



UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI
Tradiție și excelență



Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică

Contribuții la chimia unor clase de compuși element-organici ai seleniului, telurului și staniului

Nora STAN (căsătorită CHIOREAN)

Rezumat teză de doctorat

**COORDONATOR ȘTIINȚIFIC
Prof. Dr. Ing. Anca Silvestru**

**CLUJ-NAPOCA
2018**

Comisia de doctorat

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

Coordonator științific: Prof. Dr. Ing. Anca Silvestru
Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj - Napoca

Referenți: Prof. Dr. Aurel Pui
Universitatea Alexandru Ioan Cuza, Iași

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

Conf. Dr. Ing. Monica Venter
Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj - Napoca

Cuvinte – cheie: compuși seleniu-organici, săruri de trifenilteluroniu, compuși staniu-organici, sinteză chimică, investigare structurală, hipercoordinare, liganzi ditiocarbamato

Data susținerii publice: **28.09.2018**

CUPRINS

Introducere.....	1
Capitolul 1. Esteri ai acizilor diorganocalcogenoselenofosfinici, Ph₂P(E)SeR' (E = S, Se).....	4
1.1. Date de literatură.....	4
1.2. Contribuții originale.....	6
1.2.1. Sinteză.....	7
1.2.2. Spectroscopie RMN.....	8
1.2.3. Studii prin difracție de raze X pe monocristal.....	13
1.3. Concluzii	14
Referințe bibliografice.....	14
Capitolul 2. Săruri de trifenilteluroniu.....	16
2.1. Date de literatură.....	16
2.2. Contribuții originale.....	25
2.2.1. Compuși cu anioni fosfor-organici.....	25
2.2.1.1. Sinteză.....	25
2.2.1.2. Investigare structurală.....	25
2.2.1.3. Studii prin difracție de raze X pe monocristal.....	31
2.2.2. Compuși cu anioni stibiu(III)-organici.....	33
2.2.2.1. Sinteză.....	33
2.2.2.2. Investigare structurală.....	33
2.3. Concluzii	37
Referințe bibliografice.....	38
Capitolul 3. Compuși diorganostaniu(IV) hipercoordinați.....	41
3.1. Date de literatură.....	41
3.1.1. Aspecte generale.....	41
3.1.2. Metode de sinteză.....	44
3.1.3. Caracterizare structurală.....	46
3.1.4. Aplicații.....	51
3.2. Contribuții originale.....	52
3.2.1. Sinteza complexilor staniu(IV)-organici.....	52
3.2.2. Investigare structurală.....	53
3.2.3. Studii prin difracție de raze X pe monocristal.....	67
3.3. Concluzii.....	72
Referințe bibliografice.....	73
Capitolul 4. Partea experimentală.....	75
4.1. Aspecte generale.....	75
4.2. Sinteze.....	77

Sinteza compusului [2-CH ₃ C ₆ H ₄]SeP(S)Ph ₂ (1).....	77
Sinteza compusului [2-(Me ₂ NCH ₂)C ₆ H ₄]SeP(S)Ph ₂ (2).....	78
Sinteza compusului [2-(MePr ⁱ NCH ₂)C ₆ H ₄]SeP(S)Ph ₂ (3).....	79
[2-(Me ⁱ PrN(H ⁺)CH ₂)C ₆ H ₅][Ph ₂ P(S)O] ⁻ (3a).....	79
Sinteza compusului [2-(Me ₂ NCH ₂)C ₆ H ₄]SeP(Se)Ph ₂ (4).....	80
Sinteza compusului [Ph ₃ Te][{(SPPPh ₂)(O ₂ SMe)N}] (5).....	81
Sinteza compusului [Ph ₃ Te][{SP(OEt) ₂ }(O ₂ SC ₆ H ₄ Cl-4)N] (6)	82
Sinteza compusului [Ph ₃ Te][O ₂ PPh ₂] (7).....	83
Sinteza compusului [Ph ₃ Te][{OP(OEt) ₂] ₂ N] (8).....	84
Sinteza compusului [Ph ₃ Te][Ph ₂ SbCl ₂] (9).....	85
Sinteza compusului [Ph ₃ Te][2-(Me ₂ NCH ₂)C ₆ H ₄ SbCl ₃] (10).....	86
Sinteza compusului Me ₂ Sn(S ₂ CNMe ₂)Cl (11).....	87
Sinteza compusului Me ₂ Sn(S ₂ CNEt ₂)Cl (12).....	88
Sinteza compusului ⁿ Bu ₂ Sn(S ₂ CNMe ₂)Cl(13).....	88
Sinteza compusului ⁿ Bu ₂ Sn(S ₂ CNEt ₂)Cl (14).....	89
Sinteza compusului [2-(Me ₂ NCH ₂)C ₆ H ₄]MeSn(S ₂ CNMe ₂)Cl (15).....	90
Sinteza compusului [2-(Me ₂ NCH ₂)C ₆ H ₄]MeSn(S ₂ CNEt ₂)Cl (16)	91
Sinteza compusului Me ₂ Sn(S ₂ CNMe ₂)(NCS) (17).....	92
Sinteza compusului Me ₂ Sn(S ₂ CNEt ₂)(NCS) (18).....	93
Sinteza compusului ⁿ Bu ₂ Sn(S ₂ CNMe ₂)(NCS) (19).....	93
Sinteza compusului ⁿ Bu ₂ Sn(S ₂ CNEt ₂)(NCS) (20).....	94
Sinteza compusului [2-(Me ₂ NCH ₂)C ₆ H ₄]MeSn(S ₂ CNMe ₂)(NCS) (21).....	95
Sinteza compusului [2-(Me ₂ NCH ₂)C ₆ H ₄]MeSn(S ₂ CNEt ₂)(NCS) (22).....	96
Sinteza compusului [2-(Me ₂ NCH ₂)C ₆ H ₄] ⁿ BuSn(S ₂ CNEt ₂)(NCS) (23).....	97
Sinteza compusului [2-(Me ₂ NCH ₂)C ₆ H ₄]MeSn(S ₂ CNMe ₂) ₂ (24).....	98
Sinteza compusului [2-(Me ₂ NCH ₂)C ₆ H ₄]MeSn(S ₂ CNEt ₂) ₂ (25).....	99
Referințe bibliografice.....	100
Anexe.....	102

Introducere

În prezenta lucrare a fost urmărită sinteza unor noi compuși element-organici ai unor elemente din grupele principale (Se, Te și Sn), cu liganzi bidentați și/sau grupări organice cu brațe pendante capabile a funcționa *C,N* chelatic față de atomul central (Se sau Sn). Anterior s-a observat că în compușii ionici de tip $[\text{Ph}_3\text{Te}]^+[(\text{XPh}_2)(\text{YPh}_2)\text{N}]^-$ ($\text{X}, \text{Y} = \text{S}, \text{O}$), pe lângă interacțiunile electrostatice cation – anion, se stabilesc contacte $\text{O}\cdots\text{Te}$ și $\text{S}\cdots\text{Te}$ în domeniul sumei razelor van der Waals pentru cele două elemente, ceea ce conduce la creșterea numărului de coordinare la atomul de telur.⁴ În studiile prezentate în această lucrare a fost investigat comportamentul unor liganzi fosfor-organici înrudiți față de cationul $[\text{Ph}_3\text{Te}]^+$, urmărind eventuale contacte cation – ligand anionic care pot conduce la creșterea numărului de coordinare la telur. Pentru comparație, au fost investigate și două săruri de trifenilteluroniu cu anioni stibiu(III)-organici care nu au posibilitatea de a stabili interacțiuni cu atomul de telur, altele decât cele de tip electrostatic.

Studiile realizate s-au axat pe compuși ai seleniului, telurului și staniului nu doar din considerente structurale, ci și aplicative, după cum reiese din datele menționate în continuare.

Chimia compușilor seleniu-organici a devenit un domeniu de cercetare intens investigat în ultimii ani datorită potențialelor aplicații ale acestor compuși în sinteza organică, biochimie sau nanomateriale cu aplicații în microelectronică (semiconductori). Compușii seleniu-organici ce conțin gruparea organică *N,N*-diorganobenzilamină, în care atomul de azot din brațul pendant este capabil de a stabili interacțiuni $\text{N}\rightarrow\text{Se}$, prezintă proprietăți catalitice și activitate antioxidantă mai pronunțate decât cei substituiți cu grupări organice simple.⁵ Recent, compuși seleniu(II)-organici au fost utilizați în procese de polimerizare radicalică, ca agenți RAFT (Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization).⁶

Compușii telur-organici și-au găsit de asemenea aplicații în cataliză, biologie și microelectronică.⁷ Telururile metalelor Sb_2Te_3 și Bi_2Te_3 au proprietăți termoelectrice, astfel încât în ultimii ani s-au făcut cercetări pentru obținerea unor precursori, sursă unică sau sursă duală, pentru astfel de nanomateriale.⁸

Compușii staniu(IV)-organici sunt bine cunoscuți pentru activitatea lor biologică, aceasta fiind influențată atât de natura grupărilor organice legate de metal, cât și de natura liganzilor anionici prezenți în moleculă.⁹ Chimia compușilor staniu(IV)-organici hipervalenți s-a dezvoltat în ultimii ani, urmărind sinteza și caracterizarea în soluție și în stare solidă a unor compuși ce conțin liganzi cu unul sau două brațe pendante, 2-(Me_2NCH_2) C_6H_4 sau 2,6-(Me_2NCH_2) $_2\text{C}_6\text{H}_3$. Ditiocarbamații staniu(IV)-organici prezintă interes atât ca agenți biologic

activi, cât și ca potențiali precursori pentru nanomateriale (sulfură de staniu) folosite în microelectronică.¹⁴

Referințe bibliografice

1. J. I. Musher, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1969**, 8, 54.
2. (a) Kin-ya Akiba (Ed.), *Chemistry of Hypervalent Compounds*, Wiley-VCH, New York, **1999**. (b) C. W. Perkins, J. C. Martin, A. J. Arduengo III, W. Lau, A. Alegria, J. C. Koci, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 7753.
3. N. W. Alcock, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1972**, 15, 1.
4. J. E. Drake, A. Silvestru, J. Yang, I. Haiduc, *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, 271, 75.
5. A. J. Mukherjee, S. S. Zade, H. B. Singh, R. B. Sunoj, *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 4357.
6. J. Moon, H. Nam, S. Kim, J. Ryu, C. Han, C. Lee, S. Lee, *Tetrahedron Lett.*, **2008**, 49, 5137.
7. H. Taka, Y. Yamazaki, T. Shimizu, N. Kamigata, *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 2127.
8. Z. Rappoport, *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds, Patai's Chemistry of Functional Groups*, Vol. 4., John Wiley & Sons Chichester, England, **2013**.
9. A. G. Davies, M. Gielen, K. H. Pannell, E. R. T. Tiekink, *Tin Chemistry: Fundamentals, Frontiers and Applications*, John Wiley & Sons, **2008**.
10. Sadiq-ur-Rehman, M. A. Choudhary, M. H. Bhatti, S. Ali, *J. Iran. Chem. Soc.*, **2012**, 9, 35.
11. C. E. Carraher Jr., M. R. Roner, *J. Organomet. Chem.*, **2014**, 751, 67.
12. A. Ruzicka, L. Dostal, R. Jambor, V. Buchta, J. Brus, I. Cisarova, M. Holcapek, J. Holecek, *Appl. Organomet. Chem.*, **2002**, 16, 315.
13. R. A. Popa, A. Licarete, M. Banciu, A. Silvestru, *Appl. Organometal. Chem.*, **2018**, 32, 4252.
14. (a) D. J. Lewis, K. Punarja, O. Bakr, C. A. Muryn, M. A. Malik, P. O'Brien, *Inorg. Chem. Front.*, **2014**, 1, 577. (b) C. E. Knapp, C. J. Carmalt, *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, 45, 1036.

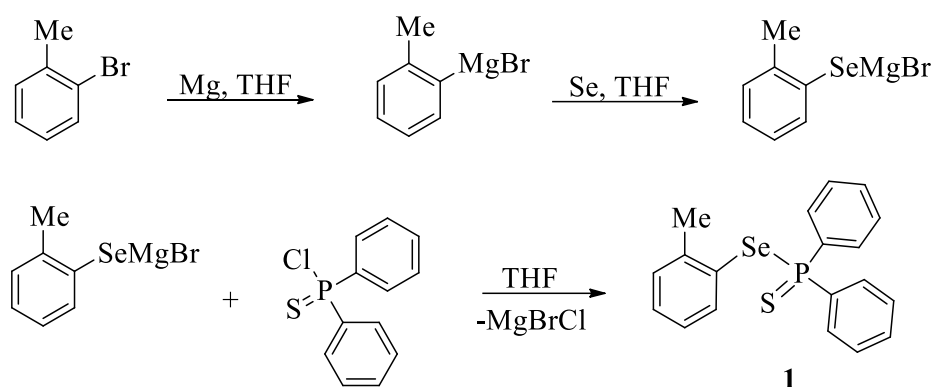
Capitolul 1. Esteri ai acizilor diorganocalcogenoseleno-fosfinici, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{E})\text{SeR}'$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$)

1.2. Contribuții originale

Prin studiile efectuate s-a urmărit sinteza unor noi compuși fosfor(V)–organici care conțin atât sulf, cât și seleniu în moleculă și care ar putea fi utilizați ca și agenți RAFT în reacții de polimerizare.

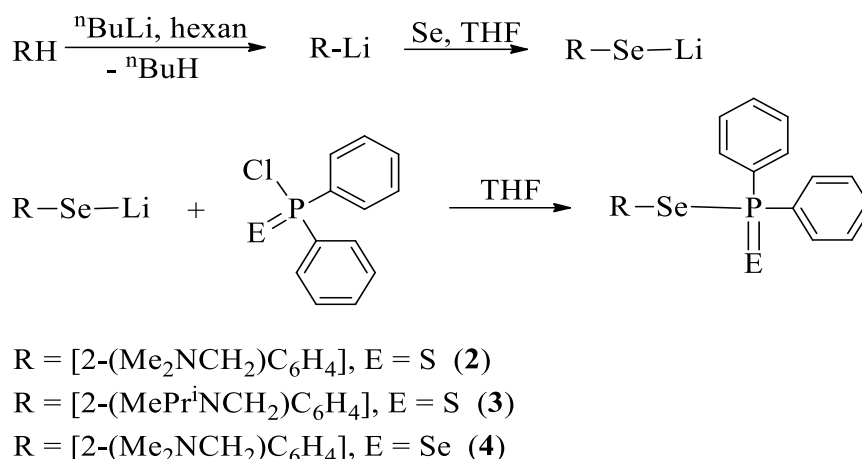
1.2.1 Sintează

$\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{SeTol-}o$ (**1**) a fost sintetizat conform Schemei 1.4. Inițial s-a recurs la inserția seleniului în legătura C–Mg din derivatul Grignard *o*-TolMgBr preparat *in situ*, după care, prin reacția între *o*-TolSeMgBr și clorura de tiofosfinil, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$, s-a obținut compusul **1**, sub forma unui ulei brun.



Schema 1.4.

Au fost realizate apoi o serie de reacții chimice conform Schemei 1.5, în scopul obținerii compușilor **2** – **4**, care conțin grupări organice cu brațe pendante legate de seleniu. Producții de reacție au fost izolați sub forma unor solide incolore sau slab gălbui și au fost caracterizați prin spectroscopie RMN multinucleară (^1H , ^{31}P și ^{77}Se acolo unde este cazul). Pentru compușii **1** și **2** au fost înregistrate și spectrele ^{13}C RMN.



Schema 1.5.

1.2.2. Spectroscopie RMN

Spectrele ^1H RMN ale compușilor **2** - **4** prezintă în zona aromatică semnale de tip multiplu, caracteristice protonilor *orto*, *meta* și *para* ai grupărilor fenil atașate de fosfor, precum și semnale datorate protonilor aromatici din gruparea $[2\text{-(Me}_2\text{NCH}_2\text{)C}_6\text{H}_4]$. În zona alifatică a spectrelor ^1H RMN ale compușilor **2** și **4** regăsim câte un singlet corespunzător protonilor metilici din grupările NMe_2 și câte un singlet corespunzător protonilor metilenici CH_2N . Ca urmare, zona alifatică a spectrelor ^1H RMN ale acestor compuși nu oferă informații care să sugereze coordonarea intramoleculară $\text{N} \rightarrow \text{Se}$ în soluție.

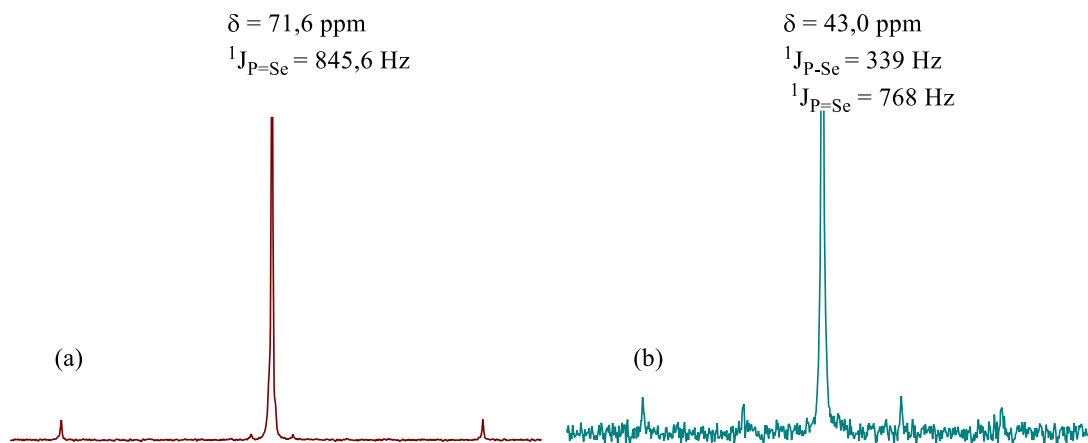


Fig. 1.3. Semnale ^{31}P RMN în spectrul materiei prime $\text{Ph}_2\text{P(Se)Cl}$ (a) și cel al compusului **4** (b) (CDCl_3 , 121 MHz)

Spectrul ^{31}P RMN (Fig. 1.3) pentru compusul **4** confirmă prezența legăturilor simplă P-Se și respectiv dublă P=Se , ceea ce determină prezența a două perechi de sateliți

Spectrele ^{77}Se RMN (Fig. 1.4) ale compușilor **1** și **2** ne confirmă prezența legăturii P–Se prin semnalele de tip dublet

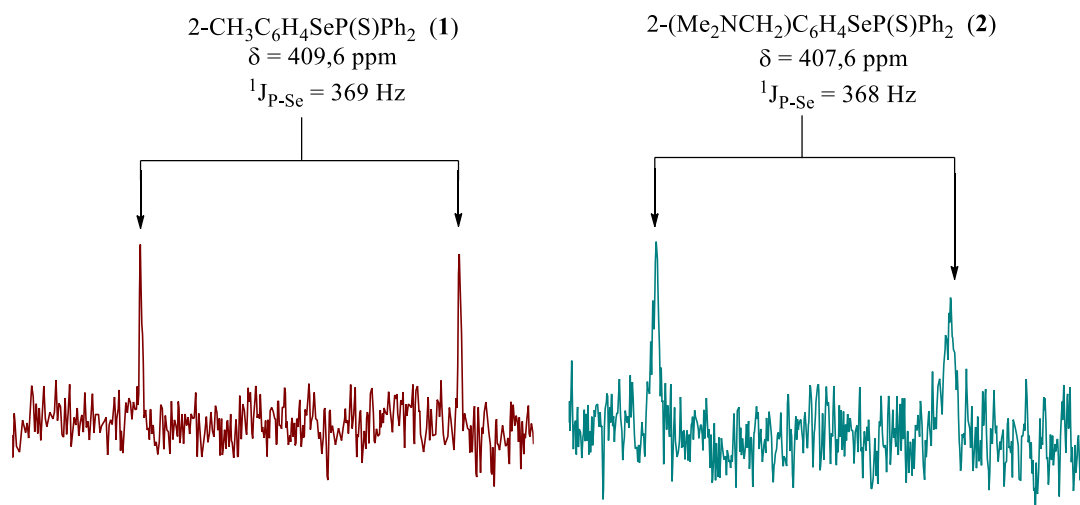


Fig. 1.4. Semnale de rezonanță ^{77}Se RMN pentru compușii **1** (a) și **2** (b)
(CDCl_3 , 58 MHz)

1.2.3. Studii prin difracție de raze X pe monocristal

Structura compusului $[2-(\text{Me}^i\text{PrN}(\text{H}^+)\text{CH}_2)\text{C}_6\text{H}_5][\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{O}]^-$ (**3a**).

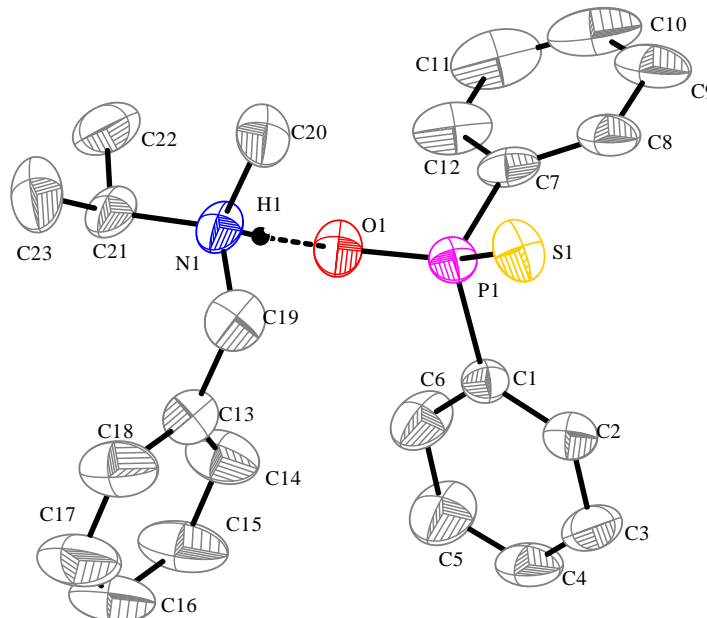


Fig. 1.9. Structura compusului **3a**. Pentru claritate atomii de hidrogen nu sunt reprezentați.
Elipsoizii termali sunt redați cu probabilitate 30%.

Geometria de coordinare în jurul atomilor de P și respectiv de N este tetraedrică distorsionată. Între cele două specii ionice formate la hidroliză, respectiv amina protonată

$[(\text{Me}^i\text{PrN}(\text{H})\text{CH}_2)\text{C}_6\text{H}_5]$ și $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{O}^-$ se stabilesc pe lângă interacțiunile electrostatice cation – anion și legături de hidrogen, distanța interatomică $\text{H}\cdots\text{O}$ (1,647(4) Å) fiind intermediară între $\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{H},\text{O})$ (2,75 Å) și $\Sigma r_{\text{cov.}}(\text{H},\text{O})$ (1,12 Å).²⁰

1.3. Concluzii

- S-au sintetizat compușii fosfor(V)–organici **1** – **4**, care ar putea fi utilizați ca și agenți RAFT. Sinteza compusului **1** s-a efectuat cu ajutorul derivaților organomagnezieni, iar sinteza compușilor **2** – **4** s-a efectuat prin reacția de *orto*-litieră, urmată de inserarea seleniului în legătura C–Li astfel formată și reacția cu clorura de difeniltio/selenu fosfinil.
- Toate sintezele s-au efectuat în atmosferă inertă datorită sensibilității compușilor la condițiile atmosferice.
- Compușii au fost caracterizați prin spectroscopie ^1H , ^{13}C , ^{31}P și ^{77}Se RMN. Spectrele ^1H și ^{13}C RMN prezintă semnalele caracteristice grupărilor prezente în moleculă și nu sugerează coordinarea intramoleculară N→Se.
- Alături de compusul **3** a fost izolată și sarea **3a**, rezultată prin descompunere și hidroliză.
- Compusul **3a** a fost caracterizat în stare solidă prin difracție de raze X pe monocristal și s-a pus în evidență structura ionică a acestuia.

Referințe bibliografice

1. J. Moon, H. Nam, S. Kim, J. Ryu, C. Han, C. Lee, S. Lee, *Tetrahedron Lett.*, **2008**, *49*, 5137.
2. (a) C. Konn, F. Morel, D. L. Beyou, P. Chaumont, E. Bourgeat-Lami, *Macromolecules*, **2007**, *40*, 7464.
(b) J. Nicolasa, G. Yohann, C. Lefay, D. Bertin, D. Gimes, B. Charleux, *Progress in Polymer Science*, **2013**, *38*, 63.
3. (a) N. V. Tsarevsky, K. Matyjaszewski, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 2270.
(b) J. Ran, L. Wu, Z. Zhang, T. Xu, *Prog. Polym. Sci.*, **2014**, *39*, 124.
4. (a) C. L. McCormick, A. B. Lowe, *Chem. Res.*, **2004**, *37*, 312.
(b) C. Barner-Kowollik, T. P. Cavis, J. P. A. Heutes, M. H. Stenzel, P. Vana, M. J. Whittaker, *Polym. Sci., Part. A: Polym. Chem.*, **2003**, *41*, 365.
(c) X. Tian, J. Ding, B. Zhang, F. Qiu, X. Zhuang, Y. Chen, *Polymers*, **2018**, *10*, 318.

5. (a) D. Gigmes, D. Berin, S. Marque, O. Guerret, P. Tordo, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, *44*, 1227.
(b) J. Moon, H. Nam, S. Kim, J. Ryu, C. Han, C. Lee, S. Lee, *Tetrahedron Lett.*, **2008**, *49*, 5137.
6. T. Kimura, T. Murai, *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, 952.
7. C. Barner-Kowollik, T. P. Cavis, J. P. A. Heutes, M. H. Stenzel, P. Vana, M. J. Whittaker, *Polym. Sci., Part. A: Polym. Chem.*, **2003**, *41*, 365.
8. R. T. A. Mayadunne, E. Rizzardo, J. Chiefari, Y. K. Chong, G. Moad, S. H. Thang, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 6977.
9. D. J. Keddie, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules*, **2012**, *45*, 5321.
10. M. Benaglia, M. Chen, Y. K. Chong, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules*, **2009**, *42*, 9384.
11. A. Theis, M. H. Stenzel, T. P. Davis, M. L. Coote, C. Barner-Kowollik, *Aust. J. Chem.*, **2005**, *58*, 437.
12. Y. K. Chong, J. Kristina, T. P. T. Le, G. Moad, A. Postma, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules*, **2003**, *36*, 2256.
13. J. Lai, D. Filla, R. Shea, *Macromolecules*, **2002**, *35*, 6754.
14. E. Chernikova, P. Terpugova, C. O. Bui, B. Charleux, *Polym. Int.*, **2002**, *51*, 1117.
15. G. Moad, J. Cheifari, J. Kristina, A. Postma, R. T. A. Mayadunne, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Polym. Int.*, **2000**, *768*, 278.
16. S. H. Thang, Y. K. Chong, R. T. A. Mayadunne, G. Moad, E. Rizzardo, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, *40*, 277.
17. (a) A. Alberti, M. Benaglia, M. Laus, K. Sparnacci, *J. Org. Chem.*, **2002**, *67*, 7911.
(b) J. L. Hodgson, K. A. Green, M. L. Coote, *Org. Lett.*, Vol. 7, **2005**, *7*, 4581.
(c) D. Gigmes, D. Bertin, S. Marque, O. Guerret, P. Tordo, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 1227.
18. J. Fossey, D. Lefort, J. Sorba, *Free Radicals in Organic Chemistry*; Masson: Paris, France, **1995**.
19. M. W. Schmidt, P. H. Truong, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5217.
20. N. W. Alcock, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1972**, *15*, 1.

Spectrometrie de masă

Spectrele de masă sunt în concordanță cu structura ionică a acestor compuși. Pentru toți acești compuși în spectrul de masă ESI+ apare peak-ul de bază corespunzător cationului $[\text{Ph}_3\text{Te}]^+$ la valoarea m/z 361,02, în timp ce în spectrele ESI- apar peak-uri corespunzătoare anionilor fosfororganici (Fig. 2.12).

Conductibilitate molară

Conductibilitatea molară a compușilor în DMSO este mai mică decât cea a materiei prime Ph_3TeCl ($\Lambda_M = 79,9 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) care, la rândul său este mai scăzută decât cea corespunzătoare KCl complet dissociată în apă (soluție 0,01 M, $\Lambda_M = 141 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)³⁷⁻³⁹ și în concordanță cu comportamentul de electroliți 1:1. Acest comportament sugerează incompleta disociere și existența interacțiunilor $\text{Te}\cdots\text{Cl}$ în cazul Ph_3TeCl ,⁴⁰ respectiv $\text{Te}\cdots\text{O/S}$ în cazul compușilor investigați pe parcursul acestui studiu.

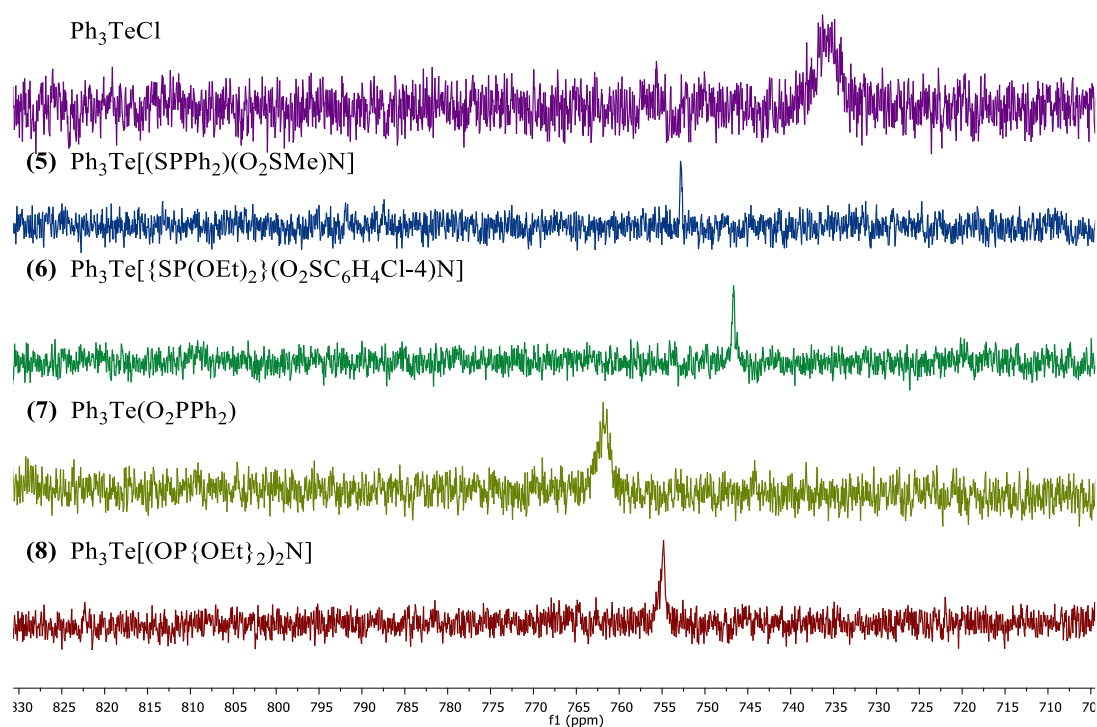


Fig. 2.10. Semnale de rezonanță ^{125}Te RMN pentru compușii **5 – 8** (CDCl_3 , 126,33 MHz)

2.2.1.3. Studii prin difracție de raze X pe monocristal

Structura compusului 7-Ph₂P(O)OH determinată prin difracție de raze X pe monocristal

Anionul $[\text{Ph}_2\text{PO}_2]^-$ și acidul liber $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ interacționează cu telurul prin intermediul atomilor de oxigen, ceea ce determină, împreună cu cele 3 legături C–Te geometria de coordinare în jurul atomului de telur ca fiind o piramidă pătrată distorsionată, cu o grupare fenil în poziție apicală.

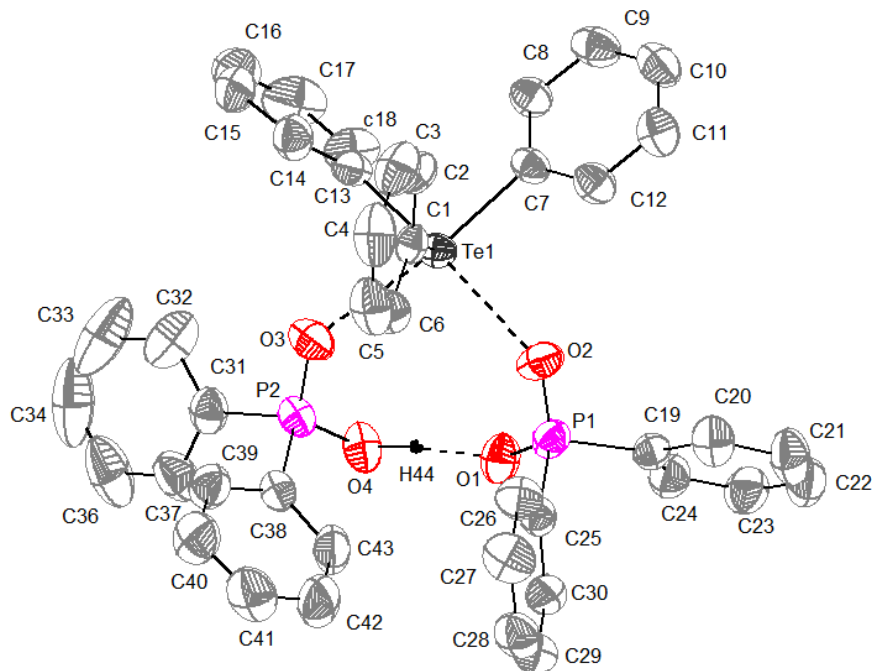
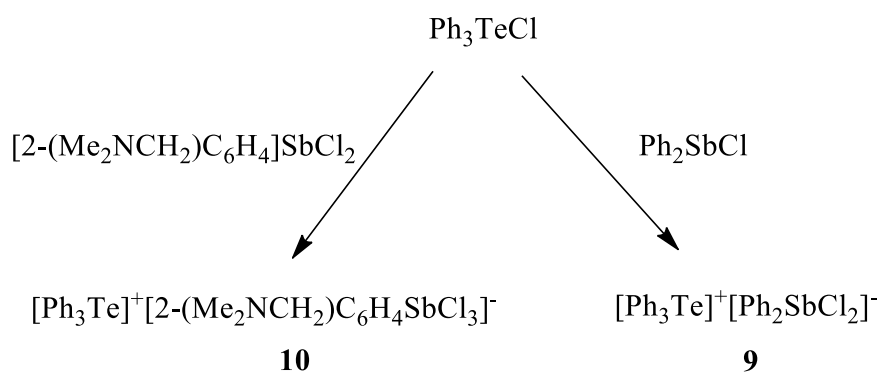


Fig. 2.13. Structura compusului $7 \cdot \text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ determinată prin difracție de raze X pe monocristal. Pentru claritate atomii de hidrogen nu sunt reprezentați. Elipsoizii termali sunt redați cu probabilitate 50%.

2.2.2. Compuși cu anioni stibiu(III)-organici

2.2.2.1. Sinteză

Au fost sintetizați de asemenea compuși ionici conținând anioni stibiu-organici (Schema 2.14).



Schema 2.14.

Compușii **9** și **10** au fost caracterizați prin spectroscopie RMN (^1H , ^{13}C și ^{125}Te), spectrometrie de masă și conductibilitate molară.

2.3. Concluzii

- Sintetiza compușilor de triorganoteluroniu **5** – **8** s-a realizat prin reacția de metateză între Ph_3TeCl și sărurile de potasiu ale acizilor fosfor-organici corespunzători.
- Compușii **9** și **10** au fost obținuți prin transferul anionului Cl^- de la Ph_3TeCl la Ph_2SbCl , respective la $2\text{-(Me}_2\text{NCH}_2\text{)C}_6\text{H}_4\text{SbCl}_2$, astfel încât numărul de coordinare la atomul de stibiu crește cu o unitate.
- Toți compușii au fost caracterizați prin spectroscopie ^1H , ^{13}C , ^{31}P și ^{125}Te RMN.
- Spectrele ^1H și ^{13}C RMN ale compusului **10** nu indică existența interacțiunii intramoleculare $\text{N} \rightarrow \text{Sb}$.
- Spectrele ^{31}P și ^{125}Te RMN prezintă câte un singur semnal de tip singlet în toți compușii studiați, cu excepția compusului $\text{Ph}_3\text{Te}[(\text{OP}(\text{OEt})_2)_2\text{N}]$ (**8**), pentru care spectrul ^{31}P RMN prezintă două semnale în raport de intensitate 1:1, ceea ce sugerează ne-echivalența celor doi atomi de fosfor, probabil datorită interacțiunii $\text{O} \cdots \text{Te}$ stabilite între cationul $[\text{Ph}_3\text{Te}]^+$ cu unul dintre atomii de oxigen legați de fosfor din ligandul fosfor-organic.
- Valorile conductibilităților molare determinate în DMSO sugerează structuri ionice, corespunzătoare unor electroliți 1:1 pentru compușii cu anioni stibiu-organici, în timp ce pentru compușii cu liganzi fosfor-organici, valorile semnificativ mai scăzute sugerează slabe interacțiuni $\text{Te} - \text{ligand}$ în domeniul sumei razelor van der Waals, adiționale celor electrostatice.
- Spectrele de masă ESI-MS sunt în concordanță cu structura ionică a acestor compuși. În spectrul de masă ESI+ MS apare peak-ul de bază corespunzător cationului $[\text{Ph}_3\text{Te}]^+$ la valoarea m/z 361,02, în timp ce în spectrele ESI- MS apar peak-uri corespunzătoare anionilor fosfororganici (**5** – **8**), respectiv anionilor stibiu(III)-organici (**9** și **10**).
- Structura moleculară obținută prin difracție de raze X pe monocristal, obținută pentru compusul $\text{Ph}_3\text{Te}[\text{O}_2\text{PPh}_2] \cdot \text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ (**7**·**Ph₂P(O)OH**) prezintă interacțiuni puternice $\text{Te} \cdots \text{O}$ între cationul trifenilteluroniu, anionul Ph_2PO_2^- și acidul liber $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{H}$. Caracterul monodentat al celor 2 liganzi față de telur determină geometria de coordinare de piramidă pătrată distorsionată.

Referințe bibliografice

1. A. Cahours, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1865**, 135, 352.
2. C. Lederer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1911**, 44, 2287.
3. R. F. Ziolo, D. D. Titus, *J. Appl. Crystallogr.*, **1976**, 9, 506.
4. R. F. Ziolo, K. Pritchett, *J. Organomet. Chem.*, **1976**, 116, 211.
5. D. D. Titus, J. S. Lee, R. F. Ziolo, *J. Organomet. Chem.*, **1976**, 120, 381.
6. J. S. Lee, D. D. Titus, R. F. Ziolo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, **1976**, 501.
7. J. S. Lee, D. D. Titus, R. F. Ziolo, *Inorg. Chem.*, **1977**, 16, 2487.
8. K. J. Irgolic, *Organotellurium Compounds*, **1990**, E12b, 676.
9. W. H. H. Gunther, J. Nepywoda, J. Y. C. Chu, *J. Organomet. Chem.*, **1974**, 74, 79.
10. T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, H. Piotrowski, I. Schwab, M. Vogt, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 2701.
11. D. Hellwinkel, G. Fahrbach, *Chem. Ber.*, **1968**, 101, 574.
12. D. P. Rainville, R. A. Zingaro, *J. Organomet. Chem.*, **1980**, 190, 277.
13. F. Becker, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1975**, 180, 257.
14. A. Osuka, H. Suzuki, *Tetrahedron Lett.*, **1983**, 24, 5109.
15. T. Kemmitt, W. Levason, *Organometallics*, **1989**, 8, 4303.
16. X. Huang, L. Xie, H. Wu, *J. Org. Chem.*, **1988**, 53, 4862.
17. T. N. Srivastava, R. C. Srivastava, M. Singh, *Indian J. Chem. Sect. A*, **1980**, 19, 435.
18. K. Lederer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1920**, 47, 1430.
19. E. Krause, G. Renwanz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1929**, 62, 1710.
20. G. A. Casagrande, C. Raminelli, E. S. Lang, S. de Souza Lemos, *Inorg. Chim. Acta*, **2011**, 365, 492.
21. N. Petragnani, *Tellurium in Organic Synthesis*, Academic Press, Inc. San Diego, CA, **1944**.
22. F. H. Musa, W. R. McWhinnie, *J. Organomet. Chem.*, **1978**, 159, 37.
23. N. S. Dance, W. R. McWhinnie, J. Mallaki, Z. Monsef-Mirzai, *J. Organomet. Chem.*, **1980**, 198, 131.
24. N. J. Hill, W. Levason, G. Reid, A. J. Ward, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 642, 186.
25. A. B. Shein, A. N. Nedugov, *Prot. Met.*, **2000**, 36, 240.
26. S. Santos dos Santos, E. S. Lang, G. Manzoni de Oliviera, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 3081.
27. K. K. Verna, A. Saini, O. P. Agrawal, *Asian J. Chem.*, **1991**, 3, 70.
28. J. E. Drake, A. Silvestru, J. Yang, I. Haiduc, *Inorg. Chim. Acta.*, **1998**, 271, 75.

29. A. Silvestru, I. Haiduc, *Polyhedron*, **1995**, *14*, 2047.
30. J. E. Grake, M. L. Y. Wong, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, *377*, 43.
31. A. K. Singh, J. K. Basumatary, T. P. Singh, B. Padmanabhan, *J. Organomet. Chem.*, **1992**, *424*, 33.
32. H. S. Breunig, T. Koehne, O. Moldovan, A. M. Preda, A. Silvestru, C. Silvestru, R. A. Varga, L. F. Piedra-Garza, U. Kortz, *J. Organomet. Chem.*, **2010**, *695*, 1307.
33. M. Szabo, D. Ban, C. Rat, A. Silvestru, J. E. Drake, M. B. Hursthouse, M. E. Light, *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, *357*, 3595.
34. D. Oltean, A. Pöllnitz, A. Silvestru, *Polyhedron*, **2013**, *53*, 67.
35. D. Fenske, R. Mattes, J. Lons, K. F. Tebbe, *Chem. Ber.*, **1973**, *106*, 1139.
36. W. H. H. Gunther, J. Nepywoda, J. Y. C. Chu, *J. Organomet. Chem.*, **1974**, *74*, 79.
37. Y. C. Wu, W. F. Koch, K. W. Pratt, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, **1991**, *96*, 191.
38. Y. C. Wu, W. F. Koch, D. Feng, L. A. Holland, E. Juhasz, E. Arvay, A. Tomek., *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, **1994**, *99*, 241.
39. K. W. Pratt, W. F. Koch, Y. C. Wu, P. A. Berezansky, *Pure Appl. Chem.*, **2001**, *73*, 1783.
40. R. F. Ziolo, M. Extine, *Inorg. Chem.*, **1980**, *19(10)*, 2965.
41. J. Emsley, *Die Elemente*, Walter de Gruyter, Berlin, **1994**.
42. L. M. Opris, A. Silvestru, C. Silvestru, H. J. Breunig, E. Lork, *Dalton Trans.*, **2003**, 4367.
43. G. Becker, O. Mundt, M. Sachs, H. J. Breunig, E. Lork, J. Probst, A. Silvestru, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2001**, *627*, 699.

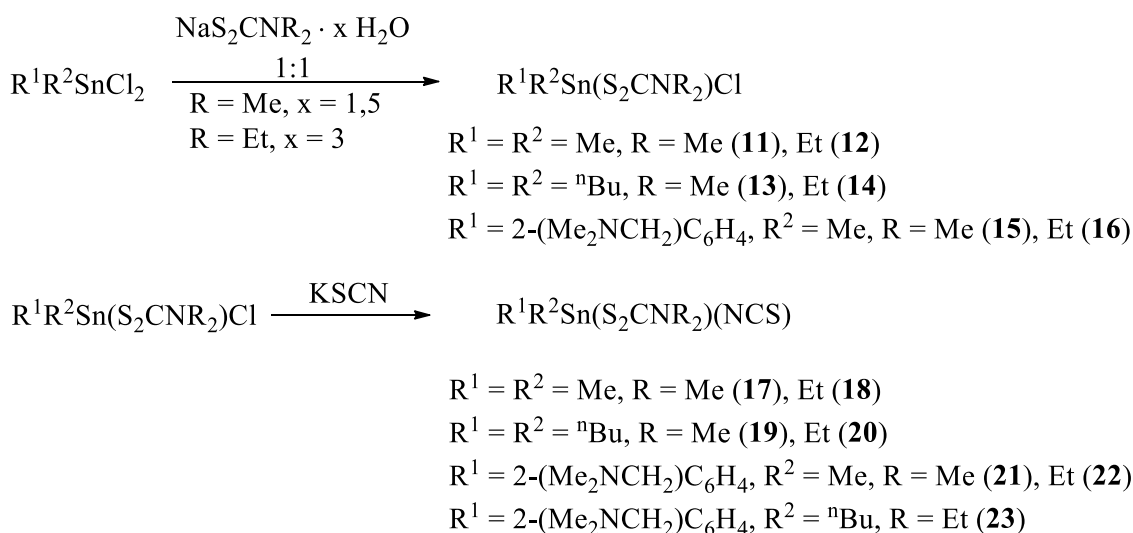
Capitolul 3. Compuși diorganostaniu(IV) hipercoordinați

3.2. Contribuții originale

Acest capitol prezintă contribuțiile prezentei lucrări la chimia compușilor staniu(IV)–organici cu liganzi de tip ditiocarbamato și tiocianato.

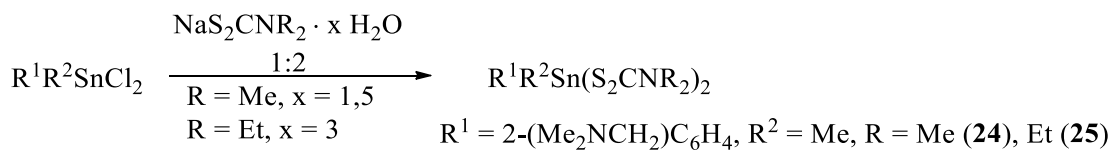
3.2.1. Sinteza complexilor staniu(IV)-organici

Au fost preparați noi complecși staniu(IV)–organici conform Schemelor 3.4 și 3.5. Complecșii **17** – **23** au fost obținuți prin reacții de metateză, în două etape (Schema 3.4). Diclorurile diorganostaniu(IV) au fost tratate cu diorganoditiocarbamați de sodiu în raport molar 1:1, formând compuși **11** – **16**, care în continuare, în reacție cu KSCN au condus la derivații **17** – **23**.



Schema 3.4.

Compușii **24** și **25** au fost obținuți prin reacția dintre diclorurile de diorganostaniu(IV) și diorganoditiocarbamați de sodiu în raport molar 1:2 (Schema 3.5).



Schema 3.5.

Compușii au fost izolați ca solide microcristaline incolore, excepție făcând derivații substituți cu grupări ⁿBu, **13**, **14**, **19**, **20** și **23**, care sunt uleiuri.

Compușii au fost investigați prin spectroscopie RMN și spectrometrie de masă, cei solizi și prin IR, iar pentru unii dintre ei au fost determinate structurile moleculare prin difracție de raze X pe monocristal.

Semnalele grupărilor organice legate de atomul de staniu în spectrele ¹H și ¹³C RMN sunt însoțite de sateliți ¹H – ^{117/119}Sn, respectiv ¹³C – ^{117/119}Sn. Pe baza constantelor de cuplaj din spectrele compușilor substituți cu câte două grupări alifatice s-a calculat unghiul C–Sn–C în soluție și s-a propus o geometrie de coordinare pentru compușii investigați. Geometria propusă este cea de bipiramidă trigonală pentru compușii cu două grupări alchil legate de staniu, ambele fiind în poziție ecuatorială. Pentru compușii **17** și **18** valoarea unghiului C–Sn–C calculată în soluție este apropiată de cea determinată în stare solidă prin difracție de raze X pe monocristal.

În Fig. 3.18 sunt reprezentate semnalele de rezonanță ^1H și ^{13}C RMN pe baza cărora s-au calculat unghiurile C–Sn–C în compusul **17**.

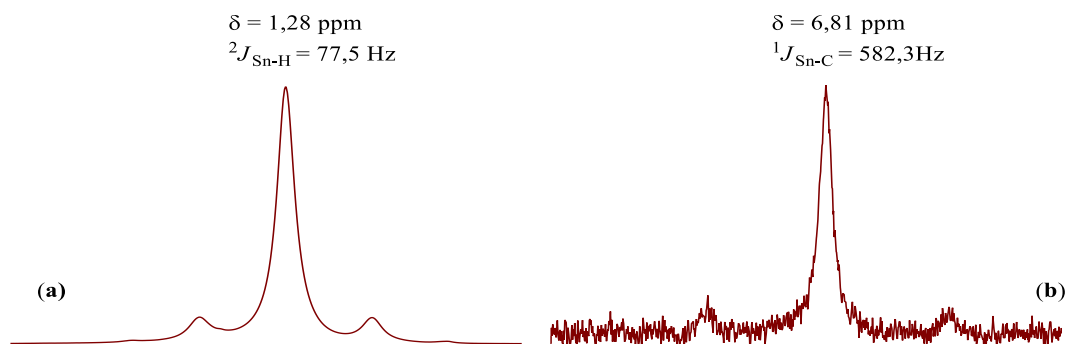


Fig. 3.18. Semnalele de rezonanță date de grupările Me_2Sn în spectrele ^1H RMN (a) și ^{13}C RMN (b) ale compusului **17** (CDCl_3)

Spectrometrie de masă

Spectrele de masă ESI+, înregistrate pentru compușii **11** – **16** în metanol prezintă peak-ul cu intensitate maximă (100 %) la valori m/z corespunzătoare ionilor $[\text{M}-\text{Cl}]^+$. Pentru compușii **17** – **23** peak-ul de bază este $[\text{M}-\text{NCS}]^+$ (100).

Spectrometrie în infraroșu

Spectrele IR ale compușilor care conțin liganzi SCN^- prezintă benzi foarte intense $\nu(\text{CN})$ în jurul valorii de 2050 cm^{-1} și benzi $\nu(\text{CS})$ în intervalul $754 - 798\text{ cm}^{-1}$, susținând comportamentul izotiocianato al ligandului SCN^- în stare solidă³⁴, după cum se observă și în structurile compușilor **17**, **18** și **22** determinate prin difracție de raze X pe monocristal.

Comportament termic

Comportamentul termic al compușilor **17**, **18** și **25** a fost analizat prin analiză termogravimetrică. Analizele s-au desfășurat în condiții non-izoterme, pe intervalul de temperatură 20 - 1000°C , cu o viteză de încălzire de $10^\circ\text{C}/\text{min.}$, în aer.

3.2.3. Studii prin difracție de raze X pe monocristal

Pentru compușii **17**, **18**, **22** și **25** au fost determinate structurile moleculare prin difracție de raze X pe monocristal.

Structura moleculară a compusului **17** este prezentată în Fig. 3.26.

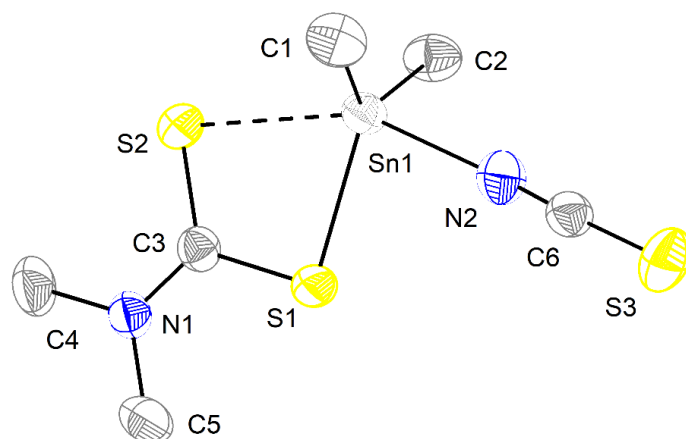


Fig. 3.26. Structura moleculară a compusului $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{NCS})$ (**17**). Pentru claritate atomii de hidrogen nu sunt reprezentați. Elipsoizii termali sunt redați cu probabilitate 30%.

Geometria de coordinare în jurul atomului de Sn este cea de bipiramidă trigonală distorsionată și este determinată, în planul ecuatorial de cei doi atomi de carbon C1 și C2 din grupările metil legate de staniu și atomul S1 al grupării dimetilditiocarbamat, în timp ce pozițiile axiale sunt ocupate de atomii S2 și de atomul de azot N2 al ligandului izotiocianato ($\text{S2-Sn1-N2 } 152,63(12)^\circ$).

În cristal moleculele sunt asociate în lanțuri polimerice în zig-zag prin coordonarea în punte a ligandului NCS^- ($\text{NCS}\cdots\text{Sn } 4,02 \text{ \AA}$ vs. $\Sigma r_{\text{vdw}}(\text{S},\text{Sn}) 4,05 \text{ \AA}^{15}$) (Fig. 3.27).

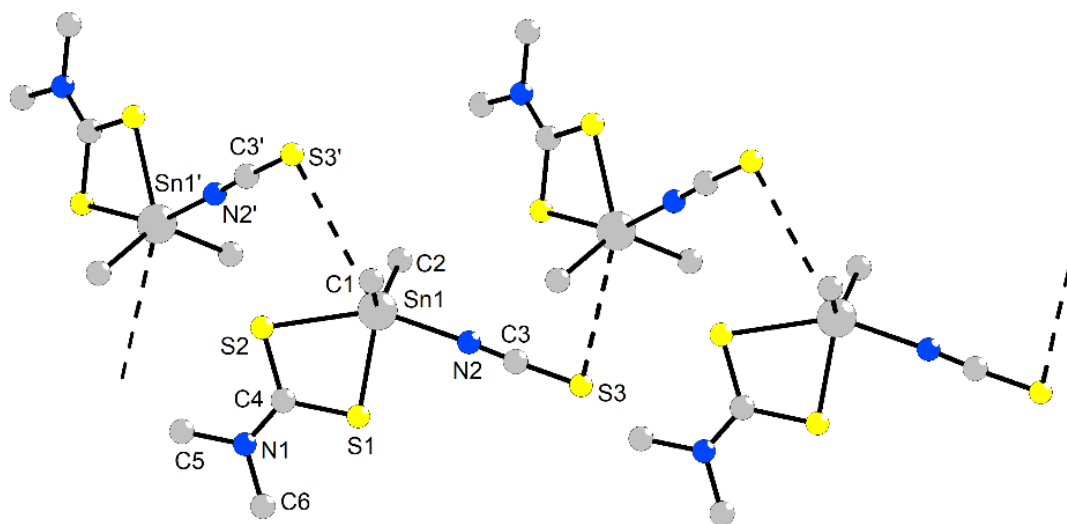


Fig. 3.27. Asociere polimerică în compusul $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{NCS})$ (**17**)

Structura moleculară a compusului **22** este prezentată în Fig. 3.30. Geometria de coordinare în jurul atomului de staniu este cea de octaedru distorsionat și este determinată de

comportamentul bidentat al ligandului ditiocarbamat, de comportamentul *C,N* chelatic al grupării [2-(Me₂NCH₂)C₆H₄] și cei doi liganzi monodentați, respectiv gruparea metil și ligandul izotiocianato. Interacțiunea intramoleculară N→Sn este una foarte puternică, distanța interatomică fiind 2,55(3) Å.

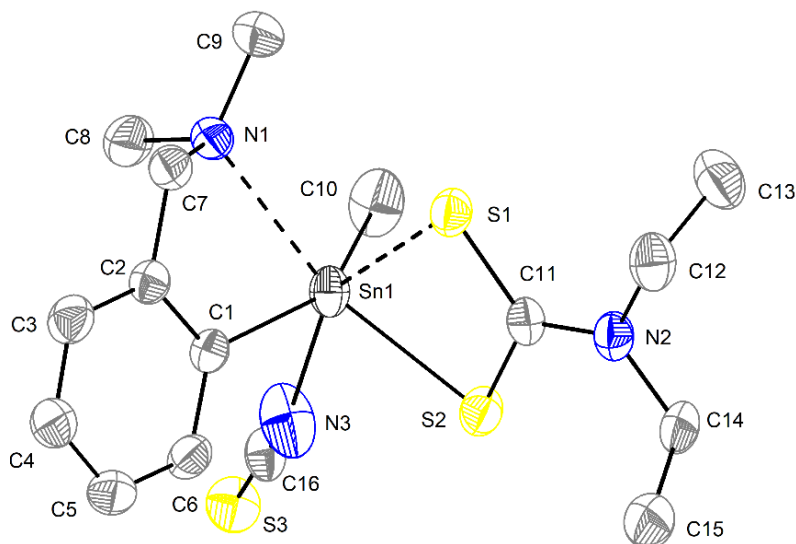


Fig. 3.30. Structura moleculară a compusului [2-(Me₂NCH₂)C₆H₄]MeSn(S₂CNEt₂)(NCS) (**22**). Pentru claritate atomii de hidrogen nu sunt reprezentați. Elipsoizii termali sunt redați cu probabilitate 30%.

3.3. Concluzii

- Compușii **11** – **16** de tip R¹R²Sn(S₂CNR₂)Cl s-au obținut prin reacția dintre diclorurile de diorganostaniu(IV) și diorganoditiocarbamați de sodiu, în raport molar 1:1.
- Compușii **11** – **16** prin tratare cu KSCN în raport molar 1:1 au condus la complexii **17** – **23**, de tip R¹R²Sn(S₂CNR₂)(NCS).
- Compușii **24** și **25**, R¹R²Sn(S₂CNR₂)₂ s-au obținut prin reacția dintre diclorurile de diorganostaniu(IV) cu diorganoditiocarbamați de sodiu în raport molar 1:2.
- Compușii au fost caracterizați prin spectroscopie RMN multinucleară (¹H, ¹³C, ¹¹⁹Sn). Spectrele ¹H și ¹³C RMN, în cazul compușilor cu grupări aril cu brațe pendante, nu sugerează coordinarea intramoleculară N→Sn în soluție. Pentru gruparea Me₂NCH₂ din compușii **21** – **23**, în spectrele măsurate la temperatura camerei, au fost observate semnale largi de tip singlet ceea ce sugerează că aceste grupări fie nu sunt coordonate la staniu, fie sunt implicate într-un proces fluxional rapid.

- Spectrele ^1H și ^{13}C RMN pentru compușii **11** – **14** și **17** – **20**, cu grupări alifactice legate de staniu, prezintă semnale de rezonanță ale acestora însoțite de sateliți $^1\text{H} - ^{119}\text{Sn}$ și respectiv $^{13}\text{C} - ^{119}\text{Sn}$. Pe baza constantelor de cuplaj $^1\text{H} - ^{119}\text{Sn}$ și $^{13}\text{C} - ^{119}\text{Sn}$ s-a putut calcula unghiul C–Sn–C și s-a putut propune o geometrie de coordinare a compușilor investigați în soluție, aceasta fiind cea de bipiramidă trigonală distorsionată.

- Grupările metil și etil din liganzii ditiocarbamat sunt echivalente la temperatura camerei în fiecare compus, prezentând doar un set de semnale caracteristice în spectrele ^1H și ^{13}C RMN, sugerând comportamentul bidentat al acestor liganzi în soluție. În cazul compusului **25**, cele două grupări ditiocarbamat sunt echivalente, dar protonii CH_2CH_3 sunt diastereotopici și dau două semnale de tip multiplu (sistem ABX_3) în spectrele ^1H RMN la temperatură scăzută.

- Spectrele ^{119}Sn RMN prezintă un singur semnal de tip singlet în fiecare dintre compușii studiați, astfel încât nu sugerează păstrarea comportamentului izotiocianato al ligandului SCN^- în soluție.

- Spectrele IR ale compușilor conținând ligandul SCN^- prezintă o bandă foarte intensă la cca. 2050 cm^{-1} corespunzătoare vibrației $\nu(\text{CN})$ și o bandă în intervalul $754 - 798\text{ cm}^{-1}$ corespunzătoare vibrației $\nu(\text{CS})$, sugerând un comportament izotiocianato al ligandului SCN^- în stare solidă.

- Spectrele de masă (ESI+) înregistrate pentru compușii **11** – **16** indică peak-ul de bază m/z (100%) ca fiind $[\text{M}-\text{Cl}]^+$, iar pentru compușii **17** – **23** m/z (100%) ca fiind $[\text{M}-\text{SCN}]^+$.

- Pentru compușii **17**, **18**, **22** și **25** s-au determinat structurile moleculare prin difracție de raze X pe monocristal. Pentru compușii **17** și **18** geometria de coordinare în jurul atomului de staniu este de bipiramidă trigonală distorsionată. Moleculele sunt asociate în cristal prin punți NCS între atomii de staniu, formând astfel lanțuri polimere.

- Pentru compușii **22** și **25** geometria de coordinare este de octaedru distorsionat, numărul de coordinare la staniu crescând la 6 în compusul **22** și la 7 în compusul **25**, datorită interacțiunii intramoleculare $\text{N} \rightarrow \text{Sn}$ puternice și a comportamentului C,N chelatic al grupării $2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4$.

- Ligandul diorganoditiocarbamat funcționează bidentat în toți compușii investigați, atât în soluție, cât și în stare solidă.

- Comportamentul termic al compușilor **17**, **18** și **25** a fost investigat prin analiză termogravimetrică, curbele indicând o pierdere de masă continuă în intervalul de temperatură

150 – 350°C printr-o succesiune de procese endoterme și exoterme, produșii finali putând fi asimilați SnS₂ sau SnO₂, comparabil cu datele existente în literatură pentru alți ditiocarbamați staniu(IV)-organici.

Referințe bibliografice

1. E. Frankland, *J. Chem. Soc.*, **1849**, 2, 263.
2. W. J. Pope and S. J. Peachey, *Proc. Chem. Soc.*, **1903**, 19, 290.
3. A. G. Davis, *Organotin Chemistry, Second Edition*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, **2004**.
4. P. Svec, Z. Ruzickova, P. Vlasak, J. Turek, F. de Proft, A. Ruzicka, *J. Organomet. Chem.*, **2016**, 801, 14.
5. A. Ruzicka, R. Jambor, J. Brus, I. Cisarova, J. Holecek, *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, 323, 163.
6. G. van Koten, J. T. B. H. Jastrzebski, J. G. Noltes, *J. Organomet. Chem.*, **1978**, 148, 233.
7. B. Kasna, R. Jambor, L. Dostal, L. Kolarova, I. Cisarova, J. Holecek, *Organomet.*, **2006**, 25, 148.
8. G. van Koten, J.G. Noltes, *Advan. Chem. Ser.*, **1976**, 157, 275.
9. R.A. Varga, A. Rotar, M. Schurmann, K. Jurkschat, C. Silvestru, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 1475.
10. R. A. Varga, M. Schurmann, C. Silvestru, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 623, 161.
11. A. Rotar, R. A. Varga, K. Jurkschat, C. Silvestru, *J. Organomet. Chem.*, **2009**, 694, 1385.
12. R.A. Varga, K. Jurkschat, C. Silvestru, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 708.
13. Kin-ya Akiba (Ed.), *Chemistry of Hypervalent Compounds*, Wiley-VCH, New York, **1999**.
14. N. W. Alcock, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1972**, 15, 1.
15. J. Emsley, *Die Elemente*, Walter de Gruyter, Berlin, **1994**.
16. A. Ruzicka, V. Pejchal, J. Holecek, A. Lycka, K. Jacob, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1998**, 63, 977.
17. P. Novak, Z. Padelkova, L. Kolarova, I. Cisarova, A. Ruzicka, J. Holecek, *Appl. Organometal. Chem.*, **2005**, 19, 1101.
18. (a) P. Svec, P. Novak, M. Nadvornik, Z. Pedalkova, I. Cisarova, L. Kolarova, A. Ruzicka, J. Holecek, *J. Fluorine Chem.*, **2007**, 128, 1390;
(b) J. Bares, P. Novak, M. Nadvorník, R. Jambor, T. Lebl, I. Cisarova, A. Ruzicka, J. Holecek, *Organometallics*, **2004**, 23, 2967.

19. (a) A. Ruzika, Z. Padelkova, P. Svec, V. Pejchal, L. Ceslova, J. Holecek, *J. Organomet. Chem.*, **2013**, 732, 47;
(b) R. Rippstein, G. Kickelbick, U. Schubert, *Monatsh. Chem.*, **1999**, 130, 385.
20. C. Coza, A. Stegarescu, R. Şuteu, A. Silvestru, *J. Organomet. Chem.*, **2015**, 777, 71.
21. I. Haiduc, D. B. Sowerby, *The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles* Academic Press, London, New York, **1987**.
22. P. Svec, P. Leinweber, M. Erben, Z. Ruzickova, A. Ruzicka, *J. Organomet. Chem.*, **2017**, 845, 90.
23. (a) T. P. Lockhart, W. F. Manders, J. J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 4546;
(b) T. P. Lockhart, W. F. Manders, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 892;
(c) J. Holecek, A. Lycka, *Inorg. Chim. Acta*, **1986**, 118, L15.
24. R. A. Varga, C. Silvestru, C. Deleanu, *Appl. Organometal. Chem.*, **2005**, 19, 153.
25. G. van Koten, J. T. B. H. Jastrzebski, J. G. Noltes, *J. Organomet. Chem.*, **1979**, 177, 283.
26. M. Biesemans, J. C. Martins, R. Willem, A. Lycka, A. Ruzicka, J. Holecek, *Magn. Reson. Chem.*, **2002**, 40, 65.
27. M. Gielen, A. G. Davies, K. Pannell, E. R. T. Tiekink, “*Tin Chemistry: Fundamentals, Frontiers, and Applications*”, John Wiley & Sons, Chichester, **2008**.
28. A. Ruzicka, L. Dostal, R. Jambor, V. Buchta, J. Brus, I. Cisarova, M. Holcapek, J. Holecek, *Appl. Organomet. Chem.*, **2002**, 16, 315.
29. M. Nath, R. Yadav, G. Eng, P. Musingarimi, *Appl. Organomet. Chem.*, **1999**, 13, 29.
30. Z. Padelkoca, T. Weidlich, L. Kolarova, A. Eisner, I. Cisarova, T. A. Zevaco, A. Ruzicka, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 5633.
31. T. Weidlich, L. Dusek, B. Vystrcilova, A. Eisner, P. Svec, A. Ruzicka, *Appl. Organomet. Chem.*, **2012**, 26, 293.
32. P. Svec, A. Eisner, L. Kolarova, T. Weidlich, V. Pejchal, A. Ruzicka, *Tetrahedron Lett.*, **2008**, 49, 6320.
33. S. Chandra, A. Ruzicka, P. Svec, H. Lang, *Anal. Chim. Acta*, **2006**, 577, 91.
34. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Part B, 6th Edition, Wiley, New Jersey, **2009**, p. 120.
35. A. K. Sharma, *Thermochim. Acta*, **1986**, 104, 339.
36. D. Perry, R. A. Geanangel, *Inorg. Chim. Acta*, **1975**, 13, 185.
37. J. O. Adeyemi, D. C. Onwudiwe, E. C. Hosten, *J. Saudi Chem. Soc.*, **2018**, 22, 427.
38. G. Barone, T. Chaplin, T. G. Hibbert, A. T. Kana, M. F. Mahon, K. C. Molloy, I. D. Worsley, I. P. Parkin, L. S. Price, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 1085.