



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



Contribuții la chimia complexelor de organostaniu(IV) și staniu(II) cu un ligand selenolato pe bază de pirazol

Rezumatul tezei de doctorat

Melinda-Erika Tamas

Coordonator științific:
Prof. Dr. Anca Silvestru

Cluj-Napoca
2025

Comisia de doctorat

Coordonator științific:

Prof. Dr. Anca Silvestr
Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică,
Universitatea “Babeș-Bolyai”, Cluj-Napoca, România

Președinte:

Prof. Dr. Tiberiu Frențiu
Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică,
Universitatea “Babeș-Bolyai”, Cluj-Napoca, România

Referenți:

Conf. Dr. Albert Soran
Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică,
Universitatea “Babeș-Bolyai”, Cluj-Napoca, România

CSI Dr. Otilia Costișor
“Coriolan Drăgulescu” Institutul de chimie, Timișoara, România

Prof. Dr. Cecilia Cristea
Facultatea de Farmacie,
Universitatea de Medicină și Farmacie “Iuliu Hațieganu”,
Cluj-Napoca, România

Cuprins

1. Introducere.....	11
2. Data de literatura.....	13
2.1. Diorganodiselenuri.....	13
2.1.1. Sinteză și caracterizare structurală.....	13
2.1.2. Aplicații.....	18
2.2. Compușii staniuorganici.....	20
2.2.1. Sinteză și caracterizare structurală.....	20
2.2.2. Aplicații.....	25
2.2. Organoselenolați de staniu(IV).....	26
2.3.1. Sinteză și caracterizare structurală.....	27
2.3.2. Aplicații.....	33
3. Contribuții originală.....	35
3.1. Organoselenolați de triorganostaniu(IV).....	35
3.1.1. Sinteză și caracterizare spectroscopică.....	36
3.1.2. Studii prin difracție de raze X.....	45
3.1.3. Concluzii.....	49
3.2. Bis(organoselenolați) de diorganosetaniu(IV).....	50
3.2.1. Sinteză și caracterizare spectroscopică.....	50
3.2.2. Studii prin difracție de raze X.....	58
3.2.3. Concluzii.....	65
3.3. Organoselenolați de staniu(II).....	65
3.3.1. Sinteză și caracterizare spectroscopică.....	66
3.3.2. Concluzii.....	70

3.4. Aplicații.....	71
3.4.1. Comportament termic.....	71
3.4.2. Evaluarea activității antiproliferativă.....	73
3.4.3. Concluzii.....	74
4. Partea experimentală.....	75
4.1. Organoselenolați de triorganostaniu(IV).....	77
Sinteza $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{pz})$ (1).....	77
Sinteza ${}^n\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{pz})$ (2).....	78
Sinteza $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{pz})$ (3).....	79
Sinteza $\text{Bn}_3\text{Sn}(\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{pz})$ (4).....	80
Sinteza $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4](\text{Me})_2\text{Sn}(\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{pz})$ (5).....	81
Sinteza $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]({}^n\text{Bu})_2\text{Sn}(\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{pz})$ (6).....	82
Sinteza $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4](\text{Ph})_2\text{Sn}(\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{pz})$ (7).....	83
Sinteza $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]_2(\text{Me})\text{Sn}(\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{pz})$ (8).....	84
Sinteza $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]_2({}^n\text{Bu})\text{Sn}(\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{pz})$ (9).....	85
Sinteza $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]_2(\text{Ph})\text{Sn}(\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{pz})$ (10).....	86
4.2. Bis(organoselenolați) de diorgnaostaniu(IV).....	87
Sinteza $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4](\text{Me})\text{Sn}(\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{pz})_2$ (11).....	87
Sinteza $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]({}^n\text{Bu})\text{Sn}(\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{pz})_2$ (12).....	88
Sinteza $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4](\text{Ph})\text{Sn}(\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{pz})_2$ (13).....	90
Sinteza $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]({}^n\text{Bu})\text{SnCl}(\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{pz})$ (14).....	91
Sinteza $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4](\text{Me})\text{Sn}(\text{NCS})_2$ (15).....	92
Sinteza $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4](\text{Me})\text{Sn}(\text{NCS})(\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{pz})_2$ (16).....	93
Sinteza $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]({}^n\text{Bu})\text{Sn}(\text{NCS})(\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{pz})_2$ (17).....	94
Sinteza $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4](\text{Ph})\text{Sn}(\text{NCS})(\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{pz})_2$ (18).....	95
4.3. Organoselenolați de staniu.....	96
Sinteza $\text{Sn}(\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{pz})_2$ (19).....	96
Sinteza $\text{Sn}(\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{pz})\text{Cl}$ (20).....	97
Sinteza $\text{Sn}(\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{pz})(\text{NCS})$ (21).....	98

5. Concluzii generale.....	99
6. Referințe.....	101
7. Anexe.....	106
8. Diseminarea rezultatelor.....	112
9. Mulțumiri.....	113

1. Introducere

Staniul a fost menționat încă de la începutul epocii bronzului (aproximativ 3000 î.Hr.)¹ și este al 49-lea cel mai abundent element din scoarța terestră. Este un metal post-tranzițional moale, maleabil și foarte ductil, cu configurația electronică $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^2$, situat în grupa 14 din Tabelul Periodic. Staniul prezintă două stări de oxidare (+2 sau +4) în compușii anorganici și organometalici.

Derivații care conțin staniu divalent sunt numiți stanoși, în timp ce compușii care conțin staniu tetravalent sunt numiți stanici. În starea de oxidare 2+ Sn utilizează de obicei orbitalii 5p pentru legare și electronii 5s ca pereche neparticipantă, adoptând astfel un unghi X–Sn–X de 90-100°. În derivații stanici, centrul metalic este hibridizat sp^3 , cu o geometrie tetraedrică și orbitali 5d vacanți, care pot fi implicați în interacțiuni, ducând astfel la structuri cu numere de coordinare mai mari.²

Compania Standard Oil Development a fost prima care a obținut un brevet în 1932 pentru aplicația industrială a unui compus organostanic, utilizând derivați de tetraalkilstaniu pentru stabilizarea uleiurilor de transformator.³ De atunci, au fost studiate diverse aplicații pentru compușii organostanici, cum ar fi stabilizatori PVC,⁴ biocide (fungicide, pesticide, agenți antifouling),⁵ baterii Li-ion⁶ sau în chimia organică, ca agenți reducători (specii care conțin staniu II), sau ca și catalizatori în diverse transformări din chimia organică, de exemplu, alilare, transmetalare, reacții de cuplare,⁷ și în medicină, ca agenți antitumorali.⁸

Pe de altă parte, seleniul este un element cu numărul atomic 34 și o configurație electronică $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^4$, situat în grupa 16 din Tabelul Periodic.

Seleniul poate avea diferite stări de oxidare în derivații seleniorganici, și anume +1 în diorganodiselenuri, +2 în diorganoselenuri și +4 în derivații RnSeX_{4-n} (R = alchil, aril; n = 1-3, X = ligand anionic). Foarte important, seleniul poate să se comporte cu ușurință fie ca acid Lewis, fie ca bază Lewis, în funcție de partenerul de reacție. Acest fapt a fost intens exploatat pentru a obține diverse specii cu un spectru larg de aplicații.^{9,10} Jöns Jakob Berzelius a fost descoperitorul seleniului, în 1817. Lucra într-o fabrică de acid sulfuric și a observat depuneri roșiatice formate în camerele de plumb în timp ce prepara acid sulfuric.¹¹

Cu toate acestea, aplicațiile seleniului au fost nesemnificative până în 1972, când a fost făcută o descoperire, și anume că selenocisteina, al 21-lea aminoacid, care are aceeași structură ca cisteina, dar cu un atom de seleniu în locul sulfului, este componenta activă în glutatión peroxidază (GPx).¹²

Acest fapt a determinat dezvoltarea cercetărilor asupra aspectelor structurale ale compușilor seleniu-organici, care influențează proprietățile antioxidante, conducând în cele din

urmă la dezvoltarea rațională a unor molecule mici care prezintă activitate similară GPx.¹³ Studiile raportate în această lucrare combină cele două elemente, staniu și seleniu, în aceeași moleculă, cu scopul de a îmbunătăți proprietățile specifice și potențialul pentru aplicații valoroase ca agenți antitumorali sau ca precursori pentru nanomateriale.

Principalele obiective ale acestei teze sunt sinteza, caracterizarea structurală și studiul activității biologice ale unor compuși staniu-organici cu liganzi organoselenolato. Speciile selectate au fost de asemenea investigate pentru comportamentul lor termic, având în vedere potențialul ca precursori pentru nanomateriale. Investigațiile sunt dedicate celor trei clase principale de complecși redată mai jos:

1. Organoselenolați de triorganostaniu(IV), respectiv complecși de tip $R_3Sn(SeCH_2CH_2pz)$ ($R = Me, ^nBu, Ph, Bn$), $[2-(Me_2NCH_2)C_6H_4](R)_2Sn(SeCH_2CH_2pz)$ ($R = Me, ^nBu, Ph$) și $[2-(Me_2NCH_2)C_6H_4]_2(R)Sn(SeCH_2CH_2pz)$ ($R = Me, ^nBu, Ph$);
2. Organoselenolați de diorganostaniu(IV), respectiv complecși de tip $[2-(Me_2NCH_2)C_6H_4](R)Sn(SeCH_2CH_2pz)_2$ ($R = Me, ^nBu, Ph$), $[2-(Me_2NCH_2)C_6H_4](R)Sn(NCS)(SeCH_2CH_2pz)$ ($R = Me, ^nBu, Ph$) și $[2-(Me_2NCH_2)C_6H_4](R)SnCl(SeCH_2CH_2pz)$;
3. Organoselenolați de distaniu(II), respectiv complecșii $Sn(SeCH_2CH_2pz)_2$ și $SnX(SeCH_2CH_2pz)$ ($X = Cl, NCS$);

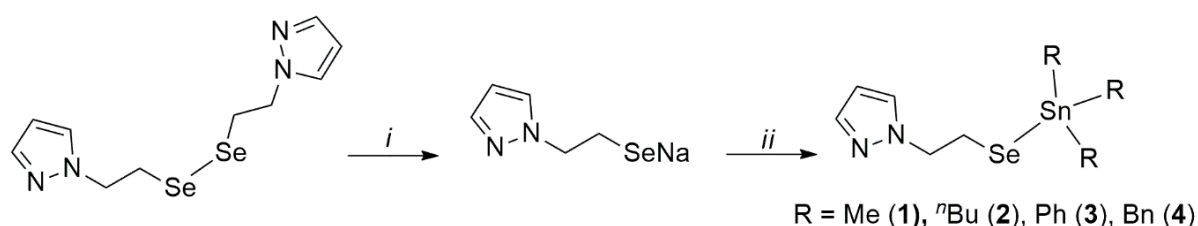
Toți compușii nou sintetizați au fost caracterizați prin spectroscopie RMN multinucleară (1H , $^{13}C\{^1H\}$, $^{77}Se\{^1H\}$, $^{19}Sn\{^1H\}$) și 2D (H,H -COSY, H,C -HSQC și H,C -HMBC), spectrometrie de masă și analiză elementală. De asemenea, structurile unor compuși, unde s-au putut crește monocristale, au fost investigate prin difracție de raze X pe monocristal.

3. Contribuții originale

3.1. Organoselenolați de triorganostaniu(IV), homo- și heteroleptici

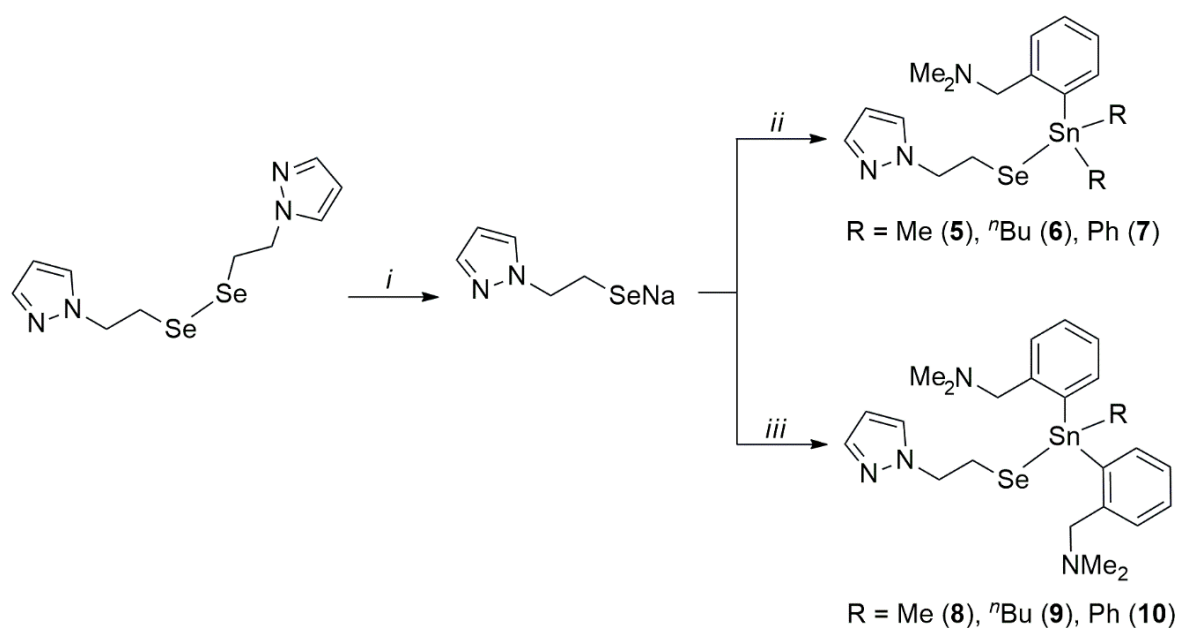
3.1.1. Sinteza și caracterizare

Compușii au fost obținuți pornind de la scindarea legăturii Se–Se din diorganodiseleniură, cu NaBH₄. Apoi, organoselenolatul de sodiu obținut a reacționat în raport molar 1:1 cu clorura homoleptică de triorganostaniu(IV) corespunzătoare, după cum apare în **Schema 1**.



Schema 1. Sinteza complexelor **1-4**. Reactivi și condiții: *i*) NaBH₄, etanol absolut, degazat, 0°C, *ii*) R₃SnCl (R = Me, ⁿBu, Ph, Bn).

Pentru compușii heteroleptici, metoda de sinteză este similară celei pentru compușii homoleptici, dar în acest caz, organoselenolatul de sodiu a reacționat, în raport molar 1:1 cu halogenuri heteroleptice de triorganostaniu(IV), după cum apare în **Schema 2**.



Schema 2. Sinteza complexelor **5-10**. Reactivi și condiții: *i*) NaBH₄, etanol absolut, degazat, 0 °C *ii*) [2-(Me₂NCH₂)C₆H₄](R)₂SnCl (R = Me, ⁿBu, Ph), *iii*) [2-(Me₂NCH₂)C₆H₄]₂(R)SnCl (R = Me, ⁿBu, Ph).

Spectroscopia RMN este una dintre principalele tehnici utilizate pentru obținerea de informații privind comportamentul în soluție. Compușii **1-10** au fost caracterizați prin RMN multinuclear (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$, $^{19}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$), în CDCl_3 , și semnalele de rezonanță obținute în spectrele de proton și cele de carbon NMR au fost atribuite cu ajutorul experimentelor 2D RMN (H,H-COSY , H,C-HSQC și H,C-HMBC). Spectrele ^1H și cele $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN prezintă, pentru fiecare compus, un set de semnale caracteristice.

În spectrele ^1H RMN ale compusului **1** și a diorganodiseleniurii, prezentate în **Figura 1**, se pot observa semnalele de rezonanță așteptate, cele corespunzătoare complexului **1** având valori ale deplasărilor chimice diferite de cele ale diorganodiseleniurilor. În zona alifatică a spectrelor se observă trei semnale. Un semnal de tip singlet corespunde protonilor din gruparea metil, și acesta este însoțit de sateliți de staniu, cu constante de cuplaj $^2J_{117\text{SnH}}$ 53.2 Hz și $^2J_{119\text{SnH}}$ 59.8 Hz, precum și două semnale de tip triplet corespunzătoare protonilor din cele două grupări metilen, neechivalente. În zona aromatică sunt prezente un semnal triplet și două semnale doublet, corespunzătoare ciclului pirazol.

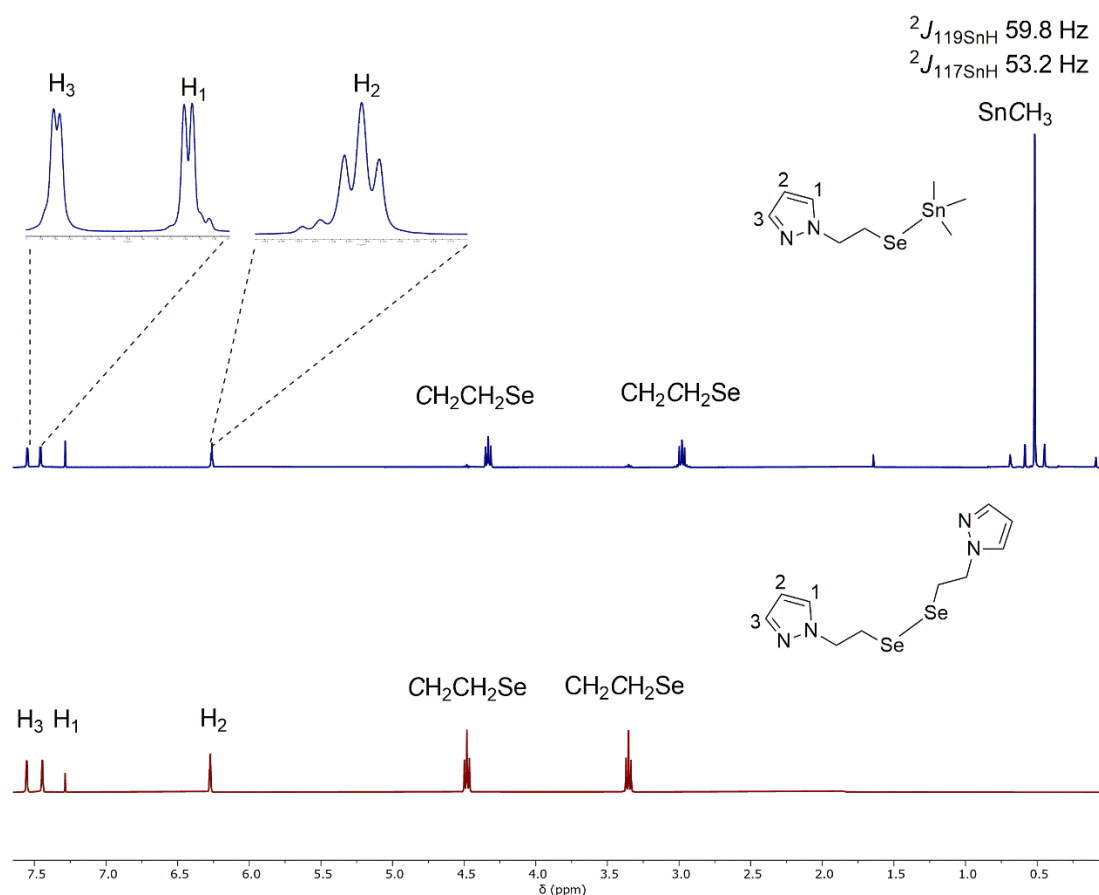


Figura 1. Spectrele ^1H RMN (CDCl_3) ale compusului **1** și diorganodiseleniurii.

Figura 2 preintă spectrele ^1H RMN ale compușilor $^n\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{pz})$ (**2**), $[\text{2}-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4](^n\text{Bu})_2\text{Sn}(\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{pz})$ (**6**), $[\text{2}-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]_2(^n\text{Bu})\text{Sn}(\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{pz})$ (**9**). În regiunea alifatică, toți compușii prezintă un triplet și trei semnale de rezonanță de tip multiplet, corespunzătoare grupării butil existente în moleculele respective. De asemenea, putem observa că $[\text{2}-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4](^n\text{Bu})_2\text{Sn}(\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{pz})$ (**6**) prezintă un semnal singlet corespunzător protonilor H_7 din gruparea N,N-dimetilbenzilamină, iar compusul $[\text{2}-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]_2(^n\text{Bu})\text{Sn}(\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{pz})$ (**9**) prezintă un sistem de spin AB pentru aceiași protoni. Acest fapt arată că în soluție, la temperatura camerei, atomul de azot din brațul pendent al grupării $\text{2}-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4$ din compusul **9** este implicat într-o interacțiune intramoleculară cu atomul de staniu ($\text{N} \rightarrow \text{Sn}$), în timp ce pentru compusul **6**, la temperatura camerei se poate presupune doar un comportament dinamic rapid, care implică decoordinare, inversare la azot și recoordinare, așa cum a fost descris anterior de Iwaoka,²⁷. În regiunea aromatică, toți compușii dau un semnal de rezonanță triplet și două semnale de rezonanță de tip dublet, corespunzătoare grupării pirazol.

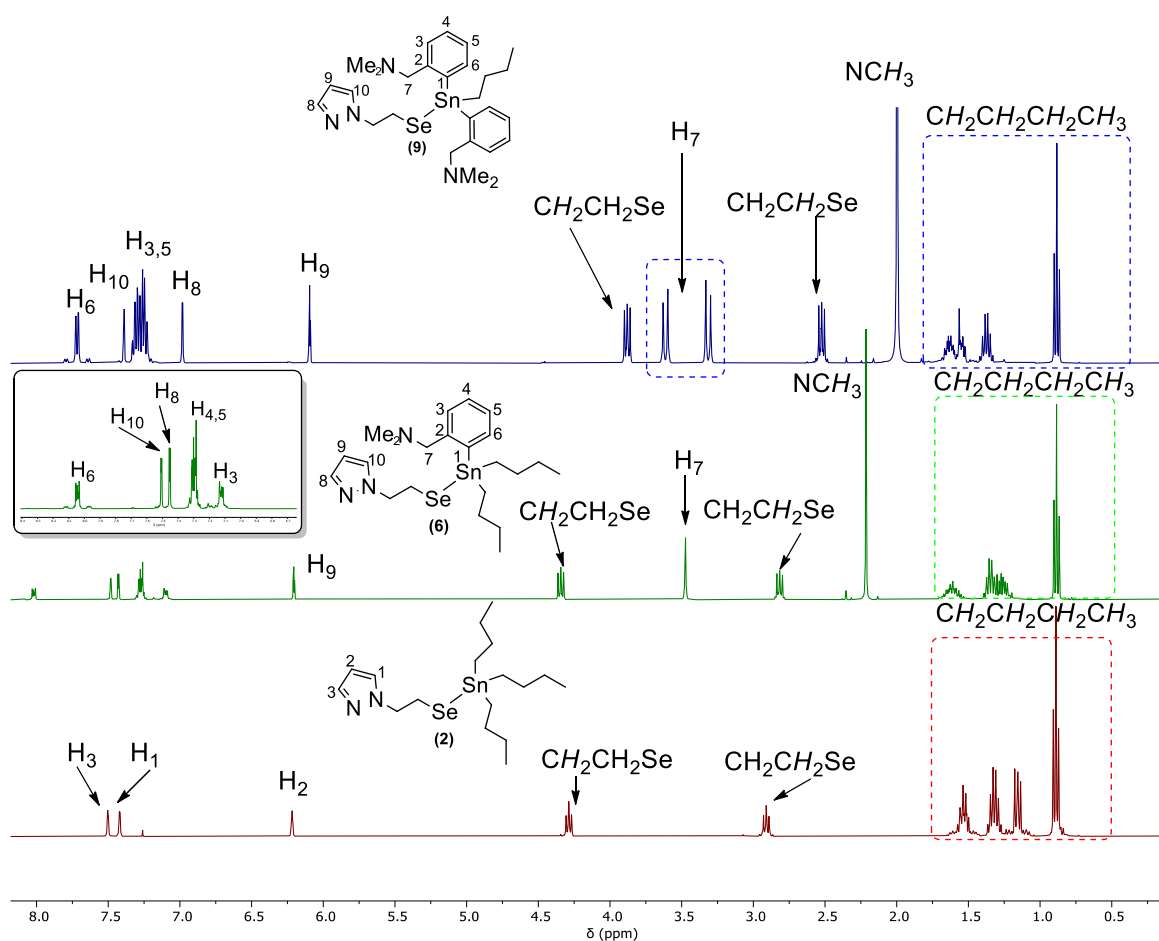


Figura 2. Spectrele ^1H RMN (CDCl_3) ale compușilor **2**, **6**, și **9**.

Deplasările chimice $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ și $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ pentru compușii discutați și clorurile de triorganostaniu(IV) utilizate ca precursori, sunt redate în **Tabelul 1**.

Tabelul 1. Date RMN pentru compușii **1-10** și clorurile de triorganostaniu(IV) utilizate ca precursori

Cpd.	$^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ NMR			$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR		Starting material	$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR
	δ (ppm)	$^1J_{^{119}\text{Sn}-^{77}\text{Se}}$ (Hz)	$^1J_{^{117}\text{Sn}-^{77}\text{Se}}$ (Hz)	δ (ppm)	$^1J_{^{119}\text{Sn}-^{77}\text{Se}}$ (Hz)		δ (ppm)
1	-193.3	993.7	956.2	60.1	994.2	Me_3SnCl	170.1
2	-228.5	1019.6	971.6	62.3	1018.5	$n\text{Bu}_3\text{SnCl}$	157.4
3	-227	1170.6	1116.7	-68.7	1172.9	Ph_3SnCl	-45.1
4	-193.9	1209.2	1154.4	4.68	1209.3	Bn_3SnCl	51.1
5	-172.8	822.8	784.3	-59.8	819.8	$\text{R}(\text{Me})_2\text{SnCl}$	-47.9
6	-218.2	872.9	832.6	-32.9	874.3	$\text{R}(n\text{Bu})_2\text{SnCl}$	-46.5
7	-69.6	892.3	852.2	-148.4	891.0	$\text{R}(\text{Ph})_2\text{SnCl}$	-176.3
8	-170.0	814.3	850.7	-107.1	852.1	$\text{R}_2(\text{Me})\text{SnCl}$	-115
9	-197.1	830.0	874.3	-92.3	872.5	$\text{R}_2(n\text{Bu})\text{SnCl}$	-114.2
10	-176.7	860.7	901.9	-152.7	902.1	$\text{R}_2(\text{Ph})\text{SnCl}$	-186.2

Spectrele $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ and $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ RMN prezintă un semnal singlet în spectrele fiecăruia dintre compuși, astfel sugerând existența unei singure specii chimice de staniu(IV) s în soluție, în domeniul 60 ppm ÷ -152 ppm, care sunt însoțite de sateliți de seleniu, cu constante de cuplaj $^1J_{^{119}\text{SnSe}}$. **Figura 3** prezintă semnalele de rezonanță $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ și $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ pentru compusul **4**.

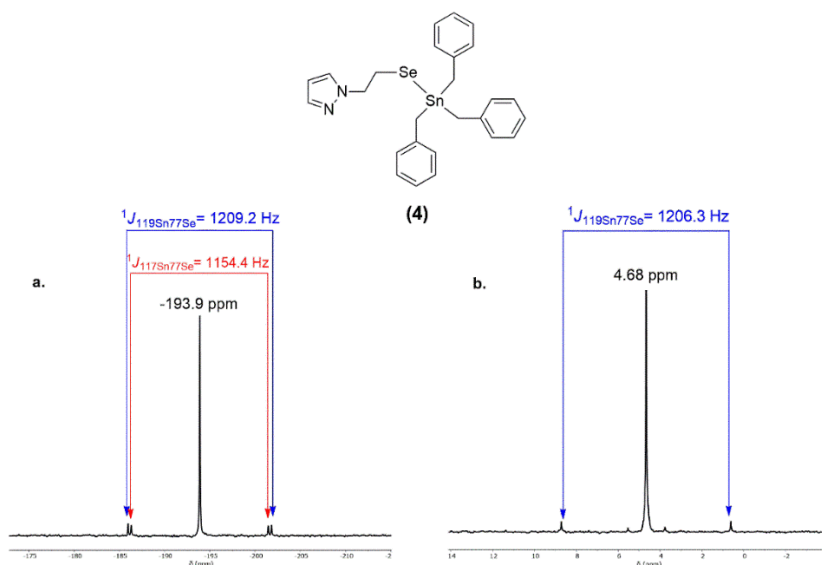


Figura 3. Semnale de rezonanță (a) $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ RMN și (b) $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3) pentru compusul **4**.

Anterior, în literatura de specialitate, pentru compușii care posedă fragmente R_2Sn (R = alchil) s-au utilizat constantele de cuplaj $^2J_{119SnH}$ sau $^1J_{119SnC}$ pentru a atribui geometria de coordonare la staniu în soluție, prin calcularea valorilor unghiului C–Sn–C.⁶²⁻⁶⁵ Astfel de calcule pentru compușii $R_3Sn(SeCH_2CH_2pz)$ (R = Me, nBu , Bn) și $[2-(Me_2NCH_2)C_6H_4](R)_2Sn(SeCH_2CH_2pz)$ (R = Me, nBu) sunt prezentate în **Tabelul 2**.

Tabelul 2. Valori calculate ale unghiurilor C–Sn–C în soluție, și valori ale constantelor de cuplaj $^2J_{119SnH}$ și $^1J_{119SnC}$ pentru compușii **1**, **2**, **4-6**.

Cpd.	1H NMR		$^{13}C\{^1H\}$ NMR	
	$^2J(119Sn, ^1H)$	C–Sn–C	$^2J(119Sn, ^{13}C)$	C–Sn–C
1	59.8	112.0 ⁶²	340.1	106.6 ⁶³
2	-	-	317.5	104.6 ⁶³
4	59.1	111.6 ⁶²	264.7	101.2 ⁶⁴
5	62.4	113.4 ⁶²	463.6	117.4 ⁶³
6	-	-	450.5	119.7 ⁶⁴

$$\theta = 0.0161|^2J|^2 - 1.32|^2J| + 133.4;^{62} \ ^1J = 11.40 - 875;^{63} \ ^1J = 9.990 - 746;^{64}$$

$$\theta = 0.0105|^2J|^2 - 0.799|^2J| + 122.4;^{62}$$

Calcululele au arătat pentru speciile homoleptice, o structură monomeră, cu atomul de staniu(IV) înconjurat tetraedric de trei grupări alchil și un ligand $pzCH_2CH_2Se$. Pentru compușii heteroleptici, rezultatele indică o geometrie de bipiramidă trigonală distorsionată, cu unghiuri între 117,4° și 119,7°.

Spectrele de masă APCI+ și ESI+ prezintă caracteristici similare pentru compușii investigați. În pectrul APCI+ HRMS al compusului $Bn_3Sn(SeCH_2CH_2pz)$ (**4**), înregistrat în metanol, au fost identificate peakuri la valorile m/z 174.97736 $[pzCH_2CH_2Se]^+$, 210.95842 $[M-SnCH_2(C_6H_5)]^+$ și 393.06653 $[M-pzCH_2CH_2Se]^+$, după cum apare în **Figura 4**.

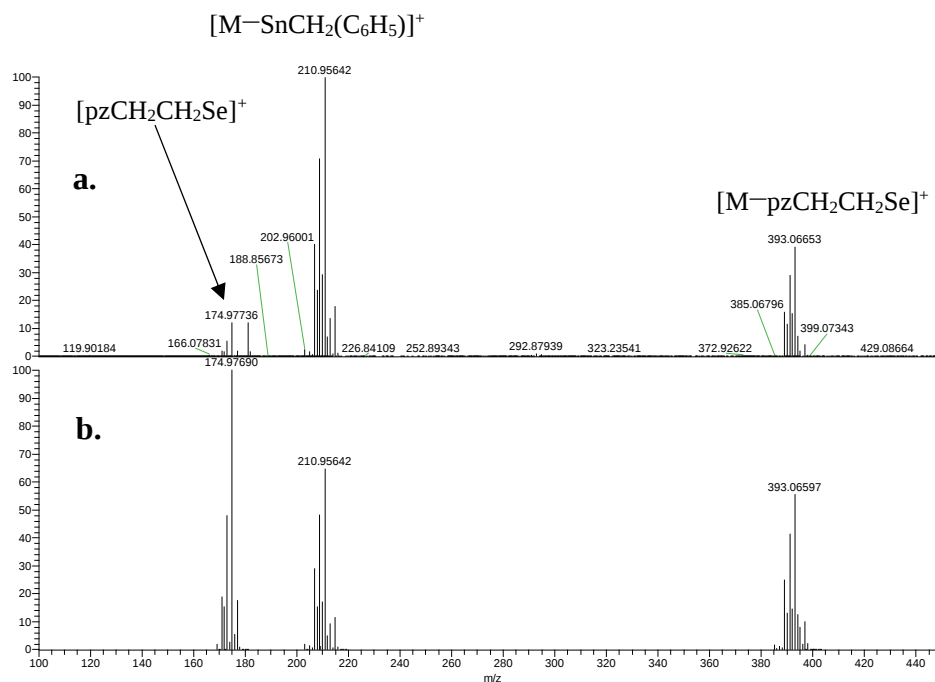


Figura 4. Spectrul APCI+ HRMS (în MeOH) al compusului **4**: (a) experimental și (b) simulat.

Monocristale potrivite pentru difracția de raze X au fost crescute pentru compusul $Ph_3Sn(SeCH_2CH_2pz)$ (**3**) dintr-un sistem CH_2Cl_2 /hexan (1:4 v/v), iar pentru compusul $[2-(Me_2NCH_2)C_6H_4]_2SnSe$ (**10-a**) prin evaporarea lentă a solventului dintr-o soluție în $CDCl_3$. Atomul de seleniu din compusul **3** este implicat în interacțiuni cu atomul de staniu al unei molecule vecine ($Se1 \cdots Sn1'$ 3,89 Å vs. $\Sigma rvdW(Sn, Se)$ 4,42 Å⁶⁶), rezultând astfel asociații dimere.

Structura dimerului **3** este reprezentată în **Figura 5**, iar în **Tabelul 3** este dată o selecție a distanțelor și unghiurilor interatomice importante.

Tabelul 3. Distanțe (Å) și unghiuri (°) interatomice importante în compusul **3**.

Bond lengths		Bond angles	
Sn1–C1	2.1397(1)	C1–Sn1–C7	113.33(1)
Sn1–C7	2.1297(1)	C1–Sn1–C13	110.58(1)
Sn1–C13	2.1423(1)	C7–Sn1–C13	108.08(1)
Sn1–Se1	2.5387(1)	Se1–Sn1–C1	100.82(1)
N2 $\cdots$ H19A	2.625(2)	Se1–Sn1–C7	112.48(1)
Se1–Se1'	3.6926(4)	Se1–Sn1–C13	111.49(1)
Sn1–Sn1'	3.5411(4)	Sn1–Se1–C19	97.32(1)
		C1–Sn1–Se1'	161.4(5)

Atomul de seleniu, datorită coordinării în punte devine tricoordonat, cu o geometrie de coordonare de piramidă trigonală (Sn1-Se1-C19 $97,32(1)^\circ$ și Sn1-Se1-Se1' $119,17(1)^\circ$), cu baza formată de atomii Sn1, C19 și Sn1', și atomul de seleniu situat deasupra acestui plan la o distanță de 0,54 Å. Geometria de coordonare a atomului de staniu este o bipiramidă trigonală distorsionată (C1-Sn1-Se1' $161,4(5)$, $\tau = 0,80$),⁶⁷ cu atomul de staniu situat deasupra planului SeC7C14 la 0,70 Å. Atomii de azot din ciclul pirazolic au hibridizare sp^2 . Perechea de electroni ai N2 din inelul pirazolic este implicată într-o interacțiune secundară cu protonul H19A din brațul $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Se}$ ($\text{N2}\cdots\text{H19A}$ $2.625(2)$ Å, $\Sigma\text{rvdW}(\text{N,H})$ 2.86 Å⁶⁶), în acest fel formându-se un lanț polimeric (**Figura 6**).

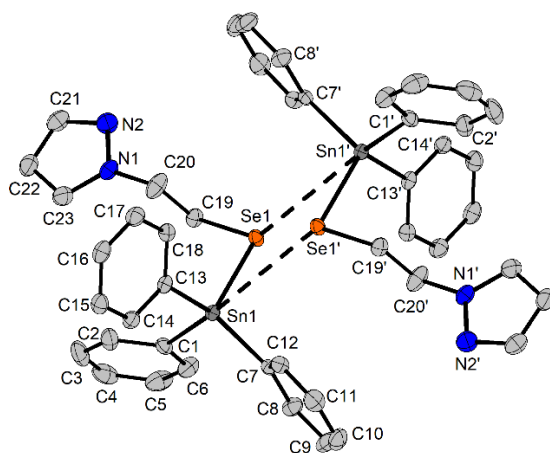


Figura 5. Representare ORTEP a unui dimer în cristalul compusului **3**, cu elipsoizi termali cu o probabilitate 50%. Atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate. Pozițiile echivalente ($1-x, 1-y, 1-z$) sunt notate cu "prim"

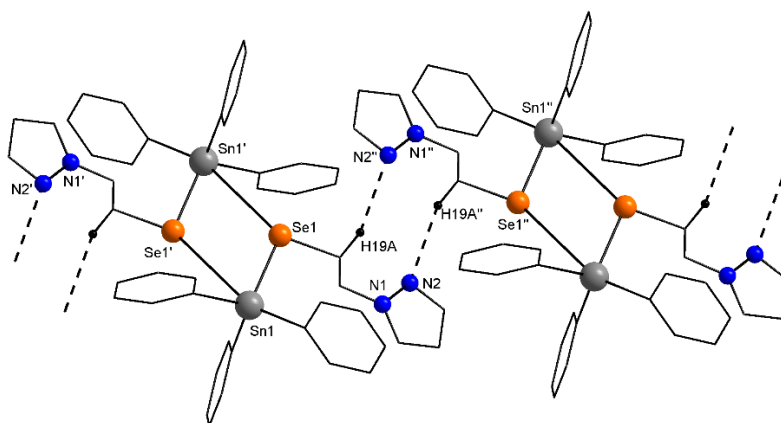


Figura 6. Un lanț de dimeri în cristalul compusului **3**. $\text{N2}\cdots\text{H19A'}$ $2.625(2)$ Å. Pozițiile echivalente ($1-x, 1-y, 1-z$) și ($-x, 1-y, 1-z$) sunt notate cu "prim" și respectiv "dublu prim".

În cristal se formează o rețea supramoleculară 3D prin interacțiuni intermoleculare π CH $\cdots$ Cg [H3 $\cdots$ Cg₂(C13-C18) 2.95 Å și H15 $\cdots$ Cg₁(C1-C6) 2.92 Å]. Rețeaua 3D este prezentată în **Figura 7**.

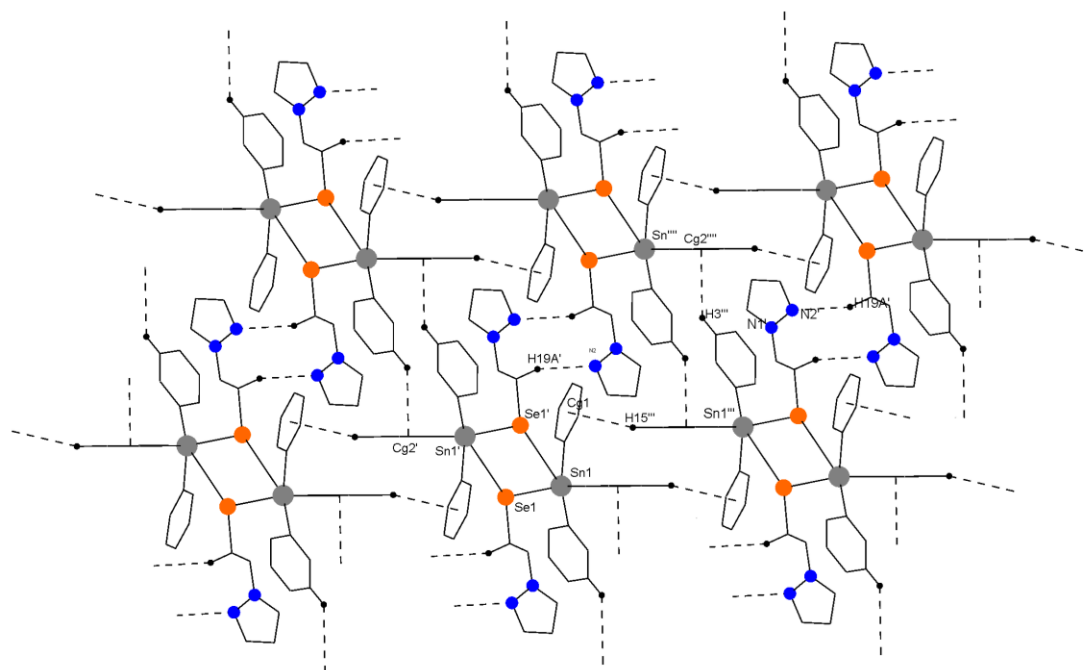


Figura 7. Rețeaua supramoleculară în cristalul compusului **3**. Pozițiile echivalente (1-x, 1-y, 1-z), (-x, 1-y, 1-z), (3/2-x, 1/2+y, 3/2-z) și (1+x, y, z) sunt notate cu "prim", "dublu prim", "triplu prim" și "quadru prim", respectively.

Compusul **10**, care a fost izolat sub forma unui solid incolor, s-a descompus în soluție de CDCl₃ în tubul RMN și a format un precipitat microcristalin. Un monocristal a fost investigat prin difracție de raze X. Datele obținute au demonstrat o structură dimeră, fără ligandul pzCH₂CH₂Se⁻, cu formula {[2-(Me₂NCH₂)C₆H₄]₂SnSe}₂ (**10-a**). Structura dimeră este redată în **Figura 8**, iar lungimile și unghiurile de legătură importante sunt date în **Tabelul 4**.

Table 4. Distanțe (Å) și unghiuri (°) interatomice importante în compusul **10-a**

Bond lengths		Bond angles			
Sn1-Se1	2.5657(2)	Se1-Sn1-Se1'	92.04(1)	C10-Sn1-Se1	108.06(1)
Sn1-Se1'	2.6144(2)	N1-Sn1-Se1	83.98(1)	C10-Sn1-Se1'	105.04(1)
Sn1-N1	2.7100(2)	N1-Sn1-Se1'	171.17(1)	Sn1-Se1-Sn1'	87.96(1)
Sn1-N2	3.049(1)	N1-Sn1-C1	71.24(1)	N2-Sn1-Se1	170.12(3)
Sn1-C1	2.1440(1)	N1-Sn1-C10	83.71(1)	N2-Sn1-Se1'	80.71(3)
Sn1-C10	2.1497(1)	C1-Sn1-Se1	109.20(1)	N2-Sn1-C1	79.15(5)
Se1-Se1'	3.7276(4)	C1-Sn1-Se1'	102.87(1)	N2-Sn1-C10	67.87(5)
Sn1-Sn1'	3.5974(4)	C1-Sn1-C10	131.93(1)	N2-Sn1-N1	104.11(4)

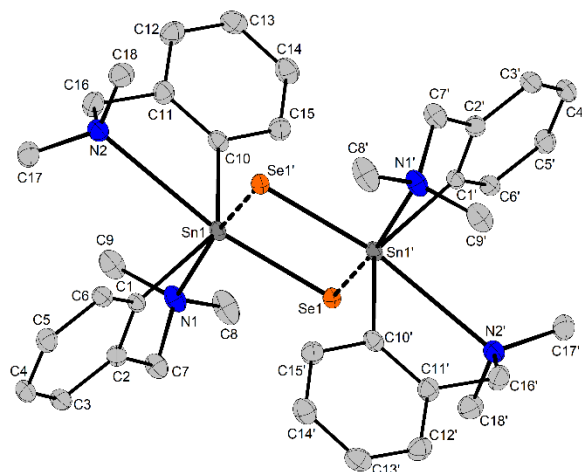


Figura 8. Reprezentare ORTEP a unui dimer în cristalul compusului **10-a**, cu elipsoizi termali cu o probabilitate 50%. Atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate. Pozițiile echivalente (1-x, 1-y, 1-z) sunt notate cu "prim".

Atomii de staniu au o geometrie de coordonare octaedrică distorsionată, în timp ce atomii de seleniu au o geometrie de coordonare angulară [$\text{Sn1}-\text{Se1}-\text{Sn1}'$ $87,96(1)^\circ$]. Brațele pendante ale grupărilor $2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4$ prezintă coordonare intramoleculară $\text{N} \rightarrow \text{Sn}$, inducând astfel chiralitate planară, cu ciclul C_6H_4 ca plan chiral și azotul ca atom pilot. În acest fel, în cristal sunt prezenți izomeri R_N și S_N , în raport cu atomii N1 și N2. Mai mult decât atât, atomii de staniu înșiși sunt chirali, determinând astfel izomerie ΔSn și ΛSn și pentru acest compus.⁶⁸

Astfel, fiecare dimer din cristal este format din izomerii $\Delta_{\text{Sn1}}\text{Sn1}\text{Sn2}$ și $\Lambda_{\text{Sn1}}\text{R}_{\text{N1}}\text{R}_{\text{N2}}$. Cele două interacțiuni intramoleculare $\text{N} \rightarrow \text{Sn}$ și intermoleculare $\text{Se} \rightarrow \text{Sn}$ determină formarea unei specii hipercoordonate $12-\text{Sn}-6$.⁶⁹ O asociere supramoleculară sub forma unui lanț de dimeri (**Figura 9**) se realizează prin interacțiuni $\pi \text{ Cg} \cdots \text{Cg}$ și $\pi \text{ CH} \cdots \text{Cg}$. Ciclul Cg2 este implicat atât în interacțiuni $\text{Cg} \cdots \text{Cg}$ cu ciclul Cg2 dintr-un dimer vecin ($\text{Cg2} \cdots \text{Cg2}$ $3,81 \text{ \AA}$, $\alpha = 0^\circ$, $\beta = 25,6^\circ$), cât și cu un proton CH al ciclului C_6H_4 cu centroidul Cg1 al dimerului vecin ($\text{H12} \cdots \text{Cg1}$ $2,74 \text{ \AA}$, $\gamma = 10^\circ$, $\text{C12}-\text{H12} \cdots \text{Cg1}$ 151°).

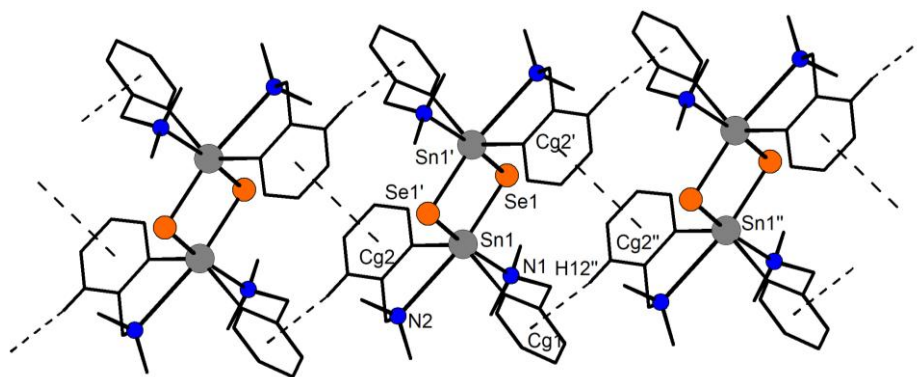


Figure 9. Un lanț de dimeri în cristalul compusului **10-a**. Atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate. Pozițiile echivalente (1-x, 1-y, 1-z) și (-x, 1-y, 1-z) sunt notate cu "prim" și respectiv "dublu prim".

3.1.2. Concluzii

Patru compuși triorganostaniu(IV) homoleptici, de tip $R_3Sn(SeCH_2CH_2pz)$ [$R = Me$ (**1**), nBu (**2**), Ph (**3**), Bn (**4**)] și șase compuși triorganostaniu(IV) heteroleptici cu liganzi organoselenolato, de tip $[2-(Me_2NCH_2)C_6H_4](R)_2Sn(SeCH_2CH_2pz)$ [$R = Me$ (**5**), nBu (**6**), Ph (**7**)] and $[2-(Me_2NCH_2)C_6H_4]_2(R)Sn(SeCH_2CH_2pz)$ [$R = Me$ (**8**), nBu (**9**), Ph (**10**)] au fost preparați și caracterizați cu ajutorul unor metode spectroscopice.

Spectroscopia 1H și $^{13}C\{^1H\}$ RMN a evidențiat rezonanțele așteptate pentru toți compușii studiați. Pentru compusul $[2-(Me_2NCH_2)C_6H_4]_2(nBu)Sn(SeCH_2CH_2pz)$ (**9**), spectrul 1H RMN, înregistrat la temperatura camerei, a arătat un sistem de spin AB pentru protonii CH_2NMe_2 , sugerând astfel că în soluție atomul de azot din brațul pendent este implicat într-o interacțiune intramoleculară. Prezența legăturilor Se–Sn în soluție a fost constatată pentru toți compușii prin spectrele lor ^{77}Se și ^{119}Sn RMN, acestea prezentând cuplaje ^{77}Se - ^{119}Sn și $^{117/119}Sn$ - ^{77}Se .

Pe baza constantelor de cuplaj $^2J_{SnH}$ și $^1J_{SnC}$ din spectrele RMN, s-au calculat unghiurile C–Sn–C pentru compușii **1**, **2** și **4** și s-a atribuit acestor compuși o structură monomerică în soluție, cu o geometrie de coordinare tetraedrică în jurul atomului de staniu. Pentru compușii **5** și **6**, s-a atribuit o geometrie de bipiramidă trigonală distorsionată în jurul atomului de staniu.

Spectrele de masă APCI+ și ESI+ au evidențiat formarea complexelor doriți.

Pentru $Ph_3Sn(SeCH_2CH_2pz)$ (**3**), studiile prin difracție de raze X pe monocristal au evidențiat o geometrie de coordinare bipiramidă trigonală distorsionată în jurul staniului, și formarea de asociații dimere prin coordonarea în punte a atomilor de seleniu;

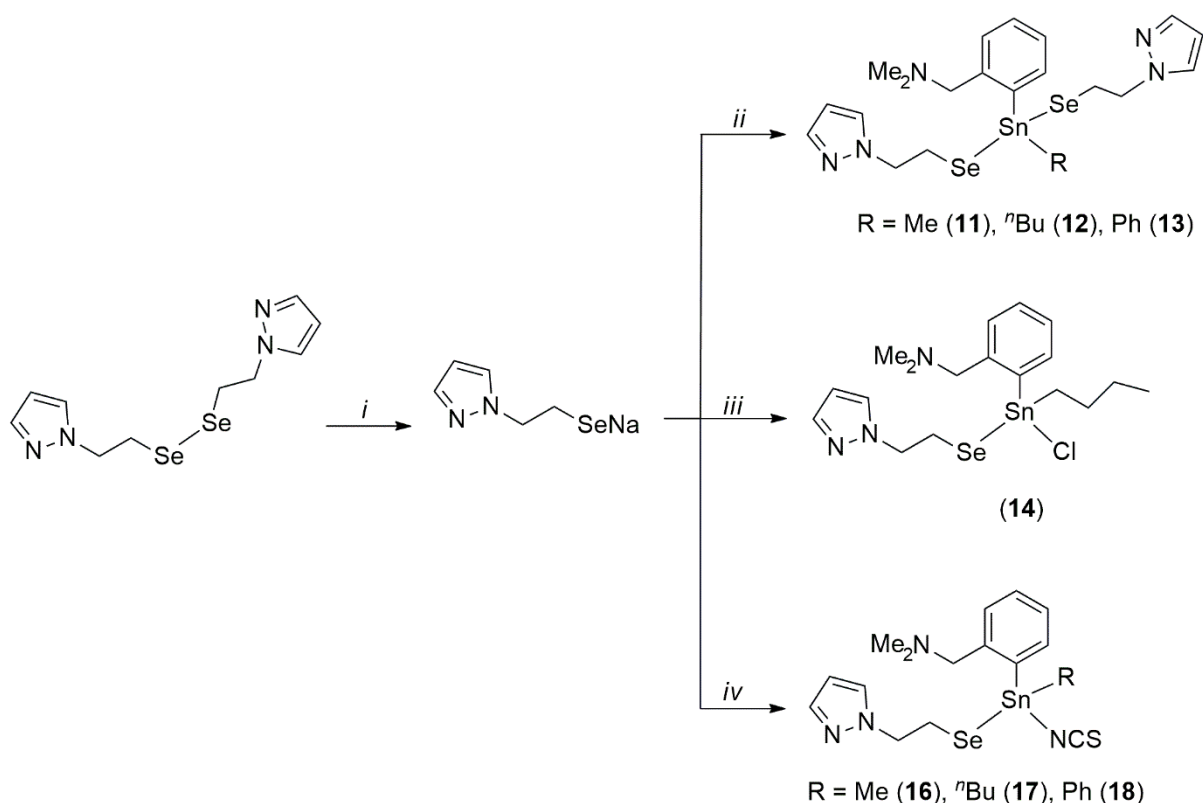
Compusul **10** s-a descompus în soluție cu formarea speciei dimere [$\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\}_2\text{SnSe}\}_2$ (**10-a**), pentru care studiile prin difracție de raze X pe monocristal au arătat formarea unei specii hipercoordonate 12-Sn-6 , cu o geometrie de bipiramidă trigonală distorsionată în jurul fiecărui atom de staniu;

3.2. Organoselenolați de diorganostaniu(IV)

3.2.1. Sinteză și caracterizare

Metoda de sinteză este similară cu cea utilizată în cazul organoselenolaților de triorganostaniu(IV). După scindarea legăturii Se–Se, sub argon, cu NaBH_4 , organoselenolatul de sodiu rezultat a reacționat într-un raport molar de 2:1 cu diclorura heteroleptică de diorganostaniu(IV) corespunzătoare, pentru a obține complexii **11**, **12** și **13**, așa cum este descris în **Schema 3**. $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4](^n\text{Bu})\text{SnCl}(\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{pz})$ **14** a fost sintetizat prin reacția organoselenolatului de sodiu cu $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4](^n\text{Bu})\text{SnCl}_2$ într-un raport molar 1:1. În aceeași schemă este prezentată sinteza complexilor de diorganostaniu(IV) cu liganzi pseudohalido, unde s-a pornit de la reacția bis(pseudohalogenurilor) de diorganostaniu(IV) corespunzătoare cu organoselenolatul de sodiu într-un raport molar 1:1, obținându-se astfel complexii **16-18**.

Compusul $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4](\text{Me})\text{Sn}(\text{NCS})_2$ (**15**) a fost obținut în timpul studiilor prezente, prin reacția dintre $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4](\text{Me})\text{SnCl}_2$ și $\text{K}(\text{SCN})$, în raport molar 1:2, și a fost folosit în continuare ca materie primă pentru a obține complexul **16**. Pentru compușii $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4](^n\text{Bu})\text{Sn}(\text{NCS})(\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{pz})$ (**17**) and $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4](\text{Ph})\text{Sn}(\text{NCS})(\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{pz})$ (**18**) fost necesară purificarea prin cromatografie pe coloană, folosind ca eluent un amestec de acetat de etil și diclormetan.



Schema 3. Sinteza complexilor **11-18**. Reactivi și condiții: *i*) NaBH_4 , etanol absolut degazat, $0\text{ }^\circ\text{C}$ *ii*) $[\text{2-(Me}_2\text{NCH}_2\text{)C}_6\text{H}_4\text{]}(\text{R})\text{SnCl}_2$ ($\text{R} = \text{Me, } ^n\text{Bu, Ph}$), *iii*) $[\text{2-(Me}_2\text{NCH}_2\text{)C}_6\text{H}_4\text{]}(^n\text{Bu})\text{SnCl}_2$ *iv*) $[\text{2-(Me}_2\text{NCH}_2\text{)C}_6\text{H}_4\text{]}(\text{R})\text{Sn}(\text{NCS})_2$ ($\text{R} = \text{Me, } ^n\text{Bu, Ph}$).

S-au înregistrat spectre RMN (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$, $^{19}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$), în CDCl_3 , pentru toți compușii. Semnalele de rezonanță din spectrele ^1H și $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ au fost atribuite cu ajutorul experimentelor 2D RMN (H,H-COSY , H,C-HSQC și H,C-HMBC).

Figura 10 prezintă spectrele ^1H RMN ale compușilor $[\text{2-(Me}_2\text{NCH}_2\text{)C}_6\text{H}_4\text{]}(\text{Me})\text{Sn}(\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{pz})_2$ (**11**), $[\text{2-(Me}_2\text{NCH}_2\text{)C}_6\text{H}_4\text{]}(\text{Me})\text{Sn}(\text{NCS})_2$ (**15**) and $[\text{2-(Me}_2\text{NCH}_2\text{)C}_6\text{H}_4\text{]}(\text{Me})\text{Sn}(\text{NCS})(\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{pz})$ (**16**), relevând toate semnalele de rezonanță așteptate pentru grupările organice atașate la seleniu și, respectiv, la staniu. În cazul compușilor **11** și **15**, în regiunea alifatică, toate semnalele de rezonanță sunt bine definite și pot fi vizualizate un semnal de rezonanță singlet, corespunzător grupării metil legate de atomul de staniu; semnalul cu valoarea deplasării chimice de 0,96 ppm (**11**) este însoțit de sateliți de staniu, cu constante de cuplaj $^2J_{117\text{SnH}}$ 63,2 Hz and $^2J_{119\text{SnH}}$ 66,5 Hz Hz, în timp ce semnalul cu valoarea deplasării chimice de 1,12 ppm în spectrul compusului **15**, este însoțit de sateliți de staniu, cu constante de cuplaj $^2J_{117\text{SnH}}$ 78,7 Hz and $^2J_{119\text{SnH}}$ 82,2 Hz. Deplasarea chimică de la valoarea 1,01 ppm în spectrul compusului **15** este însoțit de sateliți de staniu, cu constante de cuplaj $^2J_{117\text{SnH}}$ 71.3 Hz and $^2J_{119\text{SnH}}$ 74.6 Hz.

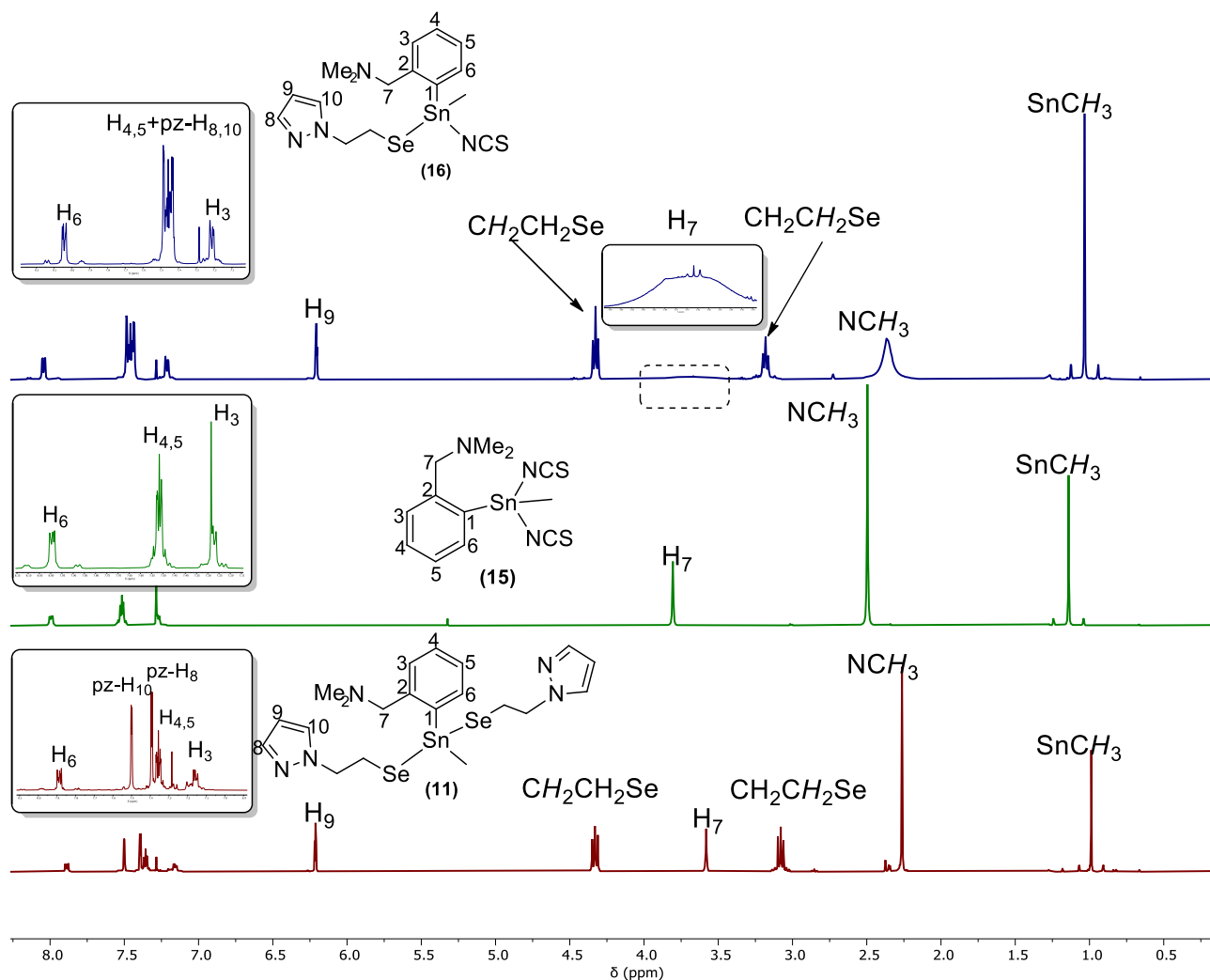


Figura 10. Spectre ^1H RMN (CDCl_3) ale compușilor [2-(Me_2NCH_2) C_6H_4](Me) $\text{Sn}(\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{pz})_2$ (**11**) [2-(Me_2NCH_2) C_6H_4](Me) $\text{Sn}(\text{NCS})_2$ (**15**) și [2-(Me_2NCH_2) C_6H_4](Me) $\text{Sn}(\text{NCS})(\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{pz})$ (**16**).

În cazul compusului **16**, spre deosebire de ceilalți doi compuși (unde toate semnalele de rezonanță singlet sunt ascuțite), semnalele tipice pentru brațul pendent, cu valori ale deplasărilor chimice de 2,34 ppm și 3,66 ppm, sunt largi la temperatura camerei. Acest comportament ar putea fi determinat de procesul dinamic în care atomul de azot din brațul pendent este implicat, prea rapid pentru a fi observat la scara de timp RMN, așa cum a fost semnalat anterior de Iwaoka.⁷³

Pentru a demonstra această teorie, spectrele au fost măsurate și la temperatură variabilă; rezultatele sunt prezentate în **Figura 11**. Se poate observa schimbarea semnalelor de rezonanță, de la singlete largi, într-un sistem de spin AB la $-30^\circ\text{C}/-40^\circ\text{C}$, ceea ce înseamnă că la

temperatură scăzută protonii CH_2N și, respectiv, grupele $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ nu mai sunt echivalente (la -30°C $\delta(^1\text{H})_{\text{Me}} = 2,24$ și $2,46$ ppm, și $\delta_{\text{A}}(^1\text{H})_{\text{CH}_2} = 3,47$ și $\delta_{\text{B}}(^1\text{H})_{\text{CH}_2} = 3,94$ ppm).

O entalpie liberă $\Delta G^\ddagger = 58,7$ KJ/mol a fost calculată la temperatura de coalescență $T_c = 15^\circ\text{C}$, pentru procesul dinamic suferit de protonii CH_2 din brațul pendent $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, și o valoare $\Delta G^\ddagger = 70,8$ KJ/mol la $T_c = 10^\circ\text{C}$ pentru cele două grupări metil. De asemenea, semnalul de rezonanță multiplu dat de una dintre grupările metilen din $\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{pz}$, care nu este bine rezolvat la temperatura camerei, apare ca un dublu multiplu la temperatură scăzută, probabil din cauza atomilor de hidrogen neechivalenți din cele două grupări metilen.

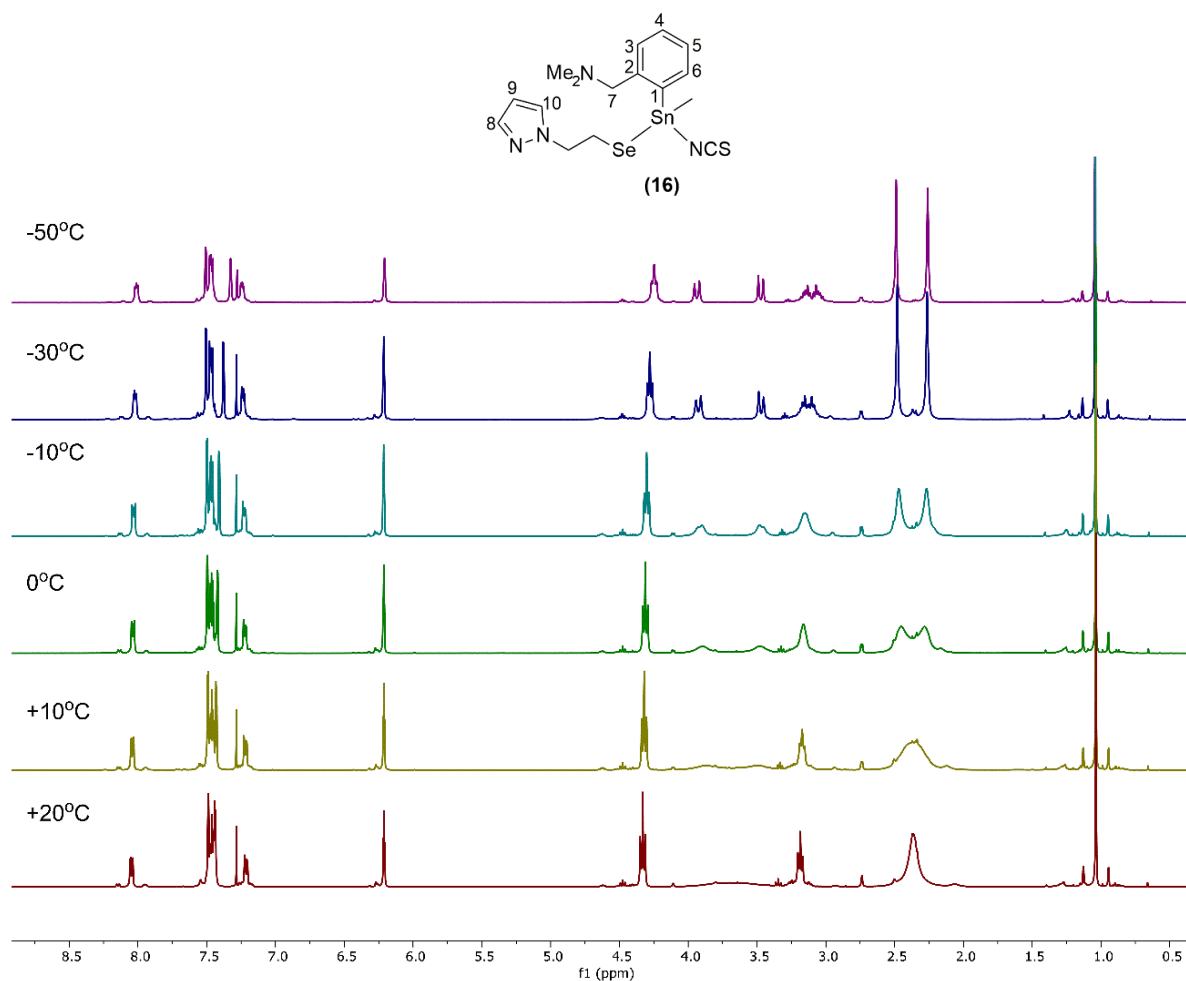


Figura 11. Spectre ^1H RMN la temperatură variabilă pentru compusul **16**, în CDCl_3 .

În acești compuși, prezența grupării $2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4$ poate duce la o creștere a numărului de coordinare la atomul de staniu din cauza interacțiunii intramoleculare $\text{N} \rightarrow \text{Sn}$. Acest tip de interacțiune secundară poate fi observată în spectrele ^1H și ^{13}C RMN înregistrate la temperatura camerei în cazul compusului **14**, unde protonii din gruparea CH_2 și cele două grupări metil din brațul pendent $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ nu mai sunt echivalente. Semnalul de rezonanță

pentru protonii CH₂ apare ca un sistem de spin AB, în timp ce cele două grupări metil dau două semnale de rezonanță singlet.

Tabelul 5. Date RMN (CDCl₃) pentru compușii **11-18** și materiile prime.

	⁷⁷ Se{ ¹ H} NMR			¹¹⁹ Sn{ ¹ H} NMR		Starting material	¹¹⁹ Sn{ ¹ H} NMR
	δ (ppm)	¹ J _{119Sn-77Se} (Hz)	¹ J _{117Sn-77Se} (Hz)	δ (ppm)	¹ J _{119Sn-77Se} (Hz)		δ (ppm)
11	-163.6	1117.5	1066.3	-74.2	1116.4	R(Me)SnCl ₂	-97.3
12	-183.2	1375.5	1317.4	-52.2	1145.2	R(ⁿ Bu)SnCl ₂	-103
13	-182.4	1173.4	1121.7	-107.2	1171.5	R(Ph)SnCl ₂	-170
14	-160.9	1374.2	1317.4	-104.6	1374.7	R(ⁿ Bu)SnCl ₂	-103
15	-	-	-	-252.7	-	R(Me)SnCl ₂	-97.3
16	-167.1	1422.3	1353.7	-161.8	1427.1	R(Me)Sn(SCN) ₂	-252.7
17	-183.2	1145.1	1093.6	-52.2	1151.8	R(ⁿ Bu)Sn(SCN) ₂	-266.6
18	-180.2	1201.2	1112.7	-110.1	1199.5	R(Ph)Sn(SCN) ₂	-245.3

R = 2-(Me₂NCH₂)C₆H₄

În cazul compusului [2-(Me₂NCH₂)C₆H₄](Me)Sn(NCS)(SeCH₂CH₂pz) (**16**), semnalul de rezonanță ¹¹⁹Sn{¹H} RMN prezintă un aspect diferit. Scindarea observată indică interacțiuni dipolare care implică cele două nuclee de ¹⁴N, precum și cuplajul spin-spin ¹¹⁹Sn-¹⁴N, așa cum a fost observat de Wrackmeyer.⁷⁴ Pentru ceilalți compuși spectrele ¹¹⁹Sn{¹H} RMN prezintă un semnal de rezonanță singlet, în intervalul -52.2 ppm ÷ -161.8 ppm. Spectrul de masă ESI+ al compusului **16** conține un singur peak la valoarea m/z 441,99928, cu patternul așteptat, determinat de compoziția izotopică, corespunzător cationului [M-NCS]⁺ (**Figura 12**).

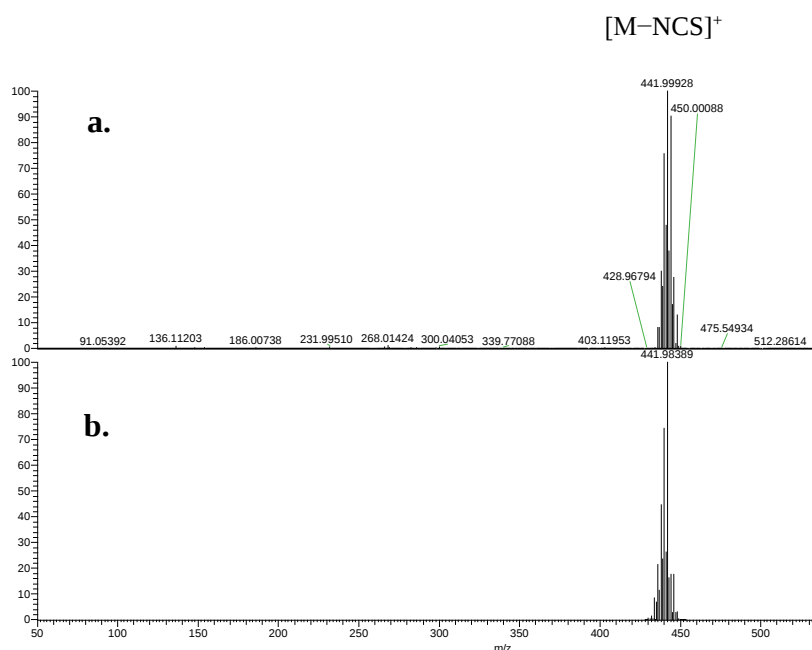


Figura 12. Spectrul ESI+ MS (în MeOH) al compusului **16**. Experimental (a) și calculat (b).

Efortul de a obține monocristale de compus **11** a dus la descompunerea acestuia în soluție, rezultând formarea unui produs solid cu o structură dimeră, identificat ca $\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{SnSe}\}_2$ (**11-a**) (**Figura 13**). Aceeași situație s-a întâmplat și cu compusul **12**. După evaporarea lentă a soluției de CDCl_3 din tubul RMN, s-a format un produs solid microcristalin, care a fost investigat prin difracție de raze X, când s-a găsit o specie dimeră, respectiv $\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{SnSe}\}_2$ (**12-a**). (**Figura 14**)..

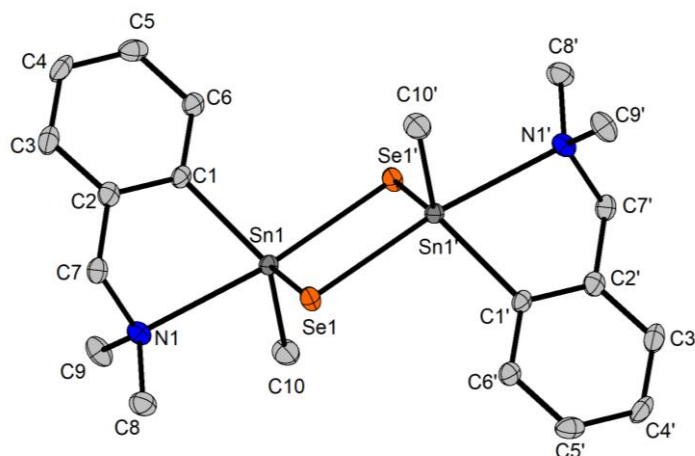


Figure 13. Reprezentare cu elipsoizi termali (probabilitate 50%) a unui dimer în cristalul compusului **11-a**. Atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate. Pozițiile echivalente (-x, 1-y, -z) sunt indicate prin „prim”.

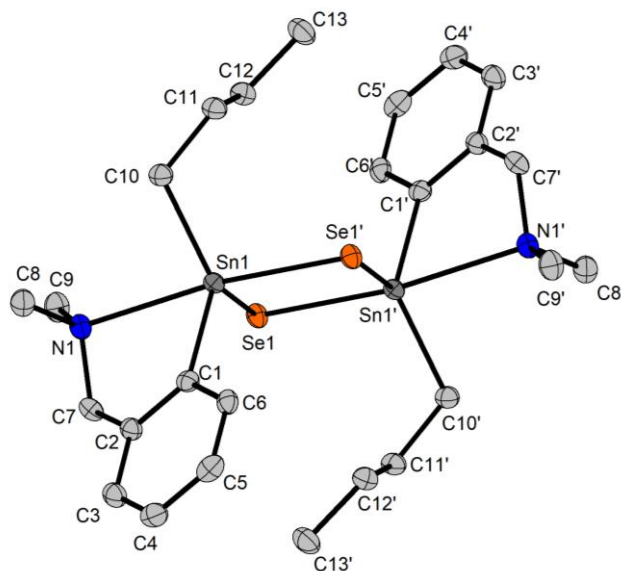


Figure 14. Reprezentare cu elipsoizi termali (probabilitate 50%) a unui dimer în cristalul compusului **12-a**. Atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate. Pozițiile echivalente (1-x, 1-y, 1-z) sunt indicate prin „prim”.

Distanțele interatomice și unghiurile de legătură importante pentru compușii **11-a** și **12-a** sunt prezentate în **Tabelul 6**.

Tabelul 6. Distanțe interatomice și unghiuri de legătură importante pentru compușii **11-a** și **12-a**

Distanță / Unghi	11-a	12-a
Sn1–Se1	2.5033(3)	2.5317(2)
Sn1–Se1'	2.6545(3)	2.6475(4)
Sn1–N1	2.5633(3)	2.6046(2)
Sn1–C1	2.1434(2)	2.1528(1)
Sn1–C10	2.1365(2)	2.1662(1)
Se1–Se1'	3.7960(4)	3.8025(5)
Sn1–Sn1'	3.4952(4)	3.5183(4)
Se1–Sn1–Se1'	94.73(1)	94.45(1)
N1–Sn1–Se1	88.60(1)	87.11(1)
N1–Sn1–Se1'	173.16(1)	172.01(6)
N1–Sn1–C1	73.83(1)	72.89(1)
N1–Sn1–C10	85.76(1)	84.82(1)
C1–Sn1–Se1	114.27(1)	111.92(1)
C1–Sn1–Se1'	99.35(1)	99.30(7)
C1–Sn1–C10	124.23(1)	123.22(1)
C10–Sn1–Se1	116.50(1)	118.42(1)
C10–Sn1–Se1'	98.05(1)	101.23(7)
Sn1–Se1–Sn1'	85.27(1)	85.55(1)

Se pot observa unele asemănări pentru cele două structuri moleculare. Moleculele formează unități dimere prin intermediul atomilor de seleniu, care interacționează cu ambii atomi de staniu la distanțe aproape identice (interval 2,5033(3)Å - 2,6545(3) Å, vs. $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Sn}, \text{Se})$ 2.59 Å și $\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{Sn}, \text{Se})$ 4,24 Å).⁶⁶ În ambele cazuri, atomii de staniu sunt foarte apropiați unul de celălalt, cu o distanță Sn...Sn de 3,4952(4)Å în **11-a** și 3,5183(4)Å în **12-a**, mai scurtă decât $\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{Sn}, \text{Sn})$ of 4.84 Å.⁶⁶ Se formează cicluri plane Sn₂Se₂, cu unghiuri Se–Sn–Se de 94.73(1)° în **11-a** și 94.45(1)° în **12-a**.

Geometria de coordonare a atomului de seleniu este angulară, cu unghiuri Sn–Se–Sn de 85,27(1)° în cazul compusului **11-a** și 85,55(1)° în **12-a**. Atomul de azot din brațul pendent este coordonat intramolecular la staniu, formând o specie hipercoordinată de staniu(IV) în

ambele cazuri,⁶⁹ iar geometria de coordonare este cea de bipiramidală trigonă ($\tau_5 = 0,81$ pentru ambii compuși).⁶⁷

Compușii prezintă chiralitate planară, cu un ciclu penta-atomic neplanar SnC_3N . În această chiralitate, atomul de azot joacă un rol cheie și servește drept atom pilot, față de ciclul C_6H_4 care este planul chiral, conducând astfel la formarea izomerilor R_N și S_N .

În cristalul **11-a** există contacte $\text{CH}\cdots\text{Se}$ la limita sumelor celor două elemente ($\text{H5}\cdots\text{Se1}$ 3.028 Å, vs. $\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{H},\text{Se})$ 3.10 Å⁶⁶, iar în compusul **12-a**, lanțurile sunt formate prin interacțiuni π $\text{HCH}\cdots\text{Cg}$, bazate pe un proton CH_2 din gruparea ^nBu ($\text{H10B}\cdots\text{Cg}$ 2.81 Å, $\gamma = 5.8^\circ$, $\text{C10-H10B}\cdots\text{Cg}$ 141°).^{75,76} (Figura 15).

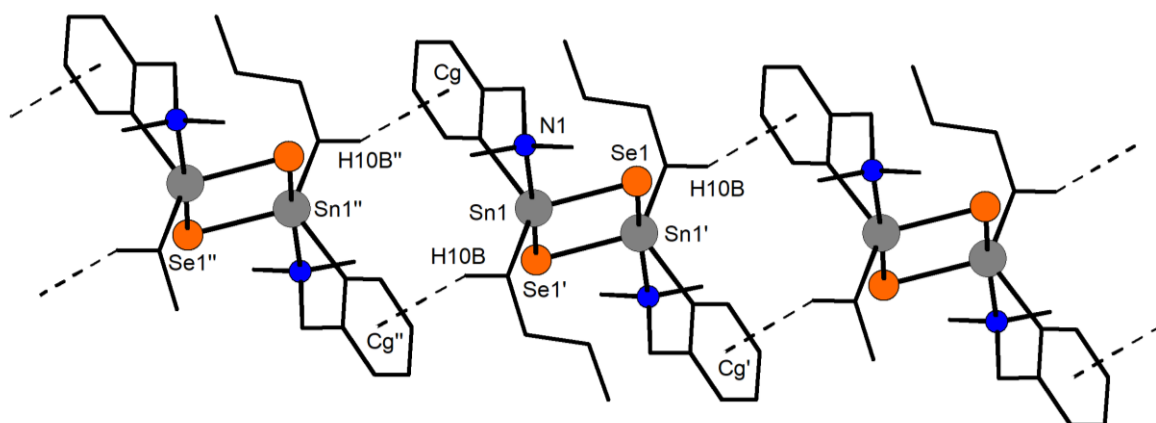


Figure 15. Asociere sub formă de lanț în cristalul compusului **12-a**. Atomii de hidrogen, cu excepția celor implicați în interacțiunile dintre dimeri, au fost omiși pentru claritate. Pozițiile echivalente de simetrie (-x, 1-y, -z) sunt indicate prin „prim”.

In the case of compound **12-a**, the chains are formed by π $\text{HCH}\cdots\text{Cg}$ interactions, based on the a CH_2 proton in the ^nBu group ($\text{H10B}\cdots\text{Cg}$ 2.81 Å, $\gamma = 5.8^\circ$, $\text{C10-H10B}\cdots\text{Cg}$ 141°).^{75,76}

Utilizând difuza lentă într-un sistem $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-hexan}$ (1:4 v/v) ca metodă de cristalizare, s-au obținut cristale adecvate pentru difracția de raze X pentru complexii $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4](\text{Me})\text{Sn}(\text{SCN})_2$ (**15**) și $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4](\text{Me})\text{Sn}(\text{SCN})(\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{pz})$ (**16**).

Cristalul compusului **15** conține două molecule independente în unitatea asimetrică, iar reprezentările cu elipsoizi termali (**15a** și **15b**) sunt redată în **Figura 16**.

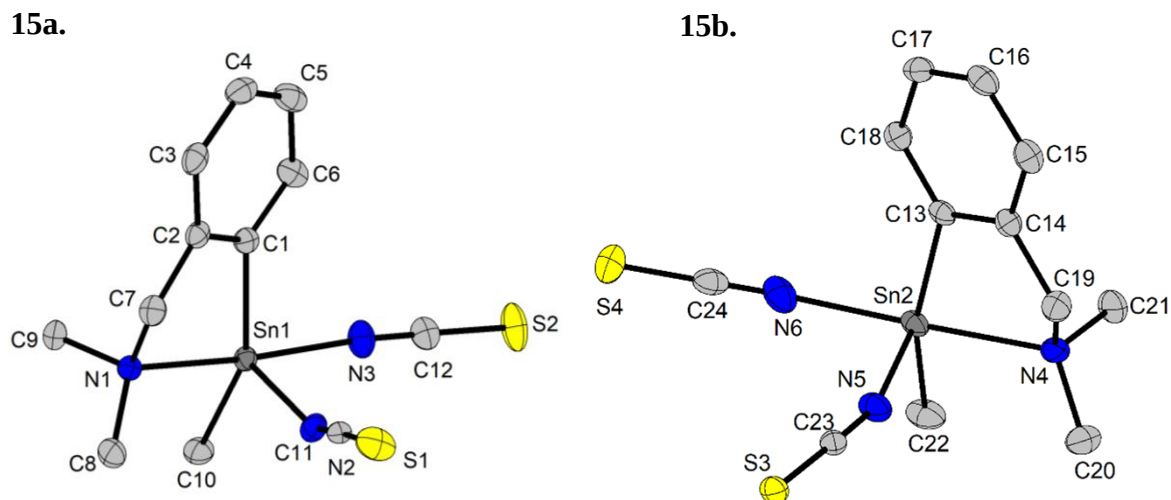


Figura 16. Reprezentare cu elipsoizi termali a celor două molecule independente în cristalul compusului **15**. Atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate.

Grupurile NCS se comportă ca unități izotiocianato, cu o structură liniară $\text{N}=\text{C}=\text{S}$ (unghiuri în intervalul $177.35(1)^\circ$ – $179.58(1)^\circ$), iar gruparea $2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4$ se comportă ca *C,N*-chelatic, rezultând astfel o specie hipercoordinată 10-Sn-5 .⁶⁹

Geometria de coordonare este o piramidă pătrată distorsionată ($\tau_s = 0,26$ în **15a** și $\tau_s = 0,16$ în **15b**), cu o interacțiune $\text{N} \rightarrow \text{Sn}$ intramoleculară. Astfel, în fiecare moleculă se formează un ciclu neplanar cu cinci membri, pliat de-a lungul axei imaginare $\text{Sn} \cdots \text{CH}_2$ ($\text{Sn1} \cdots \text{C7}$ în **15a** și $\text{Sn2} \cdots \text{C19}$ în **15b**). Prin urmare, este prezentă chiralitate planară, ceea ce determină un amestec rasemic de izomeri R_N și S_N în cristal.⁶⁸

Deoarece atomul de staniu însuși devine chiral în structura compusului **15**, cristalul conține, de asemenea, un amestec racemic de izomeri A_{Sn} și C_{Sn} , respectiv $A_{\text{Sn1}}, R_{\text{N1}}/C_{\text{Sn1}}, S_{\text{N1}}$ și $C_{\text{Sn2}}, S_{\text{N4}}/A_{\text{Sn2}}, R_{\text{N4}}$.

O selecție de unghiuri de legătură și distanțe interatomice importante pentru cele două molecule independente în compusul **15**, precum și pentru compusul **16** este prezentată în **Tabelul 7**.

Tabelul 7. Unghiuri de legătură și distanțe interatomice importante în **15a**, **15b**, și **16**.

Bond / Angle	15a		15b	Bond / Angle	16
Sn1–N1	2.3926(1)	Sn2–N4	2.3804(1)	Sn1–Se1	2.5298(3)
Sn1–N2	2.1183(1)	Sn2–N5	2.1567(1)	Sn1–N1	2.4110(3)
Sn1–N3	2.1874(1)	Sn2–N6	2.1848(1)	Sn1–N2	2.2410(2)
Sn1–C1	2.1082(1)	Sn2–C13	2.1178(1)	Sn1–C1	2.1231(2)
Sn1–C10	2.1075(1)	Sn2–C22	2.1051(1)	Sn1–C10	2.1202(2)
N2–C11	1.1460(1)	N5–C23	1.1615(1)	N2–C11	1.1354(1)
N3–C12	1.1605(1)	N6–C24	1.1229(1)	S1–C11	1.6273(2)
S1–C11	1.6094(1)	S3–C23	1.6159(1)		
S2–C12	1.6241(1)	S4–C24	1.6229(1)		
Sn1'–S3	3.2876(6)	Sn2–S2	3.1441(7)		
N1–Sn1–N2	86.74(1)	N4–Sn2–N5	84.37(1)	N1–Sn1–Se1	89.85(1)
N1–Sn1–N3	170.38(1)	N4–Sn2–N6	167.92(1)	C1–Sn1–Se1	114.92(1)
N2–Sn1–N3	88.58(1)	N5–Sn2–N6	87.47(1)	C1–Sn1–C10	127.58(1)
N1–Sn1–C1	77.63(1)	N4–Sn2–C13	76.63(1)	C10–Sn1–Se1	116.46(1)
N1–Sn1–C10	94.07(1)	N4–Sn2–C22	93.64(1)	N2–Sn1–Se1	93.37(1)
C1–Sn1–C10	154.39(1)	C13–Sn2–C22	158.17(1)	N2–Sn1–C1	92.91(1)
N2–Sn1–C1	99.80(1)	N5–Sn2–C13	99.24(1)	N2–Sn1–C10	93.86(1)
N2–Sn1–C10	103.91(1)	N5–Sn2–C22	99.18(1)	N2–Sn1–N1	169.64(1)
N3–Sn1–C1	94.91(1)	N6–Sn2–C13	95.97(1)	N2–C11–S1	179.09(1)

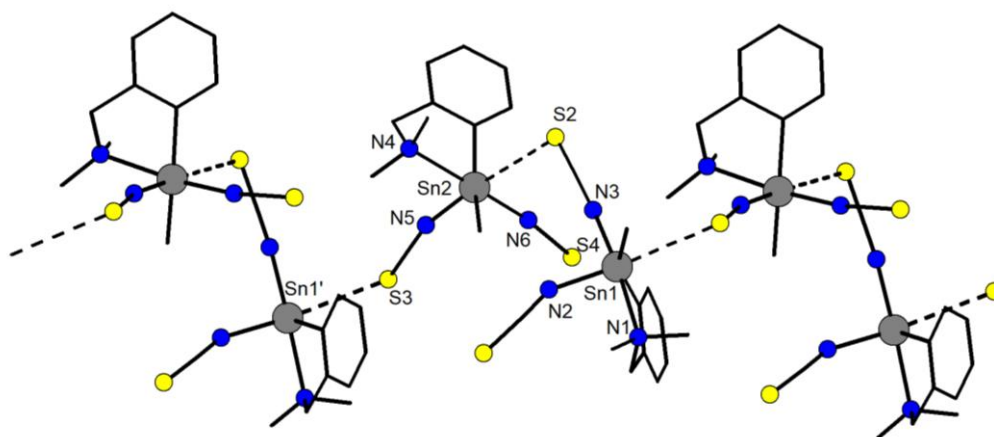


Figura 17. Lanț polimeric în cristalul compusului **15**. Atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate. Pozițiile echivalente (-x, 1-y, -z) sunt indicate prin “prim”.

Figura 17 prezintă un lanț polimeric în cristalul compusului **15**, format prin liganzi tiocianato dispuși în punte ($S3 \cdots Sn1$ 3.2876(6) Å vs. $\Sigma_{cov}(Sn,S)$ 2.44 Å și $\Sigma_{vdw}(Sn,S)$ 4.31

Å). Această interacțiune modifică geometria de coordinare într-un octaedru distorsionat, rezultând astfel o specie hipercoordinată 12-Sn-6. Se formează o rețea supramoleculară 3D bazată pe contacte S⋯H (S4⋯H21A 2.919 Å, S4⋯H17 2.717 Å, și S4⋯H7A 3.008 Å, vs. $\Sigma_{\text{vdW}}(\text{S,H})$ 3.10 Å) (**Figure 18**).

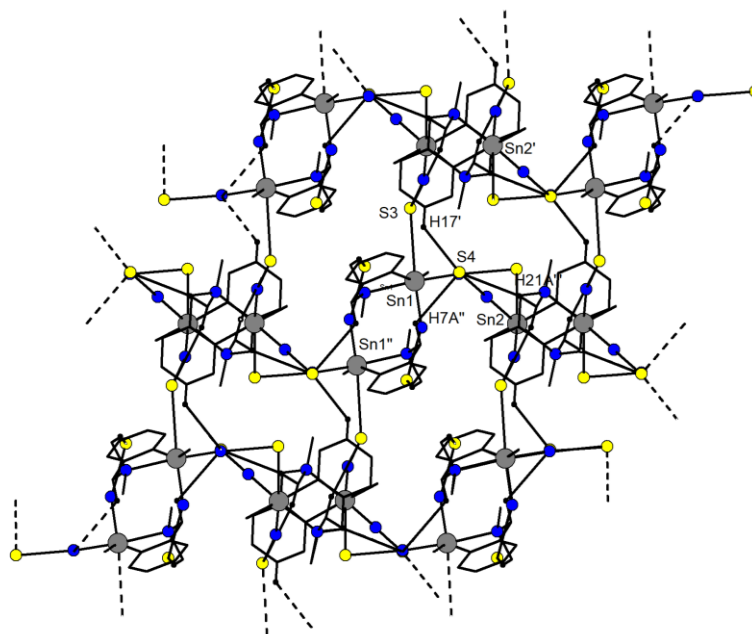


Figura 18. Rețea 3D în cristalul compusului **15** (vedere de-a lungul axei b).

În compusul $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4](\text{Me})\text{Sn}(\text{NCS})(\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{pz})$ (**16**), ligandul organoselenolato $\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{pz}^-$ funcționează ca o entitate monodentată κSe cu o distanță interatomică Sn–Se 2.5298(3) Å, determinând astfel, împreună cu ceilalți atomi din sfera de coordinare a staniului, o specie hipercoordinată 10-Sn-5, cu o geometrie de coordinare de bipiramidală trigonală distorsionată ($\tau_5 = 0.70$) (**Figura 19**).⁶⁷

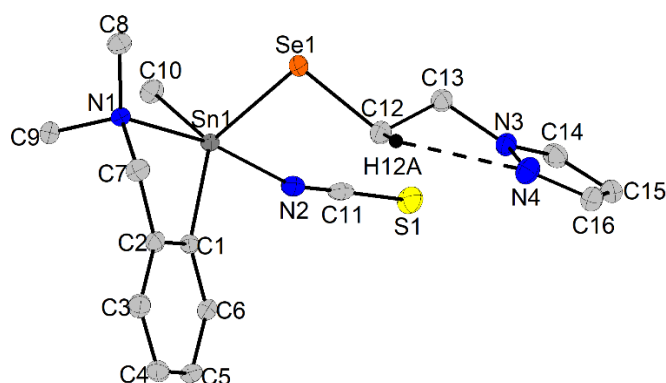


Figura 19. Reprezentare cu elipsoizi termali a structurii moleculare a compusului **16**. Atomii de hidrogen, cu excepția celui implicat în interacțiune, au fost omiși pentru claritate.

O examinare a structurii cristalului acestui compus a evidențiat interacțiuni π $\text{H}_2\text{CH}\cdots\text{Cg}$, implicând un proton din gruparea metil legată de staniu, în special $\text{H10C}\cdots\text{Cg}(\text{C1-C6}) = 3,01 \text{ \AA}$ (**Figura 20**).

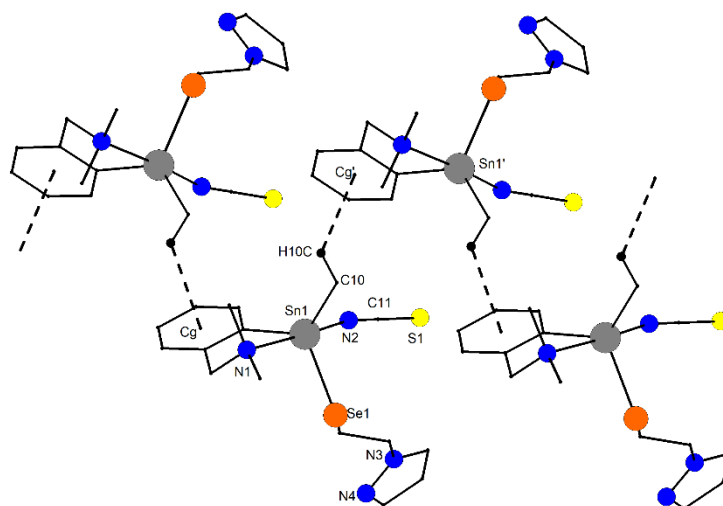


Figure 20. Lanț polimeric în cristalul compusului **16**. Atomii de hidrogen, cu excepția celor implicați în interacțiunile intermoleculare, au fost omiși pentru claritate. Pozițiile echivalente ($1/2+x, y, 1/2-z$) sunt indicate prin „prim”.

3.2.2. Concluzii

Opt compuși diorganostaniu(IV) cu liganzi organoselenolato au fost sintetizați și caracterizați utilizând metode adecvate: trei bis(organoselenolați) de diorganostaniu(IV) de tip $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4](\text{R})\text{Sn}(\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{pz})_2$ [$\text{R} = \text{Me}$ (**11**), ^nBu (**12**), Ph (**13**)], patru compuși cu un singur ligand organoselenolato, mai precis, $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4](^n\text{Bu})\text{SnCl}(\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{pz})$ (**14**) și complexii de tip $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4](\text{R})\text{Sn}(\text{NCS})(\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{pz})$ [$\text{R} = \text{Me}$ (**16**), ^nBu (**17**), Ph (**18**)], precum și $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4](\text{Me})\text{Sn}(\text{NCS})_2$ (**15**).

Toți complexii au fost caracterizați prin analiză elementală, RMN multinuclear și spectrometrie de masă. Spectrele ^1H RMN ale compusului **16** au prezentat semnale de rezonanță largi pentru protonii din grupările alchil ale brațului pendent. Au fost efectuate experimente la temperatură variabilă, când s-a observat un sistem AB și două singlete pentru protonii $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

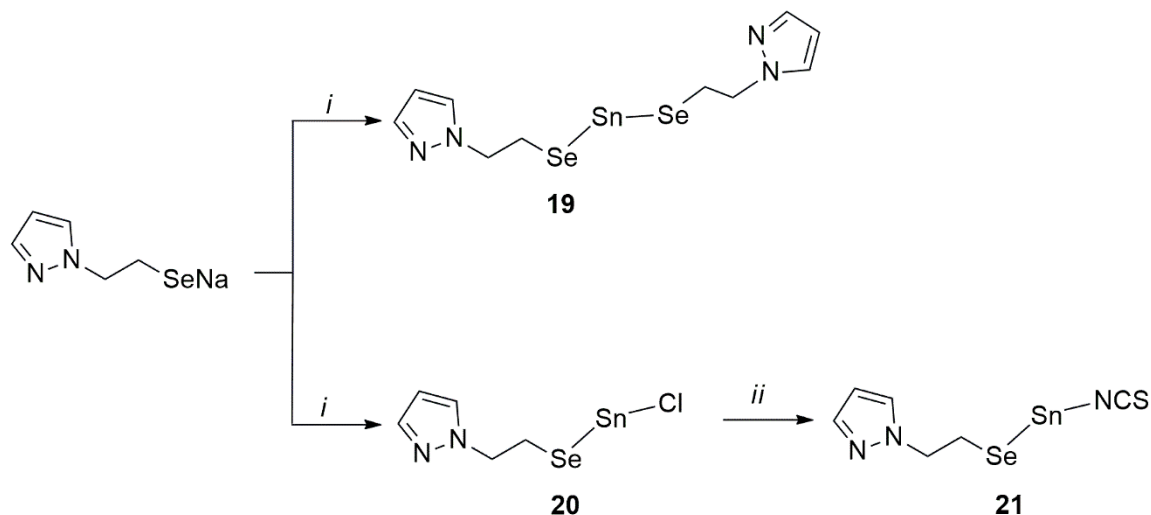
Spectrele de masă APCI+/ESI+ au arătat peakul de bază cu un pattern caracteristic, corespunzător pierderii unui fragment $\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{pz}$ sau NCS , în funcție de compoziția speciilor investigate.

Monocristale ale produşilor de descompunere **11-a** şi **12-a**, precum şi ale compuşilor **15** şi **16**, au fost studiate prin difracţie de raze X. Interacţiunea intramoleculară N→Sn a condus la specii hipercoordădate. Studiile au relevat structuri dimere similare pentru {2-(Me₂NCH₂)C₆H₄SnSe}₂ (**11-a**) şi {2-(Me₂NCH₂)C₆H₄SnSe}₂ (**12-a**). Cristalul compusului **15** conţine două molecule independente în unitatea asimetrică, fiecare cu o geometrie de coordinare de piramidă pătrată distorsionată, în timp ce cristalul compusului **16** prezintă o geometrie de coordinare de bipiramidă trigonală distorsionată în jurul staniului.

3.3. Organoselenolaţi de staniu(II)

3.3.1. Sinteză şi caracterizare

După ce legătura Se–Se din diorganodiseleniură a fost scindată cu NaBH₄, organoselenolatul de sodiu rezultat a reacţionat într-un raport molar 2:1 cu SnCl₂, în EtOH absolut degazat, pentru a obţine compusul **19**. Aceeaşi procedură, dar utilizând un raport molar 1:1, a fost aplicată în cazul compusului **20**. Reacţia compusului **20** cu KSCN într-un raport molar 1:1, într-un amestec de solvenţi (EtOH/CH₂Cl₂), a condus la compusul **21** (**Schema 4**).



Schema 4. Sinteza complexilor **19-21**. Reactanţii şi condiţii: *i*) SnCl₂ în EtOH, *ii*) KSCN în EtOH/CH₂Cl₂.

Noii compuşi au fost caracterizaţi prin spectroscopie RMN multinucleară, iar semnalele de rezonanţă au fost atribuite prin spectre 2D RMN.

Spectrele ^1H RMN pentru cei trei compuși sunt prezentate în **Figura 21**. Spectrele au arătat același set de semnale, cu valori diferite ale deplasărilor chimice în comparație unele cu celelalte. În regiunea alifatică, pot fi observate rezonanțele de tip multiplu, așteptate pentru gruparea $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Se}$, iar în regiunea aromatică apar un triplet și două semnale de rezonanță dublet, pentru protonii din gruparea pirazol.

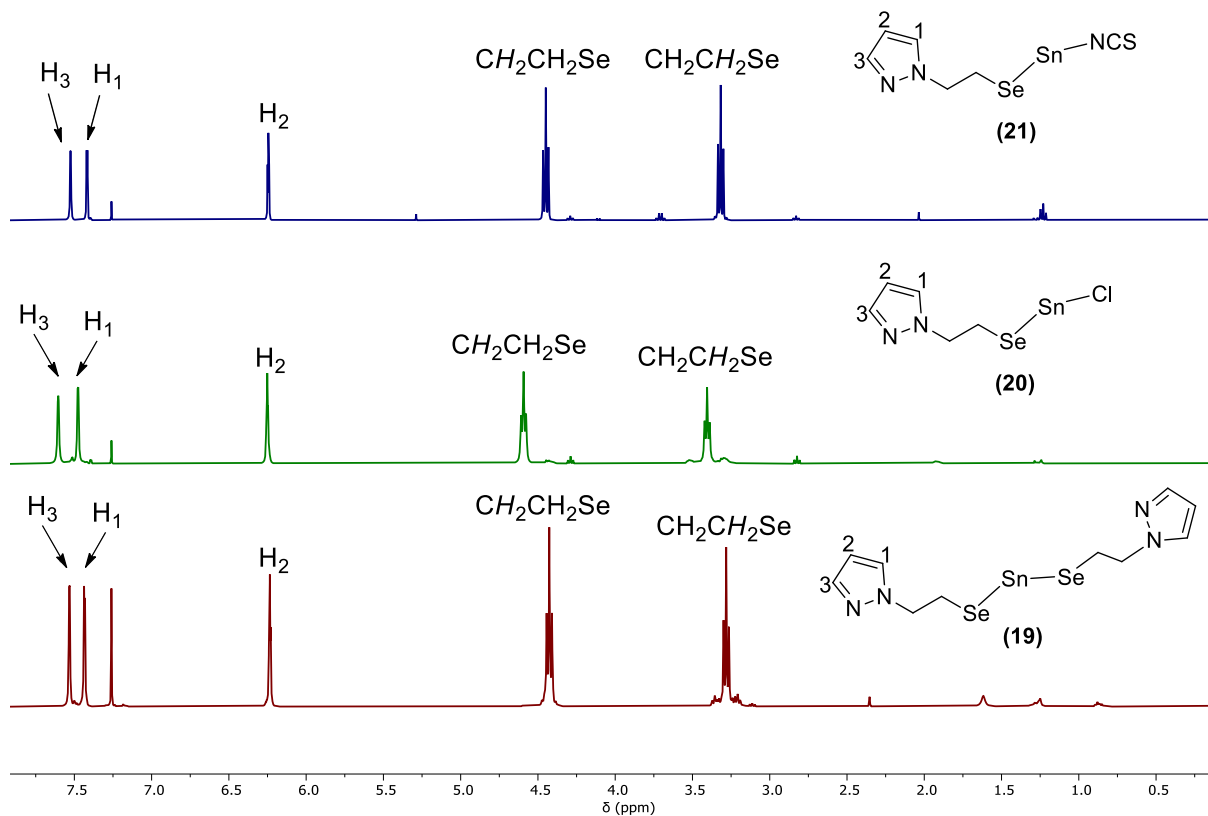


Figure 21. Spectre ^1H RMN (CDCl₃) ale compușilor 19-21.

Un set similar de rezonanțe poate fi observat în spectrele ^{13}C RMN pentru toți compușii. Semnalele de rezonanță de tip singlet pentru atomul C5 legat direct de Se, sunt însoțite de sateliți cu o constantă de cuplaj $^1J_{\text{SnSe}}$ 20,23 Hz (**Figura22**).

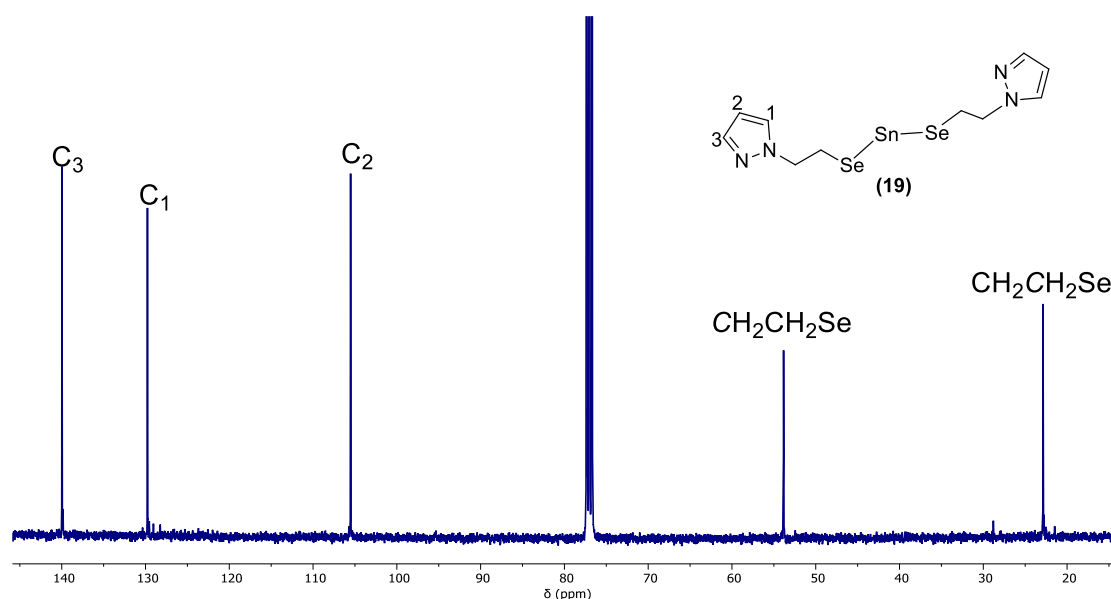


Figure 22. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra (CDCl_3) of compounds **19**.

Datele $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ și $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ RMN pentru compușii **19-21** și pentru SnCl_2 sunt prezentate în **Tabelul 8**.

Table 8. Date $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ și $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ RMN pentru compușii **19-21** și pentru SnCl_2

Cpd.	$^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ NMR			$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR		Starting material	$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR
	δ (ppm)	$^1J_{^{119}\text{Sn}-^{77}\text{Se}}$ (Hz)	$^1J_{^{117}\text{Sn}-^{77}\text{Se}}$ (Hz)	δ (ppm)	$^1J_{^{119}\text{Sn}-^{77}\text{Se}}$ (Hz)		δ (ppm)
19	-11.5	1513.5	1447.1	-167.6	1511.4	SnCl_2	148.9 ^{28*}
20	120.6	1513.5	1447.1	-89.3	-	SnCl_2	148.9 ^{28*}
21	291.8	-	-	-109.1	-	20	120.6

*benzene- d_6

Spectrele $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ și $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ RMN prezintă un semnal de rezonanță singlet pentru toți compușii prezentați în acest subcapitol și astfel susțin existența unei singure specii în soluție. **Figura 23** prezintă rezonanțele de tip singlet $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ și $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ observate pentru compusul **19**, însoțite de sateliți cu constantele de cuplaj corespunzătoare, respectiv în spectrele $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$, $^1J_{^{119}\text{Sn}^{77}\text{Se}}$ 1508.94 Hz și $^1J_{^{117}\text{Sn}^{77}\text{Se}}$ 1453.12 Hz, iar în spectrele $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ $^1J_{^{77}\text{Se}^{119}\text{Sn}}$ 1516.32 Hz.

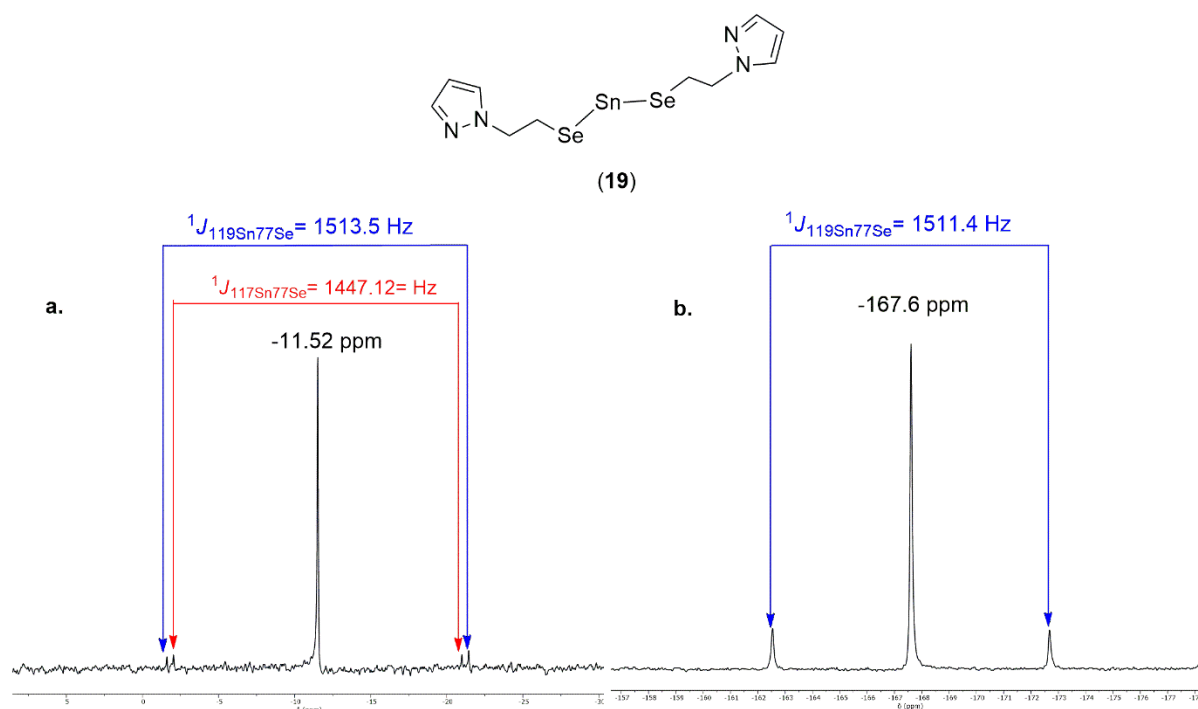


Figura 23. (a) Spectrul $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3) și (b) spectrul $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3) pentru compusul **19**.

Spectrometria de masă, datorită varietății izotopilor de staniu și seleniu, este o metodă de caracterizare avantajoasă în acest caz, prezentând și un pattern caracteristic pentru peakurile observate. Peak-ul anionului $[\text{pzCH}_2\text{CH}_2\text{Se}]^-$ a fost observat în spectrul ESI-MS al compusului **19** la valoarea m/z 174,97685 și este prezentat în **Figura 24**.

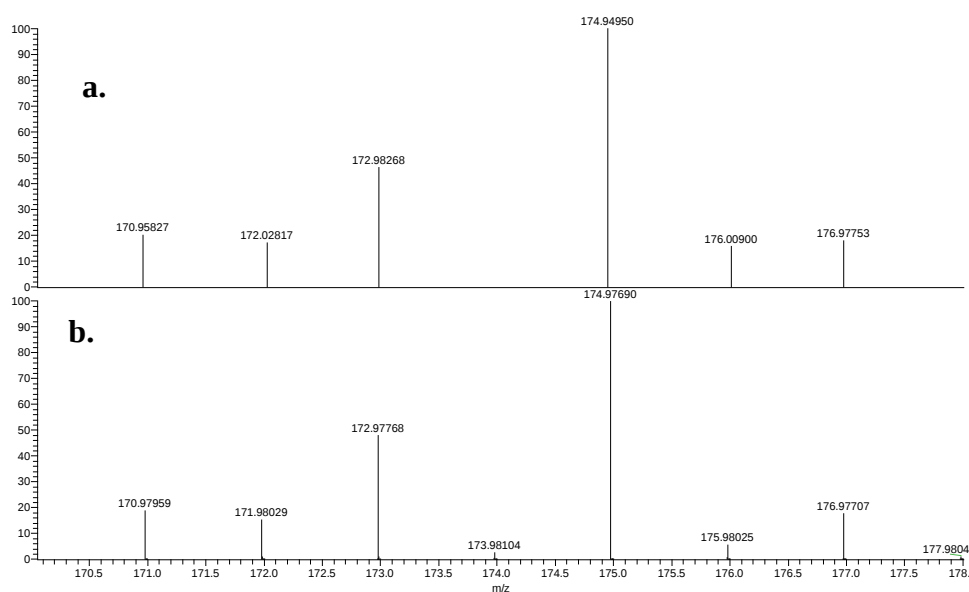


Figure 24. Peak-ul observat în spectrul ESI- MS (în MeOH) pentru ligandul anionic din compusul **19**. Experimental (**a**) și calculat (**b**).

3.3.2. Concluzii

Trei noi complecși ai staniului(II) cu liganzi organoselenolato, și anume $\text{Sn}(\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{pz})_2$ (**19**), $\text{SnX}(\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{pz})$ [$\text{X} = \text{Cl}$ (**20**), NCS (**21**)], au fost sintetizați și caracterizați.

Spectrele ^1H și $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN sugerează formarea speciilor dorite în soluție.

Spectrele $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ și $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ RMN prezintă rezonanțe de tip singlet cu constantele de cuplaj caracteristice, astfel susținând existența în soluție a speciilor dorite și menținerea legăturilor staniu-seleniu.

Spectrele de masă ESI+/APCI+ ale compușilor **19-21**, în MeOH, prezintă un peak corespunzând cationului format prin ionizare, prin eliminarea unui fragment $\text{pzCH}_2\text{CH}_2\text{Se}^-$, Cl^- , sau NCS^- .

3.4. Aplicații

3.4.1. Comportamentul termic

Pentru a studia potențialul acestor complecși de staniu ca precursori pentru seleniuri de staniu, am investigat comportamentul termic al compușilor **11**, **15**, **16** și **19**. Datele analizei termice sunt redată în **Figura 25** pentru compușii **11** și **19**, iar în **Figura 26** pentru compușii **15** și **16**. Compușii **11** ($M = 616.12$) și **16** au fost investigați. atât în atmosferă inertă (argon, 100 ml/min), cât și în aer sintetic (100 ml/min, 12 vol.% O_2 în N_2), în intervalul de temperatură 25-1000°C. Sub un flux de argon nu s-a observat nicio pierdere de masă până la 200°C. În intervalul 200°C - 346°C, s-a observat o pierdere de masă de 76,48% (471 g/mol) pentru compusul **11**, ceea ce sugerează eliminarea $\text{Sn}(\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{pz})_2$. Cantitatea rămasă de 145 g/mol (23,52%) a fost neschimbată de-a lungul unui platou, până la 800°C, iar peste această temperatură, aproape tot reziduul s-a volatilizat.

Pentru complexul $\text{Sn}(\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{pz})_2$ (**19**), s-a observat o pierdere de masă de 58,65%, care a fost atribuită diorganoseleniurii $\text{Se}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{pz})_2$. Reziduul în acest caz a corespuns cu SnSe ($m = 193$ g/mol, 41,35%), o valoare apropiată de conținutul de SnSe calculat ($m = 196$, 41,97%) în compusul de pornire **19**. Presupunem că masa mai mică rămasă din compusul **11** ar putea fi determinată de o sublimare parțială a acestui precursor, din cauza volatilității sale semnificative, înainte de descompunerea acestuia.

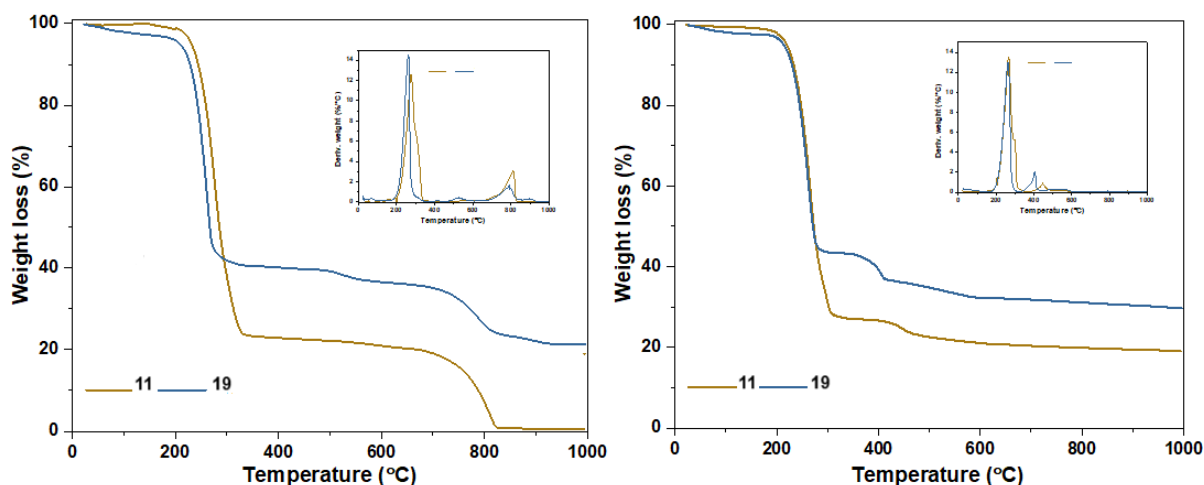


Figure 25. Date termogravimetrice pentru compușii **11** și **19**, în argon (stânga), și în aer sintetic (dreapta).

Analizele termogravimetrice efectuate în aer pentru ambii compuși au arătat aproape același comportament în intervalul de temperatură 200°C - 400°C, dar greutatea reziduului final a corespuns staniului metalic, de ex. pentru compusul **11**, reziduul rămas de 19,07% corespunde unei mase de 117 g/mol. Pentru experimentele efectuate în aer sintetic, trebuie luată în considerare o cale mai complexă de descompunere, în care este de așteptat formarea de specii oxidate în prezența oxigenului.

Comportarea termică a compușilor **15** și **16** a fost investigată numai sub un flux de aer sintetic, când reziduul final a corespuns, în ambele cazuri, staniului metalic. Pentru compusul **16** ($M = 500,11$), într-o primă etapă de degradare, cea mai mare parte a compusului a fost eliminată cu o pierdere de masă de 70,74% ($m = 355,11$ g/mol), care a putut fi atribuită în mod formal la $\text{Sn}(\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{pz})(\text{SCN})$ ($M = 350,88$, calculat față de compusul inițial, 72,18%), similar cu situația observată în cazul compusului **11**.

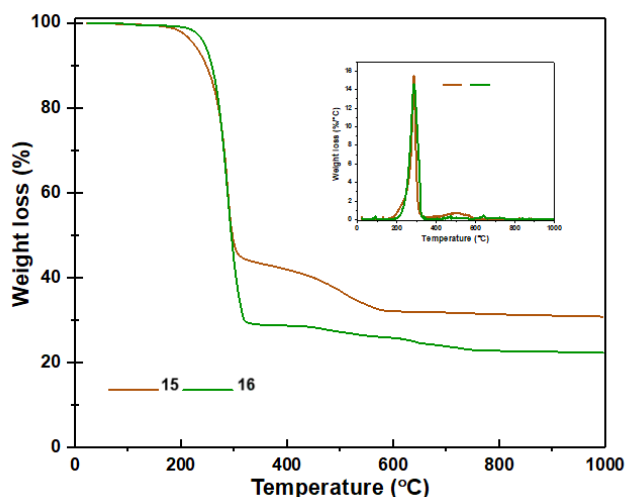


Figure 26. Date termogravimetrice pentru compușii **15** și **16** în aer sintetic air.

Datele obținute indică un comportament asemănător cu cel observat în alți complecși care conțin liganzi organoselenolato.^{79–81} Compușii studiați sunt specii volatile, care fie sublimază înainte de descompunere, fie se descompun ușor odată cu eliminarea fragmentelor seleniorganice. Volatilitatea lor ridicată le recomandă ca potențiali candidați pentru procese CVD, dar nu este exclusă posibilitatea obținerii seleniurilor de staniu în anumite condiții specifice.

3.4.2. Evaluarea activității antiproliferative

A serie de compuși din clasele studiate în această lucrare au fost evaluați pentru a stabili potențialul lor antiproliferativ, și anume: un organoselenolat homoleptic de triorganostaniu(IV), respectiv complexul $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{pz})$ (**3**), un organoselenolat heteroleptic, respectiv complexul $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]_2(\text{Ph})\text{Sn}(\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{pz})$ (**10**), doi compuși de diorganostaniu(IV), și anume complecșii $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4](\text{Me})\text{Sn}(\text{NCS})_2$ (**15**), și $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4](\text{Me})\text{Sn}(\text{NCS})(\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{pz})$ (**16**), precum și doi complecși de staniu(II), respectiv $\text{Sn}(\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{pz})_2$ (**19**), și $\text{SnCl}(\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{pz})$ (**20**).

Activitatea antiproliferativă a fost testată față de celule B16.F10 de cancer murin, utilizând metoda colorimetrică ELISA-BrdU, pentru diferite concentrații de agent potențial activ. Efectul compușilor **3**, **15** și **16** asupra proliferării celulelor tumorale este redat în **Figura 27**. **Tabelul 9** cuprinde valorile IC_{50} obținute pentru acești compuși, comparate cu cele observate pentru standardul Dacarbazină. În **Figura 28** sunt prezentate datele pentru compușii **10** și **16**.

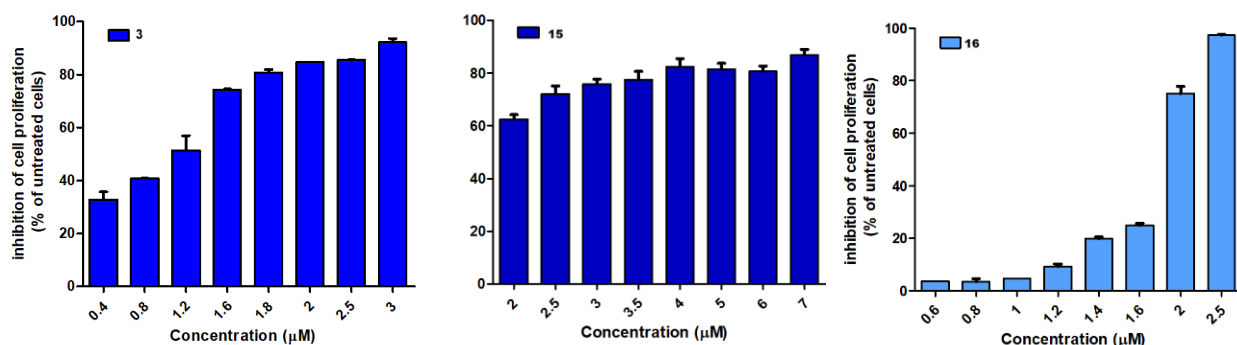


Figure 27. Efectul antiproliferativ al compușilor **3**, **15** și **16**, în funcție de concentrație și comparativ cu celulele de control, netratate

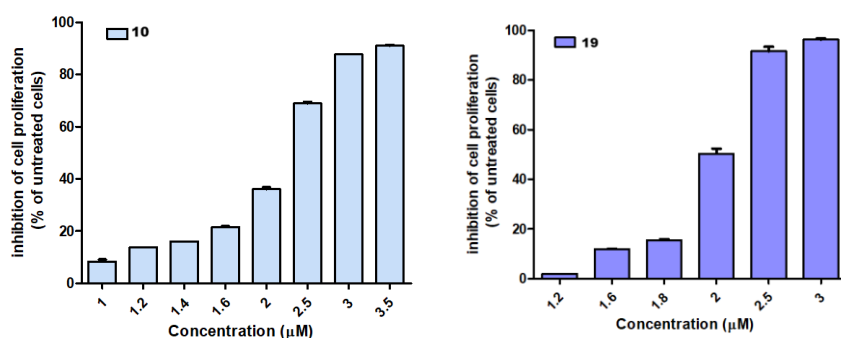


Figure 28. Efectul antiproliferativ al compușilor **10** și **19**, în funcție de concentrație și comparativ cu celulele de control, netratate.

Table 9. Valorile IC₅₀ obținute pentru compușii testați.

Compus	3	10	15	16	19	20	Dacarbazină
IC ₅₀ (μM)	0.86	2.11	3.49	1.76	2.00	8.16	149.7

Aceste rezultate demonstrează o creștere a eficienței terapeutice în comparație cu compușii utilizați în prezent, de ex. Dacarbazina, Deltonina sau Cisplatina în chimioterapie pentru această linie de celule canceroase.⁸²

3.4.3. Concluzii

- Studiile termogravimetrice pentru compușii **11**, **15**, **16** și **19** sugerează o volatilitate semnificativă în atmosferă inertă, ceea ce îi recomandă ca potențiali candidați pentru procese CVD;
- Experimentele sub un flux de aer sintetic sugerează posibilitatea obținerii seleniurilor de staniu în anumite condiții specifice.

• Compușii **3**, **10**, **15**, **16**, **19** și **20** au arătat o activitate antiproliferativă promițătoare față de celule tumorale de melanom murin B16.F10.

5. Concluzii generale

- Au fost sintetizați și caracterizați structural prin metode spectroscopice patru compuși homoleptici de triorganostaniu(IV), de tip $R_3Sn(SeCH_2CH_2pz)$ [$R = Me$ (**1**), nBu (**2**), Ph (**3**), Bn (**4**)], și șase compuși heteroleptici de triorganostaniu(IV) de tip $[2-(Me_2NCH_2)C_6H_4](R)_2Sn(SeCH_2CH_2pz)$ [$R = Me$ (**5**), nBu (**6**), Ph (**7**)] and $[2-(Me_2NCH_2)C_6H_4]_2(R)Sn(SeCH_2CH_2pz)$ [$R = Me$ (**8**), nBu (**9**), Ph (**10**)].
- Șapte complexe de diorganostaniu(IV) cu liganzi organoselenolato au fost sintetizați și caracterizați structural, respectiv trei bis(organoselenolați de, de tip diorganostaniu(IV) $[2-(Me_2NCH_2)C_6H_4](R)Sn(SeCH_2CH_2pz)_2$ [$R = Me$ (**11**), nBu (**12**), Ph (**13**)], și patru complexe care conțin doar un ligand organoselenolato, respectiv $[2-(Me_2NCH_2)C_6H_4](nBu)SnCl(SeCH_2CH_2pz)$ (**14**) și $[2-(Me_2NCH_2)C_6H_4](R)Sn(NCS)(SeCH_2CH_2pz)$ [$R = Me$ (**16**), nBu (**17**), Ph (**18**)].
- Au fost sintetizați și caracterizați trei noi complexe de staniu(II), respectiv $Sn(SeCH_2CH_2pz)_2$ (**19**) și $SnX(SeCH_2CH_2pz)$ [$X = Cl$ (**20**), NCS (**21**)].
- $[2-(Me_2NCH_2)C_6H_4](Me)Sn(NCS)_2$ (**15**), utilizat în continuare ca materie primă, a fost sintetizat și caracterizat structural.
- Spectrele 1H și $^{13}C\{^1H\}$ RMN au arătat semnalele de rezonanță așteptate pentru toți compușii investigați.
- Prezența legăturilor $Se-Sn$ în soluție a fost relevată pentru toți complexii cu ajutorul spectrelor ^{77}Se și ^{119}Sn RMN. În ambele spectre, pentru fiecare compus, s-au observat sateliți, respectiv constante de cuplaj $^{77}Se-^{119}Sn$ și $^{117/119}Sn-^{77}Se$.
- Prezența legăturilor $Se-Sn$ în soluție a fost susținută prin spectrele ^{77}Se și ^{119}Sn
- Pe baza constantelor de cuplaj $^2J_{SnH}$ și $^1J_{SnC}$ în spectrele RMN, s-au calculat unghiurile $C-Sn-C$ pentru compușii **1**, **2**, **4-6**, și, pe baza acestora s-a atribuit o structură monomeră compușilor investigați, cu o geometrie de coordinare tetraedrică a atomului de staniu.
- Nu s-a putut stabili pentru toți compușii coordonarea C,N în soluție a grupării $2-(Me_2NCH_2)C_6H_4$. Doar pentru compusul **9** spectrul 1H RMN sugerează la temperatura camerei existența coordonării $N \rightarrow Sn$.

- Spectrele de masă APCI⁺ / ESI⁺ sunt în concordanță cu formarea compușilor doriți.
- Pentru compusul Ph₃Sn(SeCH₂CH₂pz) (**3**), studiile prin difracție de raze X pe monocristal arată o geometrie de coordinare de bipiramidă trigonală la staniu, ca urmare a dimerizării prin situarea atomilor de seleniu în punte.
- Compușii **10**, **11** și **12** se descompun în soluție cu formarea de specii dimere, respectiv {[2-(Me₂NCH₂)C₆H₄]₂SnSe}₂ (**10-a**), {[2-(Me₂NCH₂)C₆H₄](Me)SnSe}₂ (**11-a**) și {[2-(Me₂NCH₂)C₆H₄](ⁿBu)SnSe}₂ (**12-a**), pentru care studiile prin difracție de raze X pe monocristal arată o geometrie de coordinare de bipiramidă trigonală la staniu, ca urmare a coordinării intramoleculare N→Sn și formarea de specii hipercoordonate de tip 10–Sn–5.
- Structura moleculară a compușilor **15** și **16** au evidențiat prezența hipercoordinării ca urmare a interacțiunii intramoleculare N→Sn și formarea speciilor moleculare 10–Sn–5.
- Studiile termogravimetrice pentru compușii **11**, **15**, **16** și **19** sugerează o volatilitate semnificativă în atmosferă inertă, ceea ce îi recomandă ca potențiali candidați pentru procese CVD.
- Experimentele sub un flux de aer sintetic sugerează posibilitatea obținerii seleniurilor de staniu în anumite condiții specifice.
- Compușii **3**, **10**, **15**, **16**, **19** și **20** au arătat o activitate antiproliferativă promițătoare față de celule tumorale de melanom murin B16.F10.

6. Referințe

- 1 A. Mason, W. Powell, H. A. Bankoff, R. Mathur, M. Price, A. Bulatović, V. Filipović, *J. Archaeol. Sci.*, **2020**, 122, 105181.
- 2 J. Otera, M. Biesemans, V. Pinoie, K. Poelmans, R. Willem, A. G. Davies, K. Pannell, *Tin Chemistry: Fundamentals, Frontiers, and Applications*, M. Gielen, A. G. Davies, K. Pannell, K. Tiekink, E.R.T., Eds., John Wiley & Son, Ltd.: New York, NY, USA, 2008.
- 3 A. Ross, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **1965**, 125, 107–123.
- 4 M. T. Berard in C. E. Wilkes, J. W. Summers, C. A. Daniels (Eds.), *PVC Handbook*, Hanser Pubn., **2005**.

- 5 P. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller, F. Armstrong, M. Hagerman, *Inorganic Chemistry*, p. 371, 5th Edition, Oxford Univ. Press, UK, **2006**.
- 6 H. Mou, W. Xiao, C. Miao, R. Li, L. Yu, *Front. Chem.*, **2020**, 8, 1–14.
- 7 V. Farina, V. Krishnamurthy, W. J. Scott, *The Stille Reaction*, in A. Leo (Ed.) *Organic Reactions*, vol. 50, John Wiley & Sons, **1997**.
- 8 A. G. Davies, *Organotin Chemistry*, Ch. 22, p. 373, Wiley-VCH, **2004**.
- 9 T. Wirth (Ed.), *Organoselenium Chemistry - Modern Developments in Organic Synthesis*, Top. Curr. Chem., vol. 208, Springer, Berlin, **2000**.
- 10 V. K. Jain, K. I. Priyadarsini, *Organoselenium Compounds in Biology and Medicine: Synthesis, Biological and Therapeutic Treatments*, Eds.; RSC Publishing: London, UK, **2018**.
- 11 J. J. Berzelius, *Afh. i Fys. Kemi och Miner.*, **1818**, VI, 42–144.
- 12 L. Flohe, W. A. Günzler, H. H. Schock, *FEBS Lett.*, **1973**, 32, 132–134.
- 13 K. P. Bhabak, G. Mugesh, *Acc. Chem. Res.*, **2010**, 43, 1408–1419.
- 14 A. Pöllnitz, A. Rotar, A. Silvestru, C. Silvestru, M. Kulcsar, *J. Organomet. Chem.*, **2010**, 695, 2486–2492.
- 15 R. Kaur, H. B. Singh, R. P. Patel, *J. Chem. Soc. - Dalton Trans.*, **1996**, 2719–2726.
- 16 A. S. Hodage, P. P. Phadnis, A. Wadawale, K. I. Priyadarsini, V. K. Jain, *Org. Biomol. Chem.*, **2011**, 9, 2992–2998.
- 17 E. E. Alberto, V. D. Nascimento, A. L. Braga, *J. Braz. Chem. Soc.*, **2010**, 21, 2031–2041.
- 18 V. Nascimento, N. L. Ferreira, R. F. S. Canto, K. L. Schott, E. P. Waczuk, L. Sancineto, C. Santi, J. B. T. Rocha, A. L. Braga, *Eur. J. Med. Chem.*, **2014**, 87, 131–139.
- 19 K. P. Bhabak, G. Mugesh, *Chem. - An Asian J.*, **2009**, 4, 974–983.
- 20 K. Selvakumar, P. Shah, H. B. Singh, R. J. Butcher, *Chem. - A Eur. J.*, **2011**, 17, 12741–12755.
- 21 G. Mugesh, A. Panda, H. B. Singh, N. S. Puneekar, R. J. Butcher, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 839–850.
- 22 A. J. Mukherjee, S. S. Zade, H. B. Singh, R. B. Sunoj, *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 4357–4416.
- 23 C. W. Nogueira, J. B. T. Rocha, *Springer Verlag*, **2011**, 85, 1313–1359.
- 24 F. Kumakura, B. Mishra, K. I. Priyadarsini, M. Iwaoka, *European J. Org. Chem.*, **2010**, 440–445.
- 25 D. Krasowska, N. Iraci, C. Santi, J. Drabowicz, M. Cieslak, J. Kaźmierczak-Barańska,

- M. Palomba, K. Królewska-Golińska, J. Magiera, L. Sancineto, *Molecules*, **2019**, *24*, 2914.
- 26 W. G. Salgueiro, M. C. D. F. Xavier, L. F. B. Duarte, D. F. Câmara, D. A. Fagundez, A. T. G. Soares, G. Perin, D. Alves, D. S. Avila, *Eur. J. Med. Chem.*, **2014**, *75*, 448–459.
- 27 M. Iwaoka, S. Tomoda, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 2557–2561.
- 28 K. P. Bhabak, G. Mugesh, *Chem. - A Eur. J.*, **2007**, *13*, 4594–4601.
- 29 M. Pellei, C. Santini, G. G. Lobbia, F. Cantalamessa, C. Nasuti, M. D. Prinzio, R. Gabbianelli, G. Falcioni, *Appl. Organomet. Chem.*, **2005**, *19*, 583–589.
- 30 M. Gielen, *Appl. Organometal. Chem.*, **2002**, *16*, 481–494.
- 31 M. Hébert, P. Petiot, E. Benoit, J. Dansereau, T. Ahmad, A. Le Roch, X. Ottenwaelde, A. Gagnon, *J. Org. Chem.*, **2016**, *81*, 5401–5416.
- 32 A.-A. Someșan, S. M. Vieriu, A. Crăciun, C. Silvestru, P. Chiroi, A. Nutu, A. Jurj, R. Lajos, I. Berindan-Neagoe, R. A. Varga, *Appl. Organomet. Chem.*, **2022**, *36*, 1–19.
- 33 P. Švec, Z. Růžicková, P. Vlasák, J. Turek, F. De Proft, A. Růžicka, *J. Organomet. Chem.*, **2016**, *801*, 14–23.
- 34 A. Ruzicka, V. Pejchal, J. Holecek, A. Lycka, K. Jacob, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **63**, 977–989.
- 35 R. A. Varga, M. Schuermann, C. Silvestru, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *623*, 161–167.
- 36 C. Coza, A. Stegarescu, R. Șuteu, A. Silvestru, *J. Organomet. Chem.*, **2015**, *777*, 71–80.
- 37 T. P. Lockhart, W. F. Manders, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 7015–7020.
- 38 I. Wharf, M. G. Simard, *Inorganica Chim. Acta*, **1998**, *282*, 30–37.
- 39 B. Hellman, H. Vaghef, B. Bostrijm, *DNA Repair*, **1995**, *336*, 123–131.
- 40 M. A. Franzman, C. W. Schlenker, M. E. Thompson, R. L. Brutchey, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 4060–4061.
- 41 N. R. Mathews, *Sol. Energy*, **2012**, *86*, 1010–1016.
- 42 R. K. Sharma, G. Kedarnath, A. Wadawale, C. A. Betty, B. Vishwanadh, V. K. Jain, *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 12129–12138.
- 43 A. Tyagi, G. Kedarnath, A. Wadawale, A. Y. Shah, V. K. Jain, B. Vishwanadh, *RSC Adv.*, **2016**, *6*, 8367–8376.
- 44 G. Karmakar, K. K. Halankar, A. Tyagi, B. P. Mandal, A. P. Wadawale, G. Kedarnath, A. P. Srivastava, V. Singh, *Dalton Trans.*, **2021**, *50*, 15730–15742.
- 45 T. P. Lockhart, F. Davidson, *Organometallics*, **1987**, *6*, 2471–2478.
- 46 R. Y. Tan, H. Bin Song, L. F. Tang, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, *691*, 5964–5969.
- 47 A. Molter, G. N. Kaluerović, H. Kommera, R. Paschke, T. Langer, R. Pöttgen, F. Mohr,

- J. Organomet. Chem.*, **2012**, 701, 80–86.
- 48 Y. Y. Zhang, R. F. Zhang, S. L. Zhang, S. Cheng, Q. L. Li, C. L. Ma, *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 8412–8421.
 - 49 R. F. Zhang, J. Ru, Z. X. Li, C. L. Ma, J. P. Zhang, *J. Coord. Chem.*, **2011**, 64, 4122–4133.
 - 50 S. Wen, H. Pan, Y. Zheng, *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3, 3714–3721.
 - 51 D. H. Lee, C. M. Park, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, 9, 15439–15448.
 - 52 M. M. Amin, S. Ali, S. Shahzadi, S. K. Sharma, K. Qanungo, *J. Coord. Chem.*, **2011**, 64, 337–350.
 - 53 K. N. D. Oliveira, V. Andermark, L. A. Onambebe, G. Dahl, A. Prokop, I. Ott, *Eur. J. Med. Chem.*, **2014**, 87, 794–800.
 - 54 R. N. Reddi, P. V. Malekar, A. Sudalai, *Tetrahedron Lett.*, **2013**, 54, 2679–2681.
 - 55 G. Mugesh, W.-W. D. Mont, H. Sies, *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 2125–2179.
 - 56 R. A. Popa, E. Licarete, M. Banciu, A. Silvestru, *Appl. Organomet. Chem.*, **2018**, 32, 1–10.
 - 57 A. Meller, H. Hoppe, W. Maringgele, A. Haase, M. Noltemeyer, *Organometallics*, **1998**, 17, 123–124.
 - 58 R. A. Varga, A. Rotar, M. Schürmann, K. Jurkschat, C. Silvestru, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 2, 1475–1486.
 - 59 K. Angermund, K. Jonas, C. Krueger, J. L. Latten, Y.-H. Tsay, *J. Org. Chem.*, **1988**, 53, 17–25.
 - 60 B. Wrackmeyer, M. Vosteen, W. Storch, *J. Mol. Struct.*, **2002**, 603, 177–184.
 - 61 J. C. Martins, M. Biesemans, R. Willem, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **2000**, 36, 271–322.
 - 62 T. P. Lockhart, W. F. Manders, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 892–895.
 - 63 T. P. Lockhart, W. F. Manders, J. J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 4546–4547.
 - 64 J. Holeček, A. Lycka, *Inorg. Chim. Acta.*, **1986**, 118, 15.
 - 65 J. Holeček, K. Handlíř, M. Nádvorník, *Z. Chem.*, **1990**, 30, 265–266.
 - 66 S. Alvarez, *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 8617–8636.
 - 67 A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1984**, 3, 1349–1356.
 - 68 N. G. Connelly, T. Damhus, R. M. Hartshorn, A. T. Hutton (Eds.), *Nomenclature of Inorganic Chemistry, IUPAC Recommendations 2005*, RSC Publishing, Cambridge,

- 2005.**
- 69 C. W. Perkins, J. C. Martin, A. J. Arduengo, W. Lau, A. Alegría, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 7753–7759.
 - 70 G. Van Koten, J. Jastrzebski, J. G. Noltes, *J. Org. Chem.*, **1979**, *177*, 283–292.
 - 71 R. Rippstein, G. Kickelbick, U. Schubert, *Monatsh. Chem.*, **1999**, *130*, 385–399.
 - 72 R. A. Varga, K. Jurkschat, C. Silvestru, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 708–716.
 - 73 M. Iwaoka, S. Tomoda, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 8077–8084.
 - 74 B. Wrackmeyer, H. E. Maisel, W. Milius, M. Herberhold, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, *680*, 271–280.
 - 75 A. L. Spek, *Acta Cryst.*, **2009**, *D65*, 148–155.
 - 76 A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. C*, **2015**, *C71*, 9–18.
 - 77 A. Chaudhary, A. K. Singh, R. V. Singh, *J. Inorg. Biochem.*, **2006**, *100*, 1632–1645.
 - 78 B. E. G. Lucier, V. V. Terskikh, J. Guo, J. L. Bourque, S. L. McOnie, J. A. Ripmeester, Y. Huang, K. M. Baines, *Inorg. Chem.*, **2020**, *59*, 13651–13670.
 - 79 A. Eichhöfer, J.-J. Jiang, H. Sommer, F. Weigend, O. Fuhr, D. Fenske, C.-Y. Su, G. Buth, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, *3*, 410–418.
 - 80 J. R. Thompson, I. Y. Ahmet, A. L. Johnson, G. Kociok-Köhn, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016**, 4711–4720.
 - 81 A. Tyagi, G. Karmakar, A. Wadawale, A. Y. Shah, G. Kedarnath, A. P. Srivastava, V. Singh, V. K. Jain, *J. Organomet. Chem.*, **2018**, *873*, 15–21.
 - 82 S. S. Sadhu, S. Wang, R. K. Averineni, T. Seefeldt, Y. Yang, X. Guan, *Melanoma Res.*, **2016**, *26*, 572–579.
 - 83 J. H. P. Novák, Z. Padělková, L. Kolářová, I. Císařová, A. Růžicka, *Appl. Organomet. Chem.*, **2005**, *19*, 1101–1108.
 - 84 A.-A. Someşan, R. A. Varga, C. Silvestru, *Rev. Roum. Chim.*, **2014**, *59*, 931–938.
 - 85 A. L. J. Holeček, M. Nádvorník, K. Handlír, *J. Organomet. Chem.*, **1986**, *315*, 299–308.
 - 86 J. Holeček, A. Lycka, K. Handlír, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, *55*, 1193–1207.
 - 87 MestReNova, Mestrelab Research S.L., Feliciano Barrera 9B – Bajo, 15706 Santiago de Compostela, Spain, <http://mestrelab.com>.
 - 88 Xcalibur™ Software, Thermo Fisher Scientific, 168 Third Avenue, Waltham, MA USA, <https://www.thermofisher.com>.
 - 89 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C*, **2015**, *C71*, 3–8.

8. Rezultate diseminate

Articole

1. Melinda Tamas, Alexandra Pop and Anca Silvestru, Homoleptic triorganotin(IV) organoselenolates of type $R_3Sn(SeCH_2CH_2pz)$, *Rev. Roum. Chim.*, **2025**, *in press*.
2. Melinda Tamas, Roxana A. Butuza, Monica Dan, Anca Silvestru, Diorganotin(IV) Complexes of Organoselenolato Ligands with Pyrazole Moieties – Synthesis, Structure and Properties, *Molecules*, **2025**, *in press*.

Comunicări la conferințe

1. Melinda Tamas, Raluca Mitea, Anca Silvestru, *Diorganochalcogenides with alcoxo functionalities and their silver(I) complexes*. Poster presentation at the 3rd Young Researchers' International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (YRICCCE III), 4 – 5 June 2021, Cluj-Napoca, Romania.
2. Melinda Tamas, Raluca Mitea, Anca Silvestru, *Diorganochalcogenides with alcoxo functionalities*. Poster presentation at the National Chemistry Conference, 36th edition, 4 – 7 October 2022, Călimănești-Căciulata, Romania.
3. Melinda Tamas, Roxana-Alexandra Butuza, Anca Silvestru, *Diorganotin(IV) complexes with organoselenolato ligands*. Poster presentation at the 4th Young Researchers' International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (YRICCCE IV), 1 – 3 June 2023, Debrecen, Hungary.
4. Melinda Tamas, Anca Silvestru, *New series of diorganotin(IV) complexes with organoselenolato ligands*. Oral presentation at the National Chemistry Conference, 37th edition, 25 – 27 September 2024, Targoviste, Romania.
5. Melinda Tamas, Anca Silvestru, *Structural aspects in organotin(IV) selenolates*. Oral presentation at the 5th Young Researchers' International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (YRICCCE V), 8-10 May 2025, Cluj-Napoca, România.