



Universitatea Babeș-Bolyai
Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică
Centrul de Chimie Supramoleculară Organică și
Organometalică



Contribuții în chimia complexilor unor metale de la sfârșitul blocului *d* cu liganzi multidentatăți. Sinteză, structură și proprietăți optice

Teză de doctorat

Rezumat

Darius Dumitraș

Coordonator științific:

Prof. Dr. Anca Daniela Silvestru

Cluj-Napoca

2025

COMISIA DE DOCTORAT

PREȘEDINTE:

Prof. Dr. Niculina Daniela Hădade

Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca, România

COORDONATOR ȘTIINȚIFIC:

Prof. Dr. Anca Daniela Silvestru

Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca, România

REFERENȚI:

Dr. Esteban Pablo Urriolabeitia, Investigador Científico

Universidad de Zaragoza, Zaragoza, Spania

Acad. Marius Andruh

Universitatea din București, București, România

Prof. Dr. Gabriela-Nicoleta Nemeș

Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca, România

CUPRINS

I.	INTRODUCERE	11
II.	DATE DE LITERATURĂ	13
II.1.	Compuși seleniu-organici fluorescenți	13
II.1.1.	Aplicații	13
II.1.2.	Sinteză și caracterizare structurală	16
II.1.2.1.	Compuși diorganoseleniu(II) de tip R–Se–R'	16
II.1.2.2.	Compuși diorganoseleniu(II) de tip R–Se–CH ₂ –Py–CH ₂ –Se–R	24
II.2.	Imidazolone și tiazolone fluorescente	29
II.2.1.	Aplicații	29
II.2.2.	Sinteză și caracterizare structurală	33
III.	CONTRIBUȚII ORIGINALE	40
	Prezentare generală	40
III.1.	Compuși seleniu-organici	41
III.1.1.	Compuși diorganoseleniu(II) de tip R–Se–R	41
III.1.1.1.	Sinteză și caracterizare structurală	41
III.1.1.2.	Evaluarea proprietăților optice	48
III.1.1.3.	Concluzii	49
III.1.2.	Complecși metalici ai liganzilor diorganoseleniu(II) de tip R–Se–R	50
III.1.2.1.	Sinteză și caracterizare structurală	50
III.1.2.2.	Evaluarea proprietăților optice	60
III.1.2.3.	Concluzii	61
III.1.3.	Compuși diorganoseleniu(II) de tip R–Se–CH ₂ –Py–CH ₂ –Se–R	62
III.1.3.1.	Sinteză și caracterizare structurală	62
III.1.3.2.	Evaluarea proprietăților optice	69
III.1.3.3.	Concluzii	69
III.1.4.	Complecși metalici ai liganzilor diorganoseleniu(II) de tip R–Se–CH ₂ –Py–CH ₂ –Se–R	70
III.1.4.1.	Sinteză și caracterizare structurală	70
III.1.4.2.	Evaluarea proprietăților optice	84
III.1.4.3.	Concluzii	85
III.2.	Compuși de imidazolonă și tiazolonă	87
III.2.1.	Imidazolone și tiazolone	87
III.2.1.1.	Sinteză și caracterizare structurală	87

III.2.1.2.	Concluzii	91
III.2.2.	Compuși ortopaladați de imidazolonă și tiazolonă	91
III.2.2.1.	Sinteză și caracterizare structurală	91
III.2.2.2.	Evaluarea proprietăților optice	109
III.2.2.3.	Calculule computaționale	112
III.2.2.4.	Concluzii	113
IV.	DATE EXPERIMENTALE	114
IV.1.	Date generale	114
IV.2.	Sinteza compușilor diorganoseleniu(II) de tip R–Se–R	117
	Sinteza $\{2-[(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}]\text{C}_6\text{H}_4\}_2\text{Se}$ (1) ¹²⁴	117
	Sinteza $\{4-[(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}]\text{C}_6\text{H}_4\}_2\text{Se}$ (2) ¹²⁴	118
	Sinteza $\{2-(\text{OCH})\text{C}_6\text{H}_4\}_2\text{Se}$ (3)	119
	Sinteza $\{4-(\text{OCH})\text{C}_6\text{H}_4\}_2\text{Se}$ (4)	120
	Sinteza $[(Z)-2-\{2-\text{C}_6\text{H}_5\text{-oxazol-5(4H)-onă}\}\text{CHC}_6\text{H}_4\}_2\text{Se}$ (5)	121
	Sinteza $[(Z)-4-\{2-\text{C}_6\text{H}_5\text{-oxazol-5(4H)-onă}\}\text{CHC}_6\text{H}_4\}_2\text{Se}$ (6)	122
IV.3.	Sinteza complexilor metalici ai liganzilor diorganoseleniu(II) de tip R–Se–R	123
	Sinteza $[\text{Ag}\{[(Z)-2-\{2-\text{C}_6\text{H}_5\text{-oxazol-5(4H)-onă}\}\text{CHC}_6\text{H}_4\}_2\text{Se}\}][\text{OTf}]$ (7)	123
	Sinteza $[\text{Ag}\{[(Z)-4-\{2-\text{C}_6\text{H}_5\text{-oxazol-5(4H)-onă}\}\text{CHC}_6\text{H}_4\}_2\text{Se}\}][\text{OTf}]$ (8)	124
	Sinteza $[\text{Ag}_2\{[(Z)-2-\{2-\text{C}_6\text{H}_5\text{-oxazol-5(4H)-onă}\}\text{CHC}_6\text{H}_4\}_2\text{Se}\}][\text{OTf}]_2$ (9)	125
	Sinteza $[\text{Ag}_2\{[(Z)-4-\{2-\text{C}_6\text{H}_5\text{-oxazol-5(4H)-onă}\}\text{CHC}_6\text{H}_4\}_2\text{Se}\}][\text{OTf}]_2$ (10)	126
	Sinteza $[\text{Ag}\{[(Z)-2-\{2-\text{C}_6\text{H}_5\text{-oxazol-5(4H)-onă}\}\text{CHC}_6\text{H}_4\}_2\text{Se}\}][\text{PF}_6]$ (11)	127
	Sinteza $[\text{Ag}\{[(Z)-4-\{2-\text{C}_6\text{H}_5\text{-oxazol-5(4H)-onă}\}\text{CHC}_6\text{H}_4\}_2\text{Se}\}][\text{PF}_6]$ (12)	128
	Sinteza $[\text{AuCl}\{[(Z)-2-\{2-\text{C}_6\text{H}_5\text{-oxazol-5(4H)-onă}\}\text{CHC}_6\text{H}_4\}_2\text{Se}\}]$ (13)	129
	Sinteza $[\text{AuCl}\{[(Z)-4-\{2-\text{C}_6\text{H}_5\text{-oxazol-5(4H)-onă}\}\text{CHC}_6\text{H}_4\}_2\text{Se}\}]$ (14)	130
	Sinteza $[\text{ZnCl}_2\{[(Z)-2-\{2-\text{C}_6\text{H}_5\text{-oxazol-5(4H)-onă}\}\text{CHC}_6\text{H}_4\}_2\text{Se}\}]$ (15)	131
	Sinteza $[\text{ZnCl}_2\{[(Z)-4-\{2-\text{C}_6\text{H}_5\text{-oxazol-5(4H)-onă}\}\text{CHC}_6\text{H}_4\}_2\text{Se}\}]$ (16)	132
IV.4.	Sinteza diorganodiselenurilor	133
	Sinteza $[\text{HOC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2]_2\text{Se}_2$ (17)	133
	Sinteza $(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{Se}_2$ (18) ¹³⁷	134
	Sinteza $[2-(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2]_2\text{Se}_2$ (19) ¹³⁶	135
IV.5.	Sinteza compușilor diorganoseleniu(II) de tip R–Se–CH ₂ –Py–CH ₂ –Se–R	136
	Sinteza $\{2-[\text{HOC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2]\text{SeCH}_2\}_2\text{Py}$ (20)	136
	Sinteza $[2-(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{SeCH}_2]_2\text{Py}$ (21)	137
	Sinteza $[2-(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SeCH}_2]_2\text{Py}$ (22)	138

IV.6. Sinteza complexelor metalici ai liganzilor diorganoseleniu(II) de tip R–Se–CH ₂ –Py–CH ₂ –Se–R	139
Sinteza [Ag{2-[HOC(CH ₃) ₂ CH ₂]SeCH ₂ } ₂ Py][OTf] (23)	139
Sinteza [Ag{2-(C ₅ H ₄ N)SeCH ₂ } ₂ Py][OTf] (24)	140
Sinteza [Ag{2-(C ₃ H ₃ N ₂)CH ₂ CH ₂ SeCH ₂ } ₂ Py][OTf] (25)	141
Sinteza [Ag{2-(C ₅ H ₄ N)SeCH ₂ } ₂ Py][PF ₆] (26)	142
Sinteza [Ag{2-(C ₃ H ₃ N ₂)CH ₂ CH ₂ SeCH ₂ } ₂ Py][PF ₆] (27)	143
Sinteza [Ag{2-(C ₅ H ₄ N)SeCH ₂ } ₂ Py][NO ₃] (28)	144
Sinteza [Ag{2-(C ₃ H ₃ N ₂)CH ₂ CH ₂ SeCH ₂ } ₂ Py][NO ₃] (29)	145
Sinteza [CuI{2-(C ₅ H ₄ N)SeCH ₂ } ₂ Py] (30)	146
Sinteza [CuI{2-(C ₃ H ₃ N ₂)CH ₂ CH ₂ SeCH ₂ } ₂ Py] (31)	147
IV.7. Sinteza oxazolinelor	148
Sinteza (Z)-4-(4-FC ₆ H ₄ CH)-2-C ₆ H ₅ -oxazol-5(4 <i>H</i>)-onă (32) ¹⁴⁵	148
Sinteza (Z)-4-(4-ClC ₆ H ₄ CH)-2-C ₆ H ₅ -oxazol-5(4 <i>H</i>)-onă (33) ¹⁴⁶	148
Sinteza (Z)-4-(3,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ CH)-2-C ₆ H ₅ -oxazol-5(4 <i>H</i>)-onă (34) ¹⁴⁷	149
Sinteza (Z)-4-[3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃ CH]-2-C ₆ H ₅ -oxazol-5(4 <i>H</i>)-onă (35) ¹⁴⁸	149
Sinteza (Z)-4-[2,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃ CH]-2-C ₆ H ₅ -oxazol-5(4 <i>H</i>)-onă (36) ¹⁴⁹	150
IV.8. Sinteza imidazolinelor	151
Sinteza (Z)-4-(4-FC ₆ H ₄ CH)-1-CH ₂ CH ₂ CH ₃ -2-C ₆ H ₅ -imidazol-5(4 <i>H</i>)-onă (37)	151
Sinteza (Z)-4-(4-ClC ₆ H ₄ CH)-1-CH ₂ CH ₂ CH ₃ -2-C ₆ H ₅ -imidazol-5(4 <i>H</i>)-onă (38)	152
Sinteza (Z)-4-(3,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ CH)-1-CH ₂ CH ₂ CH ₃ -2-C ₆ H ₅ -imidazol-5(4 <i>H</i>)-onă (39)	153
Sinteza (Z)-4-[3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃ CH]-1-CH ₂ CH ₂ CH ₃ -2-C ₆ H ₅ -imidazol-5(4 <i>H</i>)-onă (40)	154
Sinteza (Z)-4-[2,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃ CH]-1-CH ₂ CH ₂ CH ₃ -2-C ₆ H ₅ -imidazol-5(4 <i>H</i>)-onă (41)	155
IV.9. Sinteza tiazolinelor	156
Sinteza (Z)-4-(4-FC ₆ H ₄ CH)-2-C ₆ H ₅ -thiazol-5(4 <i>H</i>)-onă (42) ¹⁴⁴	156
Sinteza (Z)-4-(4-ClC ₆ H ₄ CH)-2-C ₆ H ₅ -thiazol-5(4 <i>H</i>)-onă (43) ¹⁴⁴	156
Sinteza (Z)-4-(3,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ CH)-2-C ₆ H ₅ -thiazol-5(4 <i>H</i>)-onă (44) ¹⁴⁴	157
Sinteza (Z)-4-[3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃ CH]-2-C ₆ H ₅ -thiazol-5(4 <i>H</i>)-onă (45) ¹⁴⁴	157
Sinteza (Z)-4-[3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃ CH]-2-C ₆ H ₅ -thiazol-5(4 <i>H</i>)-onă (46) ¹⁴⁴	158
IV.10. Sinteza imidazolinelor ortopaladate	159
Sinteza [Pd ₂ {κ ² (C,N)-(Z)-4-(4-FC ₆ H ₃ CH)-1-CH ₂ CH ₂ CH ₃ -2-C ₆ H ₅ -imidazol-5(4 <i>H</i>)- onă} ₂ (μ-OOCCF ₃) ₂] (47)	159
Sinteza [Pd ₂ {κ ² (C,N)-(Z)-4-(4-ClC ₆ H ₃ CH)-1-CH ₂ CH ₂ CH ₃ -2-C ₆ H ₅ -imidazol-5(4 <i>H</i>)- onă} ₂ (μ-OOCCF ₃) ₂] (48)	160

Sinteza $[\text{Pd}_2\{\kappa^2(\text{C,N})-(\text{Z})-4-(3,4-\text{Cl}_2-\text{ClC}_6\text{H}_3\text{CH})-1-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3-2-\text{C}_6\text{H}_5\text{-imidazol-5(4H)-onă}\}_2(\mu\text{-OOCCF}_3)_2]$ (49).....	161
Sinteza $[\text{Pd}_2\{\kappa^2(\text{C,N})-(\text{Z})-4-[3,4-(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}]-1-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3-2-\text{C}_6\text{H}_5\text{-imidazol-5(4H)-onă}\}_2(\mu\text{-OOCCF}_3)_2]$ (50).....	162
Sinteza $[\text{Pd}_2\{\kappa^2(\text{C,N})-(\text{Z})-4-[2,4-(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}]-1-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3-2-\text{C}_6\text{H}_5\text{-imidazol-5(4H)-onă}\}_2(\mu\text{-OOCCF}_3)_2]$ (51).....	163
IV.11. Sinteza tiazolonei ortopaladate	164
Sinteza $[\text{Pd}_2\{\kappa^2(\text{C,N})-(\text{Z})-4-(4-\text{FC}_6\text{H}_3\text{CH})-2-\text{C}_6\text{H}_5\text{-tiazol-5(4H)-onă}\}_2(\mu\text{-OOCCF}_3)_2]$ (52)	164
Sinteza $[\text{Pd}_2\{\kappa^2(\text{C,N})-(\text{Z})-4-(4-\text{ClC}_6\text{H}_3\text{CH})-2-\text{C}_6\text{H}_5\text{-tiazol-5(4H)-onă}\}_2(\mu\text{-OOCCF}_3)_2]$ (53)	165
Sinteza $[\text{Pd}_2\{\kappa^2(\text{C,N})-(\text{Z})-4-(3,4-\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH})-2-\text{C}_6\text{H}_5\text{-tiazol-5(4H)-onă}\}_2(\mu\text{-OOCCF}_3)_2]$ (54)	166
Sinteza $[\text{Pd}_2\{\kappa^2(\text{C,N})-(\text{Z})-4-[3,4-(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}]-2-\text{C}_6\text{H}_5\text{-tiazol-5(4H)-onă}\}_2(\mu\text{-OOCCF}_3)_2]$ (55)	167
IV.12. Sinteza derivațiilor de ciclobutan	168
Sinteza derivatului de ciclobutan $[\text{Pd}_2\{\kappa^2(\text{C,N})-(\text{Z})-4-(4-\text{FC}_6\text{H}_3\text{CH})-1-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3-2-\text{C}_6\text{H}_5\text{-imidazol-5(4H)-onă}\}_2(\mu\text{-OOCCF}_3)_2]$ (56).....	168
Sinteza derivatului de ciclobutan $[\text{Pd}_2\{\kappa^2(\text{C,N})-(\text{Z})-4-(4-\text{ClC}_6\text{H}_3\text{CH})-1-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3-2-\text{C}_6\text{H}_5\text{-imidazol-5(4H)-onă}\}_2(\mu\text{-OOCCF}_3)_2]$ (57).....	169
Sinteza derivatului de ciclobutan $[\text{Pd}_2\{\kappa^2(\text{C,N})-(\text{Z})-4-(3,4-\text{Cl}_2-\text{ClC}_6\text{H}_3\text{CH})-1-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3-2-\text{C}_6\text{H}_5\text{-imidazol-5(4H)-onă}\}_2(\mu\text{-OOCCF}_3)_2]$ (58)	170
Sinteza derivatului de ciclobutan $[\text{Pd}_2\{\kappa^2(\text{C,N})-(\text{Z})-4-(4-\text{ClC}_6\text{H}_3\text{CH})-2-\text{C}_6\text{H}_5\text{-tiazol-5(4H)-onă}\}_2(\mu\text{-OOCCF}_3)_2]$ (59).....	171
Sinteza derivatului de ciclobutan $[\text{Pd}_2\{\kappa^2(\text{C,N})-(\text{Z})-4-(3,4-\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH})-2-\text{C}_6\text{H}_5\text{-tiazol-5(4H)-onă}\}_2(\mu\text{-OOCCF}_3)_2]$ (60).....	172
IV.13. Sinteza analogilor imidazolonei ortopaladate	173
Sinteza $[\text{Pd}\{\kappa^2(\text{C,N})-(\text{Z})-4-[2,4-(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}]-1-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3-2-\text{C}_6\text{H}_5\text{-imidazol-5(4H)-onă}\}(\text{OOCCF}_3)(\text{NC}_5\text{H}_5)]$ (61)	173
Sinteza $[\text{Pd}_2\{\kappa^2(\text{C,N})-(\text{Z})-4-[2,4-(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}]-1-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3-2-\text{C}_6\text{H}_5\text{-imidazol-5(4H)-onă}\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$ (62)	174
Sinteza $[\text{Pd}\{\kappa^2(\text{C,N})-(\text{Z})-4-[2,4-(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}]-1-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3-2-\text{C}_6\text{H}_5\text{-imidazol-5(4H)-onă}\}(\text{Cl})(\text{NC}_5\text{H}_5)]$ (63).....	175
Sinteza $[\text{Pd}\{\kappa^2(\text{C,N})-(\text{Z})-4-[2,4-(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}]-1-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3-2-\text{C}_6\text{H}_5\text{-imidazol-5(4H)-onă}\}\{\kappa^2(\text{O,O})-([\text{CH}_3\text{C}(\text{O})_2\text{CH}_2]\}_2]$ (64)	176
Sinteza $[\text{Pd}\{\kappa^2(\text{C,N})-(\text{Z})-4-[2,4-(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}]-1-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3-2-\text{C}_6\text{H}_5\text{-imidazol-5(4H)-onă}\}(\text{NC}_5\text{H}_5)(\text{NC}_5\text{H}_5)][\text{BF}_4]$ (65).....	177
V. CONCLUZII.....	178
VI. BIBLIOGRAFIE	180

VII. ANEXE	189
VIII. LISTA DE PUBLICAȚII ȘI CONFERINȚE.....	194
VIII.1. Lista de publicații	194
VIII.2. Lista de conferințe	194
MULȚUMIRI	195

I. INTRODUCERE

În ultimii ani, fluorescența s-a dovedit a fi o proprietate importantă, utilizată în multe aplicații, cum ar fi lămpile fluorescente,⁵ spectroscopia de fluorescență,^{6,7} imagistica cu fluorescență,^{8,9} terapia fotodinamică,¹¹ pigmenti fluorescenți^{12,13} și detectarea amprentelor.¹⁴

Luând în considerare aplicațiile precizate anterior ale compușilor cu fluorescență, în această lucrare au fost sintetizați o serie de compuși organici și organometalici. Scopul acestei lucrări a fost de a sintetiza noile specii, de a le caracteriza și de a le evalua proprietățile fluorescente.

Prima parte a contribuțiilor originale s-a axat pe compușii seleniu-organici. Diorganoseleniurile au fost clasificate după structură, în compuși de tip R-Se-R, unde atomul de seleniu este atașat la două unități identice de benzaldehidă sau 4-ariliden-5(4*H*)-oxazonă și compuși de tip R-Se-CH₂-Py-CH₂-Se-R, în care o piridină este funcționalizată cu două brațe pendante flexibile. Diorganoseleniurile R-Se-R au fost utilizate ca liganzi pentru obținerea de complecși de argint(I), aur(I) și zinc(II), în timp ce liganzii de tipul R-Se-CH₂-Py-CH₂-Se-R au fost utilizați pentru obținerea de complecși de argint(I) și cupru(I).

În a doua parte a contribuțiilor originale s-a discutat o serie de 4-ariliden-5(4*H*)-imidazolone și 4-ariliden-5(4*H*)-tiazolone. Complecși de paladiu ale acestor liganzi au fost obținuți prin activarea legăturii C-H și au fost, de asemenea, investigați pentru proprietățile lor fotofizice și reactivitatea fotochimică.

II. DATE DE LITERATURĂ

II.1. Compuși seleniu-organici fluorescenți

În ultimul deceniu, s-a observat o creștere a interesului pentru dezvoltarea cunoștințelor cu privire la compușii seleniorganici cu fluorescență. Cele mai recente studii în domeniu sunt axate pe aplicațiile lor în bioimagistică. În consecință, diorganoseleniurile care conțin atomi donori de N și/sau O au fost sintetizate în scopul detectării unor analiți importanți din punct de vedere biologic, cum ar fi speciile cu oxigen reactiv (peroxid de hidrogen, acid hipocloros, acid hipobromos, superoxizi, peroxinitrit și oxid nitric), biotioli și ioni metalici.¹⁵⁻⁴²

Unul dintre motivele pentru utilizarea compușilor seleniorganici ca fluorofori este legat de proprietățile chimice ale seleniului. În stare divalentă, seleniul poate fie să doneze slab o pereche de electroni unui metal, comportându-se astfel ca o bază Lewis, fie să accepte o pereche

de electroni de la un atom donator și să se comporte ca un acid Lewis.⁴³ În plus, seleniul are un potențial de oxidare scăzut, care favorizează reacția și detectarea reactivilor oxidanți.⁴⁴

II.2. Imidazolone și tiazolone fluorescente

Proteina verde fluorescentă (GFP), o 4-ariliden-5(4*H*)-imidazolone, este o proteină care prezintă o emisie de culoare verde atunci când este iradiată cu radiații UV. A fost descoperită pentru prima dată în unele specii de meduze fluorescente. Deoarece proteina poate fi atașată la ADN, aceasta a fost utilizată ca indicator fluorescent într-o varietate de organisme vii.^{75,76} Cele mai uzuale aplicații sunt: etichetele de fuziune, gena reportoare, fluorescență de rezonanță cu transfer de energie și *photobleaching*. Eticheta de fuziune este o metodă utilizată pentru marcarea proteinelor. GFP este atașată unei gene care, atunci când are loc exprimarea într-o celulă, va propaga fluorescența în proteinele viitoare. Gena raportoare este utilizată pentru a marca un organism viu și furnizează informații cu privire la faptul că o anumită genă a fost exprimată în populația de celule sau de organisme.⁷⁷

Din cauza unor limitări sau a necesității de a îmbunătăți fluorescența proteinei GFP, au fost dezvoltate analogi sintetici care sunt constituiți din aceeași structură de bază a GFP. Aceste imidazolone sunt utilizate pe scară largă și disponibile comercial.⁸⁵ În încercarea de a obține compuși cu aplicații specifice s-au adus îmbunătățiri compuşilor asemănători proteinei verzi fluorescente, deja cunoscută, pornind de la structura de bază a acesteia.⁸⁶⁻¹⁰⁰

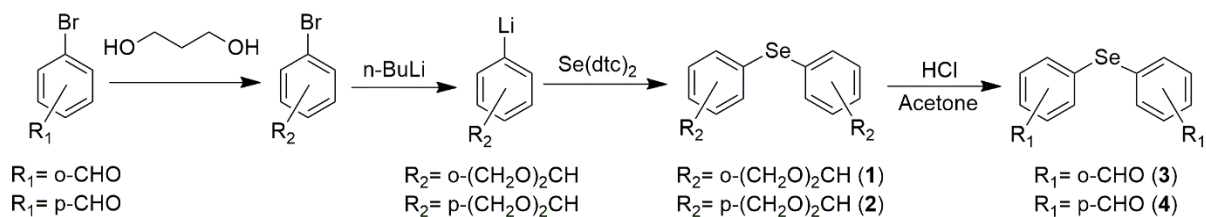
Proprietățile optice ale 4-ariliden-5(4*H*)-imidazolonei depind în mare măsură de mediul în care se află. S-a observat că randamentul cuantic al imidazolonei izolate este mult mai mic decât atunci când aceasta este localizată în proteina GFP, datorită influenței mediului rigid.^{101,102} Cea mai probabilă explicație pentru acest comportament este o izomerizare Z-E, ca alternativă pentru fluorescență. Această izomerizare poate avea loc prin rotația în jurul legăturii C=C și/sau C-C.^{103,104} Prin introducerea de substituenți în poziții specifice, izomerizarea poate fi evitată prin restricționare proprie, legături intramoleculare sau orto funcționalizare.^{106,105-110}

III. CONTRIBUȚII ORIGINALE

III.1. Compuși seleniu-organici

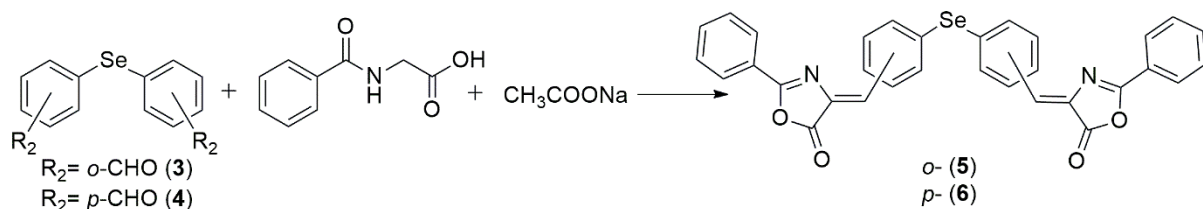
III.1.1. Compuși diorganoseleniu(II) de tip R–Se–R

Sinteza derivaților benzaldehidei a fost realizată conform **Schemei 27**. {2-[(CH₂O)₂CH]C₆H₄}₂Se (**1**) și [2-(OCH₂)C₆H₄]₂Se (**3**) au fost sintetizați conform unei proceduri descrise în literatura de specialitate,¹²⁴ în timp ce noile diorganoseleniuri {4-[(CH₂O)₂CH]C₆H₄}₂Se (**2**) și [4-(OCH₂)C₆H₄]₂Se (**4**) au fost sintetizate prin adaptarea aceleiași proceduri din literatura de specialitate. 4-Bromobenzaldehida a fost convertită în acetalul corespunzător. În continuare a fost realizată o etapă de orto-litiere a ligandului organic. Derivatul litiat rezultat {4-[(CH₂O)₂CH]C₆H₄}₂Li a fost reacționat cu Se(dtc)₂ (dtc = dimetil ditiocarbamat), rezultând astfel diorganoseleniura **2** dorită. Compusul [4-(OCH₂)C₆H₄]₂Se (**4**) a fost preparat prin reacția {4-[(CH₂O)₂CH]C₆H₄}₂Se (**2**) cu HCl, la reflux (**Schema 27**).



Schema 27. Metoda de sinteză pentru derivații benzaldehidei.

4-ariliden-5(4*H*)-oxazolonele au fost preparate în următorul fel: compușii [4-{2-C₆H₅-(4*H*)-oxazol-5-onă}C₆H₄]₂Se (**5**) și [4-{2-C₆H₅-(4*H*)-oxazol-5-onă}C₆H₄]₂Se (**6**) au fost obținuți prin metoda Erlenmeyer-Plöchl, prin reacția aldehydelor [2-(OCH₂)C₆H₄]₂Se (**3**) și respectiv [4-(OCH₂)C₆H₄]₂Se (**4**) cu acid hipuric și acetat de sodiu la reflux în anhidridă acetică (**Schema 28**).¹²⁵



Schema 28. Metoda de sinteză pentru compușii **5** și **6**.

Spectroscopia RMN a fost utilizată pentru a verifica puritatea compușilor **1** și **3**, care au fost deja raportați în literatura de specialitate.¹²⁴ În spectrele ¹H RMN ale compușilor **2**, **4**, **5** și **6** s-au găsit toate semnalele de rezonanță corespunzătoare grupărilor funcționale specifice

(Figura 26). În spectrul compusului **2**, se observă semnalele de rezonanță corespunzătoare grupării dioxolan (δ 4,10 ppm) și a protonului din poziția 7 (δ 5,80 ppm). În spectrul compusului **4**, semnalele de rezonanță ale grupării dioxolan nu mai sunt prezente, indicând astfel că deprotecția a avut succes. De asemenea, semnalul de rezonanță al protonului H₇ se deplasează la δ 10,00 ppm, valoare specifică unei grupărilor aldehydice. În spectrul compusului **6**, protonul din poziția 7 s-a deplasat la o valoare caracteristică pentru oxazolone (δ 7,24 ppm).

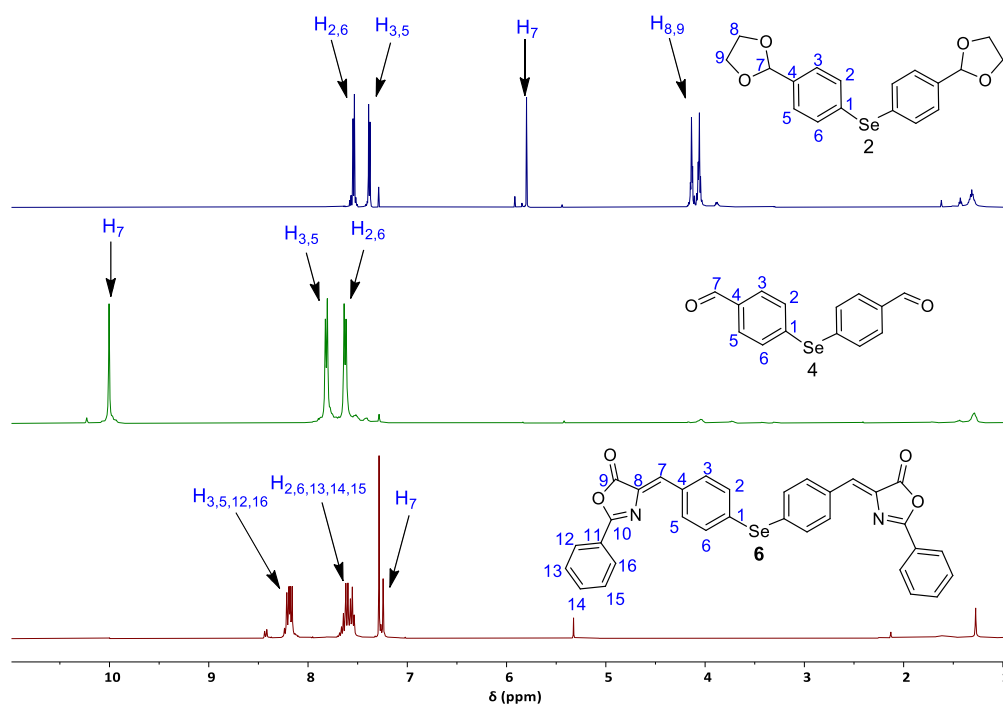


Figura 26. Spectrele ^1H RMN suprapuse ale compușilor **2**, **4** și **6** (CDCl_3).

În spectrele ^{77}Se RMN ale compușilor **2**, **4**, **5** și **6** s-a observat că semnalul de rezonanță al seleniului (δ 415 ppm, 444 ppm, 438 ppm și, respectiv, 344 ppm) este apropiate de cel raportat în literatură pentru compușii **1** și **3** (δ 321 ppm și 393 ppm).¹²⁴

În spectrele de masă APCI+ ale compușilor **4**, **5** și **6** a fost găsit ionul pseudo-molecular $[\text{M}+\text{H}]^+$ care a confirmat formarea speciei țintă.

Compușii au fost investigați în continuare prin spectroscopie IR. În cazul compusului **4**, au fost identificate benzile ce corespund vibrațiilor de valență C–H și C=O ale aldehydei, iar în cazul compușilor **5** și **6** au fost identificate, de asemenea, benzile corespunzătoare ciclului de oxazolone, benzile ce corespund vibrațiilor de valență C=O, C–O și C=N.

Structurile moleculare ale compușilor **4** și **5** au fost determinate prin difracție de raze X pe monocristal. În compusul **4**, unghiul de legătură din jurul seleniului conduce la o geometrie unghiulară cu o valoare comparabilă cu cea găsită în difenilseleniură.¹²⁶ În structura moleculară

a compusului **5** se observă de asemenea o geometrie unghiulară în jurul atomului de seleniu (**Figura 35**). Substituenții organici atașați seleniului sunt planari și aproape ortogonali între ei.

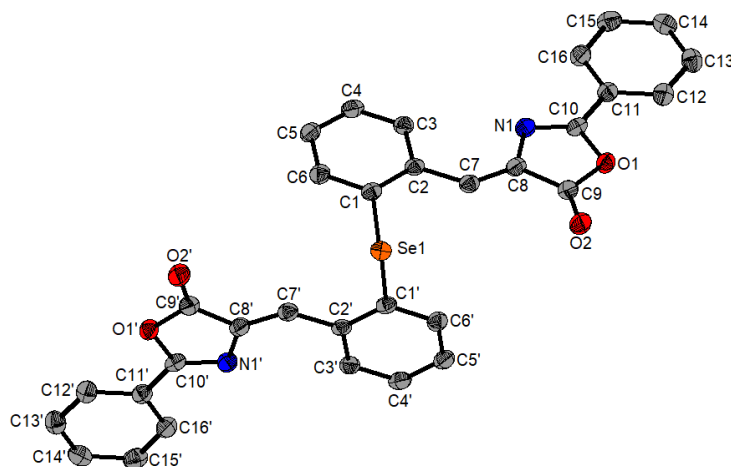


Figura 35. Reprezentare utilizând elipsoizi termali (probabilitate 50%) a structurii moleculare a compusului **5**. Atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate.

Investigațiile cu privire la spectroscopia UV-Vis au arătat o creștere în intensitate a benzii de la 350 nm în oxazolona **5** în comparație cu benzaldehida **3**, iar în cazul compusului **6**, a arătat o deplasare a benzii de la 320 nm la 400 nm în comparație cu compusul **4** datorită sistemului conjugat extins. Benzile de absorbție intensă la valori mai mici de 300 nm au fost atribuite interacțiunilor π - π^* ligand-ligand.¹²⁷ Comparând cele două oxazolone **5** și **6** (**Figura 37**), se poate observa că poziția seleniului în gruparea fenil (orto în compusul **5** și para în compusul **6**) are un efect semnificativ asupra absorbanței compușilor, inducând o deplasare batocromă.

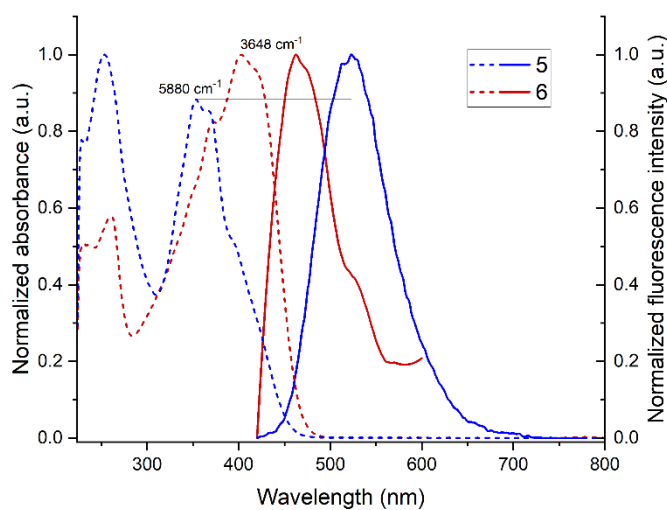
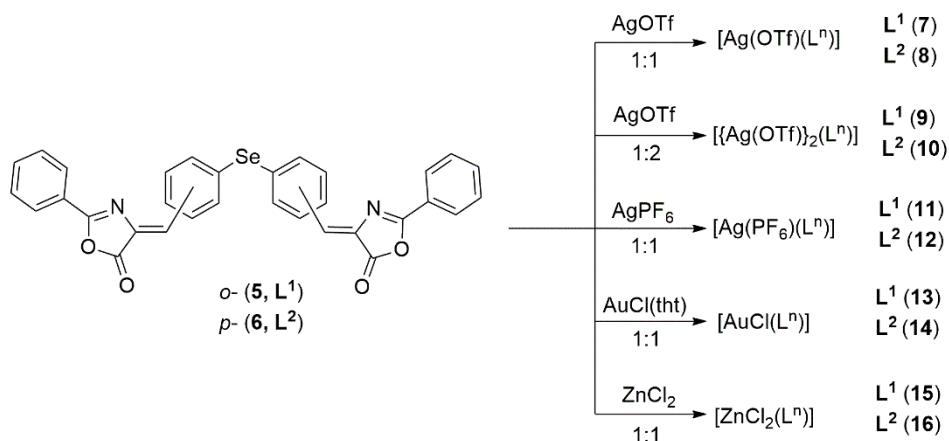


Figure 37. Spectrele de absorbție (linie întreruptă) și de emisie (linie continuă) ale compușilor **5** și **6**.

III.1.2. Complecși metalici ai liganzilor diorganoseleniu(II) de tip R–Se–R

O serie de zece complecși metalici au fost obținuți prin reacția liganzilor [4-{2-C₆H₅-(4*H*)-oxazol-5-onă}C₆H₄]₂Se (**5**) și [4-{2-C₆H₅-(4*H*)-oxazol-5-onă}C₆H₄]₂Se (**6**) cu diferite săruri metalice: AgOTf, AgPF₆, AuCl(tht) și ZnCl₂. Raportul molar utilizat pentru reacții a fost de 1:1 (ligand:metal), prezentat în **Schema 29**. În plus, un raport molar de 1:2 a fost utilizat în cazul reacției cu AgOTf.



Schema 29. Sinteza complecșilor metalici.

Spectrele ¹H și ¹³C prezintă semnale de rezonanță corespunzătoare compușilor așteptați. Doar mici diferențe în deplasările chimice ale semnalelor de rezonanță, atât în ¹H, cât și în ¹³C{¹H}, au fost observate în complecșii **13-16**, comparativ cu liganzii liberi **5** și **6**. Comparând spectrul ¹H al complecșilor de argint **7-12**, nu se poate observa nicio deplasare importantă a semnalului de rezonanță între complexul cu AgOTf și AgPF₆, spre deosebire de complexul cu AgOTf 1:1 și complexul cu AgOTf 1:2, unde se poate observa o deplasare notabilă a semnalelor de rezonanță corespunzătoare protonilor din ciclul aromatic atașat seleniului.

În spectrele ⁷⁷Se{¹H} RMN, semnalul de rezonanță al seleniului a putut fi observat numai pentru complecșii **13**, **14** și **16** sub forma unui singlet în intervalul 320-443 ppm, ce corespunde deplasării chimice tipice pentru diorganoseleniuri, raportat și în literatura de specialitate.¹²⁸ Comparând deplasarea chimică a complecșilor cu deplasările chimice ale liganzilor liberi, putem observa că valorile sunt foarte asemănătoare, indicând faptul că în soluție interacțiunea dintre seleniu și metal ar putea să nu se formeze, așa cum a fost prezentat pentru compuși similari din literatură, ci să existe o interacțiune azot-metal.⁶³

Compușii au prezentat un comportament dinamic în soluție, la temperatura camerei, în care atomul de metal este atașat alternativ la una dintre cele două grupări organice, așa cum se

propune în literatura de specialitate pentru complexul $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_5\text{H}_8\text{NO})]_2\text{SeHgCl}_2$ cu o structură similară.¹²⁹ Pentru a susține această propunere, s-a efectuat un studiu RMN la temperatură variabilă în acetonă- d_6 pentru compusul **11**. La temperatură scăzută apar în plus două seturi de semnale de rezonanță. Acestea pot fi observate mai clar pentru protonii $\text{H}_{12,16}$ și H_7 (**Figura 42**). O posibilă explicație este scindarea semnalelor de rezonanță datorită formării a două specii în care metalul este coordonat la unul sau la celălalt azot, așa cum s-a discutat anterior.

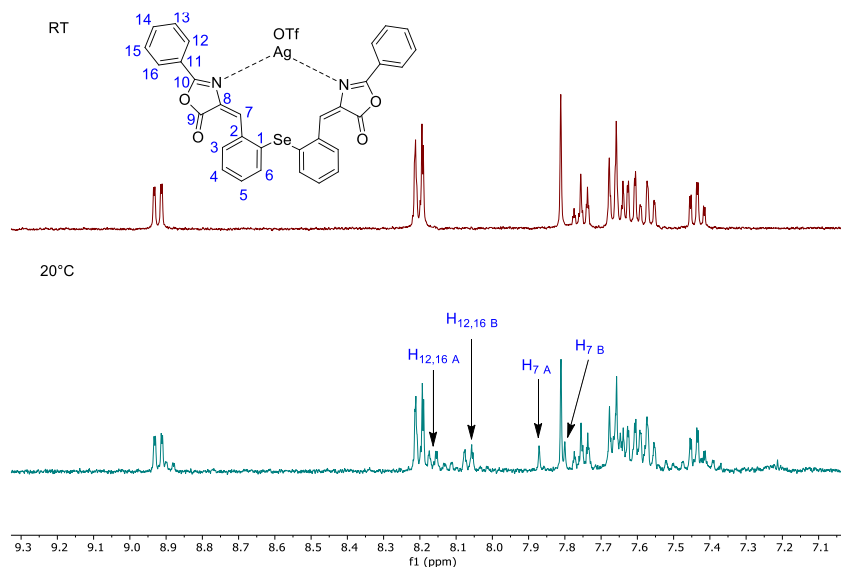


Figura 42. Spectrele ^1H RMN suprapuse ale compusului **11** la temperatura camerei și după încălzire de la $-50\text{ }^\circ\text{C}$ la $+20\text{ }^\circ\text{C}$

Spectrele de masă APCI+ sau ESI+ au fost înregistrate pentru compușii **7-16**. În cele mai multe cazuri ionul pseudo-molecular a fost identificat. Ionul $[\text{M-OTf}]^+$ pentru complexul **8**, $[\text{M-PF}_6]^+$ pentru complexul **11**, $[\text{M-OTf}]^+$ pentru complexul **9** și $[\text{M-OTf}]^+$ pentru complexul **10** au fost identificate cu intensitate mică (5-10%) și cu o intensitate de 90-100% în semnale ce corespund ionului $[\text{M-OTf}]^+$ pentru complexul **7**, $[\text{M-PF}_6]^+$ pentru complexul **12** și $[\text{M-Cl}]^+$ pentru complexul **13**.

Spectroscopia IR a arătat că în complexii **7** și **8** benzile corespunzătoare ciclului de oxazonă au fost localizate în aceeași regiune, în comparație cu liganzii **5** și **6**. În plus, au fost observate și benzi caracteristice ale fragmentului triflat. Fragmentul triflat poate fi identificat prin cele patru benzi caracteristice (vibrația de valență asimetrică și simetrică SO_3 și CF_3).¹³⁰ În cazul complexilor **11** și **12** s-a găsit banda corespunzătoare grupării PF_6 , pe baza literaturii de specialitate privind compușii de tipul MPF_6 , unde M este un metal din grupa I.^{131,132}

A fost măsurată conductanța molară a complexilor **7**, **8**, **11** și **12** și au fost găsite valori ce corespund pentru electroliți 1:1. Pentru complexii **13**, **14**, **15** și **16** valorile conductanței

molare corespund la o comportare a unui non-electrolit. Complecșii **9** și **10** au prezentat o conductanță molară cu valori în intervale ce corespund cu electroliti 1:2.¹³³

Structura cristalină a compusului **9** a fost determinată prin difracție de raze X pe monocristal. Compusul **9** conține două fragmente de oxazolonă conectate prin atomul de seleniu și un centru dinuclear $[\text{Ag}_2(\text{OTf})_2]$. Molecula este asimetrică datorită coordinării doar a uneia dintre oxazolone prin atomul de azot din ciclul de oxazolonă la unul dintre atomii de argint ($\text{N1}-\text{Ag1}$ 2,266(8) Å; cf. $\Sigma_{\text{vdW}}(\text{Ag},\text{N})^{59}$ 4,25 Å, $\Sigma_{\text{cov}}(\text{Ag},\text{N})$ 2,16 Å⁶⁰). În structura cristalină a compusului **9**, patru molecule de cloroform sunt de asemenea prezente ca solvent de cristalizare. Cei doi atomi de argint sunt legați de anionii triflat, generând astfel un ciclu de opt membri $\text{Ag}_2\text{O}_4\text{S}_2$ prin legături Ag–O de 2,254(7) Å ($\text{Ag1}-\text{O5}$), 2,359(6) Å ($\text{Ag1}-\text{O8}$), 2,336(6) Å ($\text{Ag2}-\text{O7}$) și 2,341(6) Å ($\text{Ag2}-\text{O10}$) (cf. $\Sigma_{\text{vdW}}(\text{Ag},\text{O})$ 4,09 Å⁵⁹, $\Sigma_{\text{cov}}(\text{Ag},\text{O})$ 2,11 Å⁶⁰).

Două dintre aceste unități asimetrice formează o asociere dimerică, care este constituită dintr-un centru tetranuclear de argint $[\text{Ag}_4(\text{OTf})_4]$ format din patru atomi de metal legați prin patru fragmente triflat. Fragmentele de diorganoseleniu au rol de liganzi legați în punte între atomii de argint, prin intermediul unui atom de azot ($\text{N1}-\text{Ag1}$) și al atomului de seleniu ($\text{Ag2}-\text{Se1}'$) cu o lungime de legătură de 2,5691(1) Å (cf. $\Sigma_{\text{vdW}}(\text{Ag},\text{Se})$ 4,41 Å⁵⁹, $\Sigma_{\text{cov}}(\text{Ag},\text{Se})$ 2,65 Å⁶⁰) (**Figura 48**).

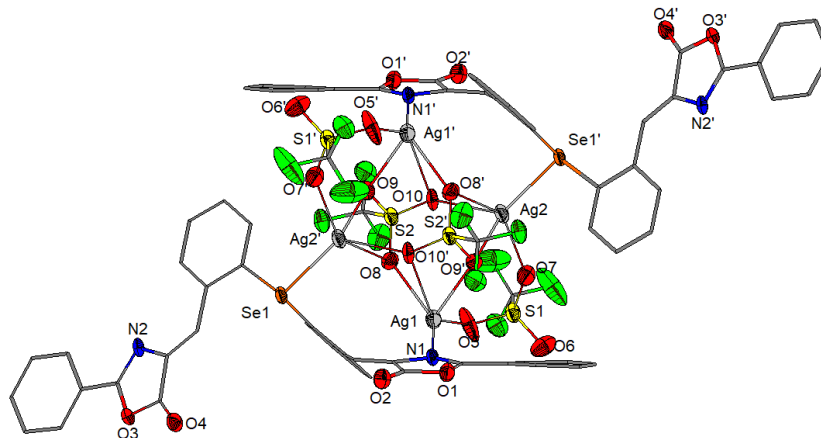


Figura 48. Structură tetranucleară în cristalul compusului **9**. Operațiile de simetrie ($2-x$, $1-y$, $1-z$) sunt notate cu „prim”. Atomii de hidrogen și moleculele de CHCl_3 au fost omise pentru claritate.

În structura moleculară a compusului **9** nu s-au observat interacțiuni metalofile $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$. Distanțele dintre atomii de argint sunt de 3,959(1) Å pentru $\text{Ag1}\cdots\text{Ag2}$ și 4,345(1) Å pentru $\text{Ag1}\cdots\text{Ag2}'$, fiind mai mari decât distanța $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ de 3,310 Å observată în structuri similare raportate în literatură, și anume pentru $[\text{Ag}_2(\text{OTf})_2(3,3'\text{-DCPA})]$ (DCPA =

dicianodifenilacetilenă).¹³⁴ Ca urmare, cei doi atomi de argint sunt pentacoordinați, formând astfel o geometrie de coordinare de piramidă pătrată distorsionată, cu valorile τ_5 0,20 și respectiv 0,18.¹³⁵

Interacțiunile intermoleculare $O\cdots H$ ($H36\cdots O6$) de 2,247(9) Å (cf. $\Sigma_{vdW}(O,H)$ 2,70 Å⁵⁹, $\Sigma_{cov}(O,H)$ 0,97 Å⁶⁰) sunt formate între atomul de oxigen dintr-un anion triflat și un atom de hidrogen dintr-o moleculă de cloroform de cristalizare, în timp ce interacțiunile $Cl\cdots H$ ($H32\cdots Cl6'$) de 2,803(3) Å (cf. $\Sigma_{vdW}(Cl,H)$ 3,02 Å⁵⁹, $\Sigma_{cov}(Cl,H)$ 1,32 Å⁶⁰), care implică un hidrogen aromatic dintr-un ciclu fenil și un atom de clor din molecula solventului, determină o asociere de lanțuri polimerice în cristalul compusului **9**. Mai multe lanțuri paralele sunt conectate prin contacte $F\cdots H$ ($H5\cdots F6''$) de 2,487(7) Å (cf. $\Sigma_{vdW}(F,H)$ 2,66 Å⁵⁹, $\Sigma_{cov}(F,H)$ 0,88 Å⁶⁰), care implică un atom de hidrogen din ciclul fenil și un atom de fluor dintr-un fragment triflat al unui lanț vecin, dând astfel naștere unei rețele supramoleculare 2D.

În spectrele de absorbție UV-Vis, maximele de emisie au fost observate pentru toți compușii în aceeași regiune ca pentru liganzii **5** și **6**, cu excepția compușilor **8** și **14**, care nu au prezentat emisie de fluorescență (**Figura 52**). O deplasare hipercromă poate fi observată în cazul complexelor **12** și **16** comparativ cu ligandul liber.

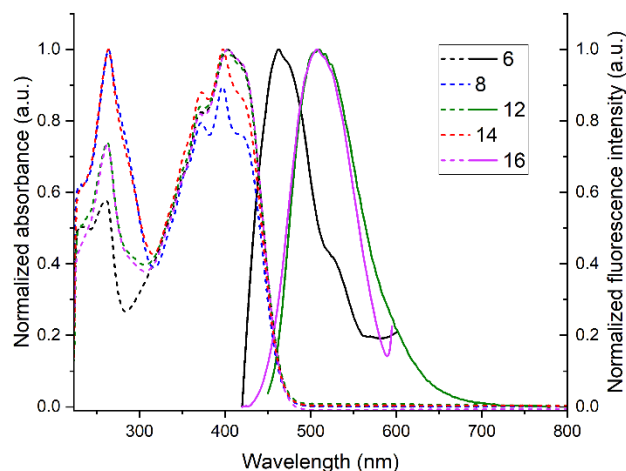


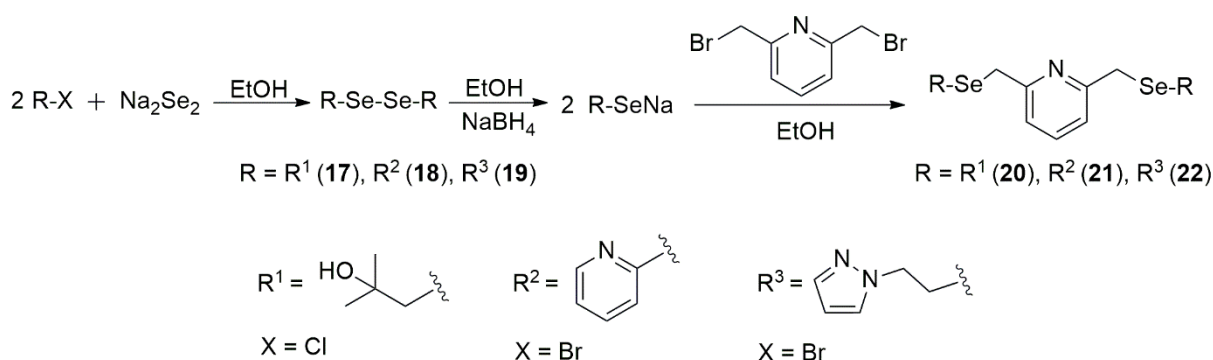
Figura 52. Spectrele de absorbție (linie întreruptă) ale compușilor **6**, **8**, **12**, **14** și **16** și de emisie (linie continuă) ale compușilor **6**, **12** și **16**.

III.1.3. Compuși diorganoseleniu(II) de tip



În **Schema 31** sunt prezentate etapele de reacție pentru sinteza derivaților pe bază de piridină funcționalizată cu grupări seleniorganice. Diorganoseleniurile $[(C_3H_3N_2)CH_2CH_2]_2Se_2$ ⁸⁴ (**18**) și $(C_6H_4N)_2Se_2$ ⁸⁵ (**19**) au fost preparate conform unei proceduri

descrise în literatura de specialitate. Noua diorganodiseleniură $[\text{HOC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2]_2\text{Se}_2$ (**17**) și diorganoseleniurile $\{2-[\text{HOC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2]\text{SeCH}_2\}_2\text{Py}$ (**20**) $[2-(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{SeCH}_2]_2\text{Py}$ (**21**) și $[2-(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SeCH}_2]_2\text{Py}$ (**22**) au fost sintetizate prin metode adaptate după literatură.^{136,137} Diorganodiseleniurile au fost obținute prin reacția halogenurii organice corespunzătoare cu Na_2Se_2 , obținută anterior din borohidridă de sodiu și seleniu elemental. Diorganodiseleniurile izolate au fost reacționate ulterior cu borohidruă de sodiu pentru a facilita scindarea legăturii Se–Se și, în final, cu 2,6-bis(bromometil)piridină pentru a obține diorganoseleniurile în stare pură.



Schema 31. Metoda de sinteză pentru derivații pe bază de piridină.

Spectroscopia RMN a fost utilizată pentru a identifica compușii **18**¹³⁶ și **19**¹³⁷, care au fost deja raportați în literatură. Semnalele de rezonanță din spectrele ^1H RMN ale compușilor **18** și **19** sunt în acord cu spectrele prezente în literatura de specialitate. Spectrele ^1H RMN ale compușilor **20**, **21** și **22** s-au dovedit a fi similare cu spectrele diorganodiseleniurilor **17**, **18** și **19**, cu adăugarea unui semnal de rezonanță de tip singlet în regiunea alifatică, corespunzător celor doi protoni metilenici, iar în regiunea aromatică s-au observat două semnale de rezonanță, un triplet și un dublet, corespunzătoare protonilor H_3 și, respectiv, H_2 din ciclul piridinic, după cum se poate observa pentru compusul **20** (Figura 53).

În spectrele $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ RMN ale compușilor **18** și **21**, s-a observat un singlet în intervalul 400-450 ppm, iar pentru compușii **17**, **19**, **20** și **22** s-a observat un singlet în intervalul 200-300 ppm, care corespunde deplasării chimice tipice pentru diorganodiseleniuri¹³⁶⁻¹³⁸ și diorganoseleniuri pe bază de piridină⁶⁴⁻⁷⁰, așa cum este raportat în literatura de specialitate. Comparând deplasările chimice ale diorganodiseleniurilor cu cele ale diorganoseleniurilor, semnalul de rezonanță al seleniului este deplasat cu aproximativ 70 ppm în compusul **20** (211 ppm vs. 291 ppm), 50 ppm în compusul **21** (403 ppm vs. 447 ppm) și 50 ppm în compusul **22** (238 ppm vs. 292 ppm).

În spectrul de masă APCI+ al compusului **21**, ionul pseudo-molecular $[M+H]^+$ a fost observat la m/z 421,96695. În spectrul de masă APCI+ al compusului **20**, pe lângă ionul pseudo-molecular $[M+H]^+$ la m/z 412,02954, se observă alte trei peak-uri la valorile m/z 337,95651, 260,05533 și 185,98199, unde molecula pierde unul sau ambele brațe, ca urmare a ruperii legăturii C–Se.

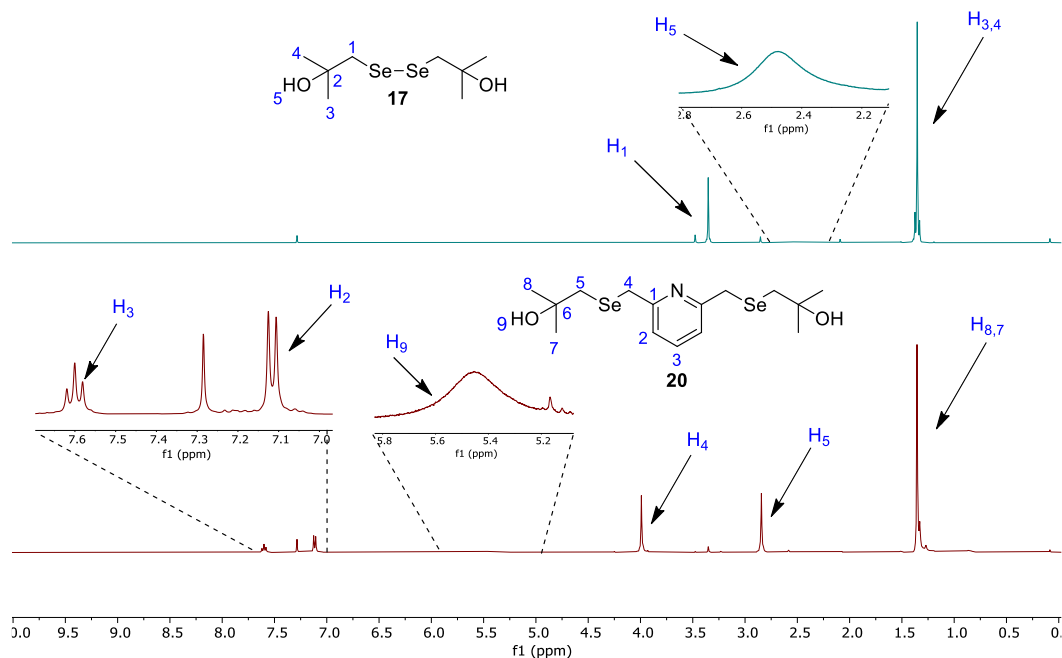


Figura 53. Spectrele ^1H RMN suprapuse ale compuşilor **17** şi **20** (CDCl_3).

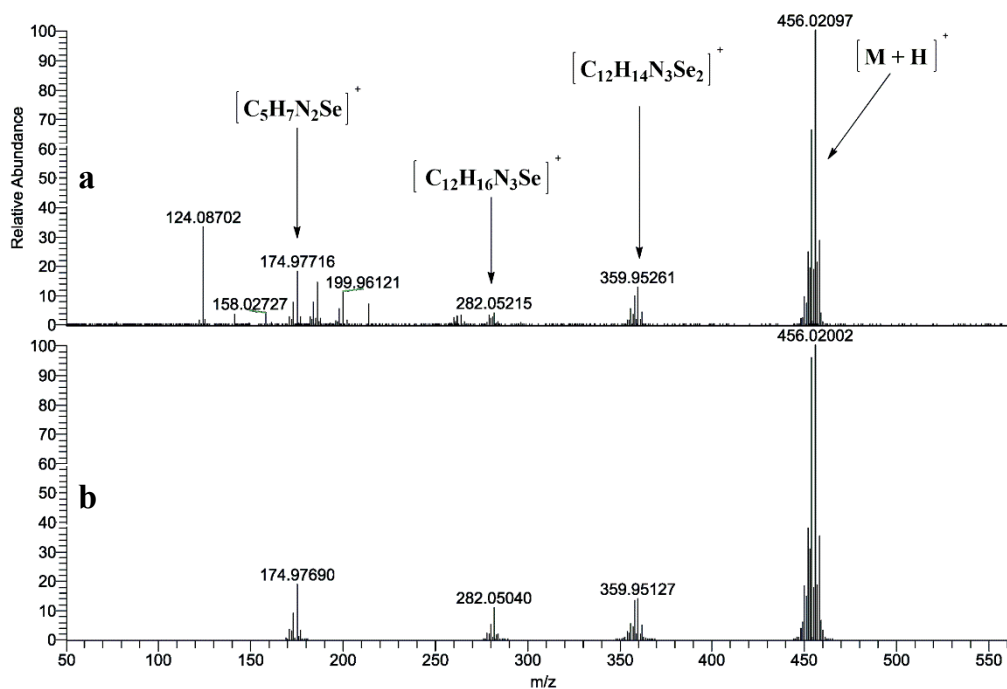


Figura 59. (a) Spectrul experimental APCI+ HRMS al compusului **22**, în MeCN, comparat cu (b) peak-urile simulate corespunzătoare.

Similar compusului **20**, în spectrul de masă APCI⁺ al compusului **22** (**Figura 59**), ionul pseudo-molecular $[M+H]^+$ la m/z 327,98578 este însoțit de alte trei peak-uri la valorile m/z 359,95261, 282,05215 și 174,97716, primele două corespunzând fragmentării prin pierderea doar a unuia sau a ambelor brațe, ca urmare a scindării legăturii C–Se, iar al treilea corespunzând fragmentului de braț care conține gruparea pirazol.

În structura compusului **20**, unul dintre cele două brațe pendante este implicat într-o interacțiune intramoleculară puternică $N \cdots H$ ($H17 \cdots N1$) de 1,882(1) Å (*cf.* $\Sigma r_{vdW}(N,H)$ 2,86 Å⁵⁹, $\Sigma r_{cov}(N,H)$ 1,02 Å⁶⁰), unde hidrogenul din gruparea hidroxil interacționează cu azotul din ciclul piridinic. Gruparea hidroxil din cel de-al doilea braț pendent este implicat într-o interacțiune diferită. Interacțiuni $O \cdots H$ de 2,482(4) Å ($H4 \cdots O3''$) (*cf.* $\Sigma r_{vdW}(O,H)$ 2,70 Å⁵⁹, $\Sigma r_{cov}(O,H)$ 0,97 Å⁶⁰) între hidrogenul din gruparea metilen și oxigenul din gruparea hidroxil, care conduc la o asociere de lanțuri polimerice (**Figura 61**).

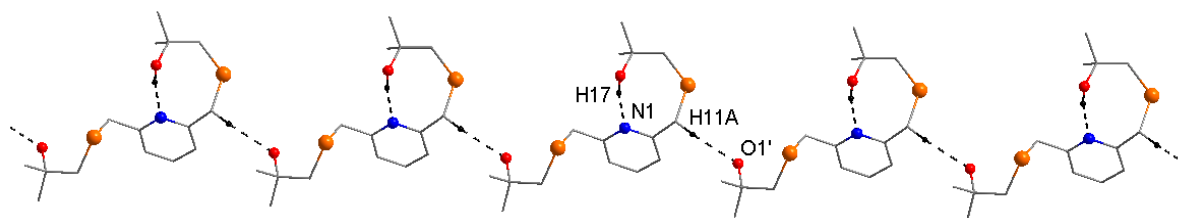


Figura 61. Structura tip lanț în cristalele compusului **20**. Atomii de hidrogen care nu sunt implicați în interacțiuni au fost omiși pentru claritate. Operațiile de simetrie ($x, 1+y, z$) sunt notate cu “prim”.

În structura compusului **21** (**Figura 62**) ambii atomi de seleniu au o geometrie unghiulară cu unghiurile de legătură C7–Se1–C6 și C12–Se2–C13 de 100,47(12)° și respectiv 99,97(12)°.

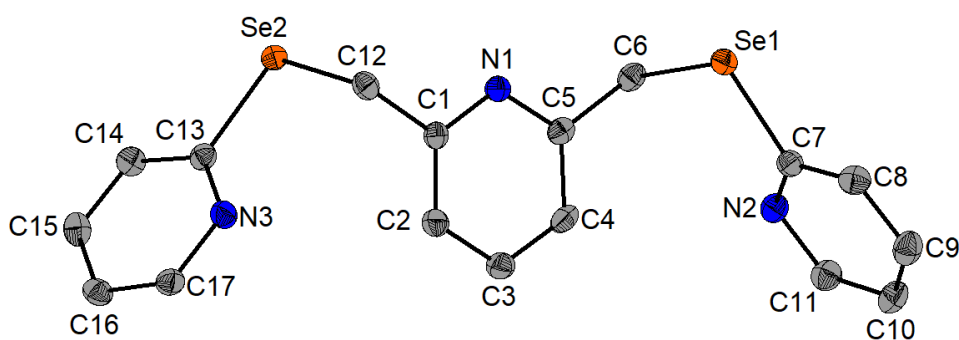


Figura 62. Reprezentare utilizând elipsoizi termali (probabilitate 50%) a structurii moleculare a compusului **20**. Atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate.

În cristal se formează lanțuri prin interacțiuni $N\cdots H$ ($H6B\cdots N3'$) de 2,762(3) Å (cf. $\Sigma r_{vdW}(N,H)$ 2.86 Å⁵⁹, $\Sigma r_{cov}(N,H)$ 1.02 Å⁶⁰) între azotul uneia dintre grupările piridil și hidrogenul unei grupări metilen. Interacțiunile $N\cdots H$ ($H17\cdots N1''$) de 2,708(2) Å între azotul din ciclul piridinic central și hidrogenul unei grupări piridil dintr-un lanț vecin conduc la o rețea supramoleculară 2D (**Figura 63**).

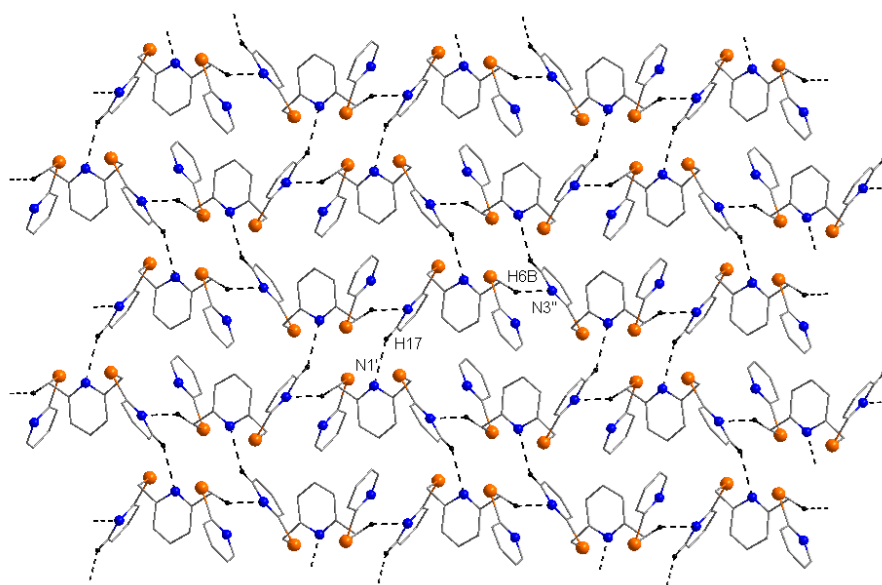
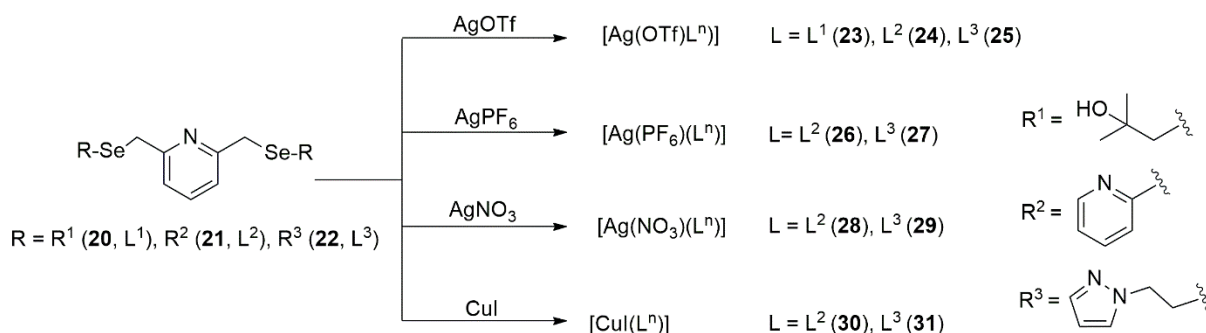


Figura 63. Vedere după axa a a rețelei supramoleculare 2D în cristalul compusului **21**. Atomii de hidrogen care nu sunt implicați în interacțiuni au fost omiși pentru claritate. Operațiile de simetrie ($1/2-x, 1/2+y, 1/2-z$) și ($1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$) sunt notate cu “prim” și, respectiv, “dublu prim”.

Spectrele UV-Vis ale compuşilor **20** și **22** prezintă o bandă în intervalul 250-325 nm, în timp ce compusul **21** prezintă o bandă în intervalul 200-275 nm.

III.1.4. Complecși metalici ai liganzilor diorganoseleniu(II) de tip $R-Se-CH_2-Py-CH_2-Se-R$

O serie de complecși metalici au fost obținuți prin reacția liganzilor neutri $\{2-[HOC(CH_3)_2CH_2]SeCH_2\}_2Py$ (**20**), $[2-(C_5H_4N)SeCH_2]_2Py$ (**21**) și $[2-(C_3H_3N_2)CH_2CH_2SeCH_2]_2Py$ (**22**) cu diverse săruri metalice (**Schema 32**). Reactivitatea chimică a liganzilor a fost investigată față de $AgOTf$, $AgPF_6$, $AgNO_3$, $AuCl(tht)$, $AuC_6F_5(tht)$ și CuI . În cazul sărurilor de aur, nici unul dintre liganzi nu a fost adecvat pentru complexare datorită descompunerii rapide.



Schema 32. Sinteza complexelor metalelor din grupa 11.

Spectrele ^1H și ^{13}C RMN prezintă semnalele de rezonanță corespunzătoare compușilor așteptați, iar în spectrele ^{19}F and ^{31}P RMN este indicată prezența unei singure specii.

Spectrul ^1H RMN al complexului **23** sugerează că azotul piridinic este coordonat la argint, influențând astfel ambianța chimică. Spectrul ^{77}Se RMN sugerează, de asemenea, coordonarea seleniului, datorită deplasării semnalului de rezonanță de la aproximativ 210 la 190 ppm.

În spectrul ^1H RMN al complexelor **21** și **22** nu există nicio modificare a multiplicității sau a numărului semnalelor de rezonanță, ceea ce înseamnă că cele două brațe pendante sunt echivalente în soluție. Comparând complexii de argint, se observă diferențe semnificative între compușii **24** și **26**, în comparație cu compușii **25** și **27**, unde sunt prezente doar mici deplasări. Spectrul ^{77}Se RMN al complexelor **25**, **27** și **29** confirmă coordonarea seleniului la metal datorită deplasării de la aproximativ 240 la 215 ppm. Doar un semnal de rezonanță este prezent în fiecare caz, ceea ce confirmă faptul că în soluție metalul are un comportament dinamic sau este atașat la ambii atomi de seleniu. Această tendință ar putea fi întâlnită la toți complexii, inclusiv la cei ai ligandului **21**.

În spectrele de masă ESI⁺ ale complexelor liganzilor **20**, **21** și **22** au fost observate peak-urile corespunzătoare cationilor $[\text{M}-\text{OTf}]^+$, $[\text{M}-\text{PF}_6]^+$, $[\text{M}-\text{NO}_3]^+$ sau $[\text{M}-\text{I}]^+$. Pentru toți complexii, cu excepția compusului **29**, cel de-al doilea peak corespunde ca intensitate unui fragment provenit de la peakul de bază în care acesta pierde un braț pendent. Scindarea are loc la legătura C-Se, iar fragmentul pierdut este $[\text{HOC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2]\text{Se}$, $(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{Se}$ sau $(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Se}$, în funcție de ligand.

Valori ale conductanței molare a complexelor **23**, **24**, **25**, **26**, **27** și **29** au fost înregistrate în intervale ce corespund pentru electroliți 1:1. Pentru complexii cu CuI **30** și **31** valorile conductanței molare au indicat o comportare ce corespunde unui non-electrolit.¹³⁰

În structura în stare solidă a compusului **24**, molecula este asimetrică datorită coordonării unui singur braț pendent prin atomul de azot de la un fragment piridil la atomul de argint

(Ag1–N3 2,214(1) Å; *cf.* $\Sigma_{\text{vdW}}(\text{Ag},\text{N})^{59}$ 4,25 Å, $\Sigma_{\text{cov}}(\text{Ag},\text{N})$ 2,16 Å⁶⁰). Moleculele sunt asociate în unități dimerice (**Figura 73**). Ligandul acționează ca o unitate în punte, interacționând cu atomii de argint prin doi dintre atomii de azot, un azot din ciclul piridinic central (Ag1–N1') cu o lungime de 2,333(1) Å, iar celălalt din gruparea piridil dintr-un braț pendent (N3–Ag1), precum și prin cei doi atomi de seleniu (Ag1–Se1' 3,510(3) Å și Ag1–Se2' 2,654(4) Å, *cf.* $\Sigma_{\text{vdW}}(\text{Ag},\text{Se})$ 4,41 Å⁵⁹, $\Sigma_{\text{cov}}(\text{Ag},\text{Se})$ 2,65 Å⁶⁰).

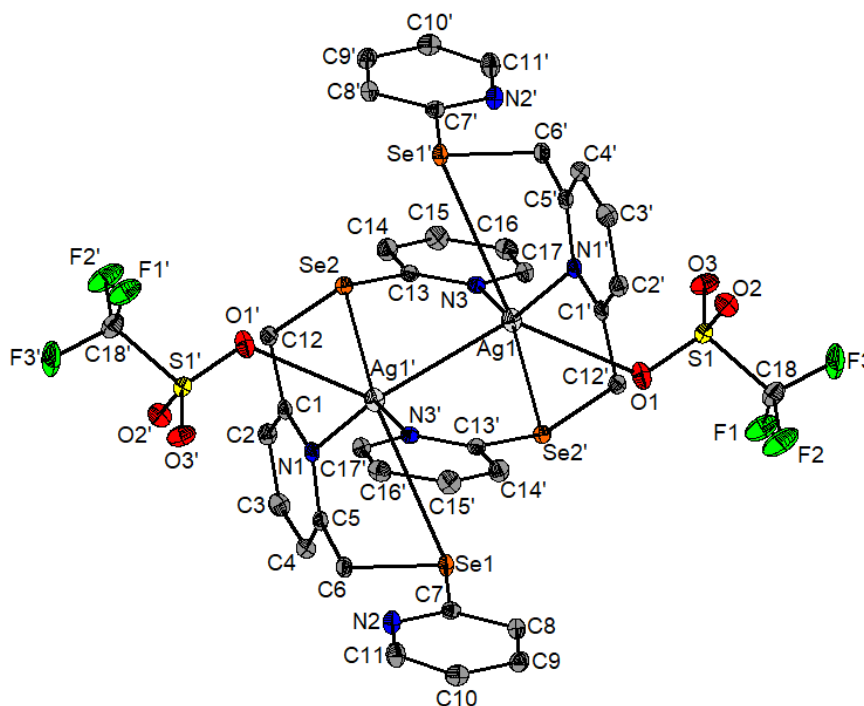


Figura 73. Asociere dimerică în cristalul compusului **24**. Operațiile de simetrie (1–x, 1–y, 1–z) sunt notate cu "prim". Atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate.

Atomii de argint sunt hexa-coordinați cu o interacțiune metalofilă Ag⋯Ag. Distanța dintre atomii de argint de 3,094(4) Å este în intervalul 2,9 - 3,3 Å, similară interacțiunii intermoleculare Ag⋯Ag de 3,250(4) Å, 2,909(6) Å și 2,911(6) Å găsite în dimerii pseudo-polimorfi hexa-coordinați [Ag₂(tpp)₂][BF₄]₂·MeNO₂ [tpp = 2,4,6-tri(pirazol-1-il)piridină].¹³⁹

Sfera de coordonare Ag₂N₃OSe₂ poate fi descrisă ca fiind constituită din două planuri triunghiulare (O1, N1', Se2' și N3, Se1', Ag1'), iar geometria din jurul argintului în compusul **24** poate fi considerată o prismă trigonală distorsionată, așa cum se observă și în compusul [Ag₄(hfac)₄(μ₂-bpm)₃] (hfac = 1,1,1,5,5,5-hexafluoroacetilacetat, bpm = 2,2'-bipirimidină).¹⁴¹

Interacțiuni intermoleculare O⋯H (H6A⋯O2" și H4⋯O3") de 2,464(1) Å și 2,428(1) Å (*cf.* $\Sigma_{\text{vdW}}(\text{O},\text{H})$ 2,70 Å⁵⁹, $\Sigma_{\text{cov}}(\text{O},\text{H})$ 0,97 Å⁶⁰) se formează între atomii de oxigen ai unui

anion triflat și atomii de hidrogen ai grupării metilen și, respectiv, ai ciclului piridil, rezultând astfel o asociere de tip lanț în cristalul compusului **24** (**Figura 75**).

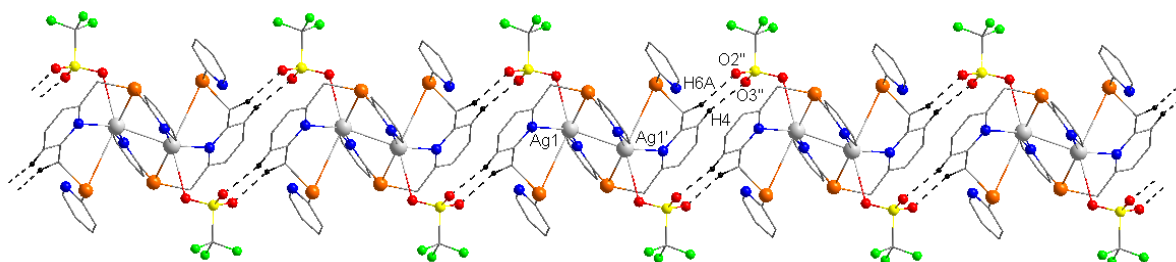


Figura 75. Asociere sub formă de lanț în cristalul compusului **20**. Atomii de hidrogen care nu sunt implicați în interacțiuni au fost omiși pentru claritate. Operațiile de simetrie ($1-x$, $1-y$, $1-z$) and ($-1+x$, y , z) sunt notate cu “prim” și, respectiv, “dublu prim”.

Structura compusului **25** este, de asemenea, asimetrică. Ca și în compusul **23**, numai unul dintre brațele pendante este coordonat la argint, prin seleniu (Ag1–Se2 2,958(3) Å; *cf.* $\Sigma r_{vdW}(\text{Ag}, \text{Se})$ 4,41 Å⁵⁹, $\Sigma r_{cov}(\text{Ag}, \text{Se})$ 2,65 Å⁶⁰) și un atom de azot din fragmentul de pirazol (Ag1–N5 2,271(2) Å; *cf.* $\Sigma r_{vdW}(\text{Ag}, \text{N})$ ⁵⁹ 4,25 Å, $\Sigma r_{cov}(\text{Ag}, \text{N})$ 2,16 Å⁶⁰).

Fiecare seleniu și atomii de azot din ciclul piridină sunt implicați într-o interacțiune cu argintul din molecula vecină (Ag1'–Se2 3,2498(3) Å; Ag1'–Se1 2,733(4) Å; Ag1'–N1 2,320(2) Å), rezultând astfel un polimer de coordonare (**Figura 78**). Geometria din jurul atomului de argint este o piramidă pătrată distorsionată cu azotul din piridină în apex, confirmată de $\tau_5 = 0,2$ ($\tau = 0$ pentru o piramidă pătrată ideală și $\tau = 1$ pentru o bipiramidă trigonală ideală).¹³⁵

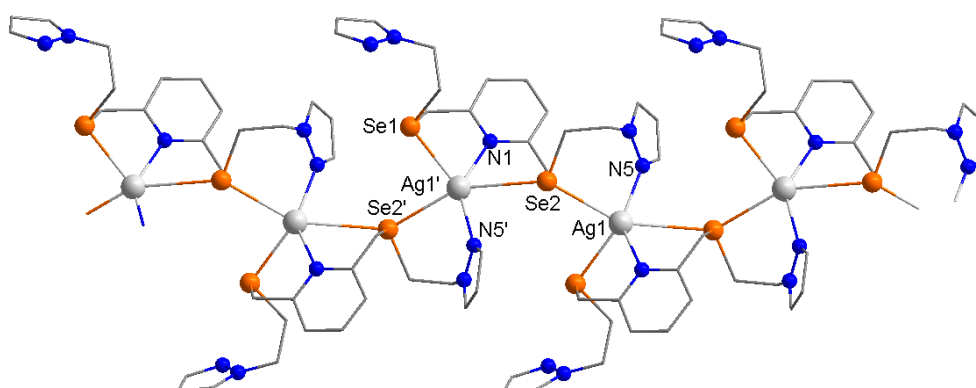


Figura 78. Lanț polimeric în cristalul compusului **25**. Atomii de hidrogen care nu sunt implicați în interacțiuni au fost omiși pentru claritate. Operațiile de simetrie ($3/2-x$, $-1/2+y$, $1/2-z$) sunt notate cu “prim”.

Structura moleculară a compusului **27** este foarte asemănătoare cu cea a compusului **25**, cu excepția anionului. Se poate observa același mod de coordonare, în care numai unul dintre

brațele pendente este coordonat la argint prin intermediul seleniului (Ag1–Se1 2,901(4) Å; *cf.* $\Sigma_{\text{vdW}}(\text{Ag},\text{Se})$ 4,41 Å⁵⁹, $\Sigma_{\text{cov}}(\text{Ag},\text{Se})$ 2,65 Å⁶⁰) și un atom de azot din fragmentul de pirazol (Ag1–N3 2,271(2) Å; *cf.* $\Sigma_{\text{vdW}}(\text{Ag},\text{N})$ ⁵⁹ 4,25 Å, $\Sigma_{\text{cov}}(\text{Ag},\text{N})$ 2,16 Å⁶⁰). Ca și în compusul **25**, fiecare seleniu și azotul din ciclul piridinic sunt implicați în interacțiuni cu argintul din molecula vecină (Ag1'–Se1 3,322(4) Å; Ag1'–Se2 2,781(4) Å; Ag1'–N1 2,301(2) Å) pentru a forma un polimer de coordonare. Lungimea acestor interacțiuni este apropiată de cea a compusului **25** și, de asemenea, geometria rezultată este o piramidă pătrată distorsionată, indicele geometric fiind puțin mai mare $\tau_5 = 0,3$ ($\tau = 0$ pentru o piramidă pătrată ideală și $\tau = 1$ pentru o bipiramidă trigonală ideală).¹³⁵

În structura moleculară a compusului **30** (Figura 84) se observă o coordonare puternică la metal a numai unuia dintre atomii de seleniu din unul dintre brațele pendente (Cu1–Se1 2,466(2) Å; *cf.* $\Sigma_{\text{vdW}}(\text{Cu},\text{Se})$ 4,20 Å⁵⁹, $\Sigma_{\text{cov}}(\text{Cu},\text{Se})$ 2,52 Å⁶⁰) și numai unul dintre atomii de azot din celălalt braț pendent (Cu1–N3 2,021(1) Å; *cf.* $\Sigma_{\text{vdW}}(\text{Cu},\text{N})$ ⁵⁹ 4,04 Å, $\Sigma_{\text{cov}}(\text{Cu},\text{N})$ 2,03 Å⁶⁰). Azotul din piridina centrală este, de asemenea, coordonat la atomul de cupru (Cu1–N1 2,042(1) Å). Geometria rezultată în jurul cuprului este o piramidă trigonală.

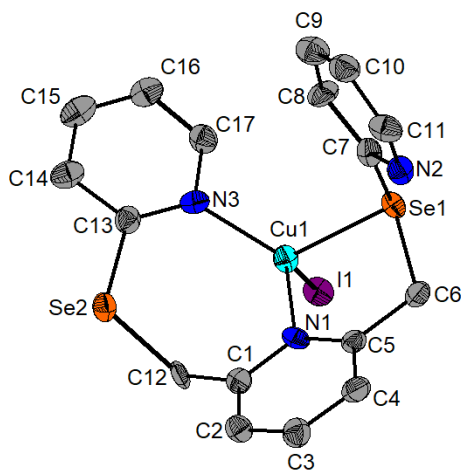


Figura 84. Reprezentare utilizând elipsoizi termali (probabilitate 50%) a structurii moleculare a compusului **30**. Atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate.

Al doilea seleniu formează contacte slabe $\text{I} \cdots \text{Se}$ de 3,760(2) Å ($\text{I1} \cdots \text{Se2}''$) (*cf.* $\Sigma_{\text{vdW}}(\text{I},\text{Se})$ 3,86 Å⁵⁹, $\Sigma_{\text{cov}}(\text{I},\text{Se})$ 2,59 Å⁶⁰). Lanțurile formate sunt conectate în continuare prin interacțiunea slabă $\text{I} \cdots \text{H}$ de 3,071(1) Å ($\text{I1}' \cdots \text{H8}$) (*cf.* $\Sigma_{\text{vdW}}(\text{I},\text{H})$ 3,24 Å⁵⁹, $\Sigma_{\text{cov}}(\text{I},\text{H})$ 1,70 Å⁶⁰), rezultând o rețea 2D (Figura 85).

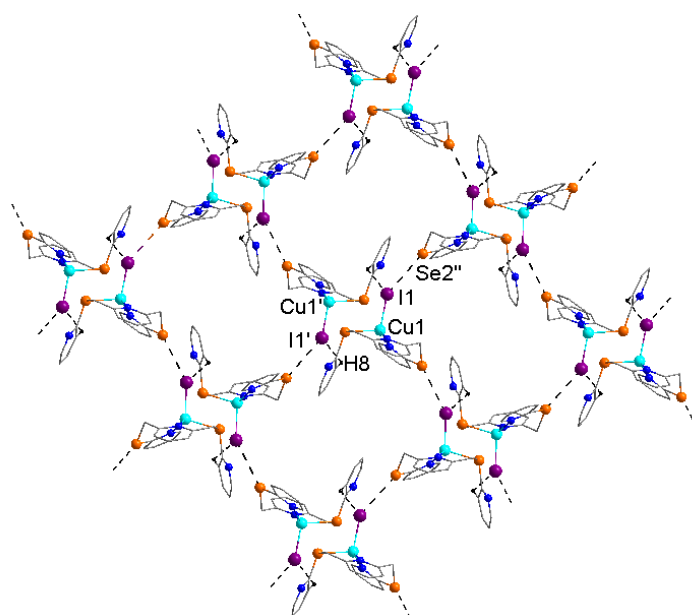


Figure 85. Rețea supramoleculară 2D în cristalul compusului **30**. Atomii de hidrogen care nu sunt implicați în interacțiuni au fost omiși pentru claritate. Operațiile de simetrie ($1-x$, $1-y$, $1-z$) și ($1/2+x$, $1/2-y$, $-1/2+z$) sunt notate cu “prim” și, respectiv, “dublu prim”.

În spectrele UV-Vis, compusul **23**, în comparație cu ligandul **20**, prezintă o scădere a intensității benzii corespunzătoare tranzițiilor intra-ligand în jurul valorii de 270 nm și, de asemenea, o creștere în intervalul 320-400 nm corespunzătoare tranzițiilor metal-ligand. Aceeași tendință este prezentă și pentru compușii **25**, **27**, **29**, **26** și **30**. Compusul **31** prezintă o bandă largă la 250 nm, în timp ce compusul **24** la 270 nm. Cea mai notabilă schimbare în regiunea vizibilă este pentru complexii de cupru, unde este prezentă o nouă bandă largă (Figura 87).

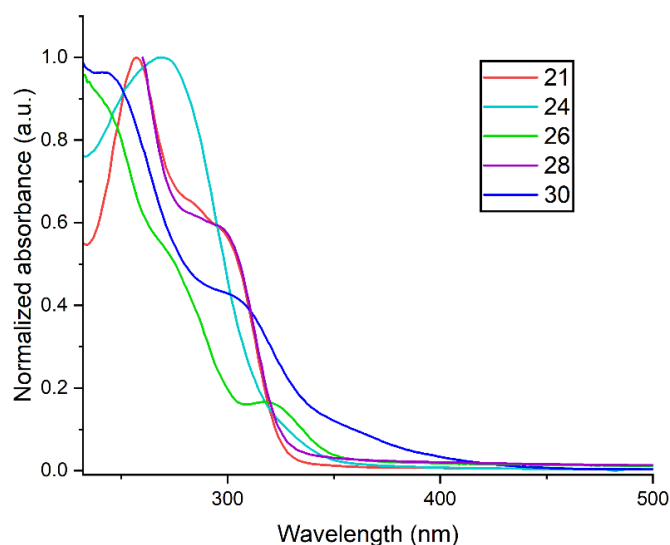


Figura 87. Spectrele UV-Vis suprapuse ale compușilor **21**, **24**, **26**, **28** și **30**.

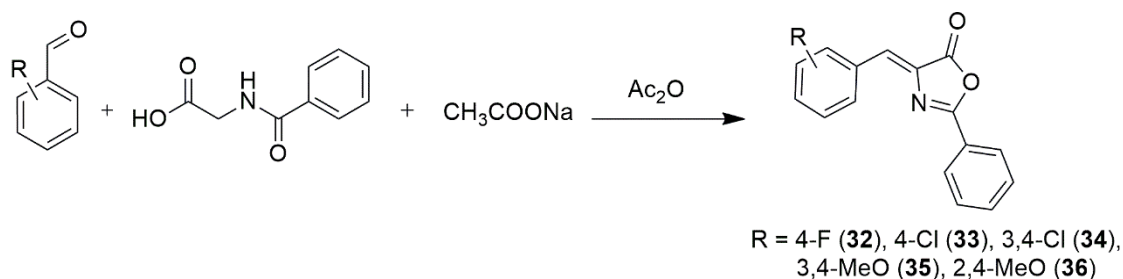
III.2. Compuși ortopaladați de imidazolonă și tiazolonă

III.2.1. Imidazolone și tiazolone

În acest subcapitol au fost sintetizate o serie de tiazolone și imidazolone care conțin unul sau doi substituenți grefați pe ciclul 4-arilidenic. Proprietățile fotofizice ale compușilor pot fi controlate prin efectul densității de electroni. Din acest motiv, substituenții au fost aleși fie ca grupări atrăgătoare de electroni, cum ar fi fluoro sau cloro, fie ca grupări donoare de electroni, cum ar fi metoxi. Pozițiile substituenților pe ciclul arilidenic (poziția 4, pozițiile 3 și 4 și pozițiile 2 și 4) au fost alese pentru controlul steric. Gruparea *n*-propil a fost aleasă ca substituent pentru azotul din ciclul imidazolonei datorită caracterului chimic inert și pentru a ajuta ulterior în investigațiile ^1H RMN.

Imidazolonele 4-(4-fluorobenziliden)-2-fenil-5(4*H*)-imidazolonă (37), 4-(4-clorobenziliden)-2-fenil-5(4*H*)-imidazolonă (38), 4-(3,4-clorobenziliden)-2-fenil-5(4*H*)-imidazolonă (39), 4-(3,4-metoxibenziliden)-2-fenil-5(4*H*)-imidazolonă (40) și 4-(2,4-metoxibenziliden)-2-fenil-5(4*H*)-imidazolonă (41) au fost sintetizate urmând procedura descrisă în literatura de specialitate.¹⁴³ Tiazolonele 4-(4-fluorobenziliden)-2-fenil-5(4*H*)-tiazolonă (42), 4-(4-clorobenziliden)-2-fenil-5(4*H*)-tiazolonă (43), 4-(3,4-clorobenziliden)-2-fenil-5(4*H*)-tiazolonă (44), 4-(3,4-metoxibenziliden)-2-fenil-5(4*H*)-tiazolonă (45) și 4-(2,4-metoxibenziliden)-2-fenil-5(4*H*)-tiazolonă (46) au fost sintetizate după metode descrise în literatură.¹⁴⁴

Metodele de sinteză implică conversia directă a oxazolonei corespunzătoare în tiazolone sau imidazolone. Oxazolonele au fost sintetizate în conformitate cu procedura standard Erlenmeyer-Plöchl, prin reacția acizilor hipurici corespunzători și a aldehidei, în anhidridă acetică (Schema 33).¹²⁵

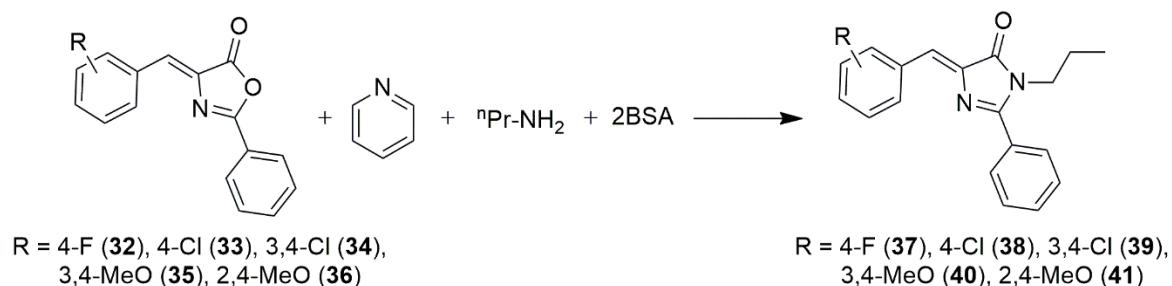


Schema 33. Sinteza oxazolonei.

Oxazolonele 4-(4-fluorobenziliden)-2-fenil-5(4*H*)-oxazolonă (32),¹⁴⁵ 4-(4-clorobenziliden)-2-fenil-5(4*H*)-oxazolonă (33),¹⁴⁶ 4-(3,4-clorobenziliden)-2-fenil-5(4*H*)-oxazolonă (34),¹⁴⁷ 4-(3,4-metoxibenziliden)-2-fenil-5(4*H*)-oxazolonă (35)¹⁴⁸ și 4-(2,4-

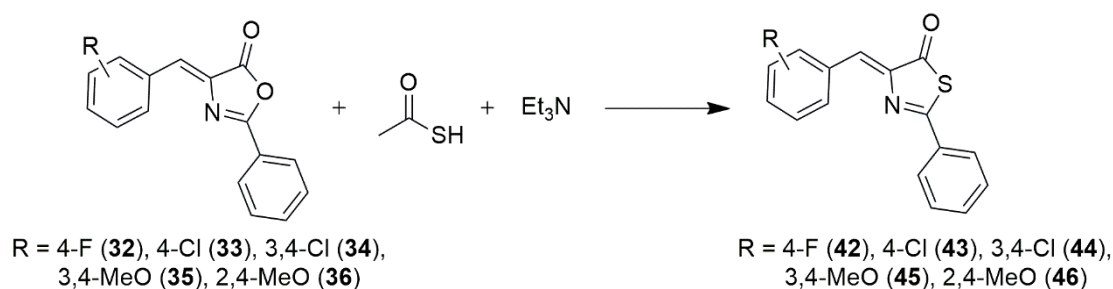
metoxibenziliden)-2-fenil-5(4*H*)-oxazonă (**36**)¹⁴⁹ au fost sintetizate urmând metode din literatură.

Imidazolonele au fost obținute prin reacția oxazonelor obținute anterior cu *n*-propilamină, în piridină și N,O-bis(trimetilsilil)acetamidă (BSA) ca promotor (**Schema 34**).



Schema 34. Sinteza imidazolonei.

Tiazolonele au fost obținute prin reacția oxazonelor obținute anterior cu acid tioacetic și trimetilamină (**Schema 35**).



Schema 35. Sinteza tiazolonei.

În spectrele ¹H RMN suprapuse ale compușilor substituiți în poziția para a ciclului arilidenic, compușii **37** și **38** (**Figura 88**), a fost observat un set de semnale de rezonanță. În regiunea alifatică s-au observat două triplete și un cvartet pentru gruparea propil. În regiunea aromatică, semnalul de rezonanță al protonului metinic apare ca un singlet, în timp ce protonii din cele două cicluri aromatice prezintă semnale de rezonanță de tip multiplu. În ambele grupări aromatice protonii orto și meta sunt echivalenți. În cazul compusului **37**, semnalele de rezonanță din ciclul arilidenic sunt scindate datorită cuplajului F-H. Acest lucru este confirmat și de spectrul ¹³C (APT) RMN al compusului **37**, unde scindarea semnalelor de rezonanță poate fi observată chiar și la carbonul metinic.

În spectrele ¹H RMN ale compușilor **39**, **40** și **41**, pe lângă semnalele de rezonanță corespunzătoare grupărilor fenil și propil, prezente și în compușii **37** și **38**, există alte trei semnale de rezonanță corespunzătoare protonilor din gruparea ariliden, iar protonii orto și meta nu mai sunt echivalenți. Pentru compușii **40** și **41**, se pot observa alte două singlet-uri corespunzătoare grupărilor metoxi în regiunea alifatică. Comparând cei doi compuși cu

substituenți metoxi, protonul H₁₆ din poziția orto a grupării ariliden, unde va avea loc ortopaladarea, este deplasat la câmp magnetic scăzut cu peste 1 ppm în compusul **41** față de **40**. Schimbarea deplasării chimice poate oferi o perspectivă asupra influenței poziției substituenților pe ciclului ariliden și, în consecință, asupra densității de electroni.

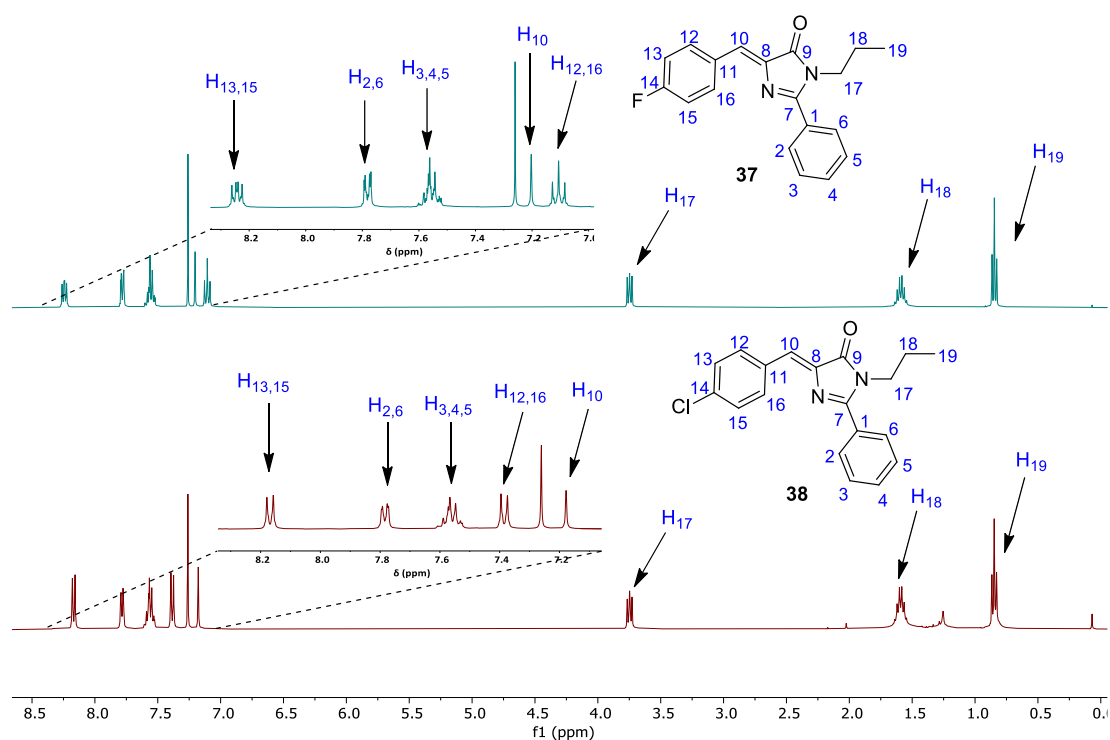


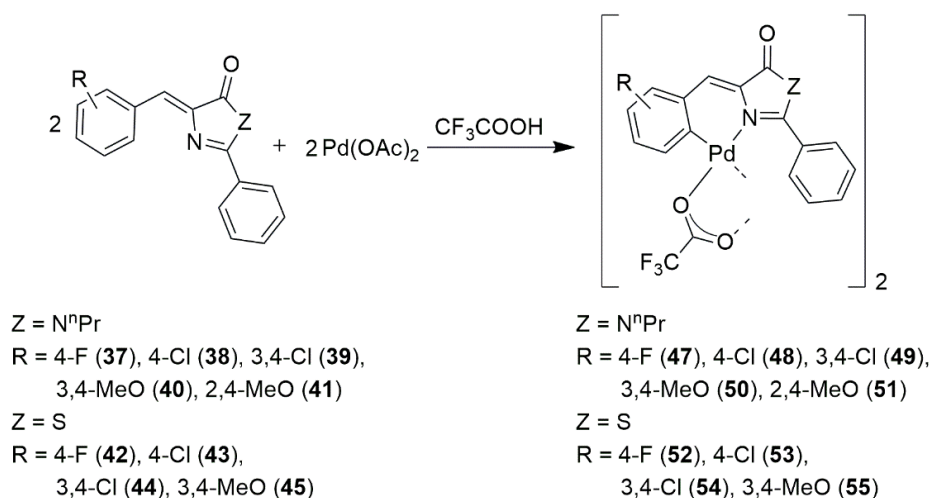
Figura 88. Spectrele ¹H RMN ale compușilor **37** și **38**.

În spectrele de masă ESI⁺ ale imidazolonelor, ionii pseudo-moleculari [M+H]⁺ ai compușilor **37** (m/z 309,1405), **38** (m/z 325,1100), **39** (m/z 359,0730), **40** (m/z 351,1689) și **41** (m/z 351,1705) au apărut la o intensitate cu valori cuprinse între 5% și 50%. Ionul [M+Na]⁺ a fost prezent în toate spectrele: compusul **37** (m/z 331,1226), **38** (m/z 347,0928), **39** (m/z 381,0538), **40** (m/z 373,1522) și **41** (m/z 373,1519). În cazul compușilor **37**, **38** și **40** cationul [M+Na]⁺ reprezintă peak-ul de bază.

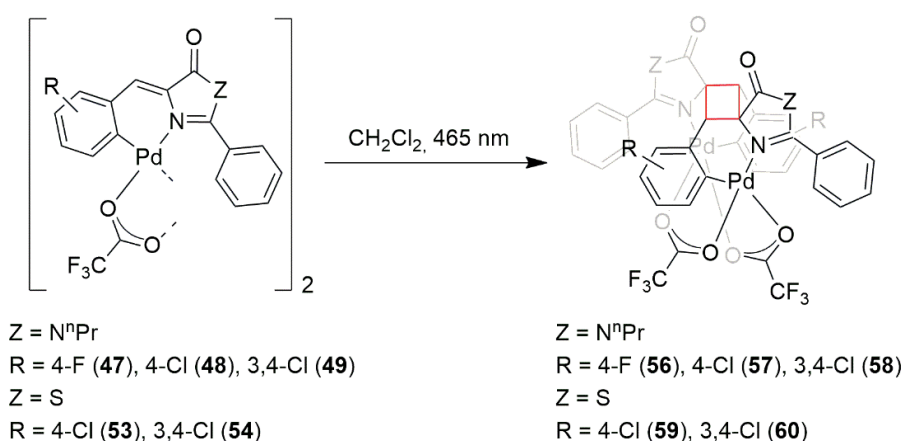
III.2.2. Imidazolone și tiazolone ortopaladate

S-au sintetizat complecși ortopaladați ai tiazolonelor și imidazolonelor prin reacții cu acetat de paladiu, în acid trifluoroacetic (**Scheme 36**).¹⁵⁰ Producții de reacție finali au fost dimeri formați prin liganzi trifluoroacetato în punte. Reacția de ortopaladare a tiazolonei **46** a eșuat,

chiar și la încercarea a mai multor condiții de reacție diferite (s-au schimbat temperatura de reacție, timpii de reacție sau solvenții).



Schema 36. Sinteza compușilor ortopaladați.



Schema 37. Sinteza produșilor prin cicloadiție [2+2].

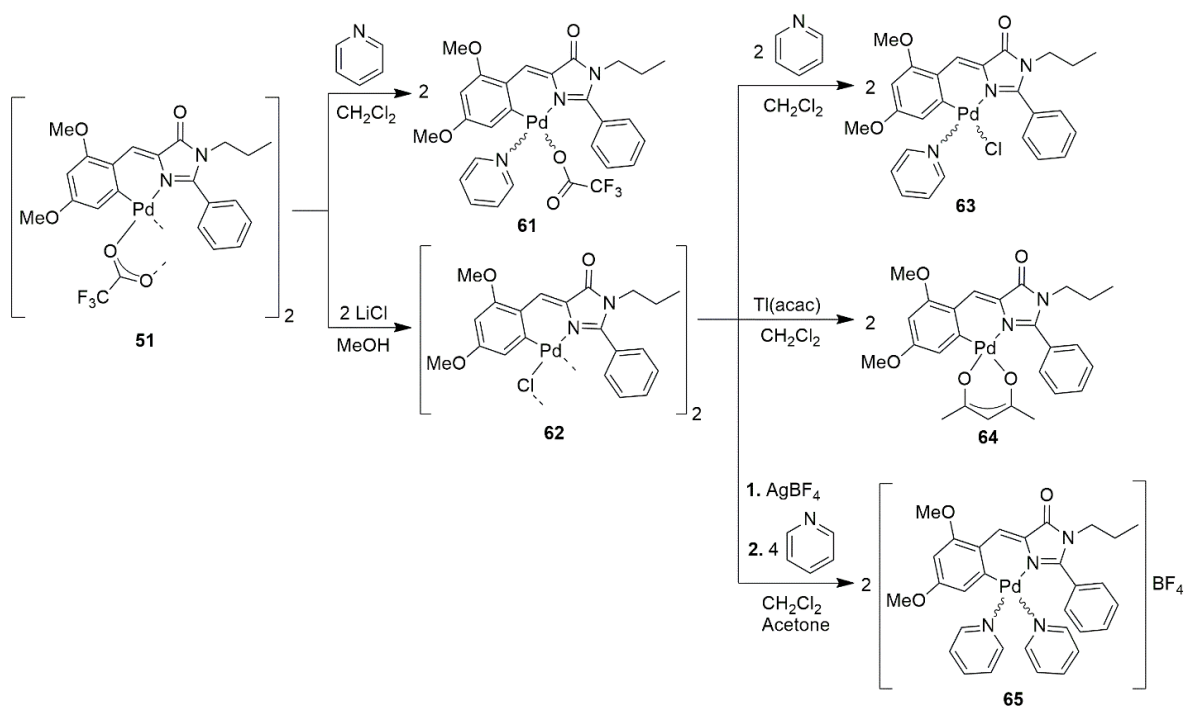
[2+2]-cicloadiția compușilor ortopaladați a fost realizată prin iradiere cu lumină albastră (**Schema 37**). Compuși au prezentat proprietăți fotochimice foarte diferite: compuși **50**, **51** și **55** nu au suferit o cicloadiție, iradierea compusului **52** a dus la un amestec de izomeri care nu au putut fi separați, iar iradierea compușilor **47**, **48**, **49**, **53** și **54** a dus la formarea selectivă de ciclobutani corespunzători, și anume un singur diastereoizomer, izomerul ϵ .

Pentru a înțelege mai bine și a îmbunătăți fluorescența compușilor ortopaladați sintetizați, a fost utilizată o schimbare a liganzilor auxiliari, urmând literatura de specialitate.¹⁵⁷⁻

¹⁶⁰ Imidazolona **51** a fost utilizată în reacții ulterioare ce implică un schimb de ligand.

După cum se observă în **Schema 38**, derivatul dinuclear **51** a fost reacționat fie cu piridină în raport molar 1:2 pentru a obține derivatul mononuclear **61**, fie cu LiCl în raport molar 1:4 în MeOH pentru a obține complexul dinuclear **62**. Complexul **62** a fost reacționat

ulterior cu piridină în raport molar 1:2, în CH₂Cl₂, pentru a forma complexul mononuclear **63**, cu Tl(acac) în raport molar 1:2 în CH₂Cl₂ (acac = acetilacetonat) pentru a obține complexul mononuclear neutru **64**, și cu AgBF₄ și piridină în raport molar 1:2:4, în CH₂Cl₂ și, respectiv, acetonă, pentru a obține derivatul cationic de bis-piridină **65**.



Schema 38. Sinteza derivaților de imidazolonă **61**, **62**, **63**, **64** și **65**.

Toate spectrele ¹H RMN ale produșilor reacției de ortopaladare nu prezintă semnale de rezonanță corespunzătoare protonului H₁₆, ceea ce confirmă că a avut loc activarea legăturii C-H. În plus, semnalele de rezonanță corespunzătoare ciclului arilidenic s-au modificat, ca multiplicitate, deplasare chimică și numărul de semnale de rezonanță ale compușilor para-substituiți, deoarece protonii nu mai sunt echivalenți.

De exemplu, comparând compusul **48** cu precursorul său, compusul **38**, în spectrele ¹H RMN (**Figura 92**), în regiunea aromatică se poate observa o modificare a numărului de semnale de rezonanță corespunzătoare ciclului ariliden. În regiunea alifatică a compusului **48**, semnalele de rezonanță ale grupărilor metilen din fragmentul propil prezintă un caracter diastereotopic care susține că a avut loc activarea legăturii C-H. Acest rezultat se datorează dispunerii relativ opuse a fragmentelor ortopaladate în dimer. În spectrul HSQC se poate observa că ambii multipleți sunt cuplați cu același carbon.

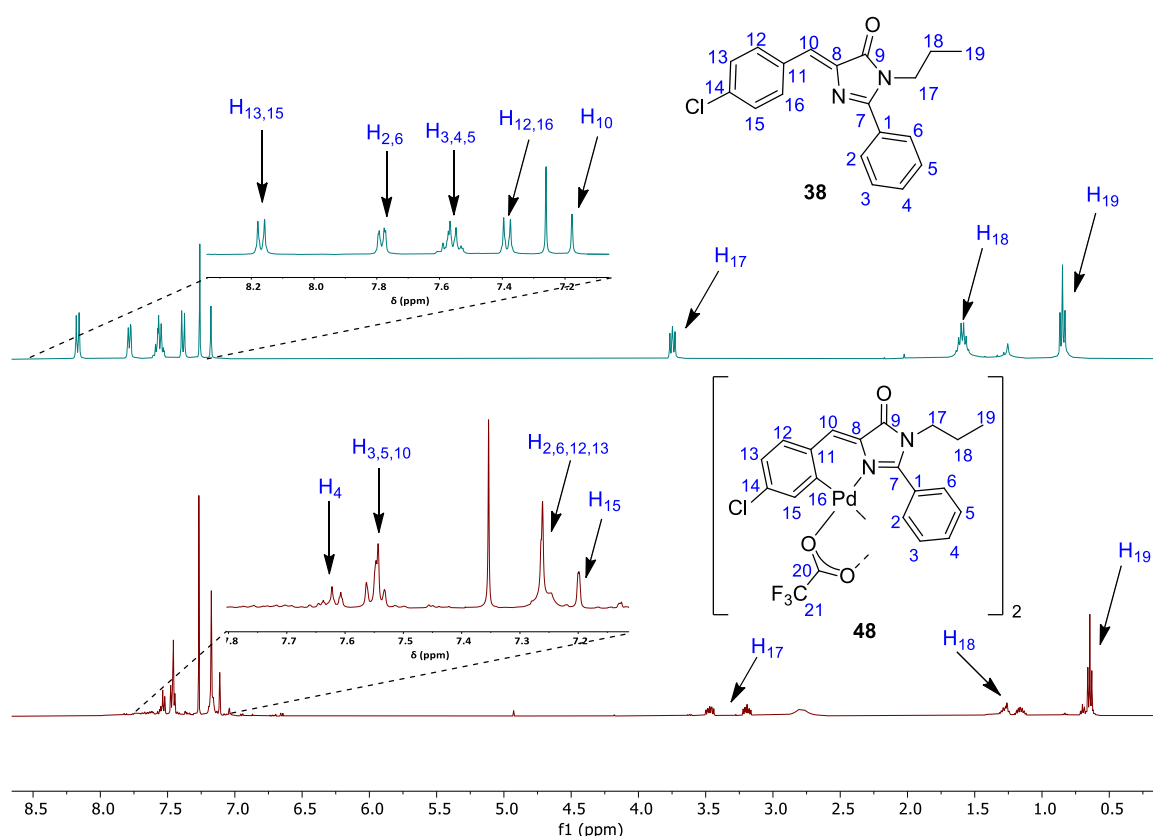


Figura 92. Spectrele ^1H RMN suprapuse ale compușilor **38** și **48**.

Dacă comparăm spectrele RMN ale produșilor reacției de [2+2]-cicloadiție cu dimerii ortopaladați, ar trebui să observăm o deplasare a semnalului de rezonanță a protonilor din gruparea metin, deoarece se formează o nouă legătură. Acest lucru este într-adevăr adevărat, după cum se observă pentru compusul **57**, unde semnalul de rezonanță corespunzător protonului H_{10} se deplasează de la aproximativ 7 ppm la aproximativ 5 ppm. În spectrele ^1H RMN ale compușilor **48** și **57** (**Figura 94**), această deplasare este evidentă și, ca urmare a formării ciclului, semnalele de rezonanță corespunzătoare fragmentelor ariliden sunt, de asemenea, deplasate din cauza modificării ambianței chimice.

În plus, în spectrul ^{13}C RMN, semnalele de rezonanță corespunzătoare carbonilor prezenți în gruparea metin, C_8 și C_{10} , sunt deplasate considerabil. De exemplu, în spectrele ^{13}C RMN ale compușilor **49** și **58**, carbonul C_8 este deplasat de la aproximativ 133 ppm la aproximativ 70 ppm, iar C_{10} este deplasat de la aproximativ 133 ppm la aproximativ 58 ppm.

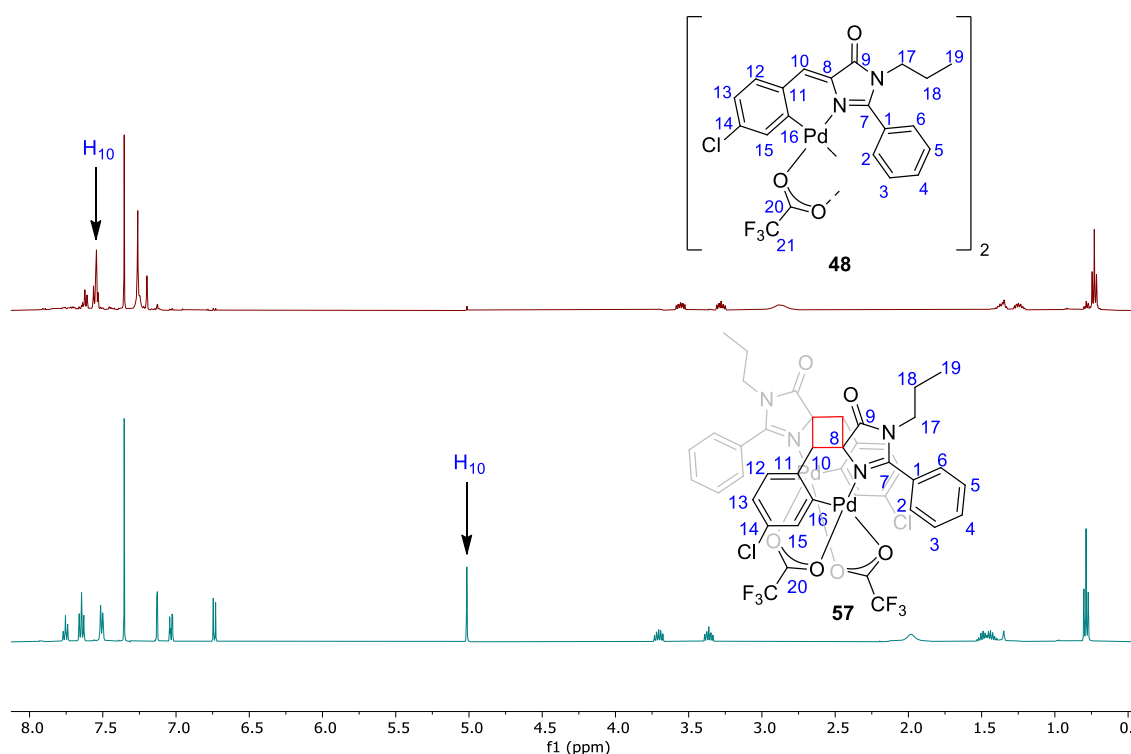


Figura 94. Spectrele ^1H RMN ale compușilor **48** și **57**.

Complecșii **61**, **63**, și **65** prezintă un comportament dinamic în soluție la temperatura camerei. Prin scăderea temperaturii la 233 K, moleculele devin statice. **Figura 98** prezintă spectrele ^1H RMN suprapuse ale ligandului liber **51** și ale complecșilor **61** și **63**. Ambii compuși prezintă amestecuri de izomeri cis și trans, în raport 1:1 în cazul compusului **63** și în raport 1:4 în cazul compusului **61**. În consecință, în spectrele ^1H RMN pot fi observate două seturi de semnale de rezonanță, mai clar observate în regiunea alifatică la protonii din gruparea propil și cele două grupări metoxi. Spectrele arată, de asemenea, că nu mai există un dimer și că în schimb se formează un compus monomeric, indicat de protonii H_{19} și H_{20} care nu mai au un caracter diastereotopic.

În spectrul ^1H RMN al complexului **64**, în regiunea alifatică semnalele de rezonanță ale grupării propil indică faptul că se formează monomerul. Semnalele de rezonanță ale protonilor H_{23} , H_{24} și H_{26} corespund grupării acetilacetonat în care cele două fragmente metil sunt neechivalente.

În spectrul ^1H RMN al complexului **65** se poate observa că în regiunea aromatică există două seturi de semnale suplimentare care corespund celor două grupări piridină, în plus față de semnalele de rezonanță prezente și în compusul **51**. Acest lucru este cel mai evident prin cele două semnale de rezonanță mai dezecranate, care nu se suprapun, corespunzătoare protonilor din poziția orto a piridinei. Acest lucru este susținut, de asemenea, de setul unic de semnale de

rezonanță din regiunea alifatică, care indică faptul că toate semnalele de rezonanță corespund unei singure specii monomerice.

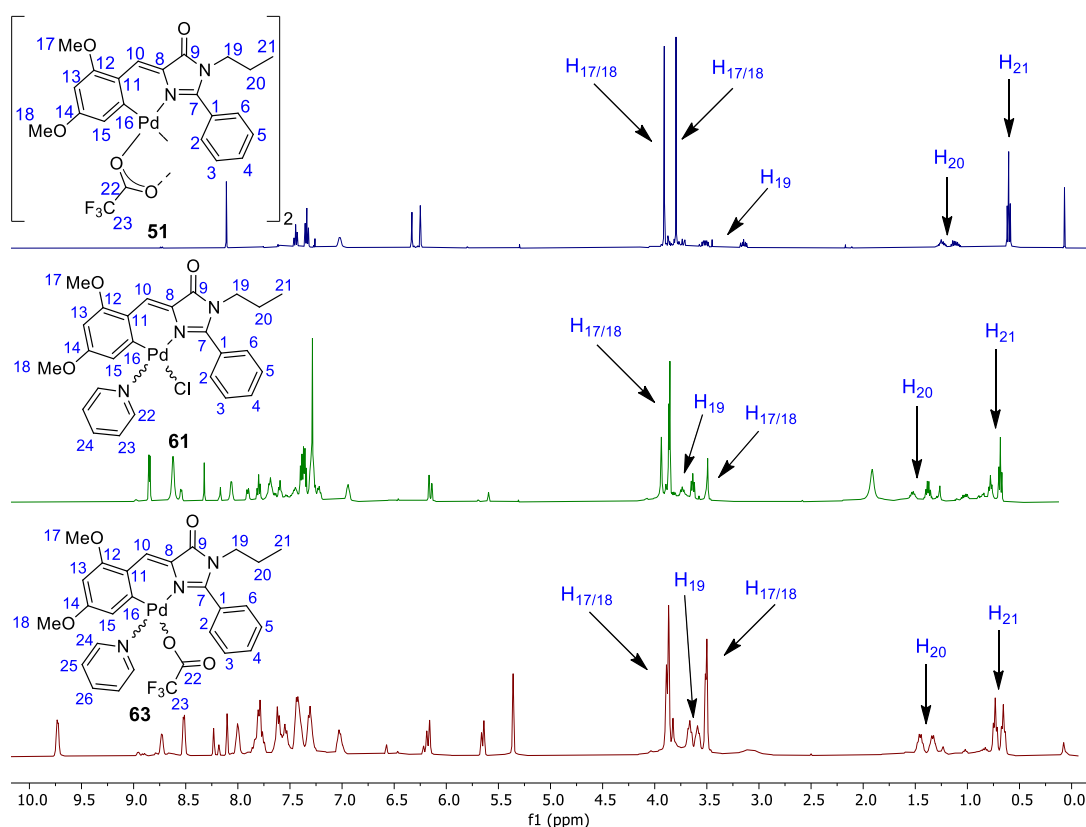


Figure 98. Spectre ^1H RMN ale compușilor **51**, **61** și **63**.

În spectrul de masă ESI+ al compușilor ortopaladați nu a fost observat ionul $[\text{M}+\text{H}]^+$. Ionul $[\text{M}+\text{Na}]^+$ a fost observat în cazul derivaților de imidazolonă **47** (m/z 1077,0201), **49** (m/z 1178,8733), **50** (m/z 1161,0782) și **51** (m/z 1161,0736) și al derivaților de tiazolonă **53** (m/z 1158,7848) și **55** (m/z 1110,9030), cu intensitate scăzută (5%-10%). Alți ioni, cum ar fi $[\text{M}-\text{CF}_3\text{CO}_2]^+$, reprezentând peakul de bază în cazul derivaților de imidazolonă **47** (m/z 941,0460), m/z **48** (972,9930), **49** (m/z 1042,8987), **50** (m/z 1025,1060) și **51** (m/z 1025,1034) și derivatul de tiazolonă **52** (m/z 890,8809) și $[\text{M}-2\text{CF}_3\text{CO}_2-\text{H}]^+$ în **54** (m/z 878,7758). În spectrul de masă ESI+ al compușilor ortopaladați cu diverși liganzi auxiliari s-a observat ionul molecular $[\text{M}]^+$ sau pseudo ionul molecular $[\text{M}+\text{H}]^+$ pentru **61** (m/z 646,0801), **62** (m/z 980,0567) și, respectiv, **65** (m/z 555,1112). În spectrele compușilor **63** și **64** au fost găsite peak-urile pentru cationii $[\text{M}-\text{Cl}+\text{H}]^+$ (m/z 534.1004) și, respectiv, $[\text{M}-2\text{py}]^+$ (m/z 455.0606).

Structurile în stare solidă ale tiazolonei **52** și **53** și imidazolonei **49** (**Figura 102**) au fost determinate prin difracție de raze X pe monocristal. Compușii adoptă o structură de tip

carte deschisă. Deși atomii de paladiu sunt aproape unul față de celălalt, nu se observă nicio interacțiune metal-metal. Paladiul este legat covalent cu alți patru atomi: cu azotul (2,0152(14) în **52**, 2,0339(15) în **53**, 2,0170(13) în **49**, *cf.* $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Pd}, \text{N})$ 2,10 Å⁶⁰), cu oxigenul din fiecare ligand trifluoro acetat (2,1759(14) și 2,0418(12) în **52**, 2,1639(14) și 2,0535(14) în **53**, 2,1622(11) și 2,0484(11) în **49**, *cf.* $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Pd}, \text{O})$ 2,05 Å⁶⁰) și cu carbonul din poziția orto a ciclului arilidenic (1,9654(17) în **52**, 1,9706(19) în **53**, 1,9746(13) în **49**, *cf.* $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Pd}, \text{C})$ 2,12 Å⁶⁰). În consecință, geometria în jurul metalului este plan pătrată distorsionată. În cei trei compuși unghiurile de legătură și distanțele interatomice sunt foarte asemănătoare. Grupările imidazolonă sau tiazolonă nu mai sunt planare, ci adoptă o formă de tip *U*. Imidazolona sau tiazolona corespunzătoare acționează ca un ligand chelat C^N care formează două cicluri de șase membri PdNC4. Dispunerea relativă a celor doi liganzi ortopaladați este transoidă, fapt confirmat și de semnalul de rezonanță din spectrele ¹⁹F RMN, precum și de semnalele de rezonanță din gruparea propil din spectrul ¹H RMN al imidazolonei **49**.

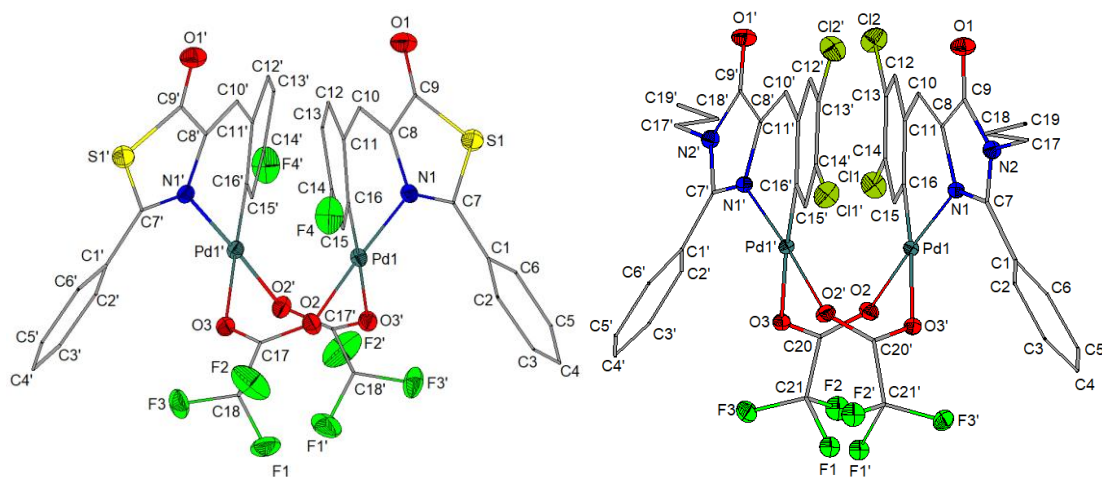


Figura 102. Reprezentare utilizând elipsoizi termali (probabilitate 50%) a structurilor moleculare ale compusului **52** (stânga) și compusului **49** (dreapta). Atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate.

Arhitectura supramoleculară a compușilor **52** și **49** prezintă formarea de asociații de tip lanț prin contacte O...H de 2,531(2) Å (H4...O3'') (*cf.* $\Sigma r_{\text{vdw}}(\text{O}, \text{H})$ 2,70 Å⁵⁹, $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{O}, \text{H})$ 0,97 Å⁶⁰) în **52** și 2,516(9) Å (H4...O3'') în **49**. Aceste contacte se formează între atomii de oxigen sau fluor din gruparea trifluoroacetat și atomii de hidrogen din gruparea fenil. În compusul **49**, datorită grupării propil suplimentare din imidazolonă, interacțiunile H... π de 2,869(2) Å (H17B...Cg'') dau naștere unei rețele 2D.

În cele din urmă, halogenul atașat ciclului arilidenic este implicat în contacte $F\cdots H$ de 2,568(3) Å ($H5\cdots F4'''$) în **52** și contacte $F\cdots Cl$ de 3,066(2) Å ($Cl1\cdots F2''$) (cf. $\Sigma r_{vdw}(F, Cl)$ 3,28 Å⁵⁹, $\Sigma r_{cov}(F, Cl)$ 1,59 Å⁶⁰) în **53** (**Figura 108**), care conduc la o structură supramoleculară 3D.

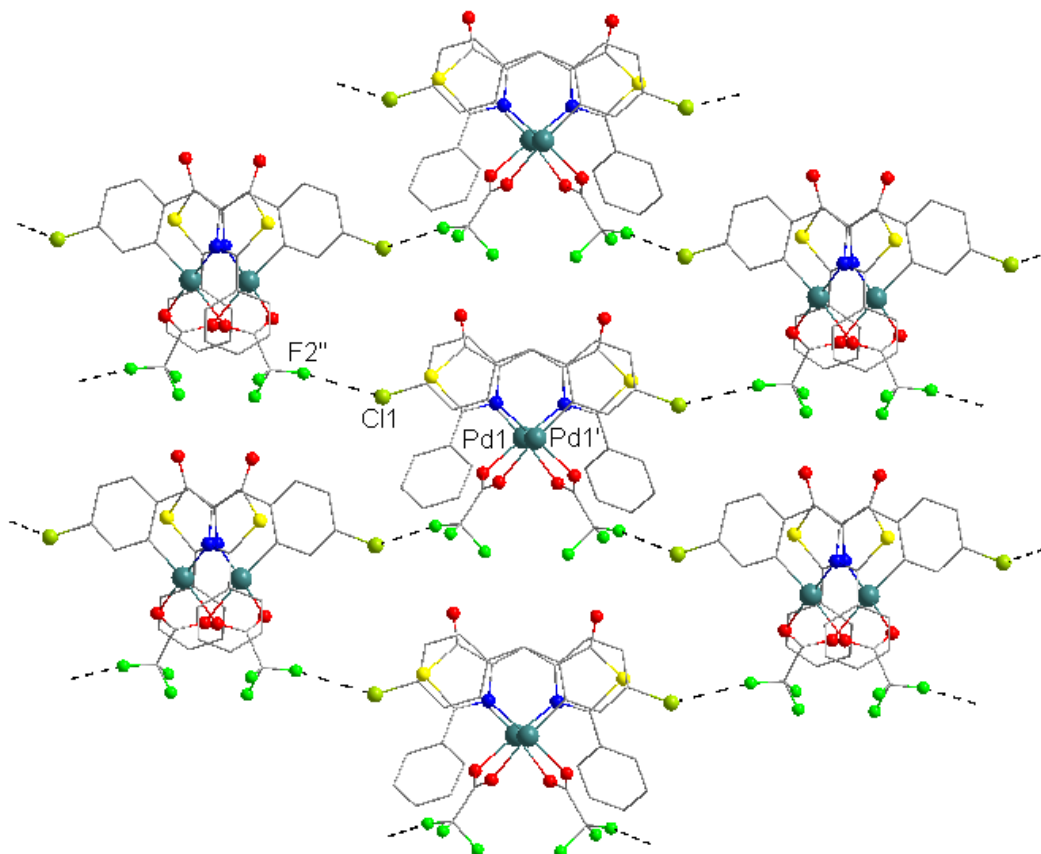


Figura 108. Vedere după axa c a rețelei supramoleculare 2D în cristalul compusului **53**. Atomii de hidrogen care nu sunt implicați în interacțiuni au fost omiși pentru claritate. Operațiile de simetrie $(1-x, y, 3/2-z)$ și $(-1/2+x, 1/2+y, 3/2-z)$ sunt notate cu “prim” și, respectiv, “dublu prim”.

Cristale adecvate pentru obținerea structurii compusului **50a** au fost izolate din amestecul rezultat din reacția sintezei compusului **50**, unde s-a experimentat schimbarea ligandului auxiliar. Structura compusului **50a** a prezentat două molecule independente, **50a1** și **50a2** (**Figura 109**). Gruparea piridinică este atașată centrului de paladiu în locul unei a doua grupări trifluoroacetat, așa cum este în cazul dimerilor ortopaladați.

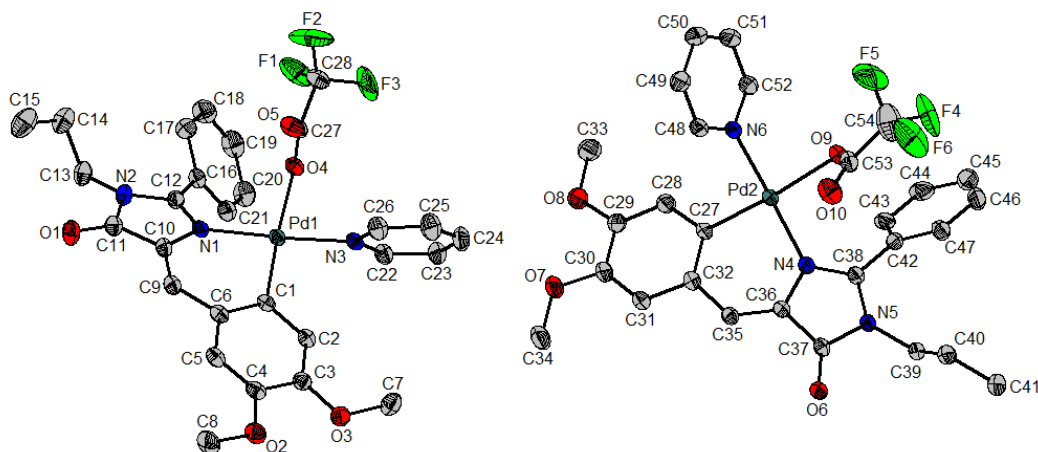


Figura 109. Reprezentare utilizând elipsoizi termali (probabilitate 50%) a structurilor moleculare independente **50a1** (stânga) și **50a2** (dreapta). Atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate.

Geometria plan pătrată din jurul paladiului este mai apropiată de configurația perfectă în comparație cu dimerii ortopaladați. Fiecare moleculă independentă este implicată în interacțiuni $O\cdots H$ de 2,350(2) Å (H26 $\cdots$ O1'') în **50a1** și respectiv 2,425(2) Å (H48'' $\cdots$ O6') și 2,414(2) Å (H31'' $\cdots$ O10') în **50a2** (*cf.* $\Sigma r_{vdW}(O,H)$ 2,70 Å⁵⁹, $\Sigma r_{cov}(O,H)$ 0,97 Å⁶⁰) cu aceeași moleculă independentă vecină (*i.e.* **50a1** cu **50a1** și **50a2** cu **50a2**) (**Figura 110**). Moleculele independente sunt de asemenea implicate în interacțiuni $O\cdots H$ intermoleculare de 2,514(2) Å (H49' $\cdots$ O4) și 2,340(2) Å (H23 $\cdots$ O10') (*i.e.* **50a1** cu **50a2**) (**Figura 110**).

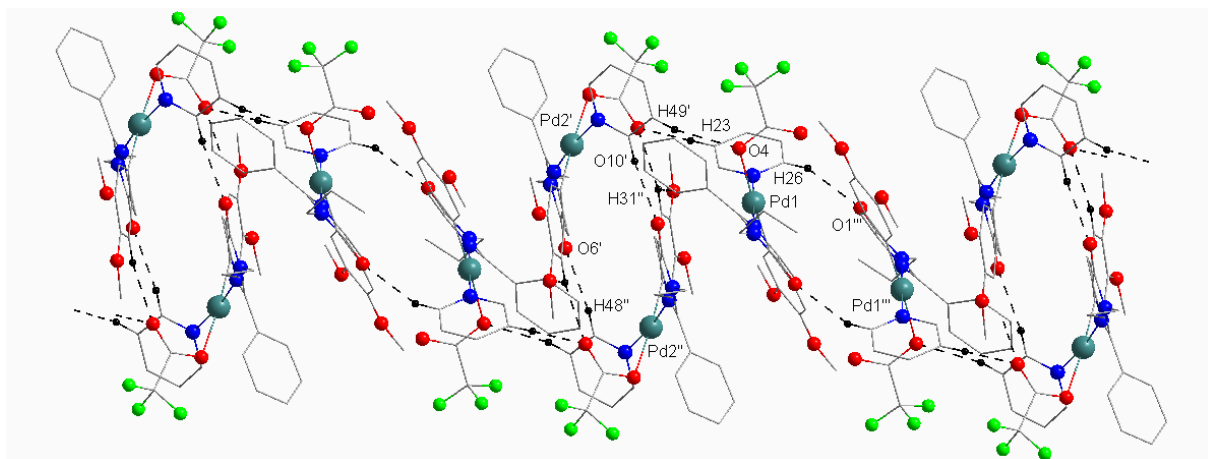


Figura 110. Interacțiuni $O\cdots H$ între moleculele independente ale compusului **50a**. Operațiile de simetrie $(-1+x, y, z)$, $(1-x, 1-y, 1-z)$ și $(-x, 1-y, 2-z)$ sunt date de “prim”, “dublu prim” și, respectiv, “triplu prim”. Atomii de hidrogen care nu sunt implicați în interacțiuni au fost omiși pentru claritate.

În consecință, moleculele independente formează o structură de tip lanț prin interacțiunile $O\cdots H$ prezentate anterior. Lanțurile sunt conectate în continuare prin alte

interacțiuni O···H de 2,414(2) Å (O8···H24). Rețeaua 2D rezultată este conectată prin interacțiuni F···H de 2,419(12) Å (F1···H45''') (*cf.* $\Sigma r_{vdW}(F,H)$ 2,66 Å⁵⁹, $\Sigma r_{cov}(F,H)$ 0,88 Å⁶⁰) pentru a forma o arhitectură 3D.

Spectrele UV-Vis ale compușilor **47**, **48** și **49** prezintă o bandă la aproximativ 375 nm (374, 378 și respectiv 380), în timp ce compușii **50** și **51** prezintă o bandă la aproximativ 405 nm (400 și respectiv 407). Deplasarea benzii este corelată cu caracterul electrochimic al substituenților atașați ciclului arilidenic. În acest caz, compușii **50** și **51**, având grupări donoare de electroni (OMe), sunt mai deplasați spre roșu decât compușii **47**, **48** și **49**, având grupări atrăgătoare de electroni (F, Cl). Cel mai intens maxim de absorbție din regiunea UV a spectrului corespunde unui transfer de sarcină $\pi-\pi^*$ de la ciclul 4-arilidenic la gruparea heterociclică de imidazolonă.

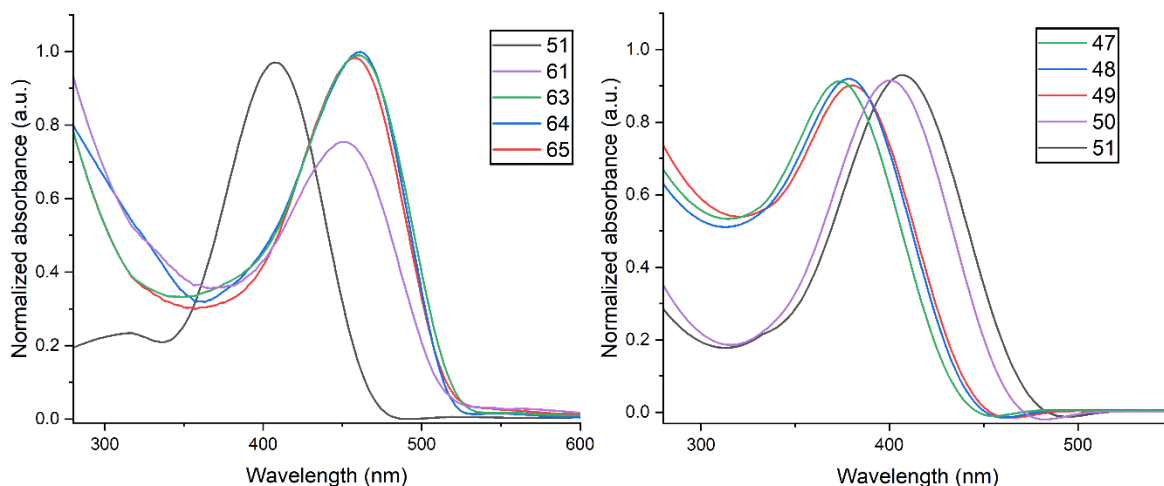


Figura 113. Spectrele de absorbție UV-Vis ale compușilor **47**, **48**, **49**, **50** și **51** (stânga) și **51**, **61**, **63**, **64** și **65** (dreapta).

Dacă comparăm compusul ortopaladat **51**, care conține puntea de trifluoroacetat, cu compușii **61**, **63**, **64** și **65**, unde trifluoroacetatul este schimbat cu alți liganzi auxiliari, banda de absorbție este și mai deplasată spre roșu, de la 407 nm la aproximativ 455 nm (451, 459, 460 și, respectiv, 461) (**Figura 113**).

Spectrele de excitație-emisie ale compușilor **47**, **48**, **49**, **50** și **51** sunt caracterizate printr-o deplasare Stokes relativ mare, cuprinsă între 3500 cm⁻¹ și 4700 cm⁻¹, în timp ce la compușii **61**, **63**, **64** și **65** deplasarea Stokes este mai mică, cuprinsă între 2500 cm⁻¹ și 2800 cm⁻¹. Benzile de excitație sunt asemănătoare cu benzile de absorbție corespunzătoare.

Valorile randamentului cuantic (Φ_{PL}) variază de la 2% la 15% pentru complexii **61**, **63**, **64** și **65**, unde avem diferiți liganzi auxiliari, în timp ce este aproape de zero pentru imidazolona precursor **51** (<1%), precum și pentru celelalte imidazolone **47**, **48** și **49**, cu excepția

compusului **50** cu un Φ_{PL} de 5%. Prin urmare, putem spune cu certitudine că s-a obținut o recuperare reală a fluorescenței și putem concluziona că schimbarea liganzilor atașați atomului de Pd a influențat Φ_{PL} . Complexul **64**, având ligandul acetilacetonato, a prezentat cel mai mic Φ_{PL} (2%) dintre cei patru complecși, urmat de complexul **61** cu trifluoroacetat și piridină (5%), complexul **63** cu trifluoroacetat și Cl (7%) și, în cele din urmă, complexul **65** cu cele două piridine având cea mai bună performanță cu un Φ_{PL} de 15%.

Pentru a furniza mai multe informații cu privire la rolul Pd și al liganzilor auxiliari asupra fluorescenței, s-au utilizat metode computaționale (DFT și TDDFT) pentru compușii **61**, **63** și **65**, care au avut cel mai bun Φ_{PL} . Proprietățile de absorbție corespund excitației de la starea fundamentală (S_0) la prima stare singlet excitată (S_1), implicând predominant o tranziție HOMO - LUMO. În **Figura 116** sunt redați orbitalii HOMO cu procentul de participare a orbitalilor paladiului (albastru) și ai carbonului atașat metalului (roșu).

Rezultatele sugerează o corelație între participarea Pd și C în orbitalul HOMO și valoarea randamentului cuantic măsurat experimental. Valorile participărilor Pd și C în compușii **61** (4,8% și 3,5%) și **63** (4,7% și 3,7%) sunt apropiate între ele, așa cum sunt și valorile Φ_{PL} (5% și, respectiv, 7%). În schimb, în compusul **65** participarea Pd și C este mai mică decât în celelalte două cazuri și, după cum se observă, Φ_{PL} este considerabil mai mare. Acest lucru confirmă faptul că, cu cât participarea orbitalilor paladiului și ai carbonului atașat metalului este mai scăzută, cu atât densitatea de electroni în ligand este mai mare, și astfel randamentul cuantic este mai mare.

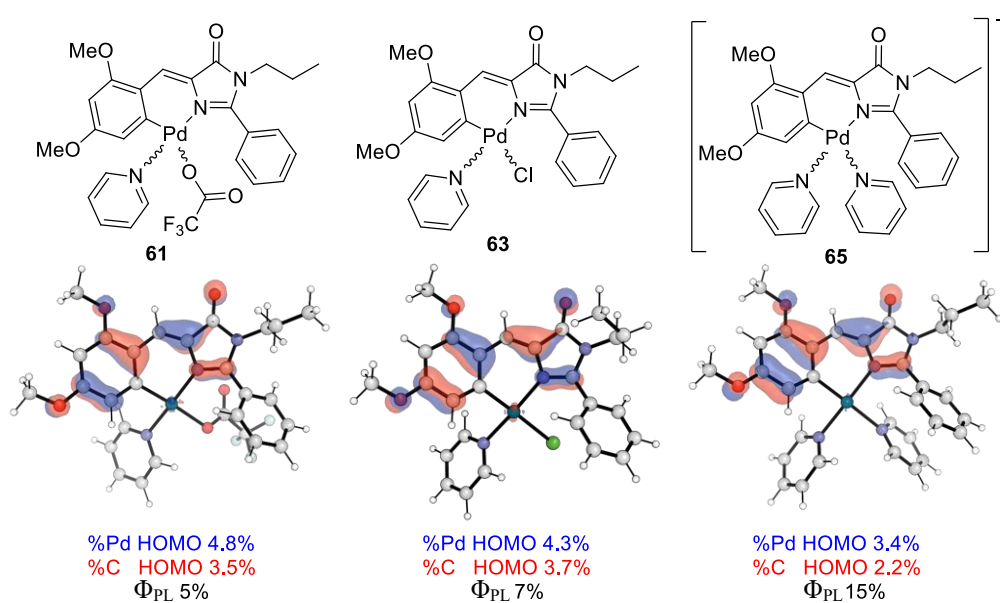


Figura 116. Orbitalii HOMO cu contribuțiile corespunzătoare: Pd (albastru) și carbon ortopaladat (roșu), ai compușilor **61**, **63** și **65**.

V. CONCLUZII

Acesta lucrare a adus contribuții în domeniul chimiei cercetând compuși organici și organometalici. Scopul realizat a fost sinteza unor compuși, caracterizarea lor structurală, evaluarea reactivității lor și, cel mai important, testarea proprietăților lor optice.

În primul subcapitol III.1 atenția a fost centrată pe obținerea de compuși seleniu-organici și de a le investiga proprietățile lor optice. Au fost sintetizați două tipuri de compuși: R–Se–R (compuși diorganoseleniu(II) ce sunt constituiți din grupări benzaldehidice sau 4-ariliden-5(4H)-oxazonă) și R–Se–CH₂–Py–CH₂–Se–R (compuși pe bază de piridină funcționalizați cu două brațe seleniu-organice).

Diorganoseleniurile **1-4** constituite din fragmente benzaldehidice sau dioxolan au fost sintetizate urmând sau adaptând procedurile din literatură. Oxazolonele **5** și **6** au fost sintetizate prin metoda Erlenmeyer-Plöchl. Acești compuși au fost utilizați ulterior pentru a obține complexii **7-16** prin reacție cu săruri de argint, aur și zinc. Diorganodiseleniurile **17**, **18** și **19** au fost utilizate ca precursori pentru sinteza noilor compuși pe bază de piridină **20**, **21** și **22**, care au fost utilizați ulterior în reacții de complexare cu metale din grupa 11 [argint(I) și cupru(I)] pentru a obține complexii **23-31**.

Spectrele ¹H și ¹³C RMN au evidențiat formarea fiecărei clase de compuși **1-16** și **17-31**, confirmată de semnalele de rezonanță caracteristice și susținută și de spectrele ⁷⁷Se RMN. În spectrele ⁷⁷Se RMN ale complexilor liganzilor **5** și **6** nu s-a observat o deplasare a semnalului de rezonanță a seleniului în comparație cu ligandul, ceea ce sugerează că metalul interacționează numai cu azotul și prezintă un comportament dinamic în soluție. În comparație cu complexii ligandului **20** și **22**, semnalul de rezonanță al seleniului este deplasat considerabil, ceea ce confirmă interacțiunea metalului, în soluție, cu atomul de seleniu.

Pentru noii compuși, caracterizarea a fost completată prin spectrometrie de masă, unde, în toate cazurile, a fost observat ionul pseudo-molecular și conductibilitatea molară în concordanță cu comportamentul așteptat de electrolit 1:1, 1:2 sau non-electrolit

În structura în stare solidă a benzaldehidei **4** și a oxazolonei **5**, atomul de seleniu are o geometrie unghiulară. În cazul compusului **4**, oxigenul este implicat în interacțiuni O···H, stabilind astfel o rețea supramoleculară. În stare solidă, doar unul dintre atomii de azot este coordonat la metal în complexul **9**. Structura adoptă o asociere dimeră, în care doi liganzi seleniu-organici sunt coordinați la un centru tetranuclear de argint. Geometria de coordonare în jurul fiecărui argint este o piramidă pătrată distorsionată fără interacțiuni Ag···Ag. O arhitectură 3D supramoleculară determinată de interacțiuni secundare O···H, Cl···H și F···H a fost găsită în cristalul complexului **9**.

Studiile prin difracție de raze X pe monocristal pentru compușii **20** și **21** au evidențiat arhitecturi supramoleculare formate prin interacțiuni intermoleculare $N\cdots H$, și anume lanțuri polimerice în cristalul compusului **20** și o rețea 2D în compusul **21**.

În cristalele complexilor **24**, **25** și **27**, moleculele sunt asociate, și anume în unități dimerice în compusul **24** și în lanțuri polimerice în compușii **25** și **27**. În compusul **24** au fost observate interacțiuni $Ag\cdots Ag$. Geometria de coordinare rezultată în jurul centrului metalic în compusul **24** este o prismă trigonală, iar în compușii **25** și **27** o piramidă pătrată.

În structura complexului **30**, geometria rezultată în jurul atomului de cupru este o piramidă trigonală, în care seleniul de la unul dintre brațele pendante și azotul de la celălalt braț pendent, precum și azotul de la piridină sunt coordonate. Arhitectura supramoleculară 3D rezultată este realizată prin contacte slabe $I\cdots Se$ și $I\cdots H$.

Spectrul de absorbție UV-Vis al speciei orto-substituite **5** a prezentat o deplasare bathochromică mai mare decât cel al speciei para-substituite **6**. Complexii au prezentat maxime de emisie similare în comparație cu ligandul, cu excepția compușilor **8** și **14**, care nu au prezentat emisie de fluorescență. O deplasare hipercromică a fost observată pentru complexii **12** și **16** în comparație cu ligandul. Spectrele de absorbție UV-Vis ale complexilor **23-31** au prezentat modificări ale maximelor de absorbție comparativ cu liganzii **20-22**.

În cel de-al doilea subcapitol III.2 sunt prezentate o serie de 4-ariliden-5(4*H*)-imidazolone și 4-ariliden-5(4*H*)-tiazolone. Mai întâi au fost sintetizați și caracterizați liganzii de tiazolonă și imidazolonă și complexii cu paladiu iar mai apoi au fost testate proprietățile lor fotochimice și fotofizice.

Oxazolonele **32-36** au fost sintetizate în conformitate cu o metodă raportată anterior. Oxazolonele au fost utilizate ulterior ca materii prime pentru sinteza unei serii de imidazolone (compușii **37-41**) și tiazolone (compușii **42-46**), care au fost obținute conform sau adaptate metodelor raportate în literatură. Au fost sintetizate imidazolonele și tiazolonele ortopaladate **47-55**. A fost testată reactivitatea fotochimică a acestor compuși. Compușii **47**, **48**, **49**, **53** și **54** au suferit o [2+2]-cicloaddiție, permițând astfel sinteza compușilor **56-60**. Pentru compusul **51** a fost utilizată o schimbare a liganzilor auxiliari și, prin urmare, au fost sintetizați compușii **61-65**. Toți compușii au fost caracterizați complet prin spectroscopie RMN și spectrometrie de masă (cu excepția compusului **62**, pentru care nu a fost posibilă spectroscopia RMN datorită slabei solubilități, și, în schimb, a fost utilizată spectroscopia IR).

Spectrele RMN ale compușilor **47-55** au arătat formarea de dimeri ca urmare a activării legăturii C-H cu paladiu, rezultând un aranjament *anti* al freagmentelor ortopaladate. Acestea sunt în concordanță cu modificările datorate diferiților substituenți și de prezența fie a ciclului

de tiazolonă, fie a ciclului de imidazolonă în moleculă. Studiile RMN ale produşilor de reacţie rezultaţi prin [2+2]-cicloadiţie au confirmat formarea ciclobutanului prin schimbarea drastică a deplasării chimice a protonilor metinici. În cazul compuşilor **61**, **63** şi **65**, studiile RMN au evidenţiat un comportament dinamic în soluţie la temperatura camerei, cu formarea izomerilor *cis* şi *trans*.

Structura cristalină determinată prin difracţie de raze X a compuşilor **49**, **52** şi **53** a confirmat aranjamentul *anti* şi prezenţa a două molecule independente în compusul **50a**.

Imidazolonele **47-51** şi **61-65** au fost caracterizate prin spectroscopie UV-Vis. Caracterizarea fotofizică a evidenţiat maxime de emisie în regiunea luminii vizibile. Deplasarea benzilor a fost corelată cu caracterul electrochimic al substituenţilor ataşaţi ciclului arilidenic. Compuşii cu grupări donoare de electroni au prezentat benzi mai deplasate spre roşu decât compuşii cu grupări atrăgătoare de electroni. Schimbarea liganzilor auxiliari în complecşii de paladiu a dat rezultate bune, cu o recuperare a randamentului cuantic de până la 15%, comparativ cu <1% pentru imidazolona iniţială. Utilizând calculele computaţionale pentru compuşii **61**, **63** şi **65**, s-a ajuns la concluzia că randamentul cuantic este cu atât mai mare cu cât participarea orbitalilor paladiului şi carbonului ataşat metalului este mai scăzută, cu atât densitatea de electroni în ligand este mai mare, şi astfel randamentul cuantic este mai mare.

VI. BIBLIOGRAFIE

1. M. de Bruin, *Pure Appl. Chem.*, **1982**, 54, 1533.
2. K.-D. Gundermann, *Chemilumineszenz organischer Verbindungen*, p. 2, Springer, Berlin, **1968**.
3. B. Valeur, M. N. Berberan-Santos, *J. Chem. Educ.*, **2011**, 88, 731.
4. P. S. Francis, C. F. Hogan, *Compr. Anal. Chem.*, **2008**, 13, 343.
5. L. N. Viana, A. P. S. Soares, D. L. Guimarães, W. J. S. Rojano, T. D. Saint' Pierre, *J. Environ. Chem. Eng.*, **2022**, 10, 108915.
6. N. Senesi, V. D'Orazio, *Encyclopedia of Soils in the Environment*, p. 35, Elsevier, Oxford, **2005**.
7. A. Bose, I. Thomas, G. Kavitha, E. Abraham, *Int. J. Adv. Pharm. Res.*, **2018**, 8, 1.
8. A. Shahzad, G. Köhler, M. Knapp, E. Gaubitzer, M. Puchinger, M. Edetsberger, *J. Transl. Med.*, **2009**, 7, 99.
9. L. Marcu, *Ann. Biomed. Eng.*, **2012**, 40, 304.
10. H. Sahoo, *RSC Adv.*, **2012**, 2, 7017.
11. J. H. Correia, J. A. Rodrigues, S. Pimenta, T. Dong, Z. Yang, *Pharmaceutics*, **2021**, 13, 1332.
12. L. Reiß, T. Prestel, S. Giering, *Herit. Sci.*, **2022**, 10, 171.
13. W. Li, J. Wang, Y. Xie, M. Tebyetekerwa, Z. Qiu, J. Tang, S. Yang, M. Zhu, Z. Xu, *Progress in Organic Coatings*, **2018**, 120, 1.
14. Y.-L. Wang, C. Li, H.-Q. Qu, C. Fan, P.-J. Zhao, R. Tian, M.-Q. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142, 7497.
15. C. Sun, W. Shi, Y. Song, W. Chen, H. Ma, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 8638.
16. W. Shi, S. Sun, X. Li, H. Ma, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 1206.
17. Z. Lou, P. Li, Q. Panab, K. Han, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 2445.
18. G. Cheng, J. Fan, W. Sun, J. Cao, C. Hu, X. Peng, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 1018.
19. G. Li, D. Zhu, Q. Liu, L. Xue, H. Jiang, *Org. Lett.*, **2013**, 15, 2002.
20. X.-H. Xu, C. Liu, Y. Meia, Q.-H. Song, *J. Mater. Chem. B*, **2019**, 7, 6861.
21. S.-R. Liu, S.-P. Wu, *Org. Lett.*, **2013**, 15, 878.
22. S. V. Mulay, T. Yudhistira, M. Choi, Y. Kim, J. Kim, Y. J. Jang, S. Jon, D. G. Churchill, *Chem. Asian J.*, **2016**, 11, 3598.
23. D. S. Shelar, G. S. Malankar, M. Manikandan, M. Patra, R. J. Butcher, S. T. Manjare, *New J. Chem.*, **2022**, 46, 17610.

24. G. S. Malankar, A. Sakunthala, A. Navalkar, S. K. Maji, S. Raju, S. T. Manjare, *Anal. Chim. Acta*, **2021**, 1150, 338205.
25. W. Zhang, W. Liu, P. Li, J. Kang, J. Wang, H. Wang, B. Tang, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 10150.
26. S. Zang, X. Kong, J. Cui, S. Su, W. Shu, J. Jing, Xi. Zhang, *J. Mater. Chem. B*, **2020**, 8, 2660.
27. X. Chen, K.-A. Lee, E.-M. Ha, K. M. Lee, Y. Y. Seo, H. K. Choi, H. N. Kim, M. J. Kim, C.-S. Cho, S. Y. Lee, W.-J. Lee, J. Yoon, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 4373.
28. B. Wang, P. Li, F. Yu, J. Chen, Z. Qu, K. Han, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 5790.
29. S. Huang, S. He, Y. Lu, F. Wei, X. Zeng, L. Zhao, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 2408.
30. S. Panda, P.B. Pati, S.S. Zade, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 4174.
31. A. Kumar, J.D. Singh, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 772.
32. Y. Li, S. He, Y. Lu, X. Zeng, *Org. Biomol. Chem.*, **2011**, 9, 2606.
33. K. Mariappan, P. N. Basa, V. Balasubramanian, S. Fuoss, A. G. Sykes, *Polyhedron*, **2013**, 55, 144.
34. D. P. Murale, S. T. Manjare, Y.-S. Lee, D. G. Churchill, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 359.
35. C.-Y. Chou, S.-R. Liu, S.-P. Wu, *Analyst*, **2013**, 138, 3264.
36. J. Tian, H. Chen, L. Zhuo, Y. Xie, N. Li, B. Tang, *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17, 6626.
37. B. Wang, F. Yu, P. Li, X. Sun, K. Han, *Dyes Pigments*, **2013**, 96, 383.
38. F. Yu, P. Li, G. Li, G. Zhao, T. Chu, K. Han, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 11030.
39. C. Sun, W. Du, P. Wang, Y. Wu, B. Wang, J. Wang, W. Xie, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **2017**, 494, 518.
40. M. B. Halle, K. Jin Lee, T. Yudhistira, J. H. Choi, H.-S. Park, D. G. Churchill, *Chem. Asian J.*, **2018**, 13, 3895.
41. I. C. Mondal, M. Galkin, S. Sharma, N. A. Murugan, D. A. Yushchenko, K. Girdhar, A. Karmakar, P. Mondal, P. Gaur, S. Ghosh, *Chem Asian J.*, **2022**, 17, e202101281.
42. D. Gong, X. Zhu, Y. Tian, S.-C. Han, M. Deng, A. Iqbal, W. Liu, W. Qin, H. Guo, *Anal. Chem.*, **2017**, 89, 1801.
43. A. J. Mukherjee, S. S. Zade, H. B. Singh, R. B. Sunoj, *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 4357.
44. S. Panda, A. Panda, S. S. Zade, *Coord. Chem. Rev.*, **2015**, 300, 86.
45. A. Panda, S. C. Menon, H. B. Singh, R. J. Butcher, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 623, 87.
46. A. Panda, G. Mugesh, H. B. Singh, R. J. Butcher, *Organometallics*, **1999**, 18, 1986.
47. H. Shirani, T. Janosik, *Organometallics*, **2008**, 27, 3960.

48. B. K. Sarma, D. Manna, M. Minoura, G. Mugesh, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 5364.
49. S. K. Tripathi, U. Patel, D. Roy, R. B. Sunoj, H. B. Singh, G. Wolmershäuser, R. J. Butcher, *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 9237.
50. S. S. Zade, S. Panda, H. B. Singh, G. Wolmershäuser, *Tetrahedron Lett.*, **2005**, 46, 665.
51. T. Chakraborty, S. Sharma, H. B. Singh, R. J. Butcher, *Organometallics*, **2011**, 30, 2525.
52. S. Zhang, K. Karra, C. Heintz, E. Kleckler, J. Jin, *Tetrahedron Lett.*, **2013**, 54, 4753.
53. N. Taniguchi, *Synlett*, **2005**, 11, 1687.
54. D. Yadav, A. K. Dixit, S. Raghothama, S. K. Awasthi, *Dalton Trans.*, **2020**, 49, 12266.
55. N. Taniguchi, *Tetrahedron*, **2016**, 72, 5818.
56. V. P. Reddy, A. V. Kumar, K. R. Rao, *J. Org. Chem.*, **2010**, 75, 8720.
57. W. Nakanishi, S. Hayashi, Y. Kusuyama, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2002**, 262.
58. S. Bhandary, A. Sirohiwal, R. Kadu, S. Kumar, D. Chopra, *Cryst. Growth Des.*, **2018**, 18, 3734.
59. S. Alvarez, *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 8617.
60. B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez, *Dalton Trans.*, **2008**, 2832.
61. M.-H. Wu, W.-J. Liu, *Acta Cryst.*, **2011**, E67, o2983.
62. H. Bouraoui, A. Boudjada, S. Bouacida, Y. Mechehoudc, J. Meinel, *Acta Cryst.*, **2011**, E67, o941.
63. R. A. Butuza, D. Dumitraş, C. Bohan, A. Pop, *New J. Chem.*, **2023**, 47, 2202.
64. D. Dumitraş, A. Pop, A. Silvestru, *Polyhedron*, **2022**, 220, 115801.
65. Q. Yao, E. P. Kinney, C. Zheng, *Org. Lett.*, **2004**, 6, 2997.
66. D. Das, G. K. Rao, A. K. Singh, *Organometallics*, **2009**, 28, 6054.
67. J. Aydin, N. Selander, K. J. Szabó, *Tetrahedron Lett.*, **2006**, 47, 8999.
68. A. Ilie, A. Laguna, C. Silvestru, *C. R. Chim.*, **2012**, 15, 895.
69. D. Das, P. Singh, O. Prakash, A. K. Singh, *Inorg. Chem. Commun.*, **2010**, 13, 1370.
70. R. Kaur, H. B. Singh, R. P. Patel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 2719.
71. A. S. Hodage, C. P. Prabhu, P. P. Phadnis, A. Wadawale, K. I. Priyadarsini, V. K. Jain, *J. Organomet. Chem.*, **2012**, 720, 19.
72. M. Hojjatie, S. Muralidharan, H. Freiser, *Tetrahedron*, **1989**, 45, 1611.
73. A. Lari, R. Gleiter, F. Rominger, *Eur. J. Org. Chem.*, **2009**, 2267.
74. G. Roy, G. Mugesh, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 15207.
75. M. Chalfie, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 5603.
76. R.Y. Tsien, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 5612.

77. M. Zimmer, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 759.
78. I. V. Yampolsky, A. A. Kislukhin, T. T. Amatov, D. Shcherbo, V. K. Potapov, S. Lukyanov, K. A. Lukyanov, *Bioorg. Chem.*, **2008**, 36, 96.
79. C. A. B. Rodrigues, I. F. A. Mariz, E. M. S. Maçôas, C. A. M. Afonso, J. M. G. Martinho, *Dyes Pigm.*, **2012**, 95, 713.
80. C. A. B. Rodrigues, I. F. A. Mariz, E. M. S. Maçôas, C. A. M. Afonso, J. M. G. Martinho, *Dyes Pigm.*, **2013**, 99, 642.
81. M. Blanco-Lomas, P. J. Campos, D. Sampedro, *Org. Lett.*, **2012**, 14, 4334.
82. M. Blanco-Lomas, I. Funes-Ardoiz, P. J. Campos, D. Sampedro, *Eur. J. Org. Chem.*, **2013**, 2013, 6611.
83. P. Krawczyk, M. Bratkowska, T. Wybranowski, I. Hołyńska-Iwan, P. Cysewski, B. Jędrzejewska, *J. Mol. Liq.*, **2020**, 314, 113632.
84. S. Sierra, D. Dalmau, S. Higuera, D. Cortés, O. Crespo, A. I. Jimenez, A. Pop, C. Silvestru, E. P. Urriolabeitia, *J. Org. Chem.*, **2021**, 86, 12119.
85. J. S. Paige, K. Wu, S. R. Jaffrey, *Science*, **2011**, 333, 642.
86. H. Suna, H.-X. Lenga, J.-S. Liua, G. Roya, J.-W. Yana, L. Zhang, *Sens. Actuators, B*, **2020**, 305, 127509.
87. Y. Guo, H. Leng, Y. Wang, W.-J. Shi, L. Zhang, J. Yan, *Dyes Pigm.*, **2022**, 206, 110665.
88. H. Leng, J. Yang, L. Long, Y. Yan, W.-J. Shi, *Bioorg. Chem.*, **2023**, 136, 106540.
89. M. S. Baranov, K. M. Solntsev, N. S. Baleeva, A. S. Mishin, S. A. Lukyanov, K. A. Lukyanov, I. V. Yampolsky, *Chem. Eur. J.*, **2014**, 20, 13234.
90. Y. Zhou, Dai, J. Qi, J. Wu, Y. Huang, B. Shen, X. Zhi, Y. Fu, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, **2023**, 286, 121946.
91. H. Leng, Y. Wang, J. Wang, H. Sun, A. Sun, M. Pistolozzi, L. Zhang, J. Yan, *Anal. Chem.*, **2022**, 94, 1999.
92. L. L. Mittapellia, G. N. Nawaleb, S. P. Gholapc, O. P. Vargheseb, K. R. Gorea, *Sens. Actuators, B*, **2019**, 298, 126875.
93. I. N. Myasnyanko, A. S. Gavrikov, S. O. Zaitseva, A. Yu. Smirnov, E. R. Zaitseva, A. I. Sokolov, K. K. Malyshevskaya, N. S. Baleeva, A. S. Mishin, M. S. Baranov, *Chem. Eur. J.*, **2021**, 27, 3986.
94. A. Y. Smirnov, M. M. Perfilov, E. R. Zaitseva, M. B. Zagudaylova, S. O. Zaitseva, A. S. Mishin, M. S. Baranov, *Dyes Pigm.*, **2020**, 177, 108258.
95. X. Li, H. Kim, J. L. Litke, J. Wu, S. R. Jaffrey, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59, 4511.

96. M. M. Perfilov, E. R. Zaitseva, N. S. Baleeva, V. S. Kublitski, A. Y. Smirnov, Y. A. Bogdanova, S. A. Krasnova, I. N. Myasnyanko, A. S. Mishin, M. S. Baranov, *Int. J. Mol. Sci.*, **2023**, 24, 9923.
97. B. Shen, Y. Qian, *Dyes Pigm.*, **2019**, 166, 350.
98. N. V. Povarova, S. O. Zaitseva, N. S. Baleeva, A. Yu. Smirnov, I. N. Myasnyanko, M. B. Zagudaylova, N. G. Bozhanova, D. A. Gorbachev, K. K. Malyshevskaya, A. S. Gavrikov, A. S. Mishin, M. S. Baranov, *Chem. Eur. J.*, **2019**, 25, 9592.
99. A. Singh, G. Ramanathan, *J. Lumin.*, **2017**, 182, 220.
100. A. L. Mirajkar, L. L. Mittapelli, G. N. Nawale, K. R. Gore, *Sens. Actuators, B*, **2018**, 265, 257.
101. C.-Y. Lin, M. G. Romei, L. M. Oltrogge, I. I. Mathews, S. G. Boxer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141, 15250.
102. A. Follenius-Wund, M. Bourotte, M. Schmitt, F. Iyice, H. Lami, J.-J. Bourguignon, J. Haiech, C. Pigault, *Biophys. J.*, **2003**, 85, 1839.
103. Y.-J. Ai, R.-Z. Liao, W.-H. Fang, Y. Luo, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, 14, 13409.
104. J. Chang, M. G. Romei, S. G. Boxer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141, 15504.
105. H. Deng, C. Yu, L. Gong, X. Zhu, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2016**, 7, 2935.
106. M. S. Baranov, K. A. Lukyanov, A. O. Borissova, J. Shamir, D. Kosenkov, L. V. Slipchenko, L. M. Tolbert, I. V. Yampolsky, K. M. Solntsev, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 6025.
107. Y.-H. Hsu, Y.-A. Chen, H.-W. Tseng, Z. Zhang, J.-Y. Shen, W.-T. Chuang, T.-C. Lin, C.-S. Lee, W.-Y. Hung, B.-C. Hong, S.-H. Liu, P.-T. Chou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 11805.
108. N. S. Baleeva, S. O. Zaitseva, K. S. Mineev, A. V. Khavroshechkina, M. B. Zagudaylova, M. S. Baranov, *Tetrahedron Lett.*, **2019**, 60, 456.
109. C. Chen, W. Liu, M. S. Baranov, N. S. Baleeva, I. V. Yampolsky, L. Zhu, Y. Wang, A. Shamir, K. M. Solntsev, C. Fang, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2017**, 8, 5921.
110. S. Collado, A. Pueyo, C. Baudequin, L. Bischoff, A. I. Jiménez, C. Cativiela, C. Hoarau, E. P. Urriolabeitia, *Eur. J. Org. Chem.*, **2018**, 6158.
111. J. M. Lerestif, J. Perrocheau, F. Tonnard, J. P. Bazureau, J. Hamelin, *Tetrahedron*, **1995**, 51, 6757.
112. A. H. Harhash, N. A. L. Kassab, A. A. A. Elbanani, *Indian J. Chem.*, **1971**, 9, 789.
113. A. Kumar, M. Varma, A.K. Saxena, K. Shanker, *Indian J. Chem.*, **1988**, 27B, 301.
114. U. Wenge, H.-A. Wagenknecht, *Synthesis*, **2011**, 3, 502.

115. P. K. Tripathy, A. K. Mukerjee, *Synthesis*, **1985**, 285.
116. C.-Y. Lee, Y.-C. Chen, H.-C. Lin, Y. Jhong, C.-W. Chang, C.-H. Tsai, C.-L. Kao, T.-C. Chien, *Tetrahedron*, **2012**, 68, 5898.
117. M. Muselli, L. Colombeau, J. Hédouin, C. Hoarau, L. Bischoff, *Synlett*, **2016**, 27, 2819.
118. A.H. Cook, G. Harris, I. Heilbron, G. Shaw, *J. Chem. Soc.*, **1948**, 1056.
119. R. Filler, Y. S. Rao, *J. Org. Chem.*, **1962**, 27, 3730.
120. G. Bhattacharyya, G. Savithaa, G. Ramanathan, *J. Mol. Struct.*, **2005**, 752, 98.
121. G.-D. Roiban, E. Serrano, T. Soler, G. Aullón, I. Grosu, C. Cativiela, M. Martínez, E. P. Urriolabeitia, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 8132.
122. D. Dalmau, O. Crespo, J. M. Matxain, E. P. Urriolabeitia, *Inorg. Chem.*, **2023**, 62, 9792.
123. C. Garcia-Sanz, A. Andreu, B. de las Rivas, A. I. Jimenez, A. Pop, C. Silvestru, E. P. Urriolabeitia, J. M. Palomo, *Org. Biomol. Chem.*, **2021**, 19, 2773.
124. A. Panda, S. C. Menon, H. B. Singh, R. J. Butcher, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 623, 87.
125. a) J. Plöchl, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1883**, 16, 2815; (b) J. Plöchl, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1884**, 17, 1623; (c) E. Erlenmeyer, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1893**, 275, 1; (d) J. S. Buck, W. S. Ide, *Org. Synth.*, **1933**, 13, 8.
126. S. Bhandary, A. Sirohiwal, R. Kadu, S. Kumar, D. Chopra, *Cryst. Growth Des.*, **2018**, 18, 3734.
127. D.-H. Wang, Y. Zhang, Y.-T. Wang, H.-Y. Feng, Y. Chen, D.-Z. Zhao, *ChemPlusChem*, **2017**, 82, 323.
128. S. Kumar, H. B. Singh, G. Wolmershauser, *Organometallics*, **2006**, 25, 382.
129. S. D. Apte, S. S. Zade, H. B. Singh, R. J. Butcher, *Organometallics*, **2003**, 22, 5473.
130. S. J. Angus-Dunne, L. E. P. Lee Chin, R. C. Burns, G. A. Lawrance, *Transit. Met. Chem.*, **2006**, 31, 268.
131. X. Xuana, J. Wang, H. Wang, *Electrochim. Acta*, **2005**, 50, 4196.
132. L. D. Kock, M. D. S. Lekgoathi, P. L. Crouse, B. M. Vilakazi, *J. Mol. Struct.*, **2012**, 1026, 145.
133. I. Ali, W. A. Wani, K. Saleem, *Synth. React. Inorg., Met.-Org., Nano-Met. Chem.*, **2013**, 43, 1162.
134. K. A. Hirsch, S. R. Wilson, J. S. Moore, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 2960.
135. A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 1349.

136. R. A. Popa, E. Licarete, M. Banciu, A. Silvestru, *Appl. Organomet. Chem.*, **2018**, 32, E4252.
137. A. S. Hodage, C. P. Prabhu, P. P. Phadnis, A. Wadawale, K. I. Priyadarsini, V. K. Jain, *J. Organomet. Chem.*, **2012**, 720, 19.
138. R. Kaur, H. B. Singh, R. P. Patel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 2719.
139. I. C. Berdiell, S. L. Warriner, M. A. Halcrow, *Dalton Trans.*, **2018**, 47, 5269.
140. E. I. Stiefel, G.F. Brown, *Inorg. Chem.*, **1972**, 11, 434.
141. F. Pointillart, P. Herson, K. Boubekur, C. Train, *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, 361, 373.
142. W.-W. du Mont, A. Martens-von Salzen, F. Ruthe, E. Seppälä, G. Mugesh, F. A. Devillanova, V. Lippolis, N. Kuhn, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 623, 14.
143. M. Muselli, L. Colombeau, J. Hédouin, C. Hoarau, L. Bischoff, *Synlett*, **2016**, 27, 2819.
144. S. Sierra, D. Dalmau, S. Higuera, D. Cortés, O. Crespo, A. I. Jimenez, A. Pop, C. Silvestru, E. P. Urriolabeitia, *J. Org. Chem.*, **2021**, 86, 12119.
145. K. Manabu, H. Ryoichi, T. Mitsuo, W., Tatsuo, S. Hiroyuki, *J. of Phys. Chem.*, **1995**, 14784.
146. C. Cativiela, M. D. Díaz de Villegas, E. Meléndez, *J. Heterocycl. Chem.*, **1985**, 22, 1655.
147. S. Feng, Z. Junyong, T. Shujiang, J. Runhong, Z. Yan, J. Bo, J. Hong, *J. Heterocycl. Chem.*, **2007**, 44, 1013.
148. Y. S. Rao, R. Filler, *Synthesis*, **1975**, 12, 749.
149. V. A. Deulofeu, *An. R. Soc. Esp. Fis. Quim.*, **1934**, 32, 152.
150. P. N. Rodríguez, O. Ghashghaei, A. M. Schoepf, S. Benson, M. Vendrell, R. Lavilla, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62, e202303889.
151. S. Sierra, M. V. Gomez, A. I. Jiménez, A. Pop, C. Silvestru, M. L. Marín, F. Boscá, G. Sastre, E. Gómez-Bengoa, E. P. Urriolabeitia, *J. Org. Chem.*, **2022**, 87, 3529.
152. A. García-Montero, A. M. Rodriguez, A. Juan, A. H. Velders, A. Denisi, G. Jiménez-Osés, E. Gómez-Bengoa, C. Cativiela, M. V. Gómez, E. P. Urriolabeitia, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2017**, 5, 8370.
153. D. Roiban, E. Serrano, T. Soler, I. Grosu, C. Cativielad, E. P. Urriolabeitia, *Chem. Commun.*, **2009**, 4681.
154. C. Carrera, A. Denisi, C. Cativiela, E. P. Urriolabeitia, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2019**, 3481.
155. E. P. Urriolabeitia, P. Sánchez, A. Pop, C. Silvestru, E. Laga, A. I. Jiménez, C. Cativiela, *Beilstein J. Org. Chem.*, **2020**, 16, 1111.

156. E. Serrano, A. Juan, A. García-Montero, T. Soler, F. Jiménez-Márquez, C. Cativiela, M. V. Gomez, E. P. Urriolabeitia, *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22, 144.
157. C. Garcia-Sanz, A. Andreu, B. de las Rivas, A. I. Jimenez, A. Pop, C. Silvestru, E. P. Urriolabeitia, J. M. Palomo, *Org. Biomol. Chem.*, **2021**, 19, 2773.
158. D. Dalmau, O. Crespo, J. M. Matxain, E. P. Urriolabeitia, *Inorg. Chem.*, **2023**, 62, 9792.
159. E. Laga, D. Dalmau, S. Arregui, O. Crespo, A. I. Jimenez, A. Pop, C. Silvestru, E. P. Urriolabeitia, *Molecules*, **2021**, 26, 1238.
160. S. Collado, A. Pueyo, C. Baudequin, L. Bischoff, A. I. Jiménez, C. Cativiela, C. Hoarau, E. P. Urriolabeitia, *Eur. J. Org. Chem.*, **2018**, 6158.
161. K. E. Horner, P. B. Karadakov, *J. Org. Chem.*, **2015**, 80, 7150.
162. H. Hiemstra, H. A. Houwing, O. Possel, A. M. van Leusen, *Can. J. Chem.*, **1979**, 57, 3168.
163. E. Pretsch, P. Bühlmann, M. Badertscher, *Structure Determination of Organic Compounds*, p. 269, Springer, Berlin, **2009**.
164. O. Foss, J. J. Pitha, *Inorg. Synt.*, **1953**, 4, 91.
165. L. Kiss, A. Pop, S. Sergiu, C. I. Rat, C. Silvestru, *Appl. Organomet. Chem.*, **2021**, 35, e6339.
166. R. Uson, A. Laguna, M. Laguna, *Inorg. Synth.*, **1989**, 26, 85
167. MestReC; MestReNova; Mestrelab Research S.L. *A Coruna 15706*, version 14; Mestrelab Research: Santiago de Compostela, Spain, **2020**.
168. A. L. Spek, *J. Appl. Cryst.*, **2003**, 36, 7.
169. A. L. Spek, *Acta Cryst.*, **2009**, D65, 148.
170. W. T. Pennington, DIAMOND - Visual Crystal Structure Information System; Crystal Impact: Bonn, Germany, **2001**.
171. (a) P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, **1964**, 136, B864; (b) W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **1965**, 140, A1133.
172. *Gaussian 16, Revision C.01*, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J.

- Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.
173. Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.*, **2008**, 120, 215.
 174. (a) W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **1972**, 56, 2257; (b) P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chem. Acc.*, **1973**, 28, 213; (c) M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, D. J. DeFrees, J. A. Pople, M. S. Gordon, *J. Chem. Phys.*, **1982**, 77, 3654.
 175. (a) M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.*, **1987**, 86, 866; (b) J. M. L. Martin, A. Sundermann, *J. Chem. Phys.*, **2001**, 114, 3408.
 176. (a) G. Scalmani, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.*, **2010**, 132, 114110; (b) J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.*, **2005**, 105, 2999; (c) M. Caricato, *J. Chem. Theory & Comput.*, **2012**, 8, 4494.
 177. (a) E. Runge, E. K. U Gross, *Phys. Rev. Lett.*, **1984**, 52, 997. (b) R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, 256, 454; (c) M. E. Casida, C. Jamorski, K. C. Casida, D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.*, **1998**, 108, 4439; (d) R. E. Stratmann, G. E. Scuseria, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.*, **1998**, 109, 8218; (e) G. Scalmani, M. J. Frisch, B. Mennucci, J. Tomasi, R. Cammi, V. Barone, *J. Chem. Phys.*, **2006**, 124, 094107; (f) J. Liu, W. Liang, *J. Chem. Phys.*, **2011**, 135, 184111; (g) F. Adamo, D. Jacquemin, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 845.
 178. The PyMOL Molecular Graphics System, version 2.5.4, Schrödinger, LLC.
 179. <https://gist.github.com/bobbypaton>.

VIII. LISTA DE PUBLICAȚII ȘI CONFERINȚE

VIII.1. Lista de publicații

1. D. Dumitraș, E. Gal, C. Silvestru, A. Pop, Complexes Containing Homoleptic Diorganoselenium(II) Ligands: Synthesis, Characterization and Investigation of Optical Properties, *Molecules*, **2024**, 29, 792, DOI: 10.3390/molecules29040792, Factor de impact (2024): 4.6.
2. D. Dumitraș, D. Dalmau, P. García-Orduña, A. Pop, A. Silvestru, E. P. Urriolabeitia, Orthopalladated imidazolones and thiazolones: synthesis, photophysical properties and photochemical reactivity, *Dalton Trans.*, **2024**, 53, 8948, DOI: 10.1039/D4DT00730A, Factor de impact (2024): 3.3.
3. D. Dumitraș, C. Șalgău, A. Silvestru, Silver(I) complexes with pyridine-based ligands bearing organoselenium groups. *Manuscript in preparation*.

VIII.2. Lista de conferințe

1. D. Dumitraș, A. Silvestru, A. Pop, Synthesis, Structural Characterization and Reactivity of New Organoselenium Compounds Containing 4-arylidene-5(4*H*)-oxazolones – poster, 36th National Chemistry Conference, 4-7 Octombrie 2022, Călimănești-Căciulata, România.
2. E. P. Urriolabeitia, D. Dalmau, J. V. Alegre-Requena, J. M. Matxain, D. Dumitraș, A. Pop, A. Silvestru, Fluorescence Amplification in Orthopalladated Azlactones: Experimental, Computational and Machine Learning Predictive Studies – prezentare orală, 29th PhotoIUPAC Symposium on Photochemistry, 14-19 iulie 2024, Valencia, Spania
3. D. Dumitraș, D. Dalmau, A. Silvestru, E. P. Urriolabeitia, A. Pop, Synthesis, structural characterization and photochemical reactivity of new orthopalladated 4-arylidene-5(4*H*)-thiazolones – poster, 11th Workshop of the Selenium and Sulfur Redox and Catalysis Network (WSeS-11), 25-26 mai 2024, Toruń, Polonia
4. D. Dumitraș, A. Silvestru, Synthesis, Pyridine Based Organoselenium Compounds Synthesis, Characterization and Reactivity – prezentare orală, 5th Young Researchers' International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, 8-10 mai 2025, Cluj-Napoca, Romania
5. D. Dumitraș, A. Silvestru, Group 11 complexes of diorganoselenium ligands containing a 2,6-functionalized pyridine – poster, 12th Workshop of the Selenium and Sulfur Redox and Catalysis Network (WSeS-12), 24-25 august 2025, Jena, Germania