

Universitatea Babeş-Bolyai
Facultatea de Chimie si Inginerie Chimica
Departamentul de Chimie

Teză de doctorat

**Liganzi cu atomi donori din grupa 15 și/sau
16 și complecși cu metale *d***

Raluca Mitea

**Conducător științific:
Prof. Dr. Anca Silvestru**

**Cluj-Napoca
2013**

Comisie

Președinte: Prof. Dr. Ion Grosu, Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca

Referenți: Prof. Dr. Hans Joachim Breunig, Universitatea din Bremen, Germania
CSI Dr. Otilia Costișor, Institutul de Chimie al Academiei Române,
Timișoara
Conf. Dr. Monica Venter, Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca

Data susținerii publice: 13 decembrie, 2013

Cuprins

I. Introducere	1
II. Triorganofosfine P_xN_y chelatice și complecși cu metale tranziționale	5
II.1. Date de literatură	6
II.1.1. Triarilfosfine P_xN_y chelatice	6
II.1.2. Complecși ai metalelor din grupa 11 cu liganzi P_xN_y	10
II.1.3. Complecși ai metalelor din grupa 9 cu liganzi P_xN_y	25
II.1.4. Aplicații catalitice	37
II.2. Rezultate și discuții	43
II.2.A. Triarilfosfine hipervalente	43
Structura moleculară a $PPh(C_6H_4CH_2NMe_2)_2$ (2)	44
II.2.B. Complecși ai cuprului cu triarilfosfine	46
Structura moleculară a $[CuCl\{PPh_2(C_6H_4CH_2NMe_2)_2\}]$ (4)	51
Structura moleculară a $[CuCl\{PPh(C_6H_4CH_2NMe_2)_2\}] \cdot C_6H_6$ (5)	52
II.2.C. Complecși ai cobaltului (II) cu triarilfosfine	56
II.3. Concluzii	60
II.4. Parte experimentală	62
Sinteza $PPh_2(C_6H_4CH_2NMe_2)$ (1)	64
Sinteza $PPh(C_6H_4CH_2NMe_2)_2$ (2)	65
Sinteza $P(C_6H_4CH_2NMe_2)_3$ (3)	66
Sinteza $[CuCl\{PPh_2(C_6H_4CH_2NMe_2)_2\}]$ (4)	67
Sinteza $[CuCl\{PPh(C_6H_4CH_2NMe_2)_2\}]$ (5)	68
Sinteza $[CuCl_2\{PPh_2(C_6H_4CH_2NMe_2)_2\}]$ (6)	69
Sinteza $[CuCl_2\{PPh(C_6H_4CH_2NMe_2)_2\}]$ (7)	70
Sinteza $[CoCl_2\{PPh_2(C_6H_4CH_2NMe_2)_2\}]$ (8)	71
Sinteza $[CoCl_2\{PPh(C_6H_4CH_2NMe_2)_2\}]$ (9) și $[CoCl_2\{OPPh(C_6H_4CH_2NMe_2)_2\}]$ (9a)	72
Sinteza $[CoCl_2\{P(C_6H_4CH_2NMe_2)_3\}]$ (10) și $[CoCl_2\{OP(C_6H_4CH_2NMe_2)_3\}]$ (10a)	73
Bibliografie	74
III. Liganzi diorganocalcogen(II) cu funcțiuni alcoxo sau ariloxo și comportamentul acestora față de metale <i>d</i>	79
III.1. Date de literatură	80
III.1.1. Diorganocalcogenuri și compuși diorganocalcogen(II) cu funcțiuni OH	81
III.1.2. Complecși cu metale tranziționale	89
III.2. Rezultate și discuții	103
III.2.A. Liganzi diorganocalcogen(II) dihidroxilici	103
Structura moleculară a $[Ph_2C(OH)CH_2]_2Se$ (5) și $[Ph_2C(OSiMe_3)CH_2]_2S$ (8)	107
III.2.B. Liganzi diorganocalcogen(II) monohidroxilici	110

Structura moleculară a [Ph ₂ C(OH)CH ₂](2-Me ₂ NCH ₂ C ₆ H ₄)Se (13)	113
III.2.C. Comportamentul liganzilor diorganocalcogen(II) cu funcțiuni alcoxo față de metalele <i>d</i>	114
III.2.C.1. Complecși ai metalelor din grupa 12	114
III.2.C.2. Complecși ai argintului(I) Structura moleculară a [AgOTf{S[CH ₂ C(OH)Me ₂](C ₆ H ₄ CH ₂ NMe ₂ -2)}] (19)	120
III.2.C.3. Complecși ai paladiului(II) Structura moleculară a [PdCl(SeC ₆ H ₄ CH ₂ NMe ₂ -2)] ₂ ·0.5CH ₂ Cl ₂ ·0.5THF, 20·0.5CH ₂ Cl ₂ ·0.5THF	125
III.3. Concluzii	126
III.4. Parte experimentală	131
Sinteza [Me ₂ C(OH)CH ₂] ₂ S (1)	133
Sinteza [Me ₂ C(OH)CH ₂] ₂ Se (2)	135
Sinteza [Me ₂ C(OH)CH ₂] ₂ Te (3)	136
Sinteza [Ph ₂ C(OH)CH ₂] ₂ S (4)	137
Sinteza [Ph ₂ C(OH)CH ₂] ₂ Se (5)	138
Sinteza [Me ₂ C(OSiMe ₃)CH ₂] ₂ S (6)	139
Sinteza [Me ₂ C(OSiMe ₃)CH ₂] ₂ Se (7)	140
Sinteza [Ph ₂ C(OSiMe ₃)CH ₂] ₂ S (8)	141
Sinteza [Me ₂ C(OH)CH ₂](2-Me ₂ NCH ₂ C ₆ H ₄)S (9)	142
Sinteza [Me ₂ C(OH)CH ₂](2-Me ₂ NCH ₂ C ₆ H ₄)Se (10)	143
Sinteza [Me ₂ C(OH)CH ₂](2-Me ₂ NCH ₂ C ₆ H ₄)Te (11)	144
Sinteza [Ph ₂ C(OH)CH ₂](2-Me ₂ NCH ₂ C ₆ H ₄)S (12)	145
Sinteza of [Ph ₂ C(OH)CH ₂](2-Me ₂ NCH ₂ C ₆ H ₄)Se (13)	146
Sinteza [Cd{S[CH ₂ C(O)Me ₂]}] (14)	147
Sinteza [Cd{Se[CH ₂ C(O)Me ₂]}] (15)	148
Sinteza [Cd{Se(CH ₂ C(O)Me ₂) ₂ }{PPh(C ₆ H ₄ CH ₂ NMe ₂ -2)}] (16)	149
Sinteza [Cd{Se(CH ₂ C(O)Me ₂) ₂ }{PPh ₂ (C ₆ H ₄ CH ₂ NMe ₂ -2)}] (17)	150
Sinteza [Zn{Se(CH ₂ C(O)Me ₂) ₂ }{PPh ₂ (C ₆ H ₄ CH ₂ NMe ₂ -2)}] (18)	151
Sinteza [AgOTf{S[CH ₂ C(OH)Me ₂](C ₆ H ₄ CH ₂ NMe ₂ -2)}] (19)	153
Reacția [Me ₂ C(OH)CH ₂](2-Me ₂ NCH ₂ C ₆ H ₄)Se cu PdCl ₂	155
Bibliografie	156
APENDIX	157
	163

Cuvinte cheie: triarilfosfine chelatice / compuși diorganocalcogen (II) / funcțiuni alcoxo / coordinare intramoleculară / chiralitate / complecși ai metalelor *d*

Obiectivele lucrării

Studiile întreprinse pe parcursul acestei lucrări au urmărit realizarea următoarelor obiective:

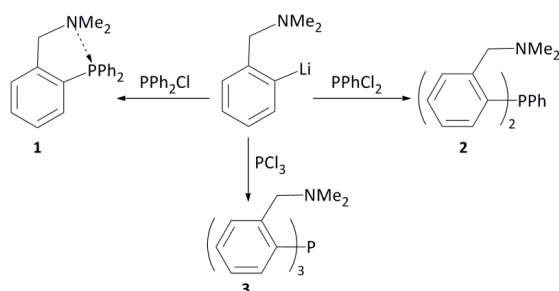
- Sinteza și caracterizarea structurală a unor complecși ai unor metale din blocul *d* (Cu, Co) cu triarilfosfine hipervalente de tip $\text{PPh}_{3-x}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)_x$ ($x = 1-3$).
- Sinteza și caracterizarea structurală a unor noi liganzi diorganocalcogen(II) cu funcțiuni hidroxo.
- Sinteza și caracterizarea structurală a unor complecși ai unor metale din blocul *d* (Cd, Zn, Ag, Pd) cu liganzi diorganocalcogen(II) cu funcțiuni hidroxo.

II. Triorganofosfine P_xN_y chelatice și complecși cu metale tranzitionale

II.2. Rezultate și discuții

II.2.A. Triarilfosfine hipervalente

Triorganofosfine de tipul PPh_{3-x}(C₆H₄CH₂NMe₂-2)_x (x = 1-3) au fost preparate conform datelor de literatură, prin reacția aminei litiată cu PPh_xCl_{3-x} în raport molar corespunzător, succesiunea reacțiilor fiind indicată în Schema II.2.1.^{9,10}



Schema II.2.1. Sinteza triarilfosfinelor hipervalente

Date analitice ale acestor liganzi sunt prezentate în tabelul II.2.1.

Tabelul II.2.1. Date analitice pentru liganzii fosfinici 1 – 3

	Compus	³¹ P, CDCl ₃ (ppm)	p. t. (°C)
1	PPh ₂ (C ₆ H ₄ CH ₂ NMe ₂ -2)	-15,3 (¹ J _{PC} = 18,8 Hz)	54
2	PPh(C ₆ H ₄ CH ₂ NMe ₂ -2) ₂	-25,1 (¹ J _{PC} = 20,3 Hz)	48
3	P(C ₆ H ₄ CH ₂ NMe ₂ -2) ₃	-35,3s (¹ J _{PC} = 19,1 Hz)	87

Identitatea și puritatea triarilfosfinelor **1** - **3** a fost demonstrată prin compararea datelor ¹H și ³¹P RMN cu valorile raportate în literatură. Pentru acești compuși nu există o evidență clară a coordinării intramoleculare în soluție. În toate cele trei cazuri, protonii N(CH₃)₂ prezintă câte un semnal singlet, în timp ce protonii metilenici din grupările atașate de azot (NCH₂) prezintă câte un semnal de tip dublet în cazul fosfinelor **1** - **3**, datorită cuplajului ¹H - ³¹P (⁴J_{PH} = 1,6 Hz pentru **1** și 1,5 Hz pentru **3**) și un sistem ABX în cazul fosfinei **2**. Acest ultim semnal se datorează faptului că protonii CH₂ sunt diastereotopici, cât și cuplajului ¹H - ³¹P (A: 3,57 dd, ²J_{HH} = 13,5 Hz, ⁴J_{PH} = 2,1 Hz și B: 3,63 dd, ²J_{HH} = 13,5 Hz, ⁴J_{PH} = 2,3 Hz) (Figura II.2.1).

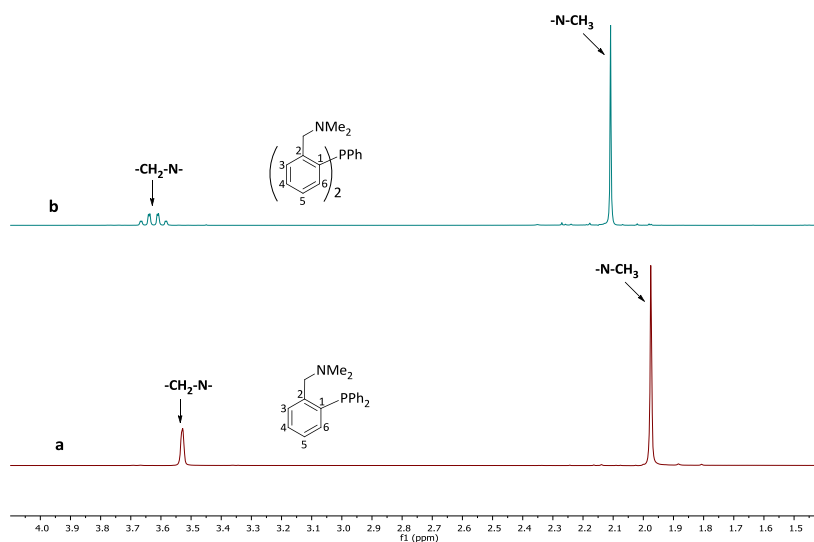


Figura II.2.1. Zona alifatică în spectrul ^1H RMN pentru fosfinele **1** (a) și **2** (b)

Structura moleculară a $\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2-2)_2$ (**2**)

Monocristale din compusul $\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2-2)_2$ (**2**) s-au obținut dintr-un amestec de solvenți $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-hexan}$ și structura moleculară s-a determinat prin metoda difracției de raze X pe monocristal. Compusul cristalizează în grupul spațial $P-1$. Cristalul conține două molecule independente (**2'** și **2''**) în unitatea celulară. Diagrama ORTEP a izomerului $S_{N1}C_{P1}-2'$ este redată în Figura II.2.2.

În ambele molecule **2'** și **2''** un singur atom de azot este coordonat la fosfor: $\text{N}(1)\cdots\text{P}(1)$ 2,912(3) Å în molecula **2'** și $\text{N}(3)\cdots\text{P}(2)$ 2,971(3) Å în molecula **2''** [$\sum r_{\text{vdW}}(\text{N},\text{P}) = 3,44 \text{ \AA}^{27}$].

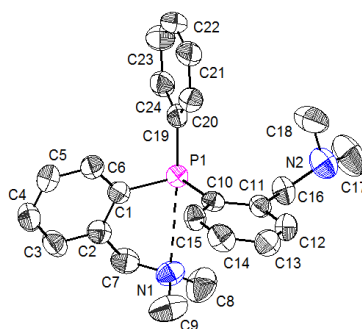


Figura II.2.2. Reprezentare ORTEP cu probabilitate 50% și schema de numerotare a izomerului $S_{N1}C_{P1}-2'$

Celălalt atom de azot este situat departe de sfera de coordinare a fosforului, la o distanță de 4,35 Å în molecula **2'** și respectiv 4,30 Å în molecula **2''**. Aceste distanțe sunt mult mai mari decât suma razelor van der Waals a atomilor corespunzători.

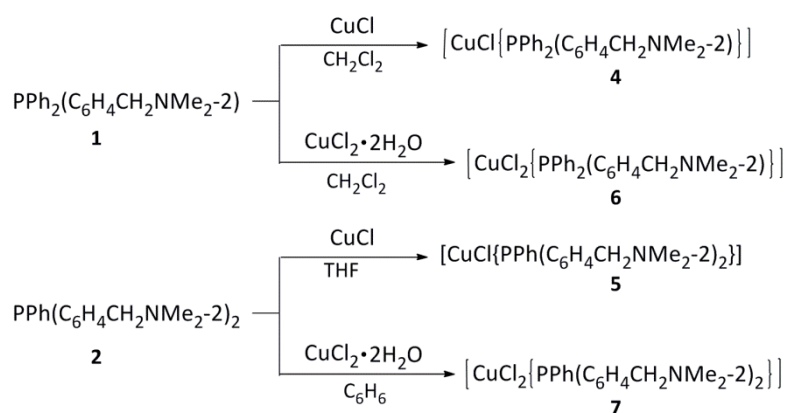
Rezultatul coordinerii intramoleculare N→P este formarea unui ciclu pentaatomic PC₃N. Ciclul nu este plan, ci pliat de-a lungul axei P...C_{metilen}, atomul de azot fiind poziționat în afara planului determinat de sistemul rezidual PC₃. În consecință este indusă chiralitatea planară, cu nucleul benzenic ca plan de chiralitate și atomul de azot ca și atom pilot.²⁶ Ligandul fosfinic **2** cristalizează sub forma unui amestec de izomeri *R_N* și *S_N*. Geometria de coordinare în jurul atomului de fosfor este *pseudo* - bipiramidă trigonală distorsionată, dacă se consideră perechea de electroni neparticipanți a fosforului. Atomii N(1), C(19) în molecula **2'** și N(3), C(43) în molecula **2''** sunt situați în poziție axială, cu unghiurile de legătură N(1)-P(1)-C(19) cu valoarea 173,15(13)^o și respectiv N(3)-P(2)-C(43) cu valoarea 172,45(13)^o. Ceilalți doi atomi de carbon legați de fosfor și perechea de electroni neparticipanți sunt situați în planul trigonal. În acest fel, este indus al doilea tip de chiralitate la atomul de fosfor în dispunerea trigonal bipiramidală. În consecință cristalul ligandului **2** conține un amestec de izomeri *S_{N1}C_{P1}*, *R_{N1}A_{P1}*, *R_{N3}C_{P2}* și *S_{N3}A_{P2}*.

II.2.B. Complecși ai cuprului cu triarilfosfine

Liganzii fosfinici **1** și **2** au fost utilizați în sinteza unor complecși ai cuprului(I) și respectiv ai cuprului(II). Acești complecși s-au obținut reacționând triarilfosfinele respective cu CuCl sau CuCl₂ în diclorometan, benzen sau THF (Schema II.2.2). Date analitice pentru acești complecși sunt prezentate în tabelul II.2.3.

Tabelul II.2.3. Date analitice pentru complecșii **4 – 7**

No.	Compus	³¹ P RMN δ(ppm)	μ [BM]	Spectre RES
4	[CuCl{PPh ₂ (C ₆ H ₄ CH ₂ NMe ₂ -2)}]	-11,3 br. -10,3 br.	-	-
5	[CuCl{PPh(C ₆ H ₄ CH ₂ NMe ₂ -2) ₂ }]	-23,9 br.	-	-
6	[CuCl ₂ {PPh ₂ (C ₆ H ₄ CH ₂ NMe ₂ -2)}]	-	1,94	g 1,98 g _⊥ 2,27
7	[CuCl ₂ {PPh(C ₆ H ₄ CH ₂ NMe ₂ -2) ₂ }]	-24,4 br., 38,5	2,18	g 2,04 g _⊥ 1,92



Schema II.2.2. Sinteza complexelor de Cu(I) și Cu(II)

Spectrele RMN evidențiază comportamentul în soluție a compușilor. În zona alifatică, spectrul ^1H RMN al compusului **4** prezintă semnale singlet pentru protonii metilici și respectiv pentru protonii metilenici. În cazul compusului **5** semnalul corespunzător protonilor CH_2 apare ca sistem AB la δ 3,45 ppm, cu δ_A 3,40 și δ_B 3,51 ppm (Figura II.2.4).

În cazul complexului **7**, spectrul ^1H RMN indică un amestec de doi compuși în raport molar aproximativ 1 : 0,75. Aspectul larg al semnalelor este determinat de prezența în soluție a cuprului(II) paramagnetic.

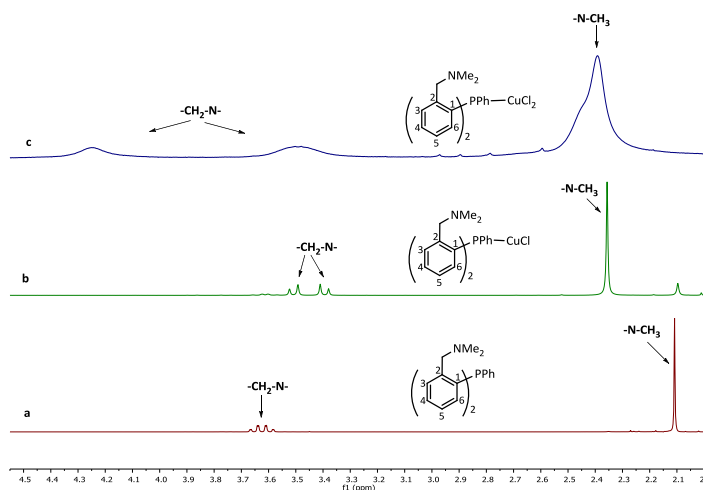


Figura II.2.4. Zona alifatică în spectrul ^1H RMN al compușilor **2**, **5** și **7** (CDCl_3 , 25°C)

Spectrele ^{31}P RMN prezintă semnale largi care sunt puțin deplasate față de semnalele corespunzătoare liganzilor liberi.

Structura moleculară a $[\text{CuCl}\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2-2)\}]$ (4)

Compusul cristalizează în grupul spațial $P2(1)/n$. Diagrama ORTEP cu schema de numerotare a atomilor este indicată în Figura II.2.9. Atomul de azot din brațul pendent este coordonat intramolecular la cupru $[\text{N}(1)\cdots\text{Cu}(1) 2.172(4) \text{ \AA}]$. Se formează astfel un ciclu hexaatomic.

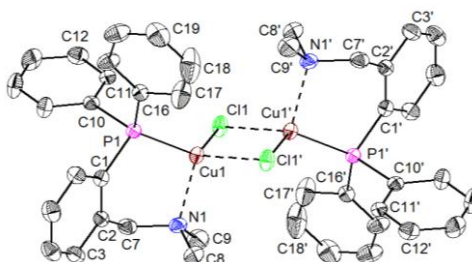


Figura II.2.9. Asocierea dimerică a izomerilor R_{N1} și $S_{N1'}$ în compusul 4

Ciclul hexaatomic are o conformație barcă, cu atomii P(1) și C(7) în poziție axială [unghiurile diedre $\text{Cu}(1)\text{P}(1)\text{C}(1)/\text{Cu}(1)\text{C}(1)\text{C}(2)\text{N}(1) 22,63^\circ$ și $\text{N}(1)\text{C}(2)\text{C}(7)/\text{Cu}(1)\text{C}(1)\text{C}(2)\text{N}(1) 63,77^\circ$]. Coordinarea intramoleculară $\text{N}\rightarrow\text{Cu}$ induce chiralitate planară. În consecință compusul cristalizează ca amestec de izomeri R și S care sunt asociați în unități dimere prin atomi de clor poziționați în punte $[\text{Cl}(1)\cdots\text{Cu}(1') 2,3406(13) \text{ \AA}$ vs. $\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{Cu},\text{Cl}) 3,20 \text{ \AA}^{27,58}]$. Se formează un sistem triciclic ce conține nucleul plan Cu_2Cl_2 . Liganzii sunt dispuși *trans*, în raport cu poziția relativă a atomilor de azot și fosfor față de planul Cu_2Cl_2 .

Structura moleculară a $[\text{CuCl}\{\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2-2)_2\}]\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ ($5\cdot\text{C}_6\text{H}_6$)

Monocristale din compusul $[\text{CuCl}\{\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2-2)_2\}]$ s-au obținut dintr-un amestec benzen/ *n*-hexan și determinările structurale au dovedit cristalizarea compusului ca $5\cdot\text{C}_6\text{H}_6$, în grupul spațial monoclinic $P2(1)/c$. Diagrama ORTEP a complexului $5\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ este redată în Figura II.2.10.

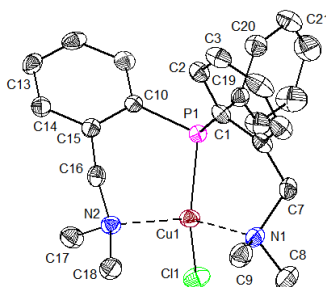


Figura II.2.10. Diagrama ORTEP pentru $R_{N1},R_{N2}-5\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ cu probabilitate 50%. Atomii de hidrogen și benzenul au fost omiși pentru claritate.

Ligandul funcționează *N,P,N* tridentat față de cupru, geometria de coordinare este tetraedrică distorsionată. Distorsia mare [$P(1)-Cu(1)-Cl(1)$ $134,73^\circ$] este probabil determinată de constrângerile impuse de ciclurile hexaatomice. Datorită interacțiunilor intramoleculare $N \rightarrow Cu$ puternice [$N(1) \cdots Cu(1)$ $2,319(1)$ Å; $N(2) \cdots Cu(1)$ $2,191(1)$ Å; vs. $\Sigma r_{vdw}(Cu,N) = 3,10$ Å²⁷], se formează două cicluri chelatice hexaatomice. Aceste interacțiuni sunt de tărie similară cu cele prezente în complecși ai cuprului cu ligandul **3**.^{34,37} Ambele cicluri au conformația barcă, având atomii C(7), P(1) și respectiv C(16), P(1) în poziție axială. Geometria de coordinare a atomului de fosfor este tetraedrică distorsionată.

Coordinarea intramoleculară $N \rightarrow Cu$ induce chiralitate planară și formarea unui amestec de izomeri R_{N1}, R_{N2} și S_{N1}, S_{N2} .

Izomerii R_{N1}, R_{N2} și S_{N1}, S_{N2} sunt asociați într-un lanț polimeric prin legături de hidrogen formate între un atom de clor și un atom de hidrogen aparținând ciclului benzenic dintr-o moleculă vecină [$Cl(1) \cdots H(13')$ $2,765(4)$ Å vs. $\Sigma r_{vdw}(Cl,H)$ $3,01$ Å] (figura II.2.11).

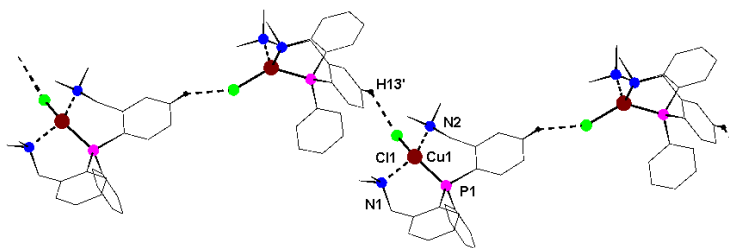


Figura II.2.11. Lanț polimeric în $5-C_6H_6$. Moleculile de solvent au fost omise.

Studiile prin difracție de raze X pe monocristal asupra solidului izolat în reacția dintre $CuCl_2$ și ligandul **2** (monocristale crescute din amestecul de solvenți CH_2Cl_2/n -hexan, 1/4 v/v) au evidențiat formarea compusului de $Cu(I)$ [$CuCl\{PPh(C_6H_4CH_2NMe_2)_2\}$], cristalizat în grupul spațial monoclinic $P2(1)$. Procese de reducere asemănătoare au fost observate și în cazul altor complecși cu fosfine.³⁴ Spre deosebire de compușii descriși anterior, în acest caz cristalul conține două molecule independente **5a** și **5b** în unitatea celulară, molecula **5a** având structura similară cu cea descrisă anterior, ambii atomi de azot fiind coordinați la fosfor [$N(1) \cdots Cu(1)$ $2,464(8)$ și $N(2) \cdots Cu(1)$ $2,169(8)$ Å]. În molecula **5b** un singur atom de azot este coordinat la cupru [$N(3) \cdots Cu(2)$ $2,175(8)$ Å], celălalt atom de azot fiind coordinat la fosfor [$N(4) \cdots P(2)$ $3,032(9)$ Å; vs. $\Sigma r_{vdw}(P,N) = 3,40$ Å²⁷]. Diagrama ORTEP pentru aceste specii este redată în Figura II.2.12.

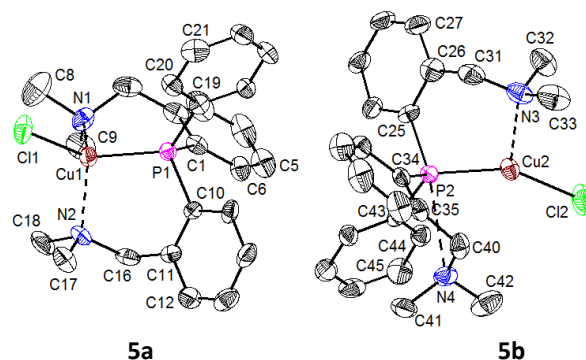


Figura II.2.12. Diagrama ORTEP pentru moleculele **5a** și **5b** cu schema de numerotare a atomilor. Atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate.

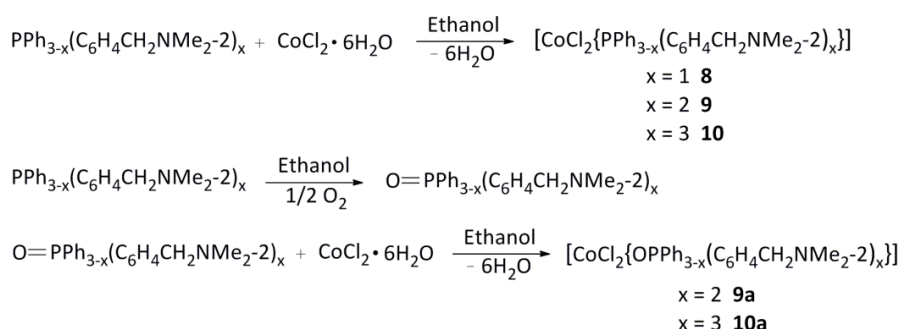
Coordinarea intramoleculară $N \rightarrow Cu$ și $N \rightarrow P$ induce chiralitate planară și compusul cristalizează ca amestec de izomeri R_{N1}, R_{N2} și S_{N1}, S_{N2} în cazul moleculei **5a**, respectiv S_{N3}, R_{N4} și R_{N3}, S_{N4} , în cazul moleculei **5b**. Datorită coordinării intramoleculare $N \rightarrow P$, atomul P(2) devine chiral și determină formarea izomerilor C_{P2} și A_{P2} . Izomerii corespunzători moleculei **5b** sunt descriși ca fiind S_{N3}, R_{N4}, C_{P2} și R_{N3}, S_{N4}, A_{P2} . Geometriile de coordinare a atomilor de cupru și fosfor în molecula **5a** sunt tetraedrice distorsionate. În cazul moleculei **5b** geometria de coordinare în jurul atomului de cupru este în forma T, distorsionată, iar atomul P(2) are o geometrie de coordinare de bipiramidă trigonală, cu atomii C(25) și N(4) în poziție axială și planul trigonal format de atomii Cu(2), C(34) și C(44). Atomul P(2) este situat la o distanță de 0.44 Å deasupra planului trigonal. Ciclurile hexaatomice au conformația barcă în ambele molecule.

Pentru compușii de Cu(II) **6** și **7**, valoarea momentelor magnetice indică o geometrie de coordinare tetraedrică în jurul atomului de Cu(II) (1,94 și 2,18 B.M. vs. valoarea teoretică 1,73 B.M.). Spectrele RES confirmă prezența speciilor paramagnetice Cu(II).

II.2.C. Complecși ai cobaltului(II) cu triarilfosfine

Sinteza acestor complecși s-a realizat prin reacția triarilfosfinelor corespunzătoare cu $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ în etanol, în raport molar 1:1 (Schema II.2.4.).

În cazul utilizării fosfinei **1** s-a format complexul **8**, solubil în etanol. În cazul fosfinelor **2** și **3**, s-au obținut alături de complecșii **9** și **10**, produșii de oxidare **9a** și **10a**, datorită oxidării inițiale a liganzilor organofosfinici în soluție.



Schema II.2.4. Sinteza complexilor de Co(II) cu triarilfosfinele 1 - 3

Toti compușii obținuți sunt solizi de culoarea albastră. Speciile **8**, **9a** și **10a** sunt solubile în alcool (metanol, etanol), compușii **9** și **10** sunt solubili în alcool, acetonitril și solvenți clorurați.

Măsurătorile RMN și de spectrometrie de masa în metanol au indicat oxidarea liganzilor fosfinici cu formarea fosfinoxizilor $\text{OPPh}_{3-x}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)_x$. S-a obținut un amestec de compuși $[\text{CoCl}_2\{\text{PPh}_{3-x}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)_x\}]$ și $[\text{CoCl}_2\{\text{OPPh}_{3-x}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)_x\}]$ ($x = 2, 3$).

Complexii **9** și **10** au fost separați de speciile oxidate **9a** și **10a** pe baza diferenței de solubilitate. Complexii cu fosfinoxizi sunt insolubili în solvenți clorurați, complexii **9** și **10** sunt solubili în clorura de metilen.

Semnalele observate în spectrele RMN sunt largi, datorită naturii paramagnetice a complexilor de Co(II).

Spectrele ^{31}P RMN ale complexilor **8** – **10** dovedesc prezența în soluție a compușilor ce conțin P(III), semnalele sunt puțin deplasate comparativ cu liganzii inițiali. Spectrele ^{31}P RMN a compușilor oxidați prezintă deplasări chimice caracteristice substanțelor ce conțin P(V) (tabelul II.2.6).

Tabelul II.2.6. Date analitice pentru complexii de Co(II)

No.	Compus	^{31}P RMN δ (ppm)(solvent)	μ [B.M.]	Spectre electronice (vis.) λ_{max} [nm]
8	$[\text{CoCl}_2\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)\}]$	-16,4 (CD ₃ OD)	4,49	624; 671 ^a
9	$[\text{CoCl}_2\{\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\}]$	-22,8 (CDCl ₃)	4,02	628; 644 ^a
10	$[\text{CoCl}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)_3\}]$	-34,9 (CD ₃ OD)	3,74	654; 693 ^a
9a	$[\text{CoCl}_2\{\text{OPPh}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\}]$	42,5 (CD ₃ OD)	3,92	651 ^a 589; 688 ^b
10a	$[\text{CoCl}_2\{\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)_3\}]$	47,2 (CD ₃ OD)	3,84	662

^a în etanol, ^b în CH₃CN

Toti compușii formează solutii albastre în etanol sau acetonitril și spectrele electronice prezintă benzi de absorbție în intervalul 589 - 693 nm, fiind caracteristice geometriei tetraedrice a complexilor de Co(II).⁹⁵

II.3. Concluzii

- Triarilfosfinele hipervalente de tip $\text{PPh}_{3-x}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)_x$ ($x = 1 - 3$) au fost utilizate ca și liganzi în reacții cu ioni de Cu(I), Cu(II) și Co(II).
- Structura moleculară a triarilfosfinei $\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2$ (**2**) s-a determinat prin metoda difracției de raze X pe monocristal. În unitatea celulară sunt două molecule independente. În fiecare moleculă s-a observat o singură interacțiune intramoleculară $\text{N} \rightarrow \text{P}$.
- Doi complecși ce conțin Cu(I), $[\text{CuCl}\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)\}]$ (**4**) și $[\text{CuCl}\{\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\}]$ (**5**) s-au obținut și au fost caracterizați prin spectroscopie ^1H și ^{31}P RMN, spectrometrie de masă și difracție de raze X pe monocristal.
- Structura moleculară a compusului **4** a evidențiat interacțiunea intramoleculară $\text{N} \rightarrow \text{Cu}$. Moleculele sunt asociate în dimeri prin intermediul atomilor de clor dispuși în punte.
- Studii prin difracție de raze X pe monocristale crescute dintr-o soluție benzenică a compusului **5** au arătat că în specia $[\text{CuCl}\{\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\}] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ ambii atomi de azot din brațele pendante sunt coordinați la cupru. Monomerii sunt asociați în lanțuri polimerice prin legături de hidrogen.
- Încercările de creștere de monocristale dintr-o soluție în CH_2Cl_2 a produsului obținut în reacția dintre $\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2$ și CuCl_2 au condus la izolarea complexului **5** de cupru(I) în locul produsului așteptat $[\text{CuCl}_2\{\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\}]$ (**7**). Cristalele izolate conțin două molecule independente în unitatea celulară, ligandul triorganofosfinic având modalități diferite de coordonare în fiecare din cele două molecule.
- Trei complecși noi de tipul $[\text{CoCl}_2\{\text{PPh}_{3-x}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)_x\}]$ ($x = 1-3$) ce conțin Co(II) au fost preparați și caracterizați prin spectroscopie ^1H și ^{31}P RMN, spectrometrie de masă, spectroscopie electronică și susceptibilitate magnetică.
- În cazul sintezei complecșilor $[\text{CoCl}_2\{\text{PPh}_{3-x}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)_x\}]$ ($x = 2, 3$) în aer, s-au obținut alături de produșii așteptați și complecșii conținând liganzii în forma oxidată $[\text{CoCl}_2\{\text{OPPh}_{3-x}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)_x\}]$ ($x = 2, 3$). Spectrele de masă și IR confirmă formarea acestor complecși.

Referințe bibliografice

1. S. Maggini, *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, 253, 1793, and references therein.
2. J. D. Woollins, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, **2001**, 168, 1.
3. L. M. Clarke, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, **2001**, 169, 5.
4. P. R. Elowe, C. McCann, P. G. Pringle, S. K. Spitzmesser, J. E. Bercaw, *Organometallics*, **2006**, 25, 5255.
5. L.-C. Liang, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 1152, and references therein.
6. T. Q. Ly, J. D. Woollins, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 176, 451.
7. G. G. Briand, T. Chivers, M. Krahn, *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, 233-234, 237.
8. Z. Fei, P. J. Dyson, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 2056.

9. C. Chuit, R. J. P. Corriu, P. Monforte, C. Reye, J. P. Declercq, A. Dubourg, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, *32*, 1430.
10. A. Chandrasekaran, N. V. Timosheva, R. O. Day, R. R. Holmes, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 5235.
11. M. A. Alonso, J. A. Casares, P. Espinet, K. Soulantica, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 3856.
12. I. Yamada, M. Ohkouchi, M. Yamaguchi, T. Yamagishi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1997**, *1*, 1869.
13. L. Horner, G. Simons, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.*, **1983**, *15*, 171.
14. F. Tisato, G. Pilloni, F. Refosco, G. Bandoli, C. Corvaja, B. Corain, *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, *275-276*, 401.
15. L. Crociani, R. Anacardio, P. Traldi, B. Corain, *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, *282*, 119.
16. L. Chen, P. Ai, J. Gu, S. Jie, B. G. Li, *J. Organomet. Chem.*, **2012**, *716*, 55.
17. L. Sacconi and R. Morassi, *J. Chem. Soc. A*, **1969**, 2904.
18. E. Tomas-Mendivil, R. Garcia-Alvarez, S. E. Garcia-Garrido, J. Diez, P. Crochet, V. Cadierno, *J. Organomet. Chem.*, **2013**, *727*, 1.
19. S. Y. de Boer, Y. Gloaguen, M. Lutz, J. I. van der Vlugt, *Inorg. Chim. Acta*, **2012**, *380*, 336.
20. V. Pawlowski, H. Kunkely, A. Vogler, *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, *362*, 226.
21. R. Kreiter, J. J. Firet, M. J. J. Ruts, M. Lutz, A. L. Spek, R. J. M. Klein Gebbink, G. Van Koten, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, *691*, 422.
22. M. T. Whited, E. Rivard, J. C. Peters, *Chem. Commun.*, **2006**, 1613.
23. C.-S. Chen, W.-Y. Yeh, *Inorg. Chim. Acta*, **2011**, *370*, 456.
24. M. Milenkovic, A. Bacchi, G. Cantoni, S. Radulovic, N. Gligorijevic, S. Arandelovic, D. Sladic, M. Vujcic, D. Mitic, K. Anđelkovic, *Inorg. Chim. Acta*, **2013**, *395*, 33.
25. A. Chandrasekaran, N. V. Timosheva, R. O. Day, R. R. Holmes, *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 1338.
26. *IUPAC Nomenclature of Organic chemistry*, Pergamon Press, Oxford, **1979**.
27. J. Emsley, *Die Elemente*, Walter de Gruyter, Berlin, **1994**.
28. R. E. Evans, P. Douglas, C. J. Winscom, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, *250*, 2093.
29. A. Vogler, H. Kunkely, *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, *230*, 243.
30. C. W. Lim, O. Tissot, A. Mattison, M. W. Hooper, J. M. Brown, A. R. Cowley, D. I. Hulmes, A. J. Blacker, *Org. Process Res. Dev.*, **2003**, *7*, 379.
31. G. Müller, M. Klinga, M. Leskela, B. Rieger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2002**, *628*, 2839.
32. H. Lang, M. Leschke, H. A. Mayer, M. Melter, C. Weber, G. Rheinwald, O. Walter, G. Huttner, *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, *324*, 266.
33. H. Lang, M. Leschke, G. Rheinwald, M. Melter, *Inorg. Chem. Commun.*, **1998**, *1*, 254.
34. M. Leschke, M. Melter, B. Walfort, A. Driess, G. Huttner, H. Lang, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2004**, *630*, 2022.
35. H. Lang, M. Leschke, M. Melter, B. Walfort, K. Kohler, S. E. Schulz, T. Gessner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2003**, *629*, 2371.
36. M. Leschke, M. Melter, C. Weber, G. Rheinwald, H. Lang, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2001**, *627*, 1199.
37. M. Leschke, H. Lang, M. Melter, G. Rheinwald, C. Weber, H. A. Mayer, H. Pritzkow, L. Zsolnai, A. Driess, G. Huttner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2002**, *628*, 349.
38. H. Lang, Y. Shen, T. Ruffer, B. Walfort, *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, *361*, 95.

39. M. Leschke, G. Rheinwald, H. Lang, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2002**, 628, 2470.
40. Y. Shen, H. Pritzkow, B. Walfort, T. Ruffer, H. Lang, *Acta Cryst.*, **2004**, E60, m91.
41. R. Kreiter, J. J. Firet, M. J. J. Ruts, M. Lutz, A. L. Spek, R. J. M. Klein Gebbink, G. Van Koten, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 422.
42. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley Interscience, New York, **1977**.
43. G. Pilloni, F. Tisato, G. Bandoli, B. Corain, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1996**, 433.
44. S. B. Harkins, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 2030.
45. Z. Zhang, H. Sun, W. Xu, X. Li, *Polyhedron*, **2013**, 50, 571.
46. F. Mohr, S. H. Priver, S. K. Bhargava, M. A. Bennett, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 1851.
47. T. Zheng, H. Sun, J. Ding, Y. Zhang, X. Li, *J. Organomet. Chem.*, **2010**, 695, 1873.
48. L. Brammer, J. C. M. Rivas, C. D. Spilling, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 609, 36.
49. T. B. Rauchfuss, F. T. Patino, D. M. Roundhill, *Inorg. Chem.*, **1975**, 14, 652.
50. D. M. Roundhill, R. A. Bechtold, S. G. N. Roundhill, *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 284.
51. T. B. Rauchfuss, J. L. Clements, S. F. Agnew, D. M. Roundhill, *Inorg. Chem.*, **1977**, 16, 775.
52. L. Brammer, J. M. Charnock, P. L. Goggin, R. J. Goodfellow, A. G. Orpen, T. F. Koetzle, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1991**, 1789.
53. L. Brammer, D. Zhao, F. T. Ladipo, J. Braddock-Wilking, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **1995**, 51, 632.
54. G. M. Kapteijn, M. P. R. Spee, D. M. Grove, H. Kooijman, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics*, **1996**, 15, 1405.
55. J. Pfeiffer, G. Kickelbick, U. Schubert, *Organometallics*, **2000**, 19, 62.
56. A.-F. Ma, H.-J. Seo, S.-H. Jin, U. C. Yoon, M. H. Hyun, S. K. Kang, Y.-I. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2009**, 30, 2754.
57. H. Brunner, A. Kollnberger, T. Tsuno, M. Zabel, *Private communication*, **2009**.
58. J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity*, 3rd Ed., Harper Collins Publishers, New York, **1983**.
59. P. Braunstein, B. T. Heaton, C. Jacob, L. Manzi, X. Moise, *Dalton Trans.*, **2003**, 1396.
60. R. J. McNair, L. H. Pignolet, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 4717.
61. A. Romerosa, C. S. Bello, M. Serrano-Ruiz, A. Caneschi, V. McKee, M. Peruzzini, L. Sorace, F. Zanobini, *Dalton Trans*, **2003**, 3233.
62. G. Vasapollo, P. Giannoccaro, C. F. Nobile, A. Sacco, *Inorg. Chim. Acta.*, **1981**, 48, 125.
63. C. Hahn, J. Steler, R. Taube, *Polyhedron*, **1998**, 17, 1183.
64. M. P. Anderson, B. M. Mattson, L. H. Pignolet, *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 2644.
65. M. P. Anderson, C. C. Tso, B. M. Mattson, L. H. Pignolet, *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 3267.
66. M. P. Anderson, L. H. Pignolet, *Organometallics*, **1983**, 2, 1246.
67. R. J. McNair, P. V. Nilsson, L. H. Pignolet, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 1935.
68. H. Yang, N. Lugan, R. Mathieu, *Organometallics*, **1997**, 16, 2089.
69. A. Togni, U. Burckhardt, V. Gramlich, P. S. Pregosin, R. Salzmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 1031.

70. J. M. Valk, G. A. Whitlock, T. P. Layzell, J. M. Brown, *Tetrahedron: Asymmetry*, **1995**, *6*, 2593.
71. T. Hayashi, C. Hayashi, Y. Uozumi, *Tetrahedron: Asymmetry*, **1995**, *6*, 2503.
72. Y. Nishibayashi, K. Segawa, K. Ohe, S. Uemura, *Organometallics*, **1995**, *14*, 5486.
73. Q. Jiang, D. Van Plew, S. Murtuza, X. Zhang, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *37*, 797.
74. T. Langer, G. Helmchen, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *37*, 1381.
75. J. X. Gao, T. Ikariya, R. Noyori, *Organometallics*, **1996**, *15*, 1087.
76. M. Alvarez, N. Lugan, R. Mathieu, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 2755.
77. H. Yang, M. Alvarez, N. Lugan, R. Mathieu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 1721.
78. G. Helmchen, A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, *33*, 336.
79. P. Schnider, G. Koch, R. Pretot, G. Wang, F. M. Bohnen, C. Krüger, A. Pfaltz, *Chem. Eur. J.*, **1997**, *3*, 887.
80. A. Lightfoot, P. Schnider, A. Pfaltz, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1998**, *37*, 2897.
81. F. Menges, M. Neuburger, A. Pfaltz, *Org. Lett.*, **2002**, *4*, 4713.
82. H. Brunner, A. K. Inlberger, A. Mehmood, T. Tsuno, M. Zabel, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, *689*, 4244.
83. H. Brunner, A. K. Inlberger, M. Zabel, *Polyhedron*, **2003**, *22*, 2639.
84. H. Brunner, T. Zwack, M. Zabel, W. Beck, A. Böhm, *Organometallics*, **2003**, *22*, 1741.
85. C. Dubs, T. Yamamoto, A. Inagaki, M. Akita, *Chem. Commun.*, **2006**, 1962.
86. C. Hahn, M. Spiegler, E. Herdtweck, R. Taube, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 1425.
87. C. Hahn, J. Sielerb, R. Taube, *Chem. Ber.*, **1997**, *130*, 939.
88. C. Hahn, M. Spiegler, E. Herdtweck, R. Taube, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 435.
89. J. P. Cahill, A. P. Lightfoot, R. Goddard, J. Rust, P. Guiry, *Tetrahedron Asymmetry*, **1998**, *9*, 4307.
90. M. Stradiotto, J. Cipot, R. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 5618.
91. C. M. Thomas, R. Mafua, B. Therrien, E. Rusanov, H. Stoeckli-Evans, G. Suss-Fink, *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8*, 3343.
92. M. Iwaoka, S. Tomoda, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 8077.
93. C. I. Lepadatu, M. Andruh, *Forma moleculelor anorganice. O introduce in stereochimia anorganica.*, Ed. Academiei Romane, Bucuresti, **1998**.
94. R. Mitea, A. Covaci, C. Silvestru, A. Silvestru, *Rev. Roum. Chim.*, **2013**, *in press*.
95. R. Bou-Moreno, S. A. Cotton, V. Hunter, K. Leonard, A. W. G. Platt, P. R. Raithby, S. Schiffers, *Polyhedron*, **2011**, *30*, 2832.
96. MestReC and MestReNova, Mestrelab Research S.L., A Coruña 15706, Santiago de Compostela.
97. G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A*, **2008**, *64*, 112.
98. K. Brandenburg, DIAMOND – Visual Crystal Structure Information System, Release 3.1d, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, **2006**.
99. PLATON: (a) A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.*, **2003**, *36*, 7e13; (b) A. L. Spek, *Acta Crystallogr. D*, **2009**, *65*, 148e155.

III. Liganzi diorganocalcogen(II) cu funcțiuni alcoxo sau ariloxo și comportamentul acestora față de metalele *d*

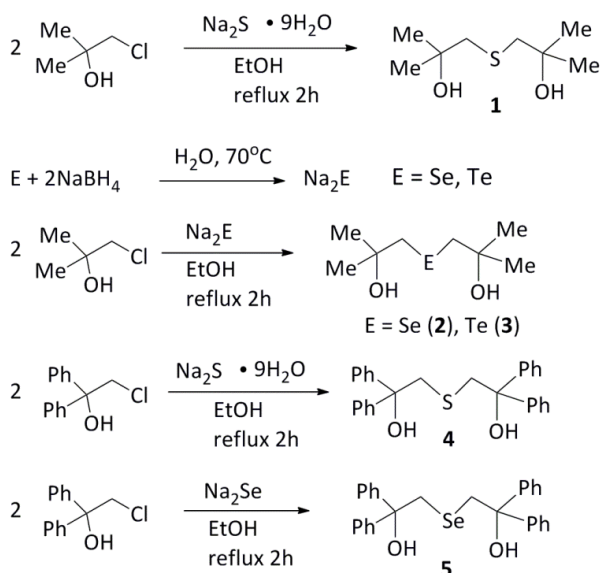
III.2. Rezultate și discuții

III.2.A. Liganzi diorganocalcogen(II) dihidroxilici

Ligandul bis(2-hidroxi-2-metilpropan)sulf $[\text{Me}_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2]_2\text{S}$ s-a obținut potrivit datelor de literatură prin reacția dintre $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ cu 1-cloro-2-metil-2-propanol.²⁶ S-au sintetizat printr-o metodă modificată, dioli similari de tip $[\text{Me}_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2]_2\text{E}$ (E = Se, Te), precum și compuși cu grupări aromatice de tipul $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2]_2\text{E}$ (E = S, Se) (Schema III.2.1).

Tabelul III.2.1. Liganzi diorganocalcogen(II) dihidroxilici și derivați cu grupări trimetilsilil

	Compus	p.t.	$\delta^{77}\text{Se} / ^{125}\text{Te}$
1	$[\text{Me}_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2]_2\text{S}$	46	-
2	$[\text{Me}_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2]_2\text{Se}$	50	37,22
3	$[\text{Me}_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2]_2\text{Te}$	45	-0,93
4	$[\text{Ph}_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2]_2\text{S}$	114	-
5	$[\text{Ph}_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2]_2\text{Se}$	123	51,66
6	$[\text{Me}_2\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{CH}_2]_2\text{S}$	lichid	-
7	$[\text{Me}_2\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{CH}_2]_2\text{Se}$	lichid	95,66
8	$[\text{Ph}_2\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{CH}_2]_2\text{S}$	77-78	-



Schema III.2.1. Sinteza liganzilor diorganocalcogen(II) dihidroxilici

Reducerea calcogenilor în stare elementară (seleniu și telur) cu borohidruza de sodiu în soluție NaOH 10% a condus la obținerea calcogenurilor de sodiu care au reacționat în continuare cu 2-cloro-1,1-difenil-etanol în raport molar 1 : 2. Compușii dihidroxilici au fost izolați în stare solidă, fiind incolori. Datele analitice ale acestor produși și a derivaților de trimetilsilil sunt prezentate în tabelul III.2.1.

Spectrele RMN indică semnalele corespunzătoare acestor compuși. În cazul diolilor cu grupări metil, spectrele ^1H RMN prezintă un singlet atribuit protonilor metilici echivalenți și un alt singlet pentru protonii metilenici echivalenți. Semnalele corespunzătoare protonilor metilenici Se- CH_2 (δ 2,81 ppm în **2**) și Te- CH_2 (δ 2,96 ppm în **3**) sunt însoțite de sateliți datorită cuplajului proton - calcogen (Figura III.2.1). În cazul compușilor cu grupări fenil se observă semnale multiplu în zona aromatică. Protonii grupărilor OH prezintă semnale largi în toate cazurile.

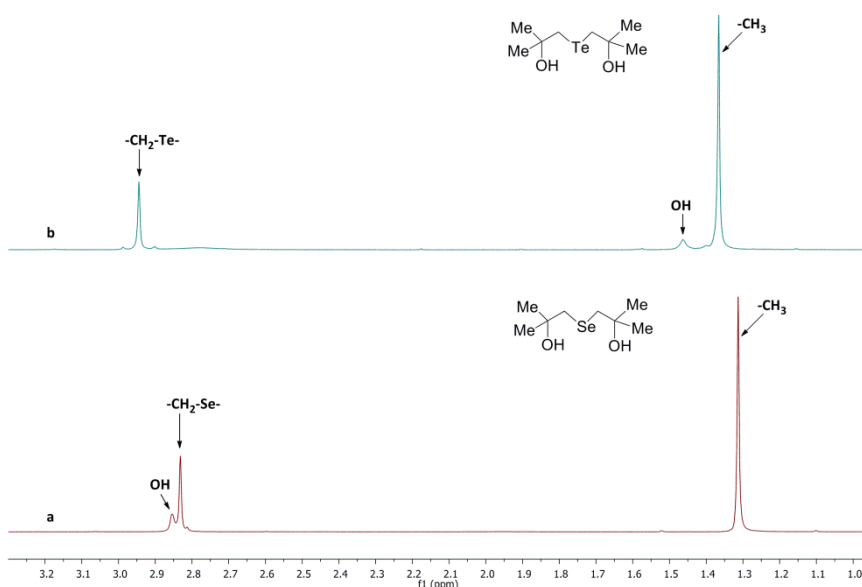


Figura III.2.1. Spectrele ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz) ale compușilor **2** (a) și **3** (b)

Structura moleculară a $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2]_2\text{Se}$ (**5**) și $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{CH}_2]_2\text{S}$ (**8**)

Cristale din compușii **5** și **8** s-au obținut prin difuzia n-hexanului într-o soluție în CH_2Cl_2 a compușilor și structurile moleculare s-au determinat prin difracție de raze X pe monocristal. Diagrama ORTEP cu schema de numerotare a atomilor pentru compusul **5** este redată în Figura III.2.6. Atomul de seleniu este hibridizat sp^3 , unghiul C(1)-Se(1)-C(15) are valoarea $98,61^\circ$. Moleculele sunt asociate în unități dimere prin legături de hidrogen $[\text{O}(2)\cdots\text{H}(10')] 2,15 \text{ \AA}$ vs. $\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{O},\text{H}) = 2,72 \text{ \AA}^{47}$] (Figura III.2.7). Celălalt atom de hidrogen este implicat într-o interacțiune intramoleculară cu atomul de seleniu $\text{H}(20)\cdots\text{Se}(1) 2,73 \text{ \AA}$ vs. $\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{Se},\text{H}) = 3,10 \text{ \AA}^{47}$]. Distanțele interatomice O(1) \cdots Se(1) și

O(2)⋯Se(1) au valorile 2,945(2) Å și respectiv 3,227(2) Å. Ambele valori sunt mai mici decât suma razelor van der Waals a atomilor de oxigen și seleniu [$\Sigma r_{vdW}(O,Se) = 3,42$ Å].

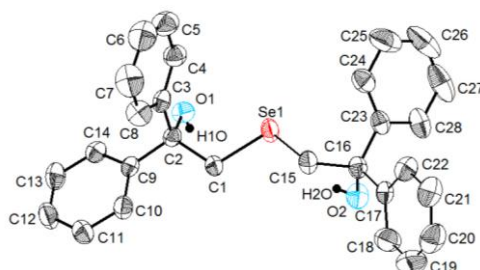


Figura III.2.6. Structura moleculară a $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2]_2\text{Se}$; atomii de hidrogen, cu excepția celor din grupările OH au fost omiși pentru claritate.

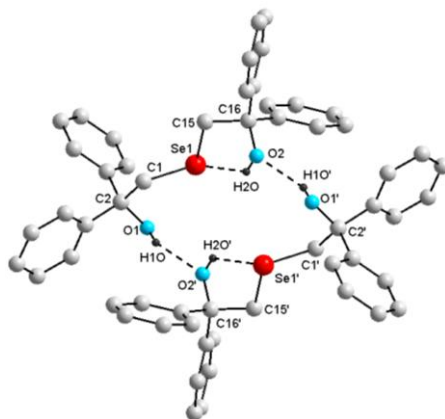


Figura III.2.7. Asociere dimeră în $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2]_2\text{Se}$ (**5**)

Diagrama ORTEP a compusului **8** este redată în Figura III.2.8. Atomul de sulf este hibridizat sp^3 , unghiul C(2)-S(1)-C(2a) are valoarea 106° . Atomii C(2) și C(2a) au geometrie tetraedrică distorsionată [C(1)-C(2)-S(1) $116,7^\circ$], distorsia fiind mai mare decât în compusul **5** [C(2)-C(1)-Se(1) $109,41(14)^\circ$ și C(16)-C(15)-Se(1) $111,68(15)^\circ$].

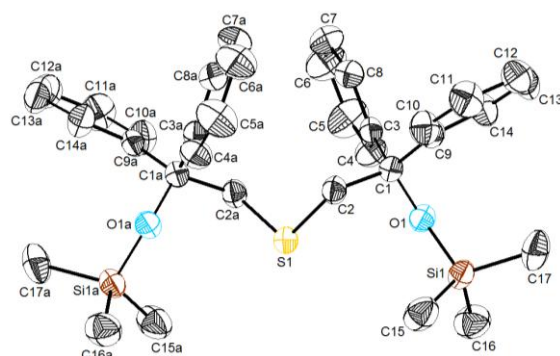
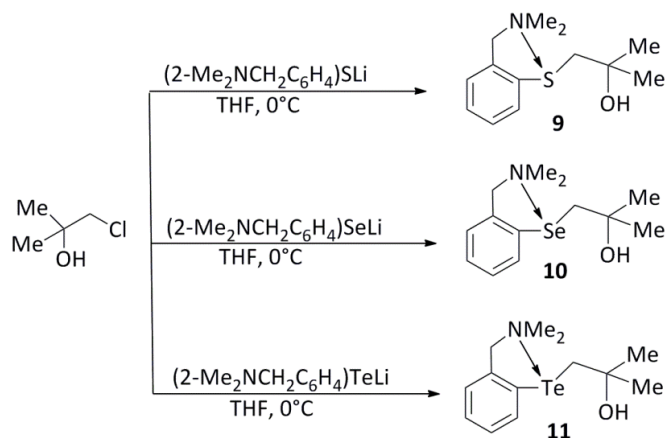


Figura III.2.8. Structura moleculară a $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{CH}_2]_2\text{S}$ (**8**); atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate. Atomii sunt desenați cu probabilitate 50%.

III.2.B. Liganzi diorganocalcogen(II) monohidroxicili

Compuși de tipul $[\text{Me}_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2](2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{E}$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) s-au obținut prin reacția dintre 1-cloro-2-metil-2-propanol și $(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{ELi}$ în raport molar 1:1. Reactanții litiati au fost preparați *in situ* prin tratarea N,N-dimetilbenzilaminei cu n-butillitiu, urmată de inserția calcogenului. Reacțiile corespunzătoare sunt indicate în Schema III.2.3.



Schema III.2.3. Sinteza liganzilor diorganocalcogen(II) monohidroxicili

Liganzii monohidroxicili au fost izolați sub formă de ulei incolor (**9**) sau galben (**10**), în urma purificării produsului brut prin distilare la vid. Compusul **11** s-a obținut sub forma unui solid portocaliu.

Spectrele ^1H și ^{13}C RMN ale liganzilor monohidroxicili **9** - **11** prezintă rezonanțele așteptate. În zona alifatică, spectrul ^1H RMN conține patru semnale singlet

corespunzătoare celor două tipuri de protoni metil (δ 1,26 și 2,24 ppm pentru NMe_2 și CMe_2 în **10**) și respectiv celor două tipuri de protoni metilen (δ 3,05 și 3,53 ppm pentru $SeCH_2$ și NCH_2 în **10**).

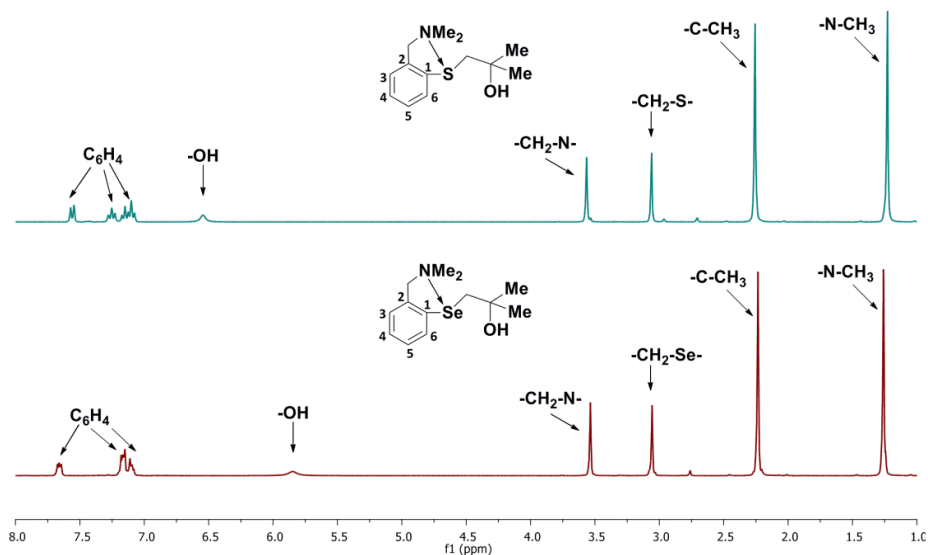


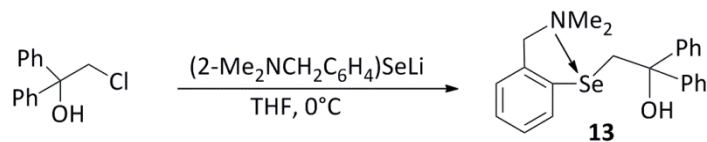
Figura III.2.9. Spectrele 1H RMN ($CDCl_3$, 300 MHz) pentru compușii **9** și **10**

Spectrele 1H RMN nu au evidențiat existența în soluție a interacțiunilor intramoleculare. În zona aromatică se observă semnalele multiplu pentru cei patru protoni aromatici neechivalenți. Spectrele 1H RMN ale compușilor **9** și **10** sunt redată în Figura III.2.9.

Spectrul ^{77}Se RMN al compusului **10** prezintă un singlet la 192,47 ppm.

În cazul compusului $[Me_2C(OH)CH_2](2-Me_2NCH_2C_6H_4)Te$ (**11**) spectrele 1H și ^{125}Te RMN indică un amestec de doi compuși. Pentru separarea compușilor s-a folosit distilarea la presiune scăzută. Măsurătorile RMN au dovedit că reziduul final obținut în urma distilării este compusul așteptat. Spectrul ^{125}Te (nedecuplat de proton) RMN a indicat un semnal triplet situat la 277,87 ppm.

Liganzii $[Ph_2C(OH)CH_2](2-Me_2NCH_2C_6H_4)E$ [E = S (**12**), Se (**13**)] au fost preparați în mod asemănător în reacția dintre 1-cloro-2,2-difeniletanol și $(2-Me_2NCH_2C_6H_4)ELi$ în raport molar 1:1 (Schema III.2.4).



Schema III.2.4. Sinteza $[Ph_2C(OH)CH_2](2-Me_2NCH_2C_6H_4)Se$

Structura moleculară a $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2](2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Se}$ (**13**)

Structura moleculară a compusului **13** s-a determinat prin difracție de raze X pe monocristal. Diagrama ORTEP cu schema de numerotare este indicată în Figura III.2.12.

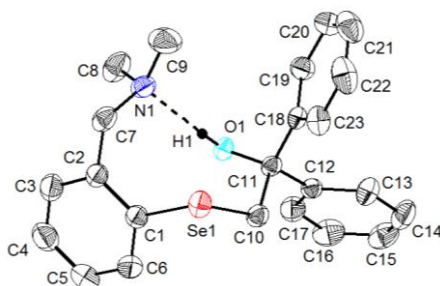


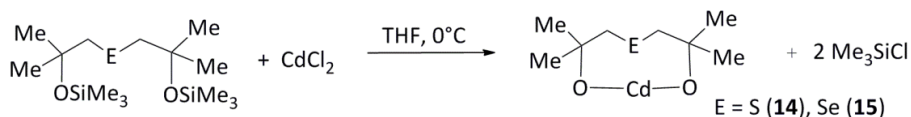
Figura III.2.12. Diagrama ORTEP a $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2](2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Se}$ (**13**). Atomii de hidrogen cu excepția grupărilor OH, au fost omiși pentru claritate.

Cristalul compusului **13** este format din molecule discrete separate de razele van der Waals. Atomul Se(1) este hibridizat sp^3 , unghiul C(1)-Se(1)-C(10) are valoarea $98,72^\circ$. Atomul de azot din brațul pendent nu interacționează cu atomul de seleniu [Se(1)-N(1) $3,52 \text{ \AA}$ vs. $\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{Se}, \text{N}) 3,44 \text{ \AA}^{47}$], dar este implicat în legătura de hidrogen intramoleculară cu atomul H(1) [H(1)⋯N(1) $2,03 \text{ \AA}$ vs. $\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{H}, \text{N}) 2,74 \text{ \AA}$]. În acest mod, atomul de oxigen se apropie de atomul de seleniu la o distanță mai mică decât suma razelor van der Waals a atomilor corespunzători [O(1)⋯Se(1) $3,261(2) \text{ \AA}$ vs. $\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{O}, \text{Se}) 3,42 \text{ \AA}^{47}$].

III.2.C. Comportamentul liganzilor diorganocalcogen(II) cu funcțiuni alcoxo față de metalele *d*

III.2.C.1. Complecși ai metalelor din grupa 12

Complecșii de cadmiu(II) **14** și **15** au fost obținuți reactionând derivații trimetilsilil **6** și **7** cu clorura de cadmiu(II) în raport molar 1:1. (Schema III.2.5). Acești complecși au fost izolați în stare solidă, având culoare slab portocalie (**14**) și incoloră (**15**). Compușii sunt insolubili în CDCl_3 , spectrele RMN s-au măsurat în metanol- d_4 .

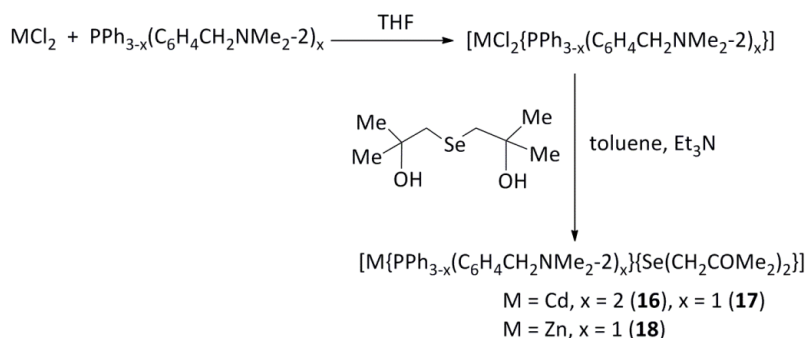


Schema III.2.5. Sinteza complecșilor de Cd(II) cu liganzi dialcoxo

Spectrul ^1H RMN al compusului $[\text{CdS}\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}_2\}_2]$ (**14**) a evidențiat existența în soluție a doi compuși: unul din compuși (compusul I) prezintă două semnale singlet pentru protonii metilici (δ 1,39 și 1,43 ppm) și un sistem AB pentru protonii metilenici situat la 3,06 ppm (δ_A 2,96 și δ_B 3,17 ppm). Acest fapt este în concordanță cu coordinarea intramoleculară $\text{S} \rightarrow \text{Cd}$ care ar rigidiza molecula într-o astfel de conformație în care protonii metil și respectiv metilen nu mai sunt echivalenți. Celălalt compus (II) este caracterizat prin două semnale singlet pentru protonii echivalenți din grupările CH_3 și CH_2 . Pentru complexul $[\text{CdSe}\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}_2\}_2]$ (**15**) s-a observat numai compusul ce conține protoni echivalenți în grupările CH_3 și CH_2 (δ 1,28 ppm pentru CH_3 și 2,73 ppm pentru CH_2 , valori identice cu cele găsite în spectrul ^1H RMN al compusului **14**).

În cazul reacției ligandului monohidroxic **10** cu CdCl_2 în raport molar 2:1 s-a obținut un amestec de compuși și încercările de a separa componentele individuale au eșuat.

În urma rezultatelor obținute, s-a schimbat strategia de sinteză pentru a obține compuși cu structură monomerică și cu solubilitate mai mare. Numărul de coordinare al metalului s-a mărit prin utilizarea fosfinelor hipervalente de tipul $\text{PPh}_{3-x}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)_x$ ($x = 1, 2$) (Schema III.2.6). Compușii $[\text{CdCl}_2\text{PPh}_x(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)_{3-x}]$ ($x = 1, 2$) s-au obținut *in situ* prin reacția triarilfosfinei corespunzătoare cu CdCl_2 ,¹²⁹ urmată de tratarea în continuare cu un amestec stoechiometric 1:2 al ligandului **2** cu trietilamina.



Schema III.2.6. Sinteza complexelor **16 - 18** cu metale din grupa 12

În mod similar s-a obținut complexul de zinc(II) **18**.

Complexii **16** și **17** au fost investigați prin spectroscopie ^1H , ^{13}C și ^{77}Se RMN. Semnalele din spectrele ^1H și ^{13}C RMN au fost atribuite cu ajutorul spectroscopiei 2D RMN (HMBC și HSQC). Figura III.2.14. prezintă spectrul ^1H RMN al acestor complecși în comparație cu ligandul inițial. În zona alifatică, semnalele protonilor din grupările CMe_2 , NMe_2 , CH_2Se și CH_2N apar în raport 1:1 în cazul compusului **16** și în raport 2:1 în cazul compusului **17**. Semnalul grupării CH_3 este de tip singlet. Semnalul corespunzător grupării CH_2Se este de tip singlet pentru ambii compuși (2,83 ppm în **16** și 2,81 ppm în **17**). Semnalul de rezonanță al grupării CH_2N este de tip singlet pentru compusul **17** (3,82 ppm) și sub forma unui sistem AB în cazul compusului **16** (δ 3,66 ppm, cu δ_A 3,52 și δ_B 3,80 ppm, $^2J_{\text{HH}}$ 12,95 Hz).

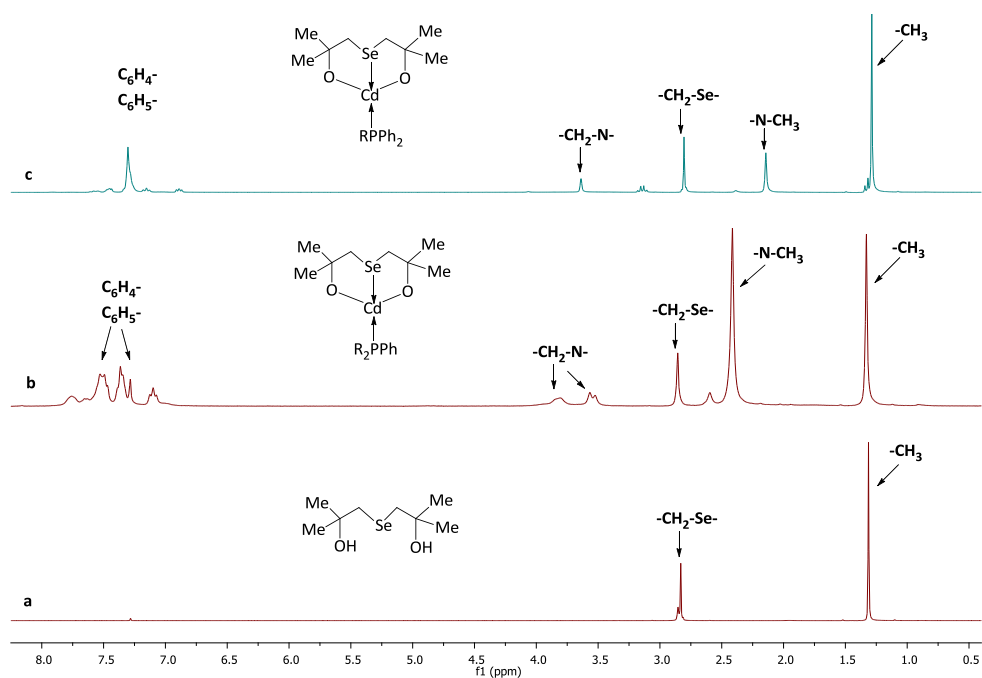


Figura III.2.14. Spectrele ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz, 25°C) ale compușilor $[\text{Me}_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2]_2\text{Se}$ (a), $[\text{Cd}\{\text{Se}(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}_2)_2\}\{\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2-2)\}_2]$ (**16**) (b) și $[\text{Cd}\{\text{Se}(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}_2)_2\}\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2-2)\}]$ (**17**) (c)

Protonii aromatici în ambii compuși prezintă semnale de tip multiplu.
Deplasările chimice din spectrele ^{31}P și ^{77}Se RMN ale complexelor de cadmiu sunt indicate în tabelul III.2.4, alături de datele corespunzătoare liganzilor inițiali.

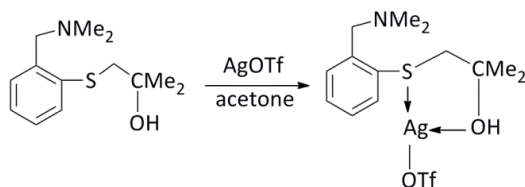
Tabelul III.2.4. Date din spectrele ^{31}P și ^{77}Se RMN ale complexelor de Cd(II) și ale liganzilor inițiali

Nr.	Compus	$\delta^{31}\text{P}$ NMR (ppm)	$\delta^{77}\text{Se}$ NMR (ppm)
	$\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2-2)_2$	-25,1	-
	$\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2-2)$	-15,3	-
2	$[\text{Me}_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2]_2\text{Se}$	-	37,37
7	$[\text{Me}_2\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{CH}_2]_2\text{Se}$	-	95,66
15	$[\text{Cd}\{\text{Se}(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}_2)_2\}]$		Nu s-a observat
16	$[\text{Cd}\{\text{Se}(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}_2)_2\}\{\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2-2)\}_2]$	-22,93	35,22
17	$[\text{Cd}\{\text{Se}(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}_2)_2\}\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2-2)\}]$	-14,97	43,23
18	$[\text{Zn}\{\text{Se}(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}_2)_2\}\{\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2-2)\}]$	-23,60	Nu s-a observat

Încercările de a obține complecși cu zinc în absența triarilfosfinelor, prin metode asemănătoare celor descrise în cazul complecșilor de cadmiu nu au dat rezultatele așteptate. Producții obținuți au fost amestecuri de compuși sau reactanții inițiali. Doar complexul **18** a putut fi izolat și caracterizat prin metode spectroscopice.

III.2.C.2. Complecși ai argintului(I)

Modul de coordinare al liganzilor monoalcoxidici față de argint a fost testat în reacția compusului $[\text{Me}_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2](2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{S}$ cu AgOTf (Schema III.2.8). Reacția s-a desfășurat în absența luminii deoarece compușii cu argint sunt sensibili la lumină. Reacția directă dintre ligand și AgOTf s-a efectuat la temperatura camerei, atât în acetonă cât și în diclorometan.



Schema III.2.8. Sinteza complexului de Ag(I) (**19**)

Spectrul ^1H RMN al acestui compus evidențiază rezonanțele atribuite grupărilor metil și metilen existente în moleculă, în raportul molar așteptat și deplasate în comparație cu liganzii inițiali (Figura III.2.19).

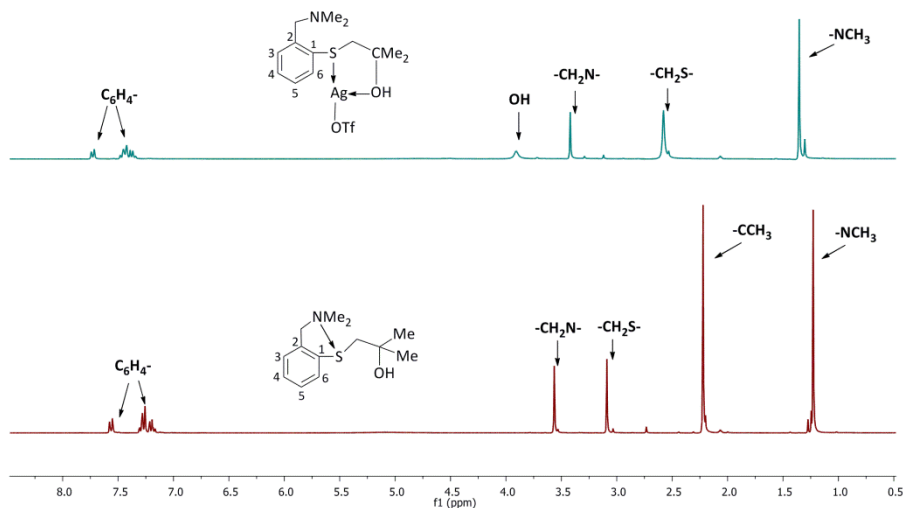
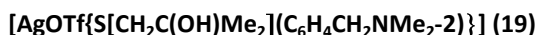


Figura III.2.19. Spectrele ^1H RMN pentru $[\text{Me}_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2](2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{S}$ (jos) și compusul **19** (sus).

Spectrul IR al acestui compus prezintă benzi intense la 1258, 1168, 1048/1032, și 639/654 cm^{-1} , care au fost atribuite vibrațiilor de alungire pentru grupările SO_3 (1258 și 1048/1032 cm^{-1}) și CF_3 (1258, 1168 și 639/654 cm^{-1}). Scindarea benzilor situate la 1048/1032 și 639/654 cm^{-1} indică legătura covalentă între ligandul OTf și metal.¹³⁰

Structura moleculară a



Monocristale pentru studiile de difracție de raze X s-au obținut dintr-un amestec acetonă / n-hexan (1/5, v/v). Diagrama ORTEP este indicată în Figura III.2.22 .

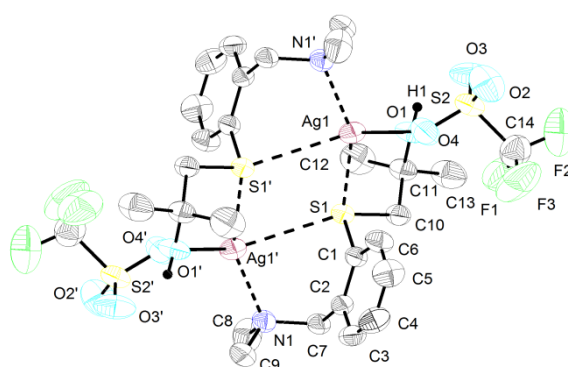


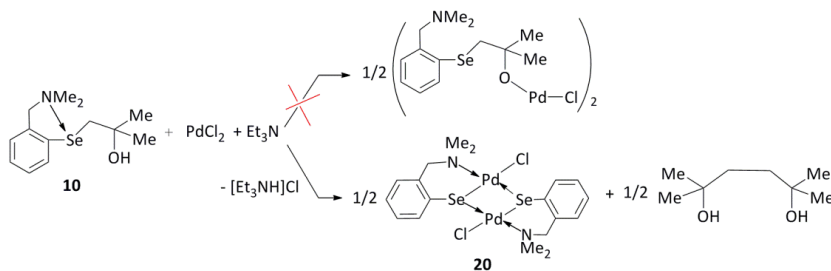
Figura III.2.22. Asociere dimeră de izomeri R_N și S_N în compusul [AgOTf{S[CH₂C(OH)Me₂](C₆H₄CH₂NMe₂-2)}] (19). Elipsoizii sunt desenați cu probabilitate 50%. Atomii de hidrogen cu excepția grupelor OH, au fost omiși pentru claritate.

Compusul cristalizează în grupul spațial monoclinic P2(1)/n. Moleculile sunt asociate în unități dimere prin liganzii dispuși în punte. Ligandul funcționează S,O,N tridentat, bimetalic, tetraconectiv. Fiecare atom de argint este coordonat de sulf și oxigen, iar atomul de azot este implicat într-o interacțiune intermoleculară cu molecula vecină. [S(1)⋯Ag(1) 2,5092(8); O(1)⋯Ag(1) 2,503(3) și N(1)⋯Ag(1') 2,251(3) Å, vs. $\Sigma r_{vdw}(S,Ag)$ 3,55, $\Sigma r_{vdw}(O,Ag)$ 3,10, $\Sigma r_{vdw}(N,Ag)$ 3,24 Å⁴⁷]. Fiecare atom de sulf interacționează și cu atomul de argint al moleculei vecine [S(1)⋯Ag(1') 3,16 Å]. Gruparea triflat este legată covalent de atomul de argint prin intermediul atomului de oxigen. În consecință se formează două sisteme triciclice condensate, având ciclul central plan Ag₂S₂. Geometria de coordonare a atomului de argint este trigonal bipiramidală, cu atomii S(1) și N(1') în poziție axială [S(1)⋯Ag(1)⋯N(1') 151,13(7)^o].

Coordonarea intermoleculară N→Ag determină chiralitate planară, astfel încât fiecare dimer din cristal este format din izomeri R și S.

III.2.C.3. Complecși ai paladiului(II)

În reacția dintre $[\text{Me}_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2](2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Se}$ și PdCl_2 în raport molar 1:1, în prezență de trietilamină, în locul produsului așteptat, $[\text{PdCl}\{\text{Se}(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}_2)(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2\text{-2})\}]$, s-a izolat complexul dinuclear $[\text{PdCl}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2\text{-2})]_2$ (Schema III.2.9).



Schema III.2.9. Reacția dintre PdCl_2 și ligandul **10**.

Același compus s-a obținut sub formă de pulbere portocalie și în cazul deprotonării ligandului prin litere, sau a efectuării reacției dintre ligandul **10** și PdCl_2 în raport molar 1:1, respectiv 2:1.

Prezența în soluție a coordinării intramoleculare $\text{N} \rightarrow \text{Se}$ din ligandul liber poate facilita scindarea legăturii C-Se . Complexul de $\text{Pd}(\text{II})$ izolat are o solubilitate foarte scăzută în solvenți clorurați și chiar în DMSO. Aceste observații sunt în concordanță cu datele publicate anterior despre compuși diorganoseleniu(II) de tipul $\text{RR}'\text{Se}$, în care s-a observat scindarea asemănătoare a legăturii C-Se în prezența sărurilor de $\text{Pd}(\text{II})$ sau $\text{Pt}(\text{II})$.¹³¹⁻¹³³

Spectrul ^1H RMN al produsului cristalin portocaliu prezintă semnalele așteptate. Ca urmare a coordinării intramoleculare a azotului în soluție, la seleniu sau la paladiu, protonii din grupările NMe_2 și CH_2 din brațul pendent nu mai sunt echivalenți. Se observă semnale diferite pentru grupările CH_3 (δ 2,37 și 2,95 ppm) și un sistem AB (δ 3,64 ppm, cu δ_A 3,42 ppm și δ_B 3,83 ppm, $^2J_{\text{HH}} = 12,2$ Hz) pentru protonii grupărilor CH_2 . În zona aromatică se observă semnale de tip multiplet.

Structura moleculară a

$[\text{PdCl}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2\text{-2})]_2 \cdot 0,5\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 0,5\text{THF}$ (**20**·0,5 CH_2Cl_2 ·0,5THF)

Cristale din complexul de paladiu s-au obținut prin difuzia n-hexanului într-o soluție a compusului în $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$. Cristalele obținute conțin în rețea molecule de CH_2Cl_2 și THF. În timpul studiului de față, a fost raportată structura compusului **20**·0,5 CH_2Cl_2 de către alți autori.¹³⁴ Diagrama ORTEP cu schema de numerotare este indicată în Figura III.2.25. Compusul cristalizează în grupul spațial ortorombic $P2(1)2(1)2$. Cristalul conține în unitatea celulară doi dimeri independenți centrosimetrice, **20**_{1/1'} și **20**_{2/2'} – indicele se referă la numerotarea atomilor de paladiu. Coordinarea $\text{N} \rightarrow \text{Pd}$ a determinat formarea unor cicluri hexaatomice SePdNC_3 , pliate de-a lungul axei $\text{Se} \cdots \text{CH}_2$. Ca urmare a chiralității planare induse, compusul cristalizează ca amestec de izomeri S,S' -**20**_{1/1'}.

[Se(1)Pd(1)Se(1')Pd(1')] și $R,R''\text{-20}_{2/2''}$ [Se(2)Pd(2)Se(2'')Pd(2'')] (raportat la cele două cicluri SePdNC₃ din unitatea dimeră). Atomii de seleniu sunt legați în punte între centrii metalici [Pd(1)–Se(1) / Pd(1)–Se(1') 2,3865(11) / 2,4017(10) Å, și Pd(2)–Se(2) / Pd(2)–Se(2'') 2,4028(10) / 2,3848(11) Å, vs. $\Sigma r_{cov}(\text{Pd,Se } 2,45 \text{ Å})$ și $\Sigma r_{vdW}(\text{Pd,Se } 3,60 \text{ Å})$ ⁴⁷]. Interacțiuni secundare seleniu–palladiu [Pd⋯Se 3,4315(12) și 3,4308(12) Å] generează tetrameri cu structură de tip cuban [$S,S'\text{-20}_{1/1'}$]-[$R,R''\text{-20}_{2/2''}$].

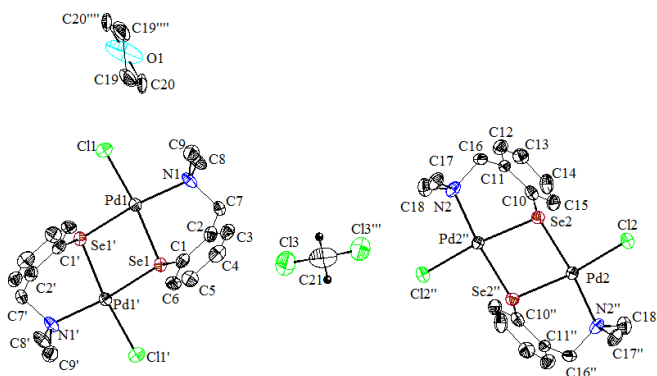


Figura III.2.25. Diagrama ORTEP a compusului [PdCl(SeC₆H₄CH₂NMe₂-2)]₂·0.5CH₂Cl₂·0.5THF. (ambii izomeri $S,S'\text{-20}_{1/1'}$ [Se(1)Pd(1)Se(1')Pd(1')] și $R,R''\text{-20}_{2/2''}$ [Se(2)Pd(2)Se(2'')Pd(2'')] sunt reprezentați).

Geometria de coordinare a atomului de paladiu este plan pătrată, fiecare atom de seleniu are geometria de coordinare în formă de T. Moleculele de CH₂Cl₂ sunt implicate în legături de hidrogen cu dimerul $S,S'\text{-20}_{1/1'}$. [Cl(3)_{solvent}⋯H(7A)_{metilen} 2,78 Å; $\Sigma r_{vdW}(\text{Cl,H})$ 3,01 Å⁴⁷], rezultatul fiind formarea unui lanț de cubani. Contacte intermoleculare slabe clor-hidrogen între lanțurile polimerice paralele determină formarea unei rețele tridimensionale ce cuprinde și molecule de THF în canalele rezultate în interior.

III.3. Concluzii

- Au fost obținuți o serie de liganzi diorganocalcogen(II) dihidroxilici de tipul [R₂C(OH)CH₂]₂E [R = Me, E = S (**1**), Se (**2**), Te (**3**), R = Ph, E = S (**4**), Se (**5**)] și au fost caracterizați prin spectroscopie RMN (¹H, ¹³C, ⁷⁷Se și ¹²⁵Te). Compușii **2**, **3** și **5** au fost pentru prima dată prezentați în această lucrare. Structura moleculară a compusului **5** s-a determinat prin difracție de raze X pe monocristal. Moleculele sunt asociate în unități dimere prin legături de hidrogen.
- Compușii **1**, **2** și **4** au fost deprotonați cu Me₃SiCl și s-au obținut derivați trimetilsilil de tipul [R₂C(OSiMe₃)CH₂]₂E [R = Me, E = S (**6**), Se (**7**), R = Ph, E = S (**8**)]. Structura moleculară a compusului [Ph₂C(OSiMe₃)CH₂]₂S s-a determinat prin difracție de raze X pe monocristal.

- Cinci liganzi noi calcogen monohidroxicili de tipul $[R_2C(OH)CH_2](2-Me_2NCH_2C_6H_4)E$ [$R = Me, E = S$ (**9**), Se (**10**), Te (**11**); $R = Ph, E = S$ (**12**), Se (**13**)] au fost preparați și caracterizați prin spectroscopie RMN ($^1H, ^{13}C, ^{77}Se$ și ^{125}Te). Pentru compusul **13** s-a determinat o structură monomerică prin difracție de raze X pe monocristal. Protonul hidroxic este implicat într-o interacțiune intramoleculară $OH \cdots N$.
- Complecși de cadmiu(II) de tipul $[Cd\{E[CH_2C(O)Me_2]\}_2]$ [$E = S$ (**14**), Se (**15**)] s-au obținut în formă de pulbere slab portocalie (**14**) sau incoloră (**15**), cu solubilitate redusă în solvenți organici. Spectrele 1H RMN s-au înregistrat în CD_3OD . În cazul compusului **14** s-a observat în soluție un amestec de doi compuși. Solubilitatea scăzută a acestor compuși indică o structură polimerică.
- Au fost obținuți doi noi complecși de cadmiu, cu ligandul dialcoxo $[Me_2C(O)CH_2]_2Se^{2-}$ și triorganofosfine de tipul $PPh_{3-x}(C_6H_4CH_2NMe_2)_x$ ($x=1-3$), respectiv $[Cd\{Se(CH_2C(O)Me_2)_2\}\{PPh(C_6H_4CH_2NMe_2)_2\}_2]$ (**16**) și $[Cd\{Se(CH_2C(O)Me_2)_2\}\{PPh_2(C_6H_4CH_2NMe_2)_2\}]$ (**17**) și au fost caracterizați prin spectroscopie RMN ($^1H, ^{13}C, ^{31}P, ^{77}Se$) și spectrometrie de masă. Complexul de zinc similar $[Zn\{Se(CH_2C(O)Me_2)_2\}\{PPh_2(C_6H_4CH_2NMe_2)_2\}]$ (**18**) a fost preparat și caracterizat prin spectroscopie RMN ($^1H, ^{13}C, ^{31}P$) și spectrometrie de masă. Compușii **16** – **18** sunt solubili în $CDCl_3$, acest fapt sugerând o structură monomerică a acestor complecși.
- Complexul de argint(I) $[Ag(OTf)\{S[CH_2C(OH)Me_2](C_6H_4CH_2NMe_2)_2\}]$ (**19**) s-a obținut ca solid microcristalin în reacția dintre $AgOTf$ cu ligandul protonat. Spectrele RMN și cele de masă demonstrează obținerea compusului dorit. Studiile prin difracție de raze X pe monocristal au evidențiat o structură dimerică cu liganzi O,S,N -tridentați biconectivi.
- Complexul de paladiu(II) $[(PdCl\{SeC_6H_4CH_2NMe_2\})_2]$ (**20**) a fost obținut în reacția dintre $PdCl_2$ și ligandul **10** în forma deprotonată, ca o consecință a scindării legăturii $Se-C$ din ligand. Studiile prin difracție de raze X au dovedit pentru compusul **20**·0.5 CH_2Cl_2 ·0.5THF o structură de tip cuban formată din două perechi de dimeri. Aceste structuri tetramere sunt asociate în lanțuri polimerice, care formează în continuare rețele supramoleculare prin legături de hidrogen ce implică atomi de clor din moleculele de CH_2Cl_2 . În canalele formate în interiorul rețelei tridimensionale sunt incorporate molecule de THF.

Referințe bibliografice

1. H. C. Aspinall, *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 1807.
2. G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1999**, *38*, 428.
3. G. W. J. Coates, *Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 467.
4. V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.*, **2003**, *103*, 283.
5. Y. Suzuki, H. Terao, T. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2003**, *76*, 1493.
6. P. Corradini, G. Guerra, L. Cavallo, *Acc. Chem. Res.*, **2004**, *37*, 231.
7. A. Van der Linden, C. J. Schaverien, N. Meiboom, C. Ganter, A. G. Orpen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 3008.
8. E. Y. Tshuva, I. Goldberg, M. Kol, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 10706.
9. J. Balsells, P. J. Carroll, P. J. Walsh, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 5568.
10. J. P. Tian, D. Hustad, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 5134.
11. S. Basharat, C. J. Carmalt, R. Palgrave, S. A. Barnett, D. A. Tocher, H. O. Davies, *J. Organomet. Chem.*, **2008**, *693*, 1787.
12. D. C. Bradley, R. M. Mehrotra, I.P. Rothwell, A. Singh, *Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals*; Academic Press: London, 2001.
13. R. M. Mehrotra, A. Singh, *Prog. Inorg. Chem.*, **1997**, *46*, 239.
14. L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, *178-180*, 967.
15. P. Shao, R. A. L. Gendron, D. J. Berg, G. W. Bushnell, *Organometallics*, **2000**, *19*, 509.
16. R. M. Gauvin, J. A. Osborn, J. Kress, *Organometallics*, **2000**, *19*, 2944.
17. G. Manickam, G. Sundararajan, *Tetrahedron: Asymmetry*, **1999**, *10*, 2913.
18. H. Mack, M. Eisen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 917.
19. C. Capacchione, A. Proto, H. Ebeling, R. Muhsaupt, K. Moller, T. P. Spaniol, J. Okuda, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 4964.
20. S. Fokken, F. Reichwald, T. P. Spaniol, J. Okuda, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *663*, 158.
21. L. S. Natrajan, C. Wilson, J. Okuda, P. L. Arnold, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 3724.
22. C. Capacchione, R. Manivannan, M. Barone, K. Beckerle, R. Centore, L. Oliva, A. Proto, A. Tuzi, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics*, **2005**, *24*, 2971.
23. H.-J. Krüger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 627; c) Y. Nakayama, H. Saito, N. Ueyama, A. Nakamura, *Organometallics*, **1999**, *18*, 3149.
24. P. L. Arnold, L. S. Natrajan, J. J. Hall, S. J. Bird, C. Wilson, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *647*, 205.
25. E. Y. Tshuva, S. Groysman, I. Goldberg, M. Kol, Z. Goldschmidt, *Organometallics*, **2002**, *21*, 662.
26. L. Lavanant, A. Silvestru, A. Faucheux, L. Toupet, R. F. Jordan, J.-F. Carpentier, *Organometallics* **2005**, *24*, 5604.
27. R. D. J. Froese, D. G. Musaev, T. Matsubara, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 7190.
28. R. D. J. Froese, D. G. Musaev, T. Matsubara, K. Morokuma, *Organometallics*, **1999**, *18*, 373.
29. Y. Nakayama, K. Watanabe, N. Ueyama, A. Nakamura, A. Harada, J. Okuda, *Organometallics*, **2000**, *19*, 2498.

30. I. Caracelli, J. Zukerman-Schpector, E. R. T. Tiekink, *Coordination Chemistry Reviews*, **2012**, 256, 412.
31. Md. Mijanuddin, A. Ray, P. C. Mondal, J. Marek, M. Ali, *J. Molec. Struct.*, **2007**, 826, 17
32. B. Das, R. Chakraborty, S. Sarkar, E. Zangrando, P. Chattopadhyay, *Transition Met. Chem.*, **2011**, 36, 663.
33. Y. Takashima, Y. Nakayama, T. Hirao, H. Yasuda, A. Harada, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 612.
34. P. Chaudhuri, M. Hess, U. Flörke, K. Wieghardt, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **37**, 1998, **2217**.
35. T. K. Paine, T. Weyhermueller, K. Wieghardt, P. Chaudhuri, *Dalton Trans.*, 2004, 2092.
36. G. Fragale, M. Neuburger, T. Wirth, *Chem. Commun.*, **1998**, 1867.
37. T. Wirth, G. Fragale, M. Spichy, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 3376.
38. T. Wirth, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 1726.
39. T. Wirth, G. Fragale, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1894.
40. N. Kurose, T. Takahashi, T. Koizumi, *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 2932.
41. T. Wirth, *Molecules*, **1998**, 3, 164.
42. A. J. Mukherjee, S. S. Zade, H. B. Singh, R. B. Sunoj, *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 4357.
43. M. D. Milton, S. Khan, J. D. Singh, V. Mishra, B. L. Khandelwal, *Tetrahedron Letters*, **2005**, 46, 755.
44. M. A. Cooper, A. Ward, *Tetrahedron*, **2004**, 60, 7963.
45. J. Malmstrom, *Synthesis, Properties and Applications of Chalcogen-Containing Antioxidants*, Doctoral Thesis, University of Uppsala, **2000**, p. 25.
46. A. Kumar, G. K. Rao, F. Saleem, A. K. Singh, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 11949 and references therein.
47. J. Emsley, *Die Elemente*, Walter de Gruyter, Berlin, **1994**.
48. M.-H. Yang, G.-B. Yan, Y.-F. Zheng, *Tetrahedron Lett.*, **2008**, 49, 6471.
49. T. Wirth, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2000**, 39, 3740.
50. A. Krief, J. L. Laboureur, *Tetrahedron Lett.*, **1987**, 28, 1545.
51. A. Krief, J. L. Laboureur, W. Dumont, *Tetrahedron Lett.*, **1987**, 28, 1549.
52. D. L. J. Clive, *Tetrahedron*, **1978**, 34, 1049–1132.
53. S. Uemura, K. Ohe, N. J. Sugita, *Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1990**, 1, 1697.
54. T. Hori, K. B. J. Sharpless, *Org. Chem.*, **1978**, 43, 1689.
55. M. Tiecco, L. Testaferri, F. Marini, C. Santi, L. Bagnoli, A. Temperini, *Tetrahedron: Asymmetry*, **1999**, 10, 747.
56. J. L. Laboureur, A. Krief, *Tetrahedron Lett.*, **1984**, 25, 2713.
57. M. Tiecco, L. Testaferri, F. Marini, A. Temperini, L. Bagnoli, C. Santi, *Synth. Commun.*, **1997**, 27, 4131.
58. M. W. Esterhuysen, R. Brüll, H. G. Raubenheimer, C. Esterhuysen, G. J. Kruger, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 619, 164.
59. D. Pou, C. López, S. Pérez, X. Solans, M. Font-Bardía, P. W. N. M. van Leeuwen, G. P. F. van Strijdonck, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 1642.
60. S. Pérez, C. López, A. Caubet, X. Solans, M. Font-Bardía, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 3184.

61. G. R. Owen, H. A. Burkill, R. Vilar, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, *690*, 5113.
62. J. W. Faller, J. Parr, *Organometallics*, **2000**, *19*, 1829.
63. I. D. Kostas, B. R. Steele, A. Terzis, S. V. Amosova, A. V. Martynov, N. A. Makhaeva, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 2642.
64. A. Kumar, M. Agarwal, A. K. Singh, *Polyhedron*, **2008**, *27*, 485.
65. A. Kumar, M. Agarwal, A. K. Singh, *J. Organomet. Chem.*, **2008**, *693*, 3533.
66. A. Kumar, M. Agarwal and A. K. Singh, *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, *362*, 3208.
67. G. K. Rao, A. Kumar, B. Kumar, D. Kumar, A. K. Singh, *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 1931.
68. P. Singh, A. K. Singh, *Organometallics*, **2010**, *29*, 6433.
69. P. Singh, A. K. Singh, *Inorg. Chim. Acta*, **2012**, *387*, 441.
70. I. C. Reyes, E. VandenHoven, A. Mohammed, B. M. Pinto, *Can. J. Chem.*, **1995**, *73*, 113.
71. I. C. Reyes, H. Hu, J. H. Gu, E. VandenHoven, A. Mohammed, S. Holdcroft, B. M. Pinto, *Can. J. Chem.*, **1996**, *74*, 533.
72. C. Bornet, R. Amardeil, P. Meunier, J. C. Daran, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 1039.
73. G. N. Ledesma, E. Schulz Lang, E. M. Vazquez-Lopez, U. Abraham, *Inorg. Chem. Commun.*, **2004**, *7*, 478.
74. W. Levason, S. D. Orchard, G. Reid, *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, *225*, 159.
75. A. Khalid, A. K. Singh, *Polyhedron*, **1997**, *16*, 33.
76. K. Y. Abid, N. I. Al-Salim, M. Greaves, W. R. McWhinnie, A. A. West, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1989**, 1697.
77. Y. Sakimoto, K. Hirao, D. G. Musaev, *J. Phys. Chem. A*, **2003**, *107*, 5631.
78. G. Schatte, T. Chivers, H. M. Tuononen, R. Suontamo, R. Laitinen, J. Valkonen, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 443.
79. J. Beckmann, D. Dakternieks, A. Duthie, N. A. Lewcenko, C. Mitchell, M. Schurmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2005**, *631*, 1856.
80. M. S. Silva, J. V. Comasseto, *Tetrahedron*, **2011**, *67*, 8763.
81. M. G. Thorn, Z. C. Etheridge, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Organometallics*, **1998**, *17*, 3636.
82. D. C. H. Oakes, B. S. Kimberley, V. C. Gibson, D. J. Jones, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.*, **2004**, 2174.
83. L. Lavanant, T. Y. Chou, Y. Chi, C. W. Lehmann, L. Toupet, J. F. Carpentier, *Organometallics*, **2004**, *23*, 5450.
84. R. M. Gauvin, J. A. Osborn, J. Kress, *Organometallics*, **2000**, *19*, 2944.
85. E. Y. Tshuva, I. Goldberg, M. Kol, Z. Goldschmidt, *Organometallics*, **2001**, *14*, 3017.
86. H. Mack, M. Eisen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 917.
87. T. Tsukahara, D. C. Swenson, R. F. Jordan, *Organometallics*, **1997**, *16*, 3303.
88. Y. Takashima, Y. Nakayama, T. Hirao, H. Yasuda, A. Harada, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, *689*, 612.
89. S. Fokken, T. P. Spaniol, H. C. Kang, W. Massa, J. Okuda, *Organometallics*, **1996**, *15*, 5069.

90. Z. Janas, L. B. Jerzykiewicz, K. Przybylak, P. Sobota, K. Szczegot, D. Wisniewska, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 1063.
91. Z. Janas, L. B. Jerzykiewicz, K. Przybylak, P. Sobota, K. Szczegot, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 1639.
92. Z. Janas, L. B. Jerzykiewicz, P. Sobota, K. Szczegot, D. Wioeniewska, *Organometallics*, **2005**, *24*, 3987.
93. P. F. Knowles and N. Ito, *Perspectives in Bio-inorganic Chemistry*, ed. R. W. Hay, J. R. Dilworth and K. B. Nolan, Jai, London, **1994**, vol.2, pp. 207.
94. B. M. Chamberlain, M. Cheng, D. R. Moore, T. M. Ovitt, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 3229.
95. D. Chakraborty, E. Y. X. Chen, *Organometallics*, **2003**, *22*, 769.
96. M. H. Chisholm, J. C. Gallucci, K. Phomphrai, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 8004.
97. H. Y. Chen, H. Y. Tang, C. C. Lin, *Macromolecules*, **2006**, *39*, 3745.
98. D. A. Walker, T. J. Woodman, M. Schormann, D. L. Hughes, M. Bochmann, *Organometallics*, **2003**, *22*, 797.
99. Y. Sarazin, M. Schormann, M. Bochmann, *Organometallics*, **2004**, *23*, 3296.
100. Y. Sarazin, R. H. Howard, D. L. Hughes, S. M. Humphrey, M. Bochmann, *Dalton Trans.*, **2006**, 340.
101. C. M. Byrne, S. D. Allen, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 11404.
102. R. Eberhardt, M. Allmendinger, G. A. Luinstra, B. Rieger, *Organometallics*, **2003**, *22*, 211.
103. E. Frankland, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1849**, *71*, 171.
104. S. Schulz, U. Florke, *J. Chem. Crystallogr.*, **2010**, *40*, 888.
105. W. T. Kong, H. L. Seng, S. L. Fei Shen, S. C. Cheah, N. G. Chew, S. K. Kong, M. R. Mustafa, S. W. Ng, M. J. Maah, *Polyhedron*, **2012**, *38*, 275.
106. T. Bal-Demirci *Polyhedron*, **2008**, *27*, 440.
107. P. K. Dhara, M. G. B. Drew, P. Chattopadhyay, *J. Coord. Chem.*, **2007**, *60*, 627
108. G. Rajsekhar, C. P. Rao, P. K. Saarenketo, E. Kolehmainen, K. Rissanen, *Inorg. Chem. Commun.*, **2002**, *5*, 649.
109. M. Casarin, T. Devic, A. Famengo, D. Forrer, S. Gross, E. Tondello, A.
110. J. Lewinski, W. Marciniak, Z. Ochal, J. Lipkowski, I. Justyniak, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 2753.
111. N. Mangayarkarasi, M. Prabhakar, P. S. Zacharias, *Polyhedron*, **2002**, *21*, 925.
112. A. Patra, S. Sarkar, R. Chakraborty, M. G. B. Drew, P. Chattopadhyay, *J. Coord. Chem.*, **2010**, *63*, 1913.
113. C. Sudbrake, H. Vahrenkamp, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 751.
114. C. Sudbrake, H. Vahrenkamp, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2001**, *627*, 857.
115. R. Baggio, M. Pereg, M. T. Garland, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **1996**, *52*, 2457.
116. E. Labisbal, J. A. Garcia-Vazquez, C. Gomez, A. Macias, J. Romero, A. Sousa, U. Englert, D. E. Fenton, *Inorg. Chim. Acta*, **1993**, *203*, 67.
117. M. Taki, H. Hattori, T. Osako, S. Nagatomo, M. Shiro, T. Kitagawa, S. Itoh, *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, *357*, 3369.
118. R. Bouwman, P. Evans, R. A. G. de Graaf, H. Kooijman, R. Poinsoot, P. Rabu, J. Reedijk, A. L. Spek, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 6302.

119. Ming-Lai Fu, N. L. Rangel, R. D. Adams, J. M. Seminario, *J. Cluster Sci.*, **2010**, *21*, 867.
120. I. G. Dance, R. G. Garbutt, D. C. Craig, *Inorg.Chem.*, **1987**, *26*, 3732.
121. J. M. Varela, E. M. V. Lopez, *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 3931.
122. E. Labisbal, J. Romero, J. A. Garcia-Vazquez, C. Gomez, A. Sousa, R. Pritchard, C. A. McAuliffe, *Polyhedron*, **1994**, *13*, 1735.
123. J. S. Casas, R. Collazo, M. D. Couce, M. Garcia-Vega, A. Sanchez, J. Sordo, E. M. Vazquez-Lopez, *Cryst. Growth Des.*, **2011**, *11*, 5370.
124. E. M. Nolan, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 5910.
125. J. S. Casas, A. Castineiras, M. D. Couce, M. Garcia-Vega, M. Rosende, A. Sanchez, J. Sordo, J. M. Varela, E. M. Vazquez-Lopez, *Polyhedron*, **2008**, *27*, 2436.
126. A. Mazouz, P. Meunier, M. M. Kubicki, B. Hanquet, R. Amardeil, C. Bornet, A. Zahidi, *Dalton. Trans.*, **1997**, 1043.
127. A. K. Singh, V. Singh, Phosphorus, Sulfur and Silicon, **1993**, *80*, 95.
128. R. Batheja, S. Katiyar, V. Singh, A. K. Singh, *Polyhedron*, **1994**, *13*, 777.
129. A. Covaci, A. Silvestru, *unpublished results*.
130. S. J. Angus-Dunne, L. E. P. Lee Chin, R. C. Burns, G. A. Lawrance, *Trans. Met. Chem.*, **2006**, *31*, 268.
131. T. Chakravorty, K. Srivastava, H. B. Singh, R. J. Butcher, *J. Organomet. Chem.*, **2011**, *696*, 2782.
132. S. D. Apte, S. S. Zade, H. B. Singh, R. J. Butcher, *Organometallics*, **2003**, *22*, 5473.
133. R. Kaur, S. C. Menon, S. Panda, H. B. Singh, R. P. Patel, R. J. Butcher, *Organometallics*, **2009**, *28*, 2363.
134. T. Chakravorty, H. B. Singh, R. J. Butcher, *Acta Cryst.*, **2012**, *E68*, m113.
135. P. N. Jayaram, G. Roy, G. Mugesh, *J. Chem. Sci.*, **2008**, *120*, 143.
136. MestReC and MestReNova, Mestrelab Research S.L., A Coruña 15706, Santiago de Compostela.
137. G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A*, **2008**, *64*, 112.
138. K. Brandenburg, DIAMOND – Visual Crystal Structure Information System, Release 3.1d, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, **2006**.
139. PLATON: (a) A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.*, **2003**, *36*, 7e13; (b) A. L. Spek, *Acta Crystallogr. D*, **2009**, *65*, 148e155.

Publicații rezultate din teza de doctorat

1. *New diorganoselenium(II) compounds and their behavior towards late transition metals*
A. Pop, D. Rosca, **R. Mitea**, A. Silvestru,
Inorg. Chim. Acta, **2013**, *405*, 235-242.

2. *Cobalt (II) complexes with hypervalent triarylphosphanes.*
R. Mitea, A. Covaci, C. Silvestru, A. Silvestru,
Rev. Roum. Chim., **2013**, *58*(2-3), 265-273

3. *Copper complexes with hypervalent triarylphosphanes.*
A. Covaci, **R. Mitea**, I. Hosu, A. Silvestru,
Polyhedron, submitted.

4. *Diorganoselenium(II) ligands with hydroxo functionalities and their coordination behavior towards d metals.*
R. Mitea, A. Pop, A. Silvestru,
J. Organomet. Chem., in preparation.

Conferințe

1. *New copper complexes with triarylphosphines*
R. Mitea, A. Covaci, I. Hosu, A. Silvestru
7th International Conference of the Chemical Societies of the South-Eastern European Countries, Bucharest, Romania, September 2010.

2. *New dialcoxo ligands and their metal complexes*
R. Mitea and A. Silvestru
Academic Days of Timisoara, 12th Edition, Timisoara, Romania, May 2011.

3. *Diorganochalcogen (II) species bearing alkoxo functionalities and their coordination behavior*
R. Mitea and A. Silvestru
International Conference on Organometallic Chemistry, Lisbon, Portugal, September 2012.