



Universitatea Babeş-Bolyai Cluj-Napoca, România

Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică

Departmentul de Chimie

Centrul de Chimie Organică și Organometalică Supramoleculară

**Comportamentul în soluție și structura în stare solidă
a unor noi compuși din grupele principale (Sn, Pb, Te)
cu liganzi fosfor-organici**

Erzsébet-Eleonóra DENES
(căsătorită KAPRONCZAI)

Rezumatul tezei de doctorat

Coordonator științific:
Prof. Dr. Anca Silvestru

Cluj-Napoca

2021

Comisia de doctorat

Coordonator științific: Prof. Dr. Anca Silvestru

Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca, România

Președinte: Prof. Dr. Gabriela Nicoleta Nemeș

Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca, România

Referenți: CSI Dr. Otilia Costișor

Institutul de Chimie “Coriolan Drăgulescu”,

Timișoara, România

Prof. Dr. Imre Tóth

Universitatea din Debrecen, Debrecen, Ungaria

Conf. Dr. Ing. Monica Venter

Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca, România

Cuvinte cheie: complecși diorganostaniu(IV), derivați di- și triorganoplumb(IV), săruri de triarilteluroniu, liganzi fosfor-organici, hipercoordinare, comportament fluxional, specii ionice, investigare structurală.

Cuprins

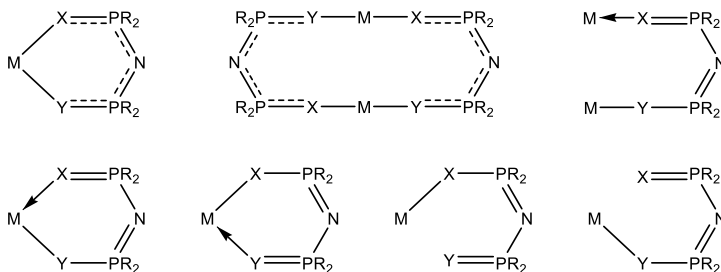
1	Introducere generală	1
2	Date de literatură	4
2.1	Compuși organostaniu(IV) cu liganzi dicalcogenoimidodifosfinato	4
	Derivați monoorganostaniu(IV)	4
	Derivați diorganostaniu(IV)	7
	Derivați triorganostaniu(IV)	15
2.2	Compuși organoplumb(IV) cu liganzi dicalcogenoimidodifosfinato	21
2.3	Compuși organotelur cu liganzi dicalcogenoimidodifosfinato	26
	Derivați monoorganotelur(II)	26
	Derivați monoorganotelur(IV)	28
	Derivați ciclici organotelur(IV)	29
	Derivați dimetiltelur(IV)	34
	Derivați trifeniltelur(IV)	37
3	Contribuții originale	40
3.1	Compuși organostaniu(IV)	40
	3.1.1 Rezultate și discuții	40
	Compuși diorganostaniu(IV) cu liganzi fosfor-organici	40
	Structuri în stare solidă	49
	3.1.2 Concluzii	54
3.2	Compuși organoplumb(IV)	55
	3.2.1 Rezultate și discuții	55
	Compuși di- și triorganoplumb(IV) cu liganzi fosfor-organici	55
	Structuri în stare solidă	72
	3.2.2 Concluzii	78
3.3	Compuși organotelur(IV)	79
	3.3.1 Rezultate și discuții	79
	Halogenuri și pseudohalogenuri triorganotelur(IV)	79
	Compuși triorganotelur(IV) cu liganzi fosfor-organici	84
	Structuri în stare solidă	91
	3.3.2 Concluzii	104
3.4	Partea experimentală	106
	3.4.1 Compuși organostaniu(IV)	108
	Sinteza [$\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\}_2\text{Sn}\{(\text{OPPh}_2)_2\text{N}\}\}^+[(\text{OPPh}_2)_2\text{N}]^-$] (1)	108
	Sinteza [$\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\}_2\text{Sn}\{(\text{SPPH}_2)_2\text{N}\}\}^+[(\text{SPPH}_2)_2\text{N}]^-$] (2)	109
	Sinteza [$\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\}_2\text{Sn}\{(\text{SePPh}_2)_2\text{N}\}\}^+[(\text{SePPh}_2)_2\text{N}]^-$] (3)	110
	Sinteza [$\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{tBu})\text{Sn}\{(\text{OPPh}_2)_2\text{N}\}\}^+[(\text{OPPh}_2)_2\text{N}]^-$] (4)	110
	Sinteza [$\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{tBu})\text{Sn}\{(\text{SPPH}_2)_2\text{N}\}\}^+[(\text{SPPH}_2)_2\text{N}]^-$] (5)	111

Sinteza [$\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{tBu})\text{Sn}\{(\text{SePPh}_2)_2\text{N}\}^+\{(\text{SePPh}_2)_2\text{N}\}^-$ (6)	112
3.4.2 Compuși organoplumb(IV)	113
Sinteza $\text{Ph}_2\text{Pb}(\text{Cl})[(\text{SPPPh}_2)_2\text{N}]$ (7)	113
Sinteza $\text{Ph}_2\text{Pb}(\text{Cl})[(\text{SePPh}_2)_2\text{N}]$ (8)	113
Sinteza $\text{Ph}_2\text{Pb}(\text{Br})[(\text{SePPh}_2)_2\text{N}]$ (9)	114
Sinteza $\text{Ph}_2\text{Pb}[(\text{SPPPh}_2)_2\text{N}]_2$ (10)	115
Sinteza $\text{Ph}_2\text{Pb}[(\text{SePPh}_2)_2\text{N}]_2$ (11)	115
Sinteza $\text{Ph}_3\text{Pb}[(\text{SPPPh}_2)_2\text{N}]$ (12)	116
Sinteza $\text{Ph}_3\text{Pb}[(\text{SePPh}_2)_2\text{N}]$ (13)	116
Sinteza $\text{Me}_3\text{Pb}[(\text{SPPPh}_2)_2\text{N}]$ (14)	117
Sinteza $\text{Me}_3\text{Pb}[(\text{SePPh}_2)_2\text{N}]$ (15)	117
Sinteza $\text{Pb}[(\text{SePPh}_2)_2\text{N}]_2$ (16)	118
3.4.3 Compuși organotelur(IV)	118
Sinteza [$\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\}_3\text{Te}\}^+\text{Cl}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ (17)	118
Sinteza [$\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\}_3\text{Te}\}^+\text{Br}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ (18)	119
Sinteza [$\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\}_3\text{Te}\}^+\text{I}^-$ (19)	119
Sinteza [$\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\}_3\text{Te}\}^+\text{F}^-$ (20)	120
Sinteza [$\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\}_3\text{Te}\}^+[\text{OCN}]^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ (21)	120
Sinteza [$\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\}_3\text{Te}\}^+[\text{SCN}]^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ (22)	121
Sinteza [$\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\}_3\text{Te}\}^+[\text{S}_2\text{PMe}_2]^-$ (23)	121
Sinteza [$\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\}_3\text{Te}\}^+[(\text{SPMe}_2)_2\text{N}]^-$ (24)	122
Sinteza [$\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\}_3\text{Te}\}^+[(\text{OPPh}_2)_2\text{N}]^-$ (25)	122
Sinteza [$\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\}_3\text{Te}\}^+[(\text{SPPPh}_2)_2\text{N}]^-$ (26)	123
Sinteza [$\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\}_3\text{Te}\}^+[(\text{SePPh}_2)_2\text{N}]^-$ (27)	124
Sinteza [$\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\}_3\text{Te}\}^+[(\text{SPPPh}_2)\{\text{OP}(\text{OEt})_2\}\text{N}]^-$ (28)	124
Sinteza [$\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\}_3\text{Te}\}^+[(\text{SPPPh}_2)(\text{O}_2\text{SMe})\text{N}]^-$ (29)	125
Sinteza [$\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\}_3\text{Te}\}^+[(\text{SPPPh}_2)(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{Me-4})\text{N}]^-$ (30)	126
Sinteza [$\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\}_3\text{Te}\}^+[\{\text{SP}(\text{OEt})_2\}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{Cl-4})\text{N}]^-$ (31)	126
Sinteza [$\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\}_2\text{PhTe}\}^+[(\text{SePPh}_2)_2\text{N}]^-$ (32)	127
Sinteza [$\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\}_2\text{PhTe}\}^+[(\text{SPPPh}_2)(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{Me-4})\text{N}]^-$ (33)	128
Sinteza [$\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\}\text{Ph}_2\text{Te}\}^+[(\text{SePPh}_2)_2\text{N}]^-$ (34)	129
Sinteza [$\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\}\text{Ph}_2\text{Te}\}^+[(\text{SPPPh}_2)(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{Me-4})\text{N}]^-$ (35)	129
4 Bibliografie	131
5 Anexe	137
6 Lista publicațiilor relevante	148
7 Lista conferințelor relevante	149
8 Mulțumiri	150

1 Introducere generală

Complecșii metalici care conțin inele chelate anorganice (fără carbon) reprezintă un capitol important al chimiei coordinative, în principal datorită stabilității mai mari a compușilor care conțin inele chelate în comparație cu complecșii metalici cu liganzi unidentati și, de asemenea datorită aplicațiilor derivate ale unor astfel de specii.¹

Anionii cu formula generală $[(XPR_2)(YPR'_2)N]^-$ ($X, Y = O, S, Se, Te$) prezintă un bite larg (distanța între atomii care interacționează cu metalul) și flexibilitate ridicată. Ei sunt în general coordinați prin ambii atomi de calcogen de centrul metalic,¹² rezultând astfel inele chelate anorganice de șase membri ($MXYP_2N$). Diferitele moduri de coordinare observate în diverși complecși metalici cu liganzi dicalcogenoimidodifosfinați sunt reprezentate în **Schema 1.1**.



Schema 1.1 Moduri de coordinare al liganzilor dicalcogenoimidodifosfinați

Pe lângă modul de coordinare *monometalic biconectiv* menționat mai sus, în unii complecși metalici a fost observat și un comportament *monometalic monoconectiv* al ligandului, în care doar unul din cei doi calcogeni este coordonat la centrul metalic. Alte moduri de coordinare mai puțin obișnuite ale acestor liganzi imidodicalcogenodifosfinați sunt cel *bimetalic biconectiv* sau *în punte*, care are ca rezultat asociații dimerice sau polimerice, cel *bimetalic triconectiv*, care poate conduce la cicluri anorganice de doisprezece membri cu interacțiuni

transanulare, coordinare chelatică X,N sau Y,N , care implică și atomul de azot, precum și modul de coordinare X,N,Y -monometalic triconectiv.

Studiile raportate în această lucrare se bazează pe interesul de a investiga din punct de vedere structural complecși organometalici ai unor metale din grupele principale cu liganzi tetraorganodicalcogenoimidodifosfinați și de a completa cu câteva aspecte importante încă nedezvăluite chimia și modurile de coordinare ale acestui tip de liganzi. Studiile sunt dedicate pentru trei clase de complecși:

1. Complecși diorganostaniu(IV) homo- și heteroleptici de tipul $[(2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4)\text{R}]\text{Sn}\{(\text{EPPh}_2)_2\text{N}\}[(\text{EPPh}_2)_2\text{N}]$ ($\text{R} = 2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4$, $n\text{Bu}$; $\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$);

2. Complecși di- și triorganoplumb(IV) de tipul $\text{Ph}_2\text{Pb}(\text{X})[(\text{EPPh}_2)_2\text{N}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), $\text{Ph}_2\text{Pb}[(\text{EPPh}_2)_2\text{N}]_2$ și $\text{R}_3\text{Pb}[(\text{EPPh}_2)_2\text{N}]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$; $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$);

3. Săruri de triorganoteluroni(IV) de tipul $\text{R}_n\text{Ph}_{3-n}\text{TeL}$, unde $\text{R} = 2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4$; $n = 1-3$; $\text{L} = \text{S}_2\text{PMe}_2$, $(\text{XPR}_2)(\text{YPR}'_2)\text{N}$ ($\text{X}, \text{Y} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$; $\text{R}, \text{R}' = \text{Me}, \text{Ph}, \text{OEt}$) și $(\text{SPR}_2)(\text{O}_2\text{SR}')\text{N}$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{OEt}$, $\text{R}' = \text{Me}, \text{C}_6\text{H}_4\text{Me}-4, \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-4$). Complecșii cu ligandul dimetilditiofosfinați și cei cu liganzi cu schelet SPNSO au fost studiați pentru a vedea orice influență asupra structurii acestor compuși de telur(IV) atunci când flexibilitatea ligandului organofosforic este redusă.

Această lucrare cuprinde, pe lângă contribuțiile originale, o privire de ansamblu asupra complecșilor telur-organici, staniu-organici și plumb-organici cu liganzi dicalcogenoimidodifosfinați de tipul $[(\text{XPR}_2)(\text{YPR}'_2)\text{N}]^-$ ($\text{X}, \text{Y} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$; $\text{R}, \text{R}' = \text{alchil}, \text{aril}, \text{alcoxi}, \text{ariloxi}$). Considerațiile despre sinteza, proprietățile, modul de coordinare și structura complecșilor organometalici selectați, care au relevanță pentru o comparație cu compușii raportați pentru prima dată în această lucrare, sunt rezumate în partea introductivă a acestei teze.

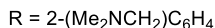
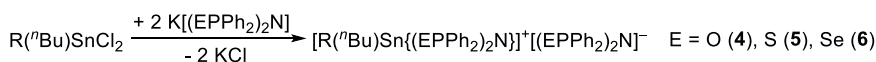
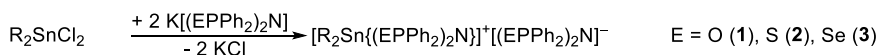
3 Contribuții originale

3.1 Compuși organostaniu(IV)

3.1.1 Rezultate și discuții

Compuși diorganostaniu(IV) cu liganzi fosfor-organici

Noi complecși diorganostaniu(IV) cu liganzi chelatici dicalcogenoimidodifosfinați au fost sintetizați prin reacția R_2SnCl_2 sau $R(^nBu)SnCl_2$ ($R = 2-(Me_2NCH_2)C_6H_4$) cu sărurile de potasiu ale liganzilor într-un raport molar de 1:2, așa cum este prezentat în **Schema 3.1.1**. Toate reacțiile au fost efectuate în diclormetan sau în amestecuri diclormetan-metanol.



Schema 3.1.1 Sinteza compușilor 1-6

Compușii **1-6** au fost izolați ca pulberi microcristaline incolore (**1**, **2**, **4** și **5**) sau galbene (**3** și **6**). O structură ionică de tipul $[RR'Sn\{(EPPh_2)_2N\}]^+[(EPPh_2)_2N]^-$ este sugerată în soluție prin spectroscopie RMN multinucleară (1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{119}Sn și ^{77}Se , după caz), spectrometrie de masă ESI+ și ESI- și conducibilitate molară.

Spectrele 1H și ^{13}C RMN ale compușilor **1-3** sugerează echivalența grupărilor organice atașate de staniu. Pentru derivatul **1** s-au observat două semnale clare, bine rezolvate, în regiunea alifatică a spectrului 1H RMN, care corespund grupărilor NCH_3 , în timp ce pentru complecșii **2** și **3** au fost atribuite rezonanțe foarte largi grupărilor metil atașate la azot (**Figura 3.1.1**). Au fost observate semnale de tip sistem AB pentru protonii CH_2N în spectrele 1H RMN pentru **1-3**, sugerând astfel existența interacțiunilor intramoleculare $N \rightarrow Sn$ în

soluție. Pentru protonii corespunzători liganzilor tetrafenildicalcogenoimidodifosfinato au putut fi identificate trei seturi de semnale de tip multiplu într-un raport al integralelor de 1:1:2.

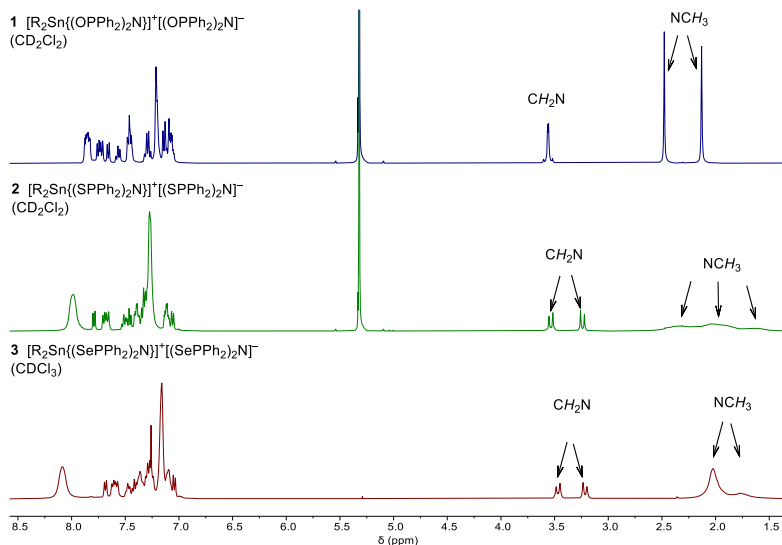


Figura 3.1.1 Spectrele ^1H RMN ale compușilor **1-3** ($\text{R} = 2\text{-(Me}_2\text{NCH}_2\text{)C}_6\text{H}_4$)

Semnalele cu intensități mai mari care corespund ligandului organofosforic în spectrele ^1H RMN ale compușilor **1-3** pot fi atribuite ligandului anionic liber, în timp ce cele două seturi de semnale cu intensități mai mici pot fi atribuite pentru două seturi de grupări fenil neechivalente atașate de atomii de fosfor din ligandul legat de staniu.

În spectrele ^{31}P RMN ale derivaților diorganostaniu(IV) au fost identificate două rezonanțe pentru fiecare compus (**Figura 3.1.2**), una îngustă, însoțită de sateliți ^{119}Sn în **1**, atribuită atomilor de fosfor echivalenți din ligandul atașat la staniu, și unul larg, atribuit celor doi atomi de fosfor echivalenți din anionul organofosforic. În spectrul ^{31}P RMN al **1** cele două rezonanțe sunt bine separate, în timp ce în cazul compusului **2** sunt foarte apropiate (δ 35,7 și 37,00 ppm), iar în cazul compusului **3** semnalul de rezonanță îngust are practic aceeași

valoare δ (28,5 ppm) ca centrul semnalului larg. Prezența sateliților staniu-fosfor în jurul semnalului îngust în spectrul ^{31}P RMN al compusului **1** și echivalența celor doi atomi de fosfor din ligandul legat de staniu confirmă comportamentul de coordinare chelatică în soluție a ligandului atașat la staniu. Semnalul de rezonanță din spectrul compusului **3** este înconjurat de sateliți de seleniu cu o constantă de cuplaj de 490 Hz. Deplasările chimice ale semnalelor de rezonanță atribuite anionilor fosfor-organici sunt apropiate de cele observate pentru sarea de potasiu corespunzătoare.

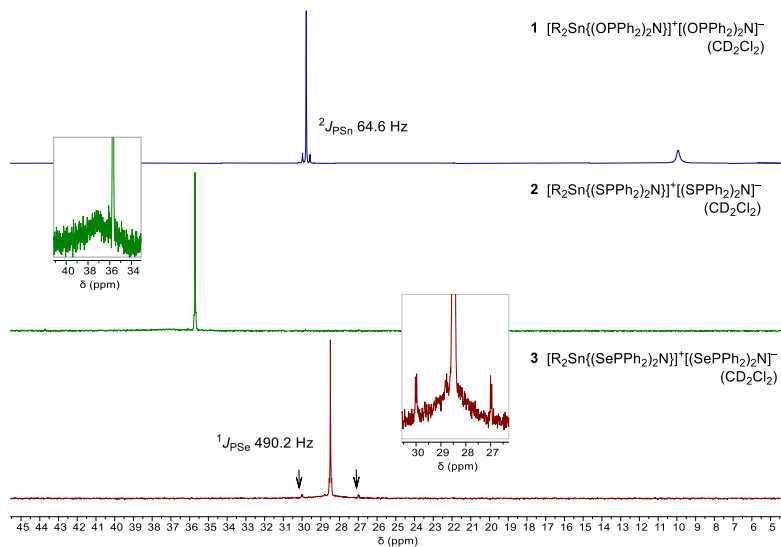


Figura 3.1.2 Spectrele ^{31}P RMN ale compușilor **1-3** ($\text{R} = 2\text{-(Me}_2\text{NCH}_2\text{)C}_6\text{H}_4$)

Pentru compusul **1** spectrul RMN ^{31}P - ^1H HMQC prezintă trei seturi de rezonanțe pentru protonii *orto*-fenil din spectrul ^1H RMN care dau cuplaje cu cele două semnale din spectrul ^{31}P RMN, în concordanță cu grupările fenil neechivalente la fiecare fosfor în ligandul atașat la staniu (două semnale de tip multiplet într-un raport molar de 1:1) și un semnal de tip multiplet corespunzător grupărilor fenil echivalente din anionul organofosforic (**Figura 3.1.3**).

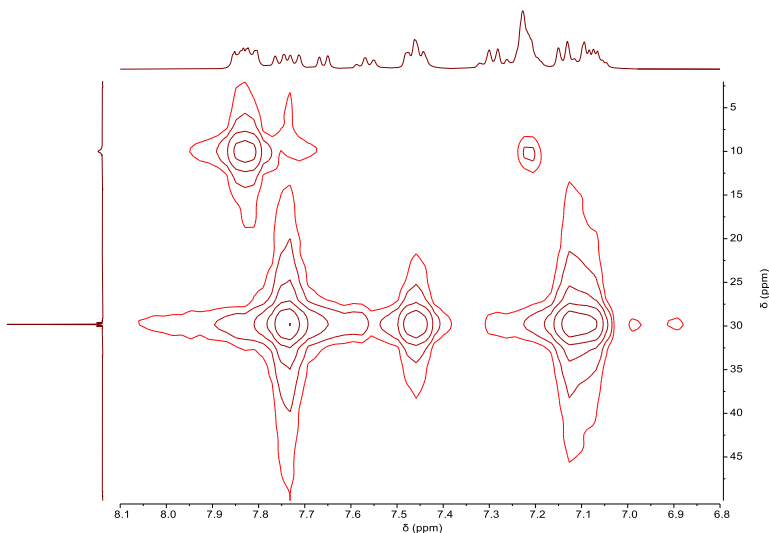


Figura 3.1.3 Detalii din spectrul RMN ^{31}P - ^1H HMQC al $[\text{R}_2\text{Sn}\{(\text{OPPh}_2)_2\text{N}\}]^+[(\text{OPPh}_2)_2\text{N}]^-$ (**1**) în CD_2Cl_2 ($\text{R} = 2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4$)

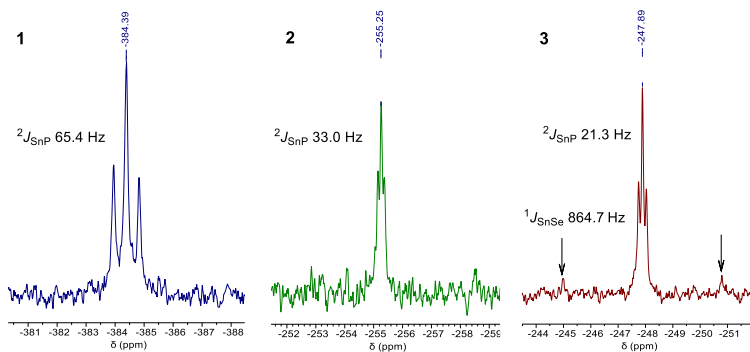


Figura 3.1.4 Spectrele ^{119}Sn RMN ale compușilor **1-3** (CD_2Cl_2)

Rezonanțele ^{119}Sn pentru compușii **1-3** apar ca tripleți datorită cuplajului ^{31}P - ^{119}Sn (**Figura 3.1.4**). Se poate observa în cazul compusului **1** că constantele de cuplaj ^{31}P - ^{119}Sn în spectrele RMN ^{31}P și ^{119}Sn sunt practic aceleași, 64,6, respectiv 65,4 Hz. De asemenea, pentru compusul **3** cuplajul ^{77}Se - ^{119}Sn este vizibil în spectrul ^{119}Sn RMN. Valoarea deplasărilor chimice ale rezonanțelor din spectrele ^{119}Sn RMN ale compușilor **2** și **3** este apropiată de deplasarea chimică

pentru $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{SnCl}_2$ (-258,4 ppm în CD_2Cl_2), indicând astfel prezența staniului hexacoordinat în soluție. Semnalul de tip triplet observat în spectrul ^{119}Sn RMN al compusului **1** este deplasat în comparație cu materia primă și cu complexii **2** și **3**, dar deplasarea chimică este comparabilă cu cea a derivaților similari de diorganostaniu(IV) hexacoordinați cu liganzi *O,O*-chelatici (adică -365 ppm pentru $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{acac})_2$ ³⁸).

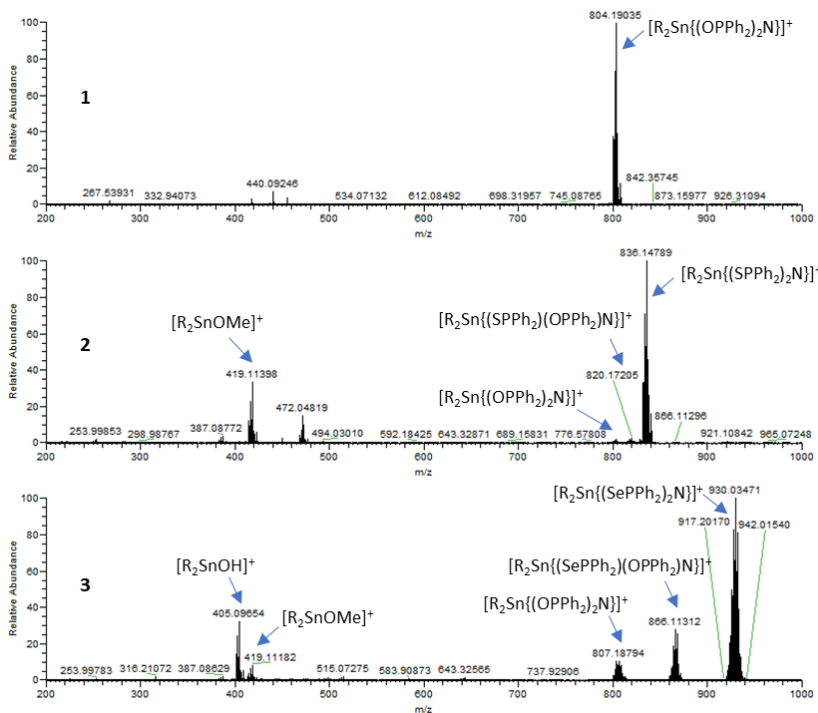


Figura 3.1.5 Spectrele de masă ESI+ ale compușilor **1-3** măsurate după 24 ore

Spectrele de masă ESI+ ale compușilor **1-3** arată pentru soluțiile lor în metanol peak-urile corespunzătoare cationilor $[\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\}_2\text{Sn}\{\text{EPPH}_2\}_2\text{N}\}]^+$ ca peak-uri de bază. În mod surprinzător, compușii **2** și **3** au prezentat o stabilitate scăzută în metanol, după cum a arătat soluția acestor compuși în spectrele de masă ESI+ înregistrate după 24 de ore (**Figura 3.1.5**), pe lângă peak-ul corespunzător cationului $[\{2-$

$(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Sn}\{(\text{EPPH}_2)_2\text{N}\}^+$, s-au observat semnale de intensitate mai mică pentru cationii formați prin reacții cu metanol sau prin schimbul sulfurii sau seleniului cu oxigen, de ex. $[\text{R}_2\text{Sn}\{(\text{OPPh}_2)(\text{EPPH}_2)\text{N}\}]^+$, $[\text{R}_2\text{Sn}\{(\text{OPPh}_2)_2\text{N}\}]^+$, $[\text{R}_2\text{SnOMe}]^+$ și $[\text{R}_2\text{SnOH}]^+$ ($\text{R} = 2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$, $\text{E} = \text{S, Se}$). Spectrele de masă ESI- ale compușilor **1-3** arată doar peak-urile de bază corespunzătoare anionului $[(\text{EPPH}_2)_2\text{N}]^-$ pentru fiecare complex diorganostaniu(IV).

Pentru derivații $\text{R}(\text{tBu})\text{Sn}(\text{IV})$ **4-6** ($\text{R} = 2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$) în spectrele RMN multinucleare (^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{77}Se (pentru **6**) și ^{119}Sn) pot fi observate semnale largi, sugerând astfel un comportament dinamic în soluție. Toate rezonanțele așteptate pot fi atribuite în zona alifatică, atât în spectrele ^1H , cât și în ^{13}C RMN, dar în zona aromatică unele semnale sunt suprapuse.

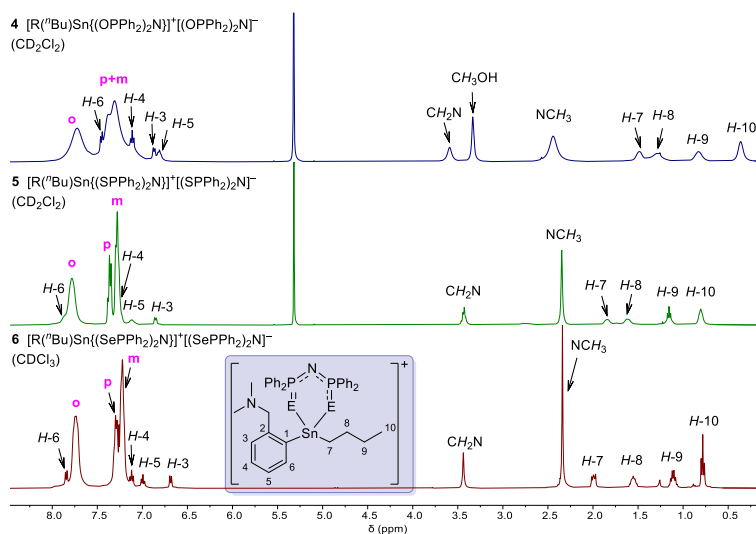


Figura 3.1.6 Spectrele ^1H RMN ale compușilor **4-6** ($\text{R} = 2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$)

Spre deosebire de compușii **1-3**, în zona alifatică a spectrelor ^1H RMN ale compușilor **4-6** înregistrate la temperatura camerei (**Figura 3.1.6**) nu există dovezi pentru coordonarea intramoleculară a azotului la staniu, deoarece doar semnale singlet au fost observate pentru protonii metilen și metil din brațele pendante.

În spectrele ^{31}P RMN ale compușilor **4-5** au fost observate două semnale largi, în timp ce în spectrul compusului **6** este prezent doar un semnal larg. Este posibil ca semnalul corespunzător atomilor de fosfor din cation să fie suprapus cu semnalul pentru atomii de fosfor din anion, așa cum a apărut și în cazul compusului **3**.

În spectrele ^{77}Se RMN ale compușilor **3** și **6** deplasarea chimică pentru dubletul bine rezolvat corespunzător compusului **3** (-72 ppm) este similară cu deplasarea chimică a rezonanței foarte largi în spectrul compusului **6** (-76 ppm).

Acești compuși prezintă o rezonanță largă în spectrele ^{119}Sn RMN (**Figura 3.1.7**), semnalele sunt deplasate în comparație cu semnalul pentru materia primă (-101,2 ppm pentru $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4](^t\text{Bu})\text{SnCl}_2$ în CDCl_3). Comparând spectrele compușilor **1-3** și **4-6**, se poate observa că deplasările chimice sunt de aceeași magnitudine: -384,4, -255,3 și -247,9 ppm pentru **1-3** și -370,5, -213,1 și -238,1 ppm pentru **4-6**.

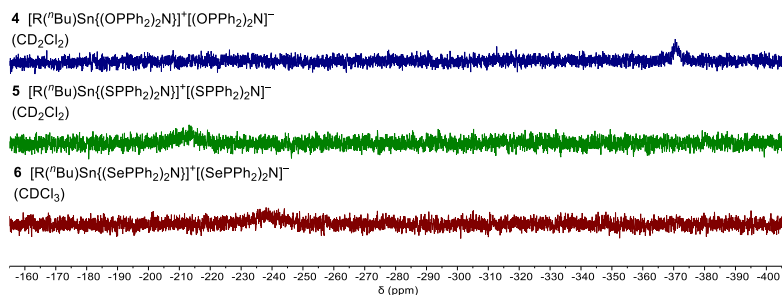


Figura 3.1.7 Spectrele ^{119}Sn RMN ale compușilor **4-6** ($\text{R} = 2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4$)

Spectrele de masă ESI⁺ ale soluțiilor proaspăt preparate în metanol pentru compușii **4-6** prezintă doar peak-urile de bază corespunzătoare cationilor $[\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\}(^t\text{Bu})\text{Sn}\{(\text{EPPH}_2)_2\text{N}\}]^+$, în timp ce în spectrele de masă ESI⁻ se observă semnalele corespunzătoare anionilor $[(\text{EPPH}_2)_2\text{N}]^-$ ($\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$). În mod similar cu compușii **2** și **3**, în spectrele de masă ESI⁺ înregistrate după 24 de ore ale compușilor **5** și **6** au fost observate semnale care sugerează reacții cu MeOH, adică $[\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\}(^t\text{Bu})\text{SnOH}]^+$ în **5**, $[\{2-$

$(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{tBu})\text{SnOMe}]^+$ și $[\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{tBu})\text{SnOH}]^+$ în **6**, sugerând astfel instabilitatea acestor complecși în metanol.

Pentru toți compușii, conductivitatea molară a fost determinată pentru soluțiile proaspăt preparate în metanol (soluții 10^{-4} M). Valorile conductivității molare au fost observate în intervalul $84\text{-}174\text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, confirmând astfel structura ionică a compușilor de diorganostaniu(IV) **1-6** și comportamentul lor ca electroliți 1:1.⁶⁸

Absența vibrațiilor de întindere în spectrele IR pentru **1-3** și **5** în regiunile $950\text{-}900$ și $2700\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$, caracteristice vibrației $\nu_{\text{as}}(\text{P}_2\text{NH})$, sugerează prezența formei deprotonate a liganzilor.¹² În plus, benzi puternice de absorbție pot fi atribuite vibrației de întindere asimetrică $\nu_{\text{as}}(\text{P}_2\text{N})$ în regiunea $1250\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$.

Structuri în stare solidă

Pentru complecșii diorganostaniu(IV) **2** și **3** structurile în stare solidă au fost determinate prin difracție de raze X pe monocristal. Cationul $[\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\}_2\text{Sn}\{(\text{EPPh}_2)_2\text{N}\}]^+$ și anionul $[(\text{SPPh}_2)_2\text{N}]^-$ din cristallul compusului **2** sunt prezentate în **Figura 3.1.8**.

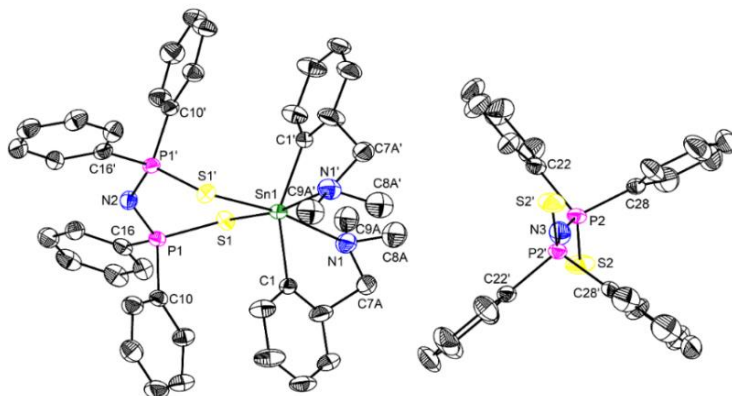
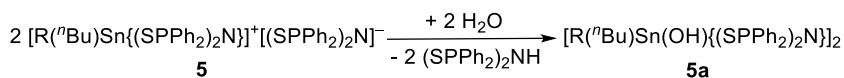


Figura 3.1.8 Reprezentarea ortep cu o probabilitate de 30% a elipsoizilor termali pentru $[\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\}_2\text{Sn}\{(\text{SPPh}_2)_2\text{N}\}]^+[(\text{SPPh}_2)_2\text{N}]^-$ în structura compusului **2**. Atomii de hidrogen sunt omiși pentru claritate. Atomii generați prin operația de simetrie ($x, y, -z$) sunt reprezentați cu “prim”.

Geometria de coordonare a atomului de staniu(IV) din cei doi compuși cu structuri similare este un octaedru distorsionat. Ambele grupări aril atașate la staniu se comportă ca fragmente coordonate *C,N* chelatic, iar pentru ligandul organofosforic a fost observat un comportament *E,E*-bidentat (*E* = S, Se), rezultând astfel specii cationice hipercoordonate *12-Sn-6*.⁶⁹ Distanțele interatomice N→Sn sunt de 2,594 Å în **2** și 2,610 Å în **3**, mult mai scurte decât suma razelor van der Waals ale azotului și staniului ($\Sigma r_{vdW}(N,Sn)$ 4.08 Å⁵³) și în intervalul găsit pentru alți compuși organostaniu(IV) cu astfel de grupări organice (2,39-3,52 Å⁷⁰⁻⁷⁴).

În liganzii fosfor-organici coordinați la atomul de staniu distanțele interatomice fosfor-calcogen sunt între valorile corespunzătoare legăturilor duble și simple. În contraioni legăturile fosfor-calcogen sunt mai bine descrise ca legături duble. Distanțele interatomice fosfor-azot sugerează delocalizarea electronilor π pe fragmentul P–N–P. Inelele SnS₂P₂N și SnSe₂P₂N cu șase membri din cationi au conformații de tip barcă cu S1/Se1 și P1' în vârfuri.

Încercările de a obține monocristale pentru compușii **4-6** au fost nereușite, dar structura în stare solidă a produsului de hidroliză [$\{2-(Me_2NCH_2)C_6H_4\}^n(Bu)Sn(OH)\{(E)Ph_2N\}_2$] (**5a**), care s-a format în timpul cristalizării lui **5** dintr-un amestec MeOH/hexan, a fost determinată. Produsul de hidroliză a fost format probabil conform reacției descrise în **Schema 3.1.2**.



Schema 3.1.2 Formarea produsului de hidroliză **5a** ($R = 2-(Me_2NCH_2)C_6H_4$)

Reprezentarea elipsoizilor termali ai [$\{2-(Me_2NCH_2)C_6H_4\}^n(Bu)Sn(OH)\{(S)Ph_2N\}_2$] în cristalul compusului **5a** este prezentată în **Figura 3.1.9**. Compusul **5a** nu mai are o structură ionică, iar ligandul organofosforic prezintă o coordonare monodentată. În mod similar cu structurile **2** și **3**, gruparea 2-(Me₂NCH₂)C₆H₄ din **5a** se comportă ca un fragment chelatic *C,N*, cu lungimea legăturii N–Sn de 2,489(8) Å, mai mică decât în structurile

compușilor **2** și **3**. Legătura Sn1–S1 (2,747(2) Å) este mai lungă decât distanța interatomică staniu-sulf din compușii **2** și **3**. Al doilea atom de sulf din **5a** nu se mai află în sfera de coordinare a staniului, în timp ce distanța interatomică S2–Sn1 este de 4,51 Å, mai mare decât $\Sigma_{r_{vdw}}(\text{Sn},\text{S}) = 4,31 \text{ Å}$.⁵³ Moleculile sunt asociate în unități dimerice prin grupări OH în punte (Sn1–O1 2,101(5) Å și Sn1–O1' 2,157(5) Å), astfel se formează o specie hipercoordinată de tip *12-Sn-6*. Fiecare atom de staniu are o geometrie de coordinare octaedrică distorsionată. Miezul central Sn₂O₂ este plan și atât grupările 2-(Me₂NCH₂)C₆H₄, cât și liganzii (Ph₂PS)₂N⁻ sunt plasați trans unul față de celălalt în raport cu planul Sn₂O₂. Coordinarea intramoleculară N→Sn determină chiralitate planară și, în consecință, dimerii constau din izomeri *R*_{NI} și *S*_{NI}.

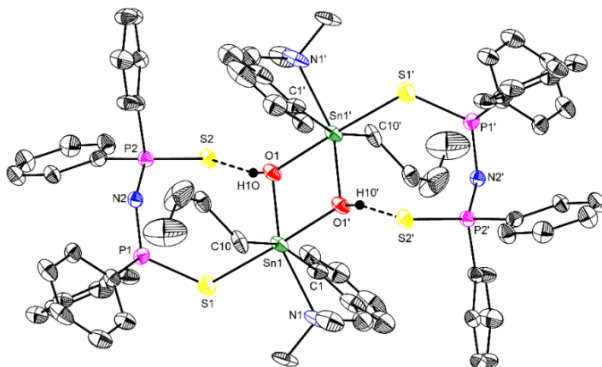


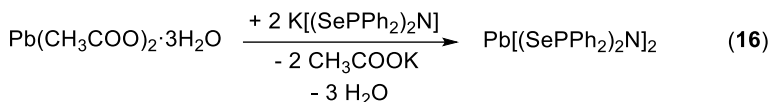
Figura 3.1.9 Reprezentarea elipsoizilor termali (30% probabilitate) [(2-(Me₂NCH₂)C₆H₄)(ⁿBu)Sn(OH){(SPh₂)₂N}]₂ în cristalul lui **5a**. Atomii de hidrogen, cu excepție hidrogenului din gruparea OH, sunt omiși pentru claritate. Atomii generați prin operație de simetrie (*I*-*x*, *I*-*y*, *-z*) sunt reprezentați cu “prim”.

3.1.2 Concluzii

- Trei complecși homo- și trei complecși heteroleptici diorganostaniu(IV) de tipul [(2-(Me₂NCH₂)C₆H₄)(R)Sn{(EPh₂)₂N}]⁺[(EPh₂)₂N]⁻ (R = 2-(Me₂NCH₂)C₆H₄, E = O (**1**), S (**2**), Se (**3**); R = ⁿBu, E = O (**4**), S (**5**), Se (**6**)) au fost sintetizați iar identitatea și structura lor au fost atribuite prin

spectroscopie RMN multinucleară (^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{77}Se și ^{119}Sn), spectrometrie de masă, conductivitate molară și spectroscopie IR.

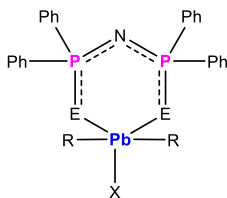
- Compușii **1-6** prezintă un comportament ionic în soluție, cu un ligand organofosforic coordinat la staniu în mod bidentat, rezultând astfel cationi de tipul $[\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{R})\text{Sn}\{(\text{EPPh}_2)_2\text{N}\}]^+$, în timp ce celălalt ligand rămâne ca și contraion $[(\text{EPPh}_2)_2\text{N}]^-$ în soluție.
- Prezența unui sistem de spin AB pentru protonii CH_2N în spectrele ^1H RMN ale compușilor **1-3** sugerează coordinarea intramoleculară $\text{N}\rightarrow\text{Sn}$ a ambelor brațe pendante în grupările echivalente $2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4$, în timp ce în spectrele derivaților **4-6** nu a fost observată o astfel de dovadă pentru coordinarea intramoleculară în soluție.
- În zona aromatică a spectrelor ^1H RMN ale compușilor **1-3** au fost identificate rezonanțe corespunzătoare la trei tipuri de grupări fenil într-un raport de integrale 1:1:2, sugerând astfel grupări fenil neechivalente atașate la cei doi atomi de fosfor echivalenți din liganzii legați de staniu.
- Pentru derivații $[\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{tBu})\text{Sn}\{(\text{EPPh}_2)_2\text{N}\}]^+[(\text{EPPh}_2)_2\text{N}]^-$ (**4-6**) în toate spectrele RMN au fost observate rezonanțe largi la temperatura camerei, sugerând astfel un comportament dinamic în soluție.
- Studiile prin difracție de raze X pe monocristal au relevat o geometrie de coordonare octaedrică în jurul atomului de staniu din cationii $[\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\}_2\text{Sn}\{(\text{EPPh}_2)_2\text{N}\}]^+$ ($\text{E} = \text{S}$ (**2**), Se (**3**)), care pot fi descriși ca specii hipercoordonate *12-Sn-6*.
- Încercările de a crește monocristale pentru **5** au condus la produsul de hidroliză $[\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{tBu})\text{Sn}(\text{OH})\{(\text{EPPh}_2)_2\text{N}\}]_2$ (**5a**) pentru care structura în stare solidă a arătat un comportament monodentat al ligandului ditioimidodifosfinato și o asociere dimerică prin legarea în punte a grupărilor OH, rezultând astfel o specie hipercoordinată *12-Sn-6*.



Schema 3.2.2 Sinteza compusului 16

Compușii au fost izolați ca specii microcristaline, de culoare gălbui (7, 11, 13, 14, 15, 16), portocaliu deschis (8, 9) sau specii incolore (10, 12). Toți produșii au fost caracterizați prin spectroscopie RMN multinucleară (¹H, ¹³C, ³¹P, ²⁰⁹Pb și ⁷⁷Se după caz) și spectrometrie de masă APCI+.

Atribuirile deplasărilor chimice în spectrele ¹H și ¹³C RMN au fost făcute conform **Schemei 3.2.3**. Protonii sau atomii de carbon din grupările fenil atașate la plumb sunt reprezentați cu albastru (*i, o, m, p*) iar cei din grupările fenil legate de atomii de fosfor sunt notați cu magenta (*i, o, m, p*).



Schema 3.2.3 Schemă pentru atribuirea semnalelor în spectrele RMN ale compușilor 7-15

Spectrele RMN ale complecșilor organoplumb(IV) sunt în concordanță cu formarea unui singur produs majoritar în soluție. Spectrele ¹H și ¹³C RMN ale compușilor 7-15 sugerează echivalența celor două sau trei grupări fenil sau metil atașate la plumb și, de asemenea, echivalența celor patru grupări fenil legate de atomii de fosfor.

Spectrele ¹H RMN ale compușilor 7-9 sunt similare, arătând rezonanțe așteptate pentru grupările fenil atașate la plumb și, respectiv, la atomii de fosfor. Astfel, în zona aromatică a spectrelor ¹H RMN (**Figura 3.2.1**) pentru compușii de tip Ph₂Pb(X)[(EPPH₂)₂N] (7-9), pot fi observate patru semnale de rezonanță de tip multiplet, trei rezonanțe aparținând protonilor aromatici ai grupărilor fenil fiind

parțial suprapuse. Semnalele de rezonanță de tip dublet pentru protonii *ortho* ai grupărilor fenil atașate la plumb sunt înconjurate de sateliți de plumb.

În cazul compușilor de tip $\text{Ph}_2\text{Pb}[(\text{EPPh}_2)_2\text{N}]_2$ (**10**, **11**) spectrele ^1H RMN (**Figura 3.2.1**) prezintă șase semnale cu multiplicitățile așteptate datorită cuplajelor $^1\text{H}-^1\text{H}$ și $^1\text{H}-^{31}\text{P}$, corespunzător protonilor atașați grupărilor fenil. Semnalele de rezonanță dublet corespunzătoare protonilor *ortho* ai grupărilor fenil legate de plumb în **10-11** sunt mai dezecranate în comparație cu rezonanțele corespunzătoare aceluiași protoni din compușii **7-9**. Constantele de cuplaj $^3J_{\text{HPb}}$ au valori mai mari în spectrele ^1H RMN ale compușilor **10-11**, $^3J_{\text{HPb}}$ 206,4 și 203,7 Hz, comparativ cu cele observate pentru compușii **7-9**, 177,0, 170,5 și respectiv 171,2 Hz.

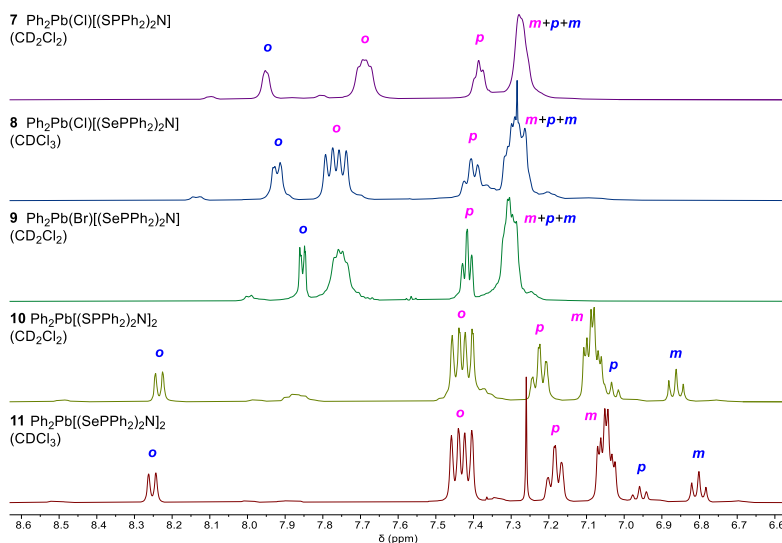


Figura 3.2.1 Zona aromatică a spectrelor ^1H RMN ale compușilor **7-11**

În spectrele ^{31}P RMN ale compușilor **7-11** se pot observa semnale de rezonanță de tip singlet, care indică echivalența în soluție a celor doi atomi de fosfor din ligandul organofosforic. Deplasările chimice în spectrele ^{31}P RMN sunt congruente cu prezența formei deprotonate a ligandului organofosforic. Sateliții

de seleniu însoțesc semnalele din spectrele complexșilor care conțin seleniu, cu constante de cuplaj fosfor-seleniu de 527,3, 525,3 și 580,4 Hz pentru compușii **8**, **9** și **11**.

Speptrele ^{77}Se RMN ale compușilor **8** și **9** prezintă semnale de rezonanță de tip dublet la -17,6 și 33,1 ppm, cu constantele de cuplaj de 570,6 și respectiv 534,8 Hz, datorită cuplajului cu fosforul. Prezența unui singur semnal de rezonanță în fiecare dintre aceste spectre arată echivalența celor doi calcogeni din ligandul organofosforic și sugerează comportamentul bidentat, chelatic în soluție. Deplasările chimice în spectrele ^{77}Se RMN sunt în concordanță cu forma deprotonată a ligandului.

Deplasările chimice din spectrele ^{207}Pb RMN ale compușilor **7-10** au valori diferite în comparație cu deplasarea chimică pentru materia primă, Ph_2PbCl_2 . În general, creșterea numărului de coordinare al plumbului este urmată de creșterea ecranării semnalului în spectrele ^{207}Pb RMN. ^{77,78} Această tendință poate fi observată și în cazul compușilor **7-10**. Mărima deplasărilor chimice pentru compușii **7-9** indică existența complexșilor pentacoordinați în soluție, în timp ce deplasarea chimică în spectrul ^{207}Pb RMN al compusului **10** este caracteristică unui compus plumb(IV) hexacoordinat. Astfel, se poate concluziona că liganzii chelatici din acești complecși au un comportament bidentat în soluție.

Zona alifatică a spectrelor ^1H RMN ale derivaților $\text{Me}_3\text{Pb(IV)}$ (**Figura 3.2.2**) arată rezonanțe de tip singlet pentru protonii metil, înconjurați de sateliți de plumb. În zona aromatică pot fi observate două seturi de semnale de tip multiplu, rezonanțele corespunzătoare protonilor din pozițiile *meta* și *para* fiind suprapuse.

În spectrele ^{31}P RMN ale derivaților trifenil- și trimetilplumb(IV) **12-15** au fost observate semnale de rezonanță de tip singlet, indicând echivalența celor doi atomi de fosfor din fiecare compus. Pentru compusul **14** se observă un semnal larg de intensitate ridicată în spectrul ^{31}P RMN.

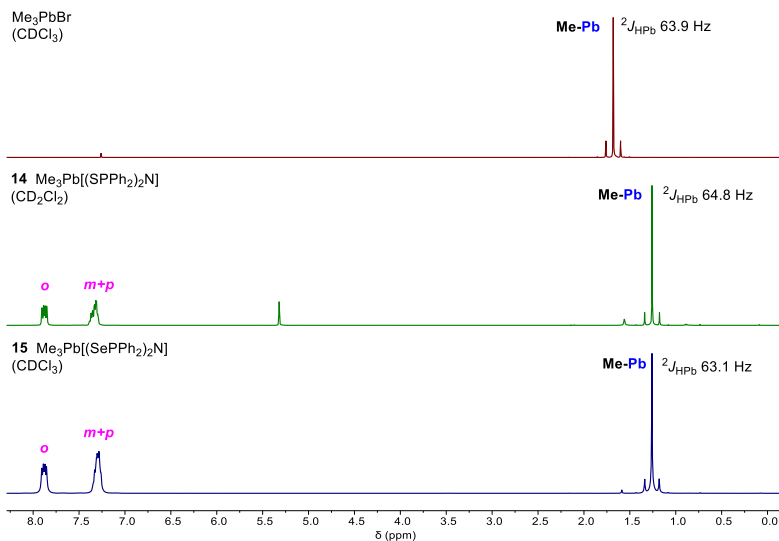


Figura 3.2.2 Sepctrele ^1H RMN sle compușilor **14-15** și Me_3PbBr

În spectrul ^{77}Se RMN al $\text{Ph}_3\text{Pb}[(\text{SePPH}_2)_2\text{N}]$ a fost detectat un semnal foarte larg la $-62,3$ ppm, iar pentru $\text{Me}_3\text{Pb}[(\text{SePPH}_2)_2\text{N}]$ se poate observa un semnal de rezonanță de tip dublet bine rezolvat cu o deplasare chimică de $-72,4$ ppm (**Figura 3.2.3**).

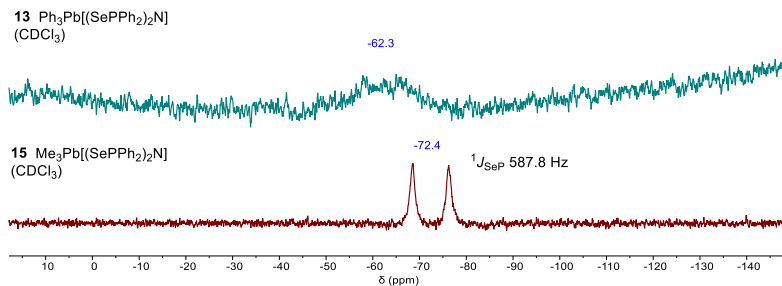


Figura 3.2.3 Spectrele ^{77}Se RMN ale compușilor **13** și **15**

Intervalul deplasărilor chimice în spectrele ^{207}Pb RMN ale compușilor **12-15** (**Figura 3.2.4**) este specific pentru complecși triorganoplumb(IV) pentacoordinați. Astfel, un comportament izobidentat al liganzilor dicalcogenoimidodifosfinați poate fi prezis în soluție.

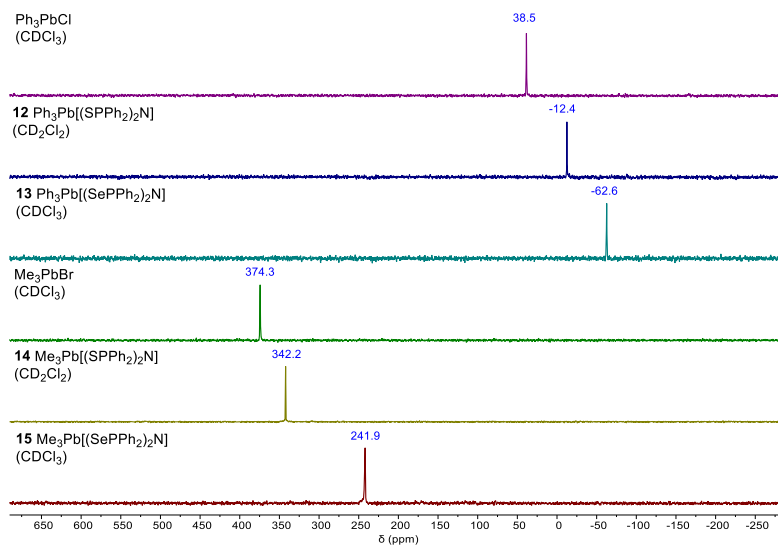


Figura 3.2.4 Spectrele ^{207}Pb RMN ale compușilor **12-15** și ale materiilor prime corespunzătoare

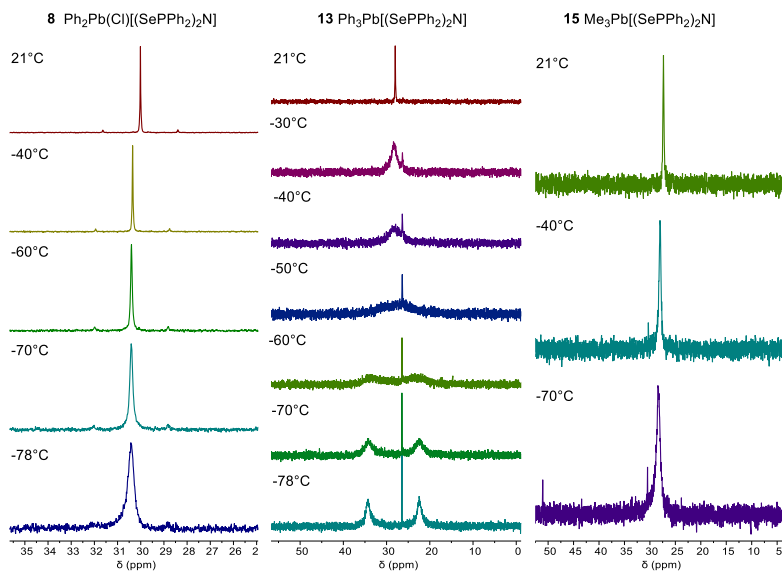
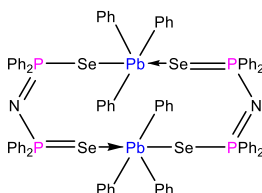


Figura 3.2.5 Spectrele ^{31}P RMN ale compușilor **8, 13** și **15** în CD_2Cl_2 la temperatură variabilă

Pentru trei compuși, spectrele ^1H și ^{31}P RMN la temperatură joasă au fost înregistrate în diclormetan deuterat (**Figura 3.2.5**). În spectrele ^{31}P RMN ale compuşilor $\text{Ph}_2\text{Pb}(\text{Cl})[(\text{SePPh}_2)_2\text{N}]$ și $\text{Me}_3\text{Pb}[(\text{SePPh}_2)_2\text{N}]$ nu au putut fi observate modificări semnificative la $-78\text{ }^\circ\text{C}$, respectiv la $-70\text{ }^\circ\text{C}$, doar o lărgire a semnalelor de rezonanță de tip singlet cu scăderea temperaturii, ceea ce indică un proces fluxional foarte rapid în soluție. În cazul compusului $\text{Ph}_3\text{Pb}[(\text{SePPh}_2)_2\text{N}]$ (**13**), semnalul de rezonanță de tip singlet îngust observat în spectrul ^{31}P RMN înregistrat la temperatura camerei se scindează în două semnale de rezonanță largi la $-78\text{ }^\circ\text{C}$. O entalpie liberă de $10,06\text{ kcal/mol}$ a fost calculată⁷⁹ la temperatura de coalescență de $-45\text{ }^\circ\text{C}$ pentru procesul dinamic suferit de compusul **13**.

Pentru o mai bună elucidare a structurii compusului **13** în soluție, s-a efectuat analiza coeficientului de difuzie în funcție de masa moleculară ($D\text{-MW}$) în C_6D_6 . Masa moleculară experimentală obținută pentru $[\text{Ph}_3\text{Pb}\{(\text{SePPh}_2)_2\text{N}\}]_n$ este $1916,05\text{ g/mol}$. Această valoare corespunde masei moleculare a dimerului $[\text{Ph}_3\text{Pb}\{(\text{SePPh}_2)_2\text{N}\}]_2$ (MM așteptată $1961,68\text{ g/mol}$), cu o eroare experimentală de $2,3\%$.

Pe baza acestor rezultate (RMN la temperatură variabilă și DOSY) se propune o structură dimerică pentru compusul **13** cu doi atomi de fosfor neechivalenți (**Schema 3.2.4**). Ligandul diselenoimidodifosfinato se comportă ca o unitate bimetalică biconectivă, cu o coordinare anisobidentată la cele două fragmente Ph_3Pb .



Schema 3.2.4 Structura dimerică în soluție propusă pentru compusul **13**

Complecții organoplumb(IV) cu liganzi fosfor-organici descriși în acest capitol prezintă o stabilitate scăzută și se descompun în contact îndelungat cu aerul

sau în soluție. Procesele de descompunere în soluție pentru unii dintre compușii care conțin seleniu au fost monitorizate prin utilizarea spectroscopiei ^1H , ^{31}P și ^{207}Pb RMN și spectrometriei de masă și au putut fi identificați unii dintre produșii de descompunere.

Spectrele RMN ale probelor proaspăt preparate sunt în concordanță cu formarea produșilor doriți. Pentru a investiga căile de descompunere, probele au fost monitorizate într-un interval de timp prin spectroscopie RMN. O stabilitate mai mare a derivaților organoplumb(IV) a fost observată pentru probele RMN preparate în CD_2Cl_2 în comparație cu probele dizolvate în CDCl_3 . Acest lucru se poate datora prezenței urmelor de acid clorhidric în cloroformul deuterat.

Descompunerea derivatului de trimetilplumb(IV) care conține seleniu s-a putut ușor monitoriza și prin spectroscopie ^1H RMN. În spectrele ^1H înregistrate în timp pentru compusul **15** s-a detectat formarea Me_4Pb și produsul de alchilare al ligandului organofosforic (**Figura 3.2.6**). Prezența produșilor de descompunere în tubul RMN este confirmată și de spectrele ^{31}P , ^{77}Se și ^{207}Pb RMN. În spectrul ^{31}P RMN (**Figura 3.2.7**), în afară de cele două dublete pentru $(\text{MeSePPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}^{75}$ ($\delta = 22,5$ ppm, MeSeP , $^2J_{\text{PP}}$ 7,3 Hz, $^1J_{\text{PSe}}$ 406,4 Hz și $\delta = 35,0$ ppm, SeP , $^2J_{\text{PP}}$ 5,9 Hz, $^1J_{\text{PSe}}$ 707,2 Hz), a fost observată o rezonanță de tip singlet înconjurață de sateliți de seleniu la o deplasare chimică $\delta = 29,7$ ppm ($^1J_{\text{PSe}}$ 567,8 Hz), care corespunde pentru $\text{Pb}[(\text{SePPh}_2)_2\text{N}]_2$.¹⁰

În spectrul ^{77}Se RMN al probei proaspăt preparate a compusului **15** a fost observată un semnal de tip dublet la $-73,5$ ppm ($^1J_{\text{SeP}}$ 585,2 Hz), dar în spectrul înregistrat după nouă zile pentru aceeași probă acest semnal nu a mai fost detectat și alte trei dublete au apărut la deplasările chimice $\delta -146,4$ și $140,8$ ppm, corespunzătoare ligandului organofosforic metilat ($^1J_{\text{SeP}}$ 707,5 și respectiv 405,8 Hz) și la $-17,2$ ppm pentru derivatul de plumb(II) ($^1J_{\text{SeP}}$ 561,8 Hz). Două semnale sunt prezente în spectrul ^{207}Pb RMN după descompunerea $\text{Me}_3\text{Pb}[(\text{SePPh}_2)_2\text{N}]$, unul la deplasarea chimică $\delta = 6,5$ ppm, care este atribuit pentru Me_4Pb , iar al doilea la $1753,2$ ppm corespunzător pentru $\text{Pb}[(\text{SePPh}_2)_2\text{N}]_2$.

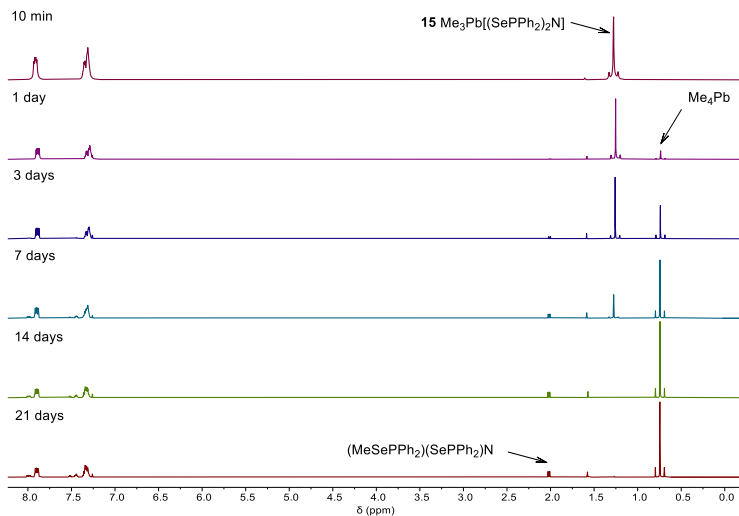


Figura 3.2.6 Spectrele ^1H RMN ale compusului **15** în CDCl_3 înregistrate în timp

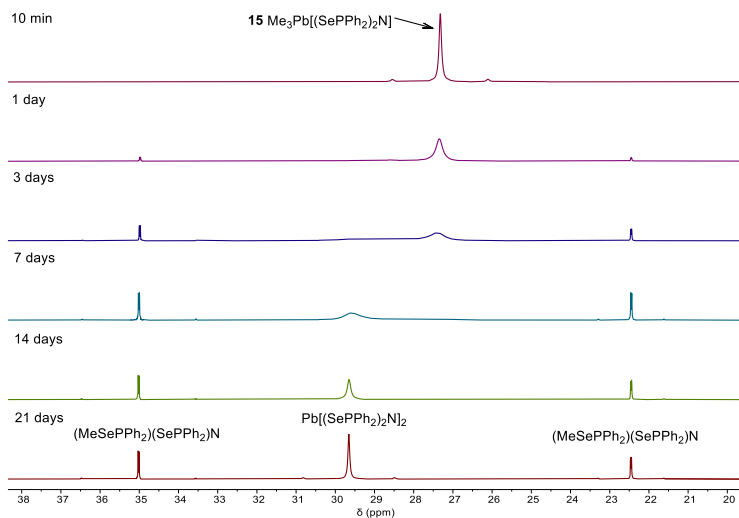
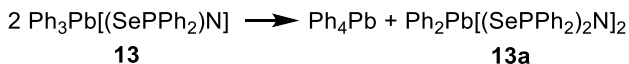


Figura 3.2.7 Spectrele ^{31}P RMN ale compusului **15** în CDCl_3 înregistrate în timp

Structuri în stare solidă

Structurile moleculare ale $\text{Ph}_2\text{Pb}(\text{Br})[(\text{SePPh}_2)_2\text{N}]$ (**9**) și $\text{Ph}_2\text{Pb}[(\text{SePPh}_2)_2\text{N}]_2$ (**13a**) au fost determinate prin difracție de raze X pe monocristal. Monocristalele adecvate pentru investigare au fost obținute prin difuzie lentă folosind amestecuri diclormetan/hexan și cloroform/hexan pentru compușii **9** și, respectiv, **13a**. Complexul **13a** a fost obținut ca produs de redistribuție în timpul cristalizării derivatului de trifenilplumb(IV) **13**. Procesul de redistribuție propus pentru $\text{Ph}_3\text{Pb}[(\text{SePPh}_2)_2\text{N}]$ (**13**) bazat de asemenea pe studiile RMN este descris în **Schema 3.2.5**.



Schema 3.2.5 Procesul de redistribuție al compusului **13**

Reprezentările de tip ORTEP ale structurilor moleculare ale compușilor **9** și **13a** sunt prezentate pe **Figura 3.2.8** și **Figura 3.2.9**.

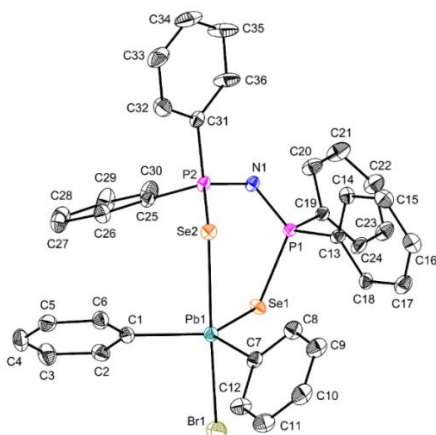


Figura 3.2.8 Diagrama ORTEP pentru $\text{Ph}_2\text{Pb}(\text{Br})[(\text{SePPh}_2)_2\text{N}]$ (**9**). Atomii sunt reprezentați cu o probabilitate a elipsoizilor termali de 50%. Atomii de hidrogen sunt omiși pentru claritate.

În ambii compuși, liganzii diselenoimidodifosfinato acționează ca unități bidentate monometalice care formează cicluri $\text{PbSe}_2\text{P}_2\text{N}$ de șase membri.

Lungimile legăturii fosfor-seleniu și plumb-seleniu în structura $\text{Ph}_2\text{Pb}(\text{Br})[(\text{SePPH}_2)_2\text{N}]$ (**9**) sunt diferite, ligandul organofosforic are o coordinare asimetrică. În ceea ce privește legăturile fosfor-azot, acestea sunt doar puțin diferite (1,585(5)/1,598(5) Å), lungimile legăturilor sunt mai scurte decât legăturile simple din acidul liber corespunzător și între legăturile simple și duble corespunzătoare din ligandul metilat. Putem concluziona că electronii π sunt delocalizați numai pe fragmentul PNP din acest compus. Geometria de coordinare în jurul atomului de plumb pentacoordinat din structura moleculară a compusului **9** este bipiramidă trigonală distorsionată cu bromul și atomul de seleniu coordinat în pozițiile axiale.

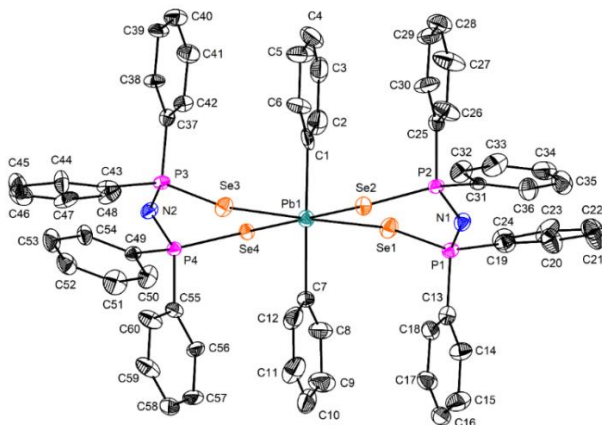
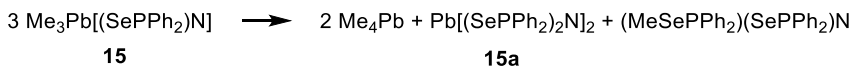


Figura 3.2.9 Diagrama ORTEP a $\text{Ph}_2\text{Pb}[(\text{SePPH}_2)_2\text{N}]_2$ (**13a**). Atomii sunt reprezentați cu o probabilitate de 50% a elipsoizilor termali. Atomii de hidrogen sunt omiși pentru claritate.

În structura moleculară a compusului **13a** (**Figura 3.2.9**), lungimile legăturilor fosfor-seleniu în cadrul unei unități de ligand coordonate sunt aproape aceleași și se află între lungimea legăturilor simple și duble. Astfel, se sugerează o delocalizare a electronilor π pe scheletul SePNPSe, ceea ce este confirmat și de lungimile legăturilor fosfor-azot și care sunt, de asemenea, intermediare între legăturile simple și duble. Lungimea legăturilor fosfor-plumb este doar ușor diferită, arătând astfel un comportament de coordinare izobidentat al liganzilor

diselenoimidodifosfinato. Geometria de coordonare în jurul atomului de plumb este octaedrică distorsionată, cu cele două grupări fenil în pozițiile axiale și cei patru atomi de seleniu din ligandul bidentat plasați în pozițiile ecuatoriale.

Monocristale ale produsului **15a** au rezultat în timpul încercărilor de a crește cristale ale derivatului de trimetilplumb(IV) **15**. Structura moleculară a compusului **15a** este prezentată în **Figura 3.2.10**. Prezența produșilor de descompunere în soluție, și anume tetrametilplumb, derivatul de plumb(II) $\text{Pb}[(\text{SePPh}_2)_2\text{N}]_2$ și ligandul metilat (**Schema 3.2.6**), a fost confirmată prin studii RMN.



Schema 3.2.6 Procesul de redistribuție al complexului **15**

Comparând lungimile legăturilor dintr-o unitate de ligand, se sugerează o delocalizare parțială a electronilor π pe scheletul PNP, iar ligandul este legat asimetric de centrul metalic, similar compusului **9**. Geometria de coordonare în jurul atomului de plumb poate fi descrisă ca un octaedru distorsionat dacă sunt luate în considerare interacțiunile $\text{plumb} \cdots \pi(\text{Ph}_{\text{centroid}})$ de 3,384 Å cu o grupare fenil din fiecare unitate de ligand.

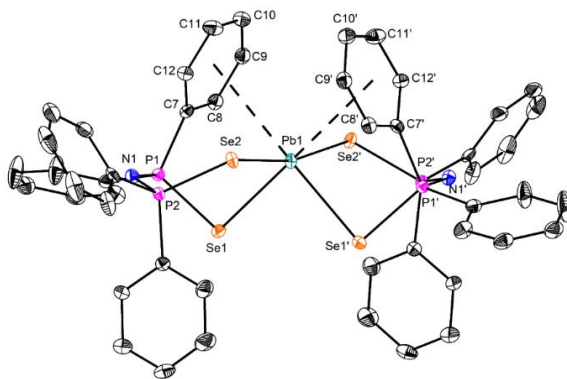


Figura 3.2.10 Diagrama ORTEP pentru $\text{Pb}[(\text{SePPh}_2)_2\text{N}]_2$ (**15a**). Atomii sunt reprezentați cu o probabilitate a elipsoizilor termali de 50%. Atomii de hidrogen sunt omiși pentru claritate.

3.2.2 Concluzii

- Au fost investigate reacțiile Ph_2PbCl_2 , Ph_3PbCl și Me_3PbBr cu $\text{K}[(\text{EPPh}_2)_2\text{N}]$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$), folosind rapoarte molare 1:1 și 1:2.
- În compușii **8**, **13** și **15** liganzii $[(\text{SePPh}_2)_2\text{N}]^-$ prezintă un comportament dinamic în soluție, care ar putea fi determinat de schimbul rapid între coordinarea celor doi atomi de calcogen.
- Analiza coeficient de difuzie-masă moleculară pentru $\text{Ph}_3\text{Pb}[(\text{SePPh}_2)_2\text{N}]$ (**13**) arată o structură dimerică în soluție pentru acest compus.
- Un experiment ^{31}P RMN la temperatură joasă a arătat pentru compusul **13** atomi de fosfor neechivalenți în ligandul $[(\text{SePPh}_2)_2\text{N}]$ și a fost calculată o entalpie liberă de 10,06 kcal/mol pentru procesul de schimb între seleniul cu o legătură simplă și dublă la fosfor în ligandul atașat plumbului.
- Formarea unor specii neașteptate trebuie luată în considerare datorită tendinței mari de redistribuție și/sau procese redox. Spectrele de masă APCI+ ale compușilor **7-16** indică faptul că procesele rapide de rearanjare și/sau descompunere au avut loc în spectrometru, mult mai rapid decât a fost observat într-un experiment ^1H și ^{31}P RMN dependent de timp.
- Spectrele de masă ale $\text{Me}_3\text{Pb}[(\text{SePPh}_2)_2\text{N}]$ confirmă procesul de alchilare care a fost observat și în experimentele RMN dependente de timp. Atât în spectrele RMN (^1H și ^{31}P) cât și în spectrele de masă APCI+ a fost identificat produsul metilat $(\text{MeSePPh}_2)(\text{SePPh}_2)\text{N}$.
- Studiile prin difracție de raze X pe monocristal au relevat o geometrie de coordinare de bipiramidă trigonală distorsionată și o geometrie de coordinare octaedrică distorsionată ale plumbului în compușii $\text{Ph}_2\text{Pb}(\text{Br})[(\text{SePPh}_2)_2\text{N}]$ (**9**) și, respectiv, $\text{Ph}_2\text{Pb}[(\text{SePPh}_2)_2\text{N}]_2$ (**13a**).
- O geometrie octaedrică distorsionată a fost găsită în $\text{Pb}[(\text{SePPh}_2)_2\text{N}]_2$ (**15a**), unde sfera de coordinare la plumb este completată de două interacțiuni intramoleculare $\text{Pb} \cdots \pi(\text{Ph}_{\text{centroid}})$.

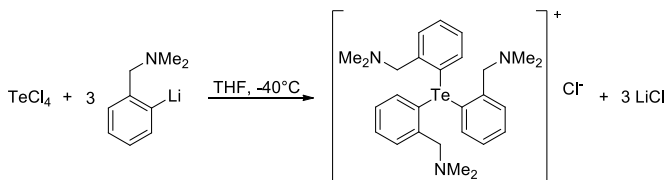
3.3 Compuși organotelur(IV)

3.3.1 Rezultate și discuții

Halogenuri și pseudohalogenuri de triorganotelur(IV)

Noii compuși de triorganoteluroni, $[\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\}_3\text{Te}]^+\text{X}^-$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}, \text{OCN}$), au fost preparați nu numai pentru a investiga structura lor, ci și pentru a fi utilizați în continuare ca materii prime pentru complexii cu liganzi fosfor-organici.

Clorura de triorganoteluroni $[\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\}_3\text{Te}]^+\text{Cl}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**17**) a fost obținută în reacția TeCl_4 cu derivatul de organolitiu $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]\text{Li}$ într-un raport molar 1:4 (exces de 25% din reactivul RLi), în THF, în atmosferă inertă de argon (**Schema 3.3.1**). Compusul de triorganoteluroni a rezultat sub forma unui precipitat în THF. Utilizarea unui astfel de exces de reactiv organolitiu s-a dovedit a favoriza formarea compusului **17** și nu a derivatului corespunzător stoichiometric utilizate, și anume $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]_4\text{Te}$.

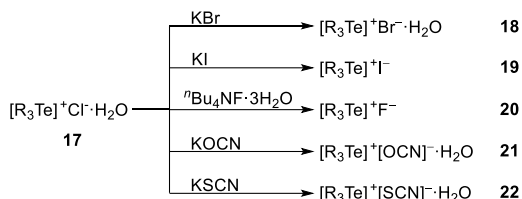


Schema 3.3.1 Sinteza compusului **17**

Bromura, iodura, fluorura, cianatul și tiocianatul înrudit au fost preparate prin reacții de schimb de halogen, când compusul **17** a fost tratat cu KBr , KI , $^n\text{Bu}_4\text{NF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, KOCN sau respectiv KSCN (**Schema 3.3.2**). Reacțiile au fost efectuate într-un amestec de diclorometan/apă pentru compușii **18** și **19**, în THF pentru compusul **20** și în metanol pentru compușii **21** și **22**.

Compușii **17-22** au fost izolați ca solide cristaline, stabile la aer, cu o bună solubilitate în solvenți polari. Pentru caracterizarea acestora s-au folosit spectrometria de masă ESI^+ și spectroscopia RMN multinucleară (^1H , ^{13}C , ^{125}Te).

În plus, compusul **19** a fost caracterizat și prin ESI- MS și compusul **20**, de asemenea, prin ^{19}F RMN. Datele spectrale au fost în concordanță cu compoziția așteptată pentru fiecare compus și au relevat existența unei singure specii în soluție.



Schema 3.3.2 Sinteza compușilor **18-22** ($\text{R} = 2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4$)

Spectrele ^1H și ^{13}C RMN ale compușilor **17-22** prezintă rezonanțe caracteristice pentru grupările organice atașate la telur și sugerează echivalența celor trei grupări organice în soluție. Zona alifatică a spectrelor ^1H RMN sugerează existența interacțiunilor intramoleculare $\text{N}\rightarrow\text{Te}$ în soluție, prezentând în fiecare caz un sistem de spin AB pentru protonii CH_2N . Prezența unei rezonanțe foarte largi în spectrele ^1H și ^{13}C RMN ale fiecărui compus sugerează comportamentul dinamic al grupărilor CH_3 în soluție la temperatura camerei.

Pentru clorura **17**, spectrele RMN la temperatură joasă (**Figura 3.3.1**) arată că cele trei grupări organice atașate la telur rămân echivalente până la -30°C . Semnalul larg observat atât în spectrele ^1H , cât și în spectrele ^{13}C RMN a fost rezolvat în două singlete pentru grupările CH_3 neechivalente atașate la azot în fiecare braț pendent, arătând astfel existența interacțiunilor intramoleculare $\text{N}\rightarrow\text{Te}$ la temperatură scăzută.

Pe baza spectrelor ^1H RMN la temperatură variabilă a fost calculată o entalpie liberă $\Delta G = 13,13 \text{ kcal/mol}^{79}$ la temperatura de coalescență de 10°C pentru procesul dinamic suferit de protonii $\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

Pentru fiecare compus a fost observat un semnal îngust în spectrul ^{125}Te RMN, la valori δ caracteristice pentru cationii triorganoteluroni, adică în intervalul 750-757 ppm. Valorile foarte apropiate ale rezonanțelor indică faptul că

natura anionului nu influențează structura cationului. Nu există interacțiuni între cationi și anioni în soluție, altele decât cele electrostatice. Spectrul ^{19}F RMN al compusului **20** prezintă un semnal îngust de tip singlet la $-152,6$ ppm care este deplasat în comparație cu semnalul de rezonanță corespunzător al materiei prime ($-124,1$ ppm pentru ${}^n\text{Bu}_4\text{NF}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ în CDCl_3).

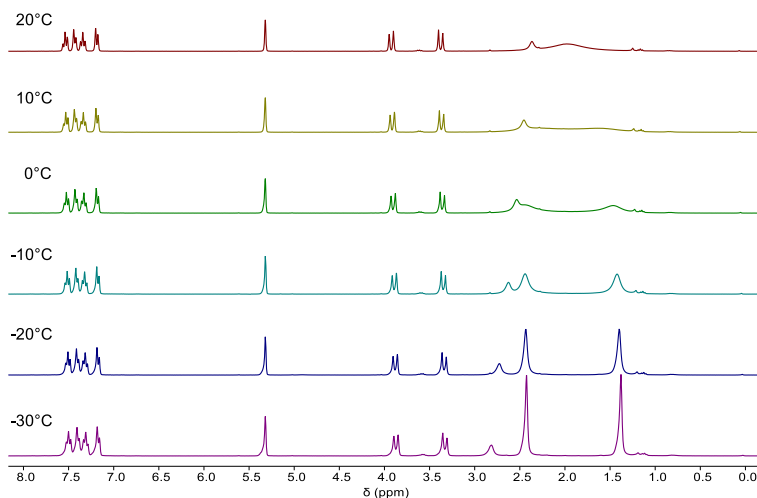


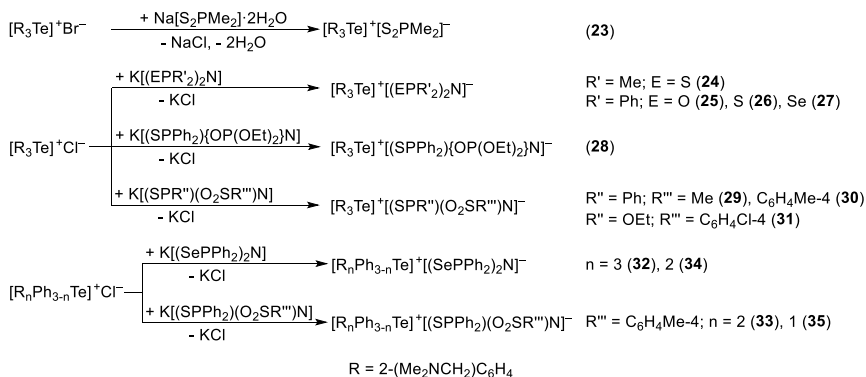
Figura 3.3.1 Spectrele ^1H RMN ale compusului **17** în CD_2Cl_2 la temperatură variabilă

Spectrele de masă ESI+ ale compușilor **17-22** arată doar un peak la valoarea m/z 532,20, corespunzător cationului $[\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\}_3\text{Te}^+]$ prezent în fiecare compus. Pentru compusul **19** spectrul de masă ESI- prezintă peak-ul corespunzător anionului Γ^- la m/z 126,91.

În spectrele IR ale compușilor **21** și **22** au fost observate benzile de vibrație caracteristice pentru grupările OCN^- și SCN^- . O bandă largă de absorbție la 1628 cm^{-1} este prezentă în spectrul IR al compusului **21**, care corespunde vibrației simetrice a legăturii $\text{C}=\text{O}$. O bandă de absorbție foarte îngustă și intensă la 2048 cm^{-1} indică prezența grupării izocianato în compusul **22**.

Compuși de triorganotelur(IV) cu liganzi fosfor-organici

Mai mulți compuși de triorganoteluroniu cu liganzi fosfor-organici, și anume $[\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\}_3\text{Te}]^+\text{L}^-$ ($\text{L} = \text{S}_2\text{PMe}_2$ (**23**), $(\text{SPMe}_2)_2\text{N}$ (**24**), $(\text{OPPh}_2)_2\text{N}$ (**25**), $(\text{SPPPh}_2)_2\text{N}$ (**26**), $(\text{SePPh}_2)_2\text{N}$ (**27**), $(\text{SPPPh}_2)\{\text{OP}(\text{OEt})_2\}\text{N}$ (**28**), $(\text{SPPPh}_2)(\text{O}_2\text{SMe})\text{N}$ (**29**), $(\text{SPPPh}_2)(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{Me-4})\text{N}$ (**30**), $\{\text{SP}(\text{OEt})_2\}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{Cl-4})\text{N}$ (**31**)), $[\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\}_2\text{PhTe}]^+\text{L}^-$ ($\text{L} = (\text{SePPh}_2)_2\text{N}$ (**32**), $(\text{SPPPh}_2)(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{Me-4})\text{N}$ (**33**)) și $[\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\}\text{Ph}_2\text{Te}]^+\text{L}^-$ ($\text{L} = (\text{SePPh}_2)_2\text{N}$ (**34**), $(\text{SPPPh}_2)(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{Me-4})\text{N}$ (**35**)) au fost obținuți prin reacții de metateză a sărurilor între halogenurile de triarilteluroniu $[\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\}_n\text{Ph}_{3-n}\text{Te}]^+\text{X}^-$ ($n = 1-3$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) și sarea de metal alcalin a acidului organofosforic corespunzător, într-un raport molar 1:1 (**Schema 3.3.3**), folosind diclorură de metilen, cloroform sau metanol ca solvenți.



Schema 3.3.3 Sinteza compușilor 23-35

Acești compuși ionici au fost izolați ca specii microcristaline, incolore (**23**, **25**, **26**, **29**, **30**, **33** și **35**) sau galbene (**24**, **27**, **32** și **34**) sau sub formă de uleiuri vâscoase (**28**, **31**). Spectroscopia RMN multinucleară (^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{125}Te și ^{77}Se după caz), spectrometria de masă ESI și spectroscopia IR au fost utilizate pentru a caracteriza compușii noi sintetizați. Datele analitice au confirmat compoziția așteptată a compușilor doriți.

Datele RMN au confirmat existența unei singure specii în soluție. Spectrele ^1H și ^{13}C RMN au arătat că grupările $2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4$ atașate la telur (trei în **23-31** și două în **32** și **33**) sunt echivalente. Zona alifatică a spectrelor ^1H RMN ale compușilor cu două sau trei grupări $2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4$ prezintă un semnal larg și un sistem de tip AB pentru protonii $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ și, respectiv, CH_2N , ceea ce indică faptul că atomul de azot din brațul pendent este coordonat intramolecular la telur. Spectrele ^1H RMN ale compușilor **34** și **35** arată două semnale înguste pentru protonii $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ și CH_2N din brațul pendent, care sugerează fie lipsa interacțiunii intramoleculare $\text{N} \rightarrow \text{Te}$, fie un proces dinamic foarte rapid care cuprinde mai multe etape (decoordinare, inversia la azot și recoordinația la telur) care nu poate fi observată la scara de timp RMN la temperatura camerei.⁸²

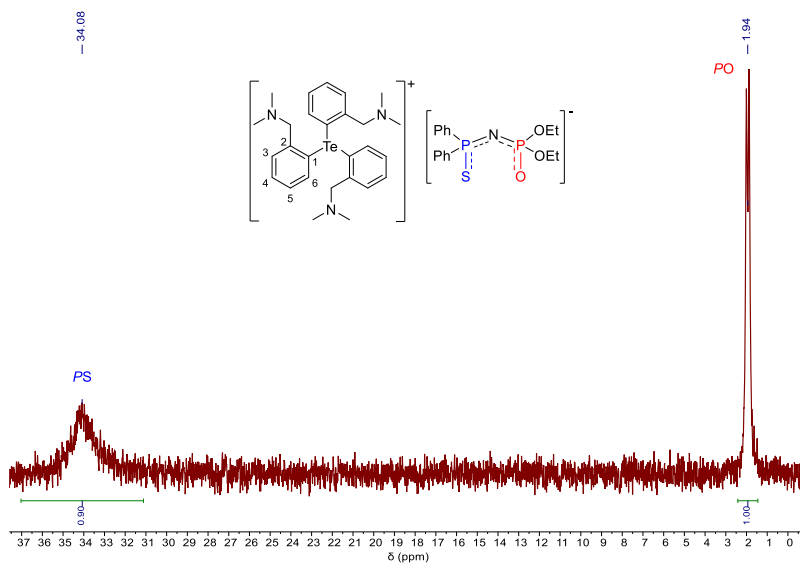


Figura 3.3.2 Spectrul ^{31}P RMN al compusului **28** în CDCl_3

Spectrele ^{31}P RMN arată doar o rezonanță de tip singlet în fiecare caz (cu excepția compusului **28**), care demonstrează echivalența celor doi atomi de fosfor în soluție. În compusul **28** sunt prezenți doi atomi de fosfor neechivalenți și cele

două semnale de rezonanță din spectrul ^{31}P RMN pot fi observate la 1,9 ppm (d, PO, $^2J_{\text{PP}}$ 20,2 Hz) și la 34,1 ppm (br, PS) (**Figura 3.3.2**).

În spectrele ^{77}Se RMN ale compușilor **27**, **32** și **34** (**Figura 3.3.3**) se observă un semnal de tip dublet în fiecare caz, la -11,9, -82,9 și -35,7 ppm, cu constantele de cuplaj P-Se de 664,9, 657,9 și 652,3. Hz, respectiv, arătând astfel echivalența celor doi atomi de seleniu în liganzii tetrafenildiselenoimidodifosfinato.

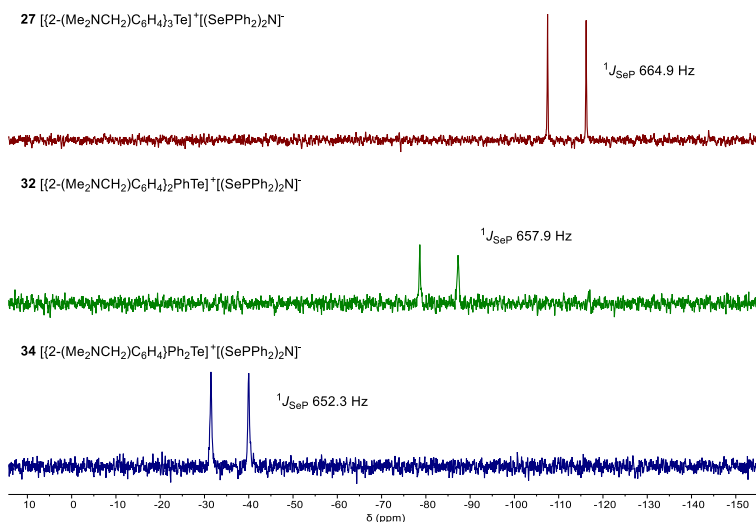


Figura 3.3.3 Spectrele ^{77}Se RMN ale compușilor **27**, **32** și **34** în CDCl_3

Spectrele RMN ^{125}Te prezintă rezonanțe de tip singlet în intervalul 744,7-767,2 ppm, caracteristice pentru cationii triorganoteluroniu. În cazul compușilor **23-31**, care conțin cationul $\{[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]_3\text{Te}\}^+$, deplasările chimice ale semnalelor din spectrele ^{125}Te RMN nu sunt influențate de natura anionilor. Intervalul mic al deplasărilor chimice pentru acești compuși (749,5-756,2 ppm) este în concordanță cu absența oricărui alt tip de interacțiuni între cationi și anioni în soluție, cu excepția forțelor electrostatice. Pentru compușii **32-35**, spectrele ^{125}Te RMN nu arată diferențe în deplasările chimice ale rezonanțelor ^{125}Te în comparație cu valorile rezonanțelor pentru materiile prime, cu două

excepții: o diferență de 8,4 ppm pentru $[\text{R}_2\text{PhTe}]^+[(\text{SPPPh}_2)(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{Me-4})\text{N}]^-$ (**33**) și 15,7 ppm pentru $[\text{RPh}_2\text{Te}]^+[(\text{SePPh}_2)_2\text{N}]^-$ (**34**) (**Figura 3.3.4**). Diferențele dintre deplasările chimice din spectrele ^{125}Te RMN pot sugera un anumit grad de interacțiuni între calcogenul atașat la atomii de fosfor (O, S, Se) și telur în soluție, așa cum a fost observat prin difracția cu raze X pe monocristal pentru compusul **34**, unde interacțiuni $\text{Se}\cdots\text{Te}$ sunt prezente.

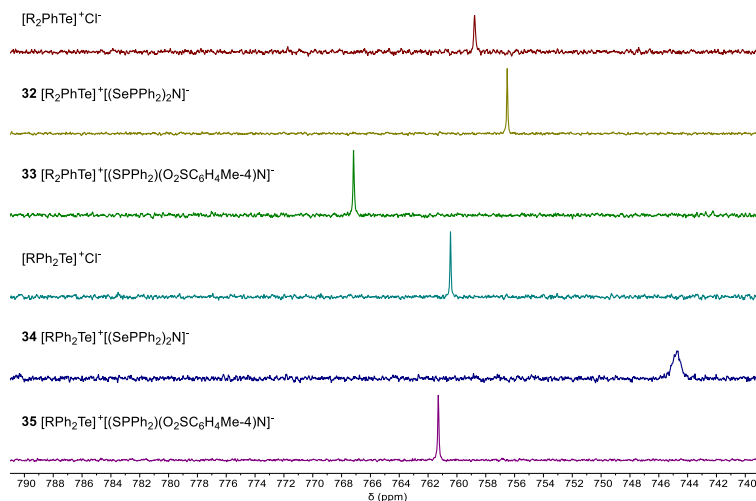


Figura 3.3.4 Spectrele ^{125}Te RMN ale compușilor **32-35** și ale materiilor prime corespunzătoare în CDCl_3 ($\text{R} = 2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4$)

Spectrele de masă ESI+ și ESI- de înaltă rezoluție arată pentru toți compușii ca peak-uri de bază cationul $[\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\}_n\text{Ph}_{3-n}\text{Te}]^+$ și respectiv anionul organofosforic corespunzător, confirmând astfel identitatea speciei investigate.

Compușii **24-31** au prezentat conductivități molare în intervalul $156\text{-}267 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ pentru soluțiile lor 10^{-4} M în MeOH, similar cu valoarea determinată pentru clorura **17** ($\Lambda_M = 203 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$), confirmând astfel comportamentul lor ca electroliți 1:1.

Structuri în stare solidă

Speciile de triarilteluroniu de tipul $[\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\}_n\text{Ph}_{3-n}\text{Te}]^+\text{X}^-$ ($n = 1-3$, X = halogen, pseudohalogen sau ligand organofosforic) investigate în această lucrare prezintă o natură ionică. Structurile cristaline pentru compușii **17**, **26**, **27**, **30** și **34** au fost stabilite prin difracție de raze X pe monocristal. Monocristalele compusului **17** conțin o moleculă de apă, așa cum s-a observat și în spectrele $^1\text{H RMN}$.

În toate cristalele investigate, grupările $2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4$ acționează ca fragmente de chelare *C,N*, rezultând astfel specii de triorganoteluroniu hipercordinate: *14-Te-6* în **17**, **26**, **27** și **30** și *10-Te-4* în **34**.^{69,84} Ca urmare, în compușii cu trei grupări $2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4$ cu braț pendent implicat în coordinarea intramoleculară $\text{N}\rightarrow\text{Te}$, se stabilește o geometrie de coordonare octaedrică distorsionată în jurul atomului de telur. În compusul **34**, care conține doar o grupare $2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4$ și două grupări fenil, geometria de coordonare a telurului este un see-saw distorsionat.

Compusul **17** cristalizează în grupul spațial chiral *R3* (trigonal) și, în consecință, cristalul investigat conține doar un izomer. Cationul din compusul **17** conține trei substituenți $2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4$ atașați la telur și toți cei trei atomi de azot din brațele pendante participă la interacțiuni intramoleculare $\text{N}\rightarrow\text{Te}$ de 2,813(6) Å.

Compusul **26** (**Figura 3.3.5**) cristalizează în grupul spațial *P2₁*. Geometria de coordonare în jurul atomului de telur din cation este octaedrică distorsionată din cauza interacțiunilor $\text{N}\rightarrow\text{Te}$ intramoleculare secundare puternice. Lungimile legăturilor $\text{N}-\text{Te}$ sunt în intervalul 2,73(6)-2,837(6) Å, mult sub suma razelor van der Waals ale celor două elemente ($\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{N},\text{Te})$ 3.65 Å⁵³).

Natura anionică a ligandului fosfor-organic poate fi o consecință a efectelor sterice determinate de cationul voluminos. Nu există interacțiuni $\text{S}\cdots\text{Te}$. Distanțele interatomice P-S (1,957(2) și 1,964(3) Å) și P-N (1,584(4) și 1,590(4) Å) sugerează delocalizarea electronilor π pe scheletul SPNPS.

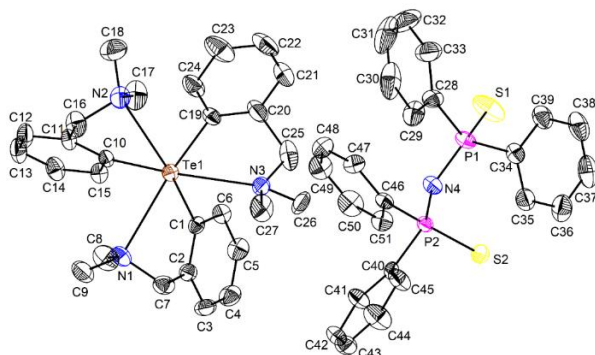


Figura 3.3.5 Reprezentarea cu elipsoizi termali (30% probabilitate) a unei perechi de cation $S_{N2}, S_{N3}, R_{N4}-[2-(Me_2NCH_2)C_6H_4]_3Te]^+$ și anion $[(SPh_2)_2N]^-$ în cristalul compusului **26**. Atomii de hidrogen sunt omiși pentru claritate.

În compusul **30** o conformație *syn* poate fi atribuită scheletului SPNSC, cu un unghi diedru S–P···S–C de 66,54°. Nu s-au observat interacțiuni O···Te sau S···Te în cristalul compusului **30** (**Figura 3.3.6**), dar interacțiuni slabe H···O au contribuit la formarea de perechi cation-anion. Sunt prezente și alte contacte interionice H···S (H14···S1' 2,685(2) Å).

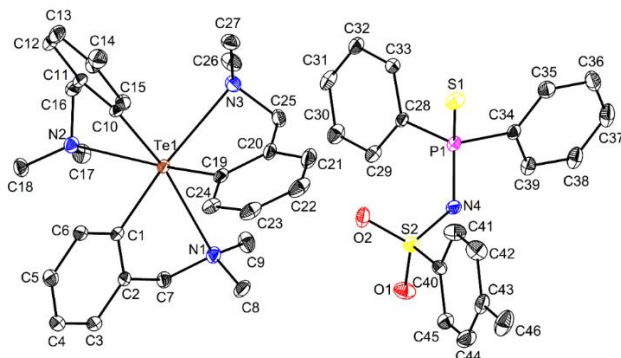


Figura 3.3.6 Reprezentarea cu elipsoizi termali (30% probabilitate) a unei perechi de cation $pS_{N1}, pS_{N2}, pS_{N3}-[2-(Me_2NCH_2)C_6H_4]_3Te]^+$ și anion $[(SPh_2)(O_2SC_6H_4CH_3-4)N]^-$ în **30**. Atomii de hidrogen sunt omiși pentru claritate.

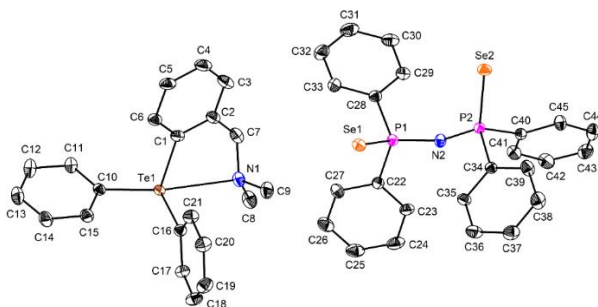


Figura 3.3.7 Reprezentarea cu elipsoizi termali (50% probabilitate) a unei perechi de cation $[\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\}\text{Ph}_2\text{Te}]^+$ și anion $[(\text{SePPh}_2)_2\text{N}]^-$ în **34**. Atomii de hidrogen sunt omiși pentru claritate.

În compusul **34** (**Figura 3.3.7**), pe lângă forțele electrostatice cation-anion, sunt prezente și interacțiunile secundare $\text{Se}\cdots\text{Te}$, rezultând astfel o coordonare anizobident de chelare a ligandului. Datorită coordonării intramoleculare $\text{N}\rightarrow\text{Te}$ și interacțiunilor suplimentare $\text{Se}\cdots\text{Te}$, telurul devine hexacoordinat. Comportamentul ligandului diselenoimidodifosfinato din compusul **34** este similar cu cel din compusul **27**, cele două distanțe interatomice fosfor-selenuiu și fosfor-azot sunt echivalente și au valori intermediare între legăturile simple și duble.

3.3.2 Concluzii

- Șase halogenuri și pseudohalogenuri de triorganoteluroni de tipul $[\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\}_3\text{Te}]^+\text{X}^-$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (**17**), Br (**18**), I (**19**), F (**20**), OCN (**21**), SCN (**22**)) au fost preparate și caracterizate structural.
- Spectrele ^1H și $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ RMN ale compușilor **17-22** sugerează echivalența celor trei grupări $2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4$ în cationi și, de asemenea, constituie o dovadă pentru prezența interacțiunilor intramoleculare $\text{N}\rightarrow\text{Te}$ în soluție.
- Spectrele de masă ESI+ ale compușilor **17-22** susțin natura ionică în soluție a complexelor care conțin cationi $[\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\}_3\text{Te}]^+$.

- Studiile prin difracție cu raze X pe monocristal au evidențiat interacțiuni intramoleculare N→Te în **17**, în concordanță cu cationii de triorganoteluroni hipercoordinați.
- Treisprezece complecși de triarilteluroni de tipul $[\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\}_n\text{Ph}_{3-n}\text{Te}\}^+\text{L}^-$ ($n = 1-3$, $\text{L} = \text{S}_2\text{PMe}_2$, $(\text{XPR}_2)(\text{YPR}_2')\text{N}$ ($\text{X}, \text{Y} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$; $\text{R}, \text{R}' = \text{Me}, \text{Ph}, \text{OEt}$) și $(\text{SPR}_2)(\text{O}_2\text{SR}')\text{N}$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{OEt}, \text{R}' = \text{Me}, \text{C}_6\text{H}_4\text{Me-4}, \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-4}$) au fost preparați și caracterizați structural în soluție prin spectroscopie RMN multinucleară, spectrometrie de masă și conductivitate molară și în stare solidă prin spectroscopie IR și difracție de raze X pe monocristal.
- Pentru compușii **23-35**, spectrele ^1H și ^{13}C RMN la temperatura camerei au sugerat echivalența grupărilor aril atașate la telur.
- În cazul complecșilor în care telurul din cation are trei sau două grupări aril cu brațe pendante (**23-33**) spectrele ^1H RMN sugerează existența interacțiunilor intramoleculare N→Te în soluție, în timp ce pentru compușii cu doar o grupare 2-(Me_2NCH_2) C_6H_4 nu au fost găsite dovezi pentru astfel de interacțiuni în soluție.
- Un comportament de electrolit 1:1 este sugerat de conductivitățile molare ale complecșilor de triarilteluroni homoleptici cu liganzi fosfor-organici (**24-31**) în soluții de metanol 10^{-4} M. Spectrele de masă ESI+ și ESI- confirmă natura ionică a tuturor derivaților de triorganotelur(IV) studiați, deoarece pentru fiecare compus peak-urile corespunzătoare cationului $[\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\}_n\text{Ph}_{3-n}\text{Te}\}^+$ și, respectiv, ligandului anionic, au fost găsite ca peak-uri de bază.
- Studiile prin difracție cu raze X pe monocristal pentru compușii **26, 27, 30** și **34** au evidențiat interacțiuni intramoleculare N→Te, în concordanță cu cationii de triarilteluroni hipercoordinați. Numai în structura compusului **34** s-a observat interacțiunea atomului de calcogen din ligandul organofosforic cu telurul.

4 Bibliografie

- 1 I. Haiduc, in *Comprehensive Coordination Chemistry II*, eds. J. A. McCleverty and T. J. Meyer, Elsevier Ltd, 2003, vol. 1, pp. 323–347.
- 2 A. Schmidpeter, R. Böhm and H. Groeger, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1964, **3**, 704–704.
- 3 A. Schmidpeter and H. Groeger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1966, **345**, 106–118.
- 4 I. Haiduc and I. Silaghi-Dumitrescu, *Coord. Chem. Rev.*, 1986, **74**, 127–270.
- 5 M. Rietzel, H. W. Roesky, K. V. Katti, H.-G. Schmidt, R. Herbst-Irmer, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, M. C. R. Symons and A. Abu-Raqabah, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1990, 2387–2392.
- 6 M. Rietzel, H. W. Roesky, K. V. Katti, M. Noltemeyer, M. C. R. Symons and A. Abu-Raqabah, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1991, 1285–1290.
- 7 G. Balazs, J. E. Drake, C. Silvestru and I. Haiduc, *Inorg. Chim. Acta*, 1999, **287**, 61–71.
- 8 D. Cupertino, D. J. Birdsall, A. M. Z. Slawin and J. D. Woollins, *Inorg. Chim. Acta*, 1999, **290**, 1–7.
- 9 A. Cristurean, S. Irisli, D. Marginean, C. Rat and A. Silvestru, *Polyhedron*, 2008, **27**, 2143–2150.
- 10 V. García-Montalvo, J. Novosad, P. Kilian, J. D. Woollins, A. M. Z. Slawin, P. García Y García, M. López-Cardoso, G. Espinosa-Pérez and R. Ceac-Olivares, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, 1025–1029.
- 11 A. Nordheider, J. D. Woollins and T. Chivers, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 10378–10406.
- 12 C. Silvestru and J. E. Drake, *Coord. Chem. Rev.*, 2001, **223**, 117–216.
- 13 G. Balazs, H. J. Breunig, J. E. Drake, I. Gheşner and A. Silvestru, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 2008, **168–169**, 97–100.
- 14 J. E. Drake, M. B. Hursthouse, M. Kulcsar, M. E. Light and A. Silvestru, *J. Organomet. Chem.*, 2001, **623**, 153–160.
- 15 S. Husebye, K. Maartmann-Moe and Ø. Mikalsen, *Acta Chem. Scand.*, 1990, **44**, 802–805.
- 16 J. Novosad, S. V. Lindeman, J. Marek, J. D. Woollins and S. Husebye, *Heteroat. Chem.*, 1998, **9**, 615–621.
- 17 K. C. Molloy, M. F. Mahon, I. Haiduc and C. Silvestru, *Polyhedron*, 1995,

- 14**, 1169–1174.
- 18 O. Bumbu, A. Silvestru, C. Silvestru, J. E. Drake, M. B. Hursthouse and M. E. Light, *J. Organomet. Chem.*, 2003, **687**, 118–124.
- 19 H. Richter, E. Fluck, H. Riffel and H. Hess, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1982, **491**, 266–270.
- 20 L. Balazs, O. Stanga, H. J. Breunig and C. Silvestru, *Dalton Trans.*, 2003, 2237–2242.
- 21 E. Ferentinos, A. B. Tsoupras, M. Roulia, S. D. Chatziefthimiou, C. A. Demopoulos and P. Kyritsis, *Inorg. Chim. Acta*, 2011, **378**, 102–108.
- 22 S. Elsen, G. Efthymiou, P. Peteinatos, G. Diallinas, P. Kyritsis and J.-M. Moulis, *BMC Microbiol.*, 2010, **10**, 1–11.
- 23 I. M. Abdullahi, J. Masud, P.-C. Ioannou, E. Ferentinos, P. Kyritsis and M. Nath, *Molecules*, 2021, **26**, 945–957.
- 24 J. Masud, P.-C. Ioannou, N. Levesanos, P. Kyritsis and M. Nath, *ChemSusChem*, 2016, **9**, 3128–3132.
- 25 A. Grigoropoulos, D. Maganas, D. Symeonidis, P. Giastas, A. R. Cowley, P. Kyritsis and G. Pneumatikakis, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2013, **2013**, 1170–1183.
- 26 Y. Sanakis, J. Krzystek, D. Maganas, A. Grigoropoulos, E. Ferentinos, M. G. Kostakis, V. Petroulea, M. Pissas, K. Thirunavukkuarasu, W. Wernsdorfer, F. Neese and P. Kyritsis, *Inorg. Chem.*, 2020, **59**, 13281–13294.
- 27 E. Ferentinos, M. Xu, A. Grigoropoulos, I. Bratsos, C. P. Raptopoulou, V. Psycharis, S.-D. Jiang and P. Kyritsis, *Inorg. Chem. Front.*, 2019, **6**, 1405–1414.
- 28 E. Ferentinos, C. P. Raptopoulou, V. Psycharis, A. Terzis, J. Krzystek and P. Kyritsis, *Polyhedron*, 2018, **151**, 177–184.
- 29 S. A. Stoian, M. Moshari, E. Ferentinos, A. Grigoropoulos, J. Krzystek, J. Telser and P. Kyritsis, *Inorg. Chem.*, 2021, **60**, 10990–11005.
- 30 N. Levesanos, W. P. R. Liyanage, E. Ferentinos, G. Raptopoulos, P. Paraskevopoulou, Y. Sanakis, A. Choudhury, P. Stavropoulos, M. Nath and P. Kyritsis, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2016, **2016**, 5332–5339.
- 31 S. D. Robertson, T. Chivers, J. Akhtar, M. Afzaal and P. O’Brien, *Dalton*

- Trans.*, 2008, 7004–7011.
- 32 S. S. Garje, M. C. Copsey, M. Afzaal, P. O'Brien and T. Chivers, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 4542–4547.
- 33 M. X. Song, K. C. He, P. Lü, L. J. Wang, Y. Q. Cao, S. Y. Song, X. W. Meng, S. Q. Lü, Z. K. Qin, F. Q. Bai and H. J. Zhang, *Org. Electron.*, 2019, **64**, 181–187.
- 34 A. M. Z. Slawin, M. B. Smith and J. D. Woollins, *Polyhedron*, 1998, **17**, 4465–4473.
- 35 P. Bhattacharyya, A. M. Z. Slawin and M. B. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, 2467–2476.
- 36 A. M. Z. Slawin and M. B. Smith, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 2008, **124**, 481–484.
- 37 A. Rotar, A. Silvestru, C. Silvestru, J. E. Drake, M. B. Hursthouse, M. E. Light, L. Bunaciu and P. Bunaciu, *Appl. Organomet. Chem.*, 2005, **19**, 555–562.
- 38 B. Wrackmeyer, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.*, 1985, **16**, 73–186.
- 39 C. Silvestru, I. Haiduc, R. Cea-Olivares and A. Zimbron, *Polyhedron*, 1994, **13**, 3159–3165.
- 40 R. A. Varga, J. E. Drake, M. Venter, K. C. Molloy and C. Silvestru, *Rev. Roum. Chim.*, 2002, **47**, 1069–1075.
- 41 R. A. Varga and C. Silvestru, *Main Group Met. Chem.*, 2006, **29**, 285–286.
- 42 C. Silvestru, R. Rösler, A. Silvestru and J. E. Drake, *J. Organomet. Chem.*, 2002, **642**, 71–79.
- 43 R. Rösler, J. E. Drake, C. Silvestru, J. Yang and I. Haiduc, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1996, 391–399.
- 44 R. A. Varga and C. Silvestru, *Rev. Roum. Chim.*, 2004, **49**, 247–255.
- 45 I. Haiduc, C. Silvestru, H. W. Roesky, H. G. Schmidt and M. Noltemeyer, *Polyhedron*, 1993, **12**, 69–75.
- 46 R. Rosler, C. Silvestru, I. Haiduc, F. Kayser, M. Gielen and B. Mahieu, *Main Group Met. Chem.*, 1993, **16**, 435–443.
- 47 Y. Niu, Y. Wang, Y. Song, S. Liu, H. Zheng and X. Xin, *Chem. Lett.*, 2001, **30**, 1004–1005.
- 48 L. Flores-Santos, R. Cea-Olivares, S. Hernández-Ortega, R. A. Toscano, V.

- García-Montalvo, J. Novosad and J. D. Woollins, *J. Organomet. Chem.*, 1997, **544**, 37–41.
- 49 D. Fenske, R. Mattes, J. Löns and K. -F Tebbe, *Chem. Ber.*, 1973, **106**, 1139–1144.
- 50 H. R. Allcock, N. M. Tollefson, R. A. Arcus and R. R. Whittle, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 5166–5177.
- 51 H. Nöth, *Z. Naturforsch. B*, 1982, **37**, 1491–1498.
- 52 B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán and S. Alvarez, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2008, 2832–2838.
- 53 S. Alvarez, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 8617–8636.
- 54 I. Ghesner, A. Soran, C. Silvestru and J. E. Drake, *Polyhedron*, 2003, **22**, 3395–3401.
- 55 S. Husebye, K. Maartmann-Moe, T. Østvold, H. Høiland, D. L. Powell and R. Suchi, *Acta Chem. Scand.*, 1983, **37a**, 439–441.
- 56 P. Bhattacharyya, J. Novosad, J. Phillips, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams and J. D. Woollins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1995, 1607–1613.
- 57 R. Varga, J. E. Drake and C. Silvestru, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 2001, **168–169**, 47–50.
- 58 R. A. Varga, J. E. Drake and C. Silvestru, *J. Organomet. Chem.*, 2003, **675**, 48–56.
- 59 R. A. Varga, C. Silvestru and I. Haiduc, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 2000, **30**, 485–498.
- 60 N. A. G. Bandeira, L. F. Veiros, M. J. Calhorda and J. Novosad, *Inorg. Chim. Acta*, 2003, **356**, 319–327.
- 61 V. García-Montalvo, M. K. Zamora-Rosete, D. Gorostieta, R. Cea-Olivares, R. A. Toscano and S. Hernández-Ortega, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2001, **2001**, 2279–2285.
- 62 G. Canseco-Melchor, V. García-Montalvo, R. A. Toscano and R. Cea-Olivares, *J. Organomet. Chem.*, 2001, **631**, 99–104.
- 63 G. Canseco-Melchor, V. García-Montalvo, R. A. Toscano and R. Cea-Olivares, *Z. Anorg. Chem.*, 2001, **627**, 2391–2396.
- 64 J. E. Drake, R. J. Drake, A. Silvestru and J. Yang, *Can. J. Chem.*, 1999, **77**,

- 356–366.
- 65 J. E. Drake, A. Silvestru, J. Yang and I. Haiduc, *Inorg. Chim. Acta*, 1998, **271**, 75–82.
- 66 A. Silvestru, I. Haiduc, R. A. Toscano and H. J. Breunig, *Polyhedron*, 1995, **14**, 2047–2053.
- 67 N. Chiorean, D. Margineanu and A. Silvestru, *Rev. Roum. Chim.*, 2014, **59**, 953–958.
- 68 W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.*, 1971, **7**, 81–122.
- 69 C. W. Perkins, J. C. Martin, A. J. Arduengo, W. Lau, A. Alegría and J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 7753–7759.
- 70 R. A. Varga, C. Silvestru and C. Deleanu, *Appl. Organomet. Chem.*, 2005, **19**, 153–160.
- 71 P. Novák, Z. Padělková, L. Kolářová, I. Císařová, A. Růžička and J. Holeček, *Appl. Organomet. Chem.*, 2005, **19**, 1101–1108.
- 72 R. A. Varga, A. Rotar, M. Schürmann, K. Jurkschat and C. Silvestru, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2006, **2006**, 1475–1486.
- 73 R. A. Varga, K. Jurkschat and C. Silvestru, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, **2008**, 708–716.
- 74 A. Khan, J. Pau, J. Loungxay, T. Magobenny, R. S. Wylie, A. J. Lough and D. Foucher, *J. Organomet. Chem.*, 2019, **900**, 120910.
- 75 P. Sekar and J. A. Ibers, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2008, **634**, 2181–2184.
- 76 S. Canales, O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, A. Silvestru and C. Silvestru, *Inorg. Chim. Acta*, 2003, **347**, 16–22.
- 77 B. Wrackmeyer and K. Horchler, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.*, 1990, **22**, 249–306.
- 78 B. Wrackmeyer, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.*, 2002, **47**, 1–37.
- 79 H. Friebolin, *Basic one- and two-dimensional NMR spectroscopy*, WILEY-VCH, Weinheim, 3rd edn., 1998.
- 80 A. Beleağă, E. Denes, C. Silvestru and A. Silvestru, *New J. Chem.*, 2019, **43**, 11585–11595.
- 81 E.-E. Denes, *Compuși telur(IV)-organici – potențiali precursori pentru obținerea Sb₂Te₃*, Lucrare de disertație, 2016.
- 82 M. Iwaoka and S. Tomoda, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 8077–8084.

- 83 E. Pretsch, P. Bühlmann and M. Badertscher, *Structure determination of organic compounds: Tables of spectral data*, Springer Berlin Heidelberg, 2009.
- 84 K. Akiba, Ed., *Chemistry of Hypervalent Compounds*, Wiley-VCH, New York, 1999.
- 85 J. Rigaudy and S. P. Klesney, Eds., *IUPAC Nomenclature of organic chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1979.
- 86 C. I. Raț, C. Silvestru and H. J. Breunig, *Coord. Chem. Rev.*, 2013, **257**, 818–879.
- 87 D. Copolovici, V. R. Bojan, C. I. Raț, A. Silvestru, H. J. Breunig and C. Silvestru, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 6410–6418.
- 88 A. M. Preda, C. I. Raț, C. Silvestru, H. Lang, T. Ruffer and M. Mehring, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 99832–99840.
- 89 M. Olaru, M. G. Nema, A. Soran, H. J. Breunig and C. Silvestru, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 9419–9428.
- 90 A. A. Someșan, I. Barbul, S. M. Vieriu, R. A. Varga and C. Silvestru, *Dalton Trans.*, 2019, **48**, 6527–6538.
- 91 N. G. Connelly, T. Damhus, R. M. Hartshorn and A. T. Hutton, Eds., *Nomenclature of Inorganic Chemistry - IUPAC Recommendations 2005*, RSC Publishing, Cambridge, 2005.
- 92 P. Rakesh, H. B. Singh and R. J. Butcher, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 10707–10714.
- 93 A. Hammerl, T. M. Klapötke, B. Krumm and M. Scherr, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2007, **633**, 1618–1626.
- 94 F. D. da Silva, C. A. D. P. Simões, S. S. dos Santos and E. S. Lang, *J. Organomet. Chem.*, 2017, **832**, 66–71.
- 95 D. Gust and K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 1535–1547.
- 96 L. Dubován, A. Pöllnitz and C. Silvestru, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2016, **2016**, 1521–1527.
- 97 H. Gilman and J. D. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 3112–3114.
- 98 A. Meller, H. Hoppe, W. Maringgele, A. Haase and M. Noltemeyer, *Organometallics*, 1998, **17**, 123–124.
- 99 R. G. Cavell, W. Byers and E. D. Day, *Inorg. Chem.*, 1971, **10**, 2710–2715.

- 100 C. Silvestru, R. Rosier, I. Haiduc, R. Cea-Olivarez and G. Espinosa-Pérez, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 3352–3354.
- 101 D. J. Williams, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 1980, **16**, 189–193.
- 102 A. M. Z. Slawin, J. Ward, D. J. Williams and J. D. Woollins, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1994, 421–422.
- 103 P. Bhattacharyya, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams and J. D. Woollins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1995, 2489–2495.
- 104 M. Szabo, D. Ban, C. Rat, A. Silvestru, J. E. Drake, M. B. Hursthouse and M. E. Light, *Inorg. Chim. Acta*, 2004, **357**, 3595–3602.
- 105 D. Oltean, A. Pöllnitz and A. Silvestru, *Polyhedron*, 2013, **53**, 67–75.
- 106 Xcalibur™ Software, Thermo Fisher Scientific, 168 Third Avenue, Waltham, MA USA, <https://www.thermofisher.com>.
- 107 MestReNova, Mestrelab Research S.L., Feliciano Barrera 9B – Bajo, 15706 Santiago de Compostela, Spain, <https://mestrelab.com>.
- 108 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C Struct. Chem.*, 2015, **71**, 3–8.
- 109 A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. D Biol. Crystallogr.*, 2009, **65**, 148–155.
- 110 Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization, Crystal Impact, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Germany, <http://www.crystalimpact.com/diamond>.

5 Lista publicațiilor relevante

1. *Experimental evidence for hypercoordination in triorganotellurium halides with 2-(Me₂NCH₂)C₆H₄ groups*, A. Beleață, **E. Denes**, C. Silvestru, A. Silvestru, *New. J. Chem.*, **2019**, 43, 11585-11595.

<https://doi.org/10.1039/C9NJ02530H>, Factor de Impact 2019: 3.288

2. *Hypercoordinated triorganotellurium(IV) derivatives of chalcogen-centred organophosphorus ligands*, **E. Denes**, A. Beleață, A. Silvestru, *Inorg. Chim. Acta*, **2020**, 511, 119841.

<https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119841>, Factor de Impact 2020: 2.545

3. *New hypercoordinated triaryltellurium derivatives of organophosphorus ligands. Synthesis and structural characterization*, **E. Denes**, M. Vlassa, C. Silvestru, A. Silvestru, *Rev. Roum. Chim*, **2021**, 66, 33-40.

DOI: 10.33224/rrech.2021.66.1.03, Factor de Impact 2020-2021: 0.278

4. *New hypercoordinated diorganotin(IV) compounds with ionic behaviour*, **E. Denes**, L. Marongiu, M. Arca, V. Lippolis, A. Silvestru, *Inorg. Chim. Acta*, în preparare.

5. *New di- and triorganolead(IV) compounds with dichalcogenoimidodiphosphinato ligands. Solution behaviour and solid state structure*, **E. Denes**, C. Silvestru, A. Silvestru, *J. Organomet. Chem.*, în preparare.