



**UNIVERSITATEA
BABEŞ-BOLYAI**



Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică

**Compuși hipercoordonați ai elementelor din grupa
15 (P, Sb). Sinteză, structură și reactivitate.**

Răzvan Ioan ȘUTEU

Teză de doctorat

Conducător științific

Prof. Dr. Anca Silvestru

Cluj-Napoca

2022

• Comisia de doctorat

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

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

Referenți: CSI Dr. Otilia Costișor
Institutul de Chimie Coriolan Drăgulescu
al Academiei Române, Timișoara

Prof. Dr. Vasile Pârvulescu
Universitatea din București

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

Cuvinte cheie: hipercoordinare, liganzi fosfor-organici, calcogenuri fosfor-organice, complecși ai metalelor din grupa 11, compuși stibiu(iii)-organici, activitate catalitică, investigare structurală.

Cuprins

I. Introducere.....	1
II. Liganzii organofosforici și complecșii lor metalici.....	3
II.1. Date de literatură	3
II.2. Contribuții originale	8
II.2.1. Triarilfosfine cu grupări 2-(Et ₂ NCH ₂)C ₆ H ₄	9
II.2.2. Sulfuri și seleniuri de triorganofosforici	12
II.2.3. Complecși ai metalelor din grupa 11.....	24
II.3. Concluzii	40
III. Compuși organostibiu	41
III.1. Date de literatură	41
III.2. Contribuții originale	53
III.2.1. Compuși diorganostibiu cu grupări 2-(Me ₂ NCH ₂)C ₆ H ₄	53
III.2.2. Compuși diorganostibiu cu fragmente C ₆ H ₅ CH ₂ N(CH ₂ C ₆ H ₄) ₂	63
III.2.3. Compuși diorganostibiu cu fragmente C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ N(CH ₂ C ₆ H ₄) ₂	73
III.2.4. Compuși diorganostibiu cu fragmente CH ₃ OCH ₂ CH ₂ N(CH ₂ C ₆ H ₄) ₂	82
III.2.5. Compuși hipercoordonați de triorganostibiu(III) cu grupări organice purtând două brațe pendante CH ₂ NMe ₂	87
III.3. Rezultate catalitice și calcule teoretice	92
III.4. Concluzii.....	95
IV. Partea experimentală	97
IV.1. Detalii experimentale generale	97
IV.2. Sinteze.....	98
Sinteza [2-(Et ₂ NCH ₂)C ₆ H ₄]Br	98
Sinteza [2-(Et ₂ NCH ₂)C ₆ H ₄]Li.....	98
Sinteza (2-BrC ₆ H ₄ CH ₂) ₂ NCH ₂ C ₆ H ₅	99
Sinteza (2-BrC ₆ H ₄ CH ₂) ₂ NCH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	99
Sinteza (2-BrC ₆ H ₄ CH ₂) ₂ NCH ₂ CH ₂ OCH ₃	100
Sinteza [2-(Et ₂ NCH ₂)C ₆ H ₄]Ph ₂ P (1).....	100
Sinteza [2-(Et ₂ NCH ₂)C ₆ H ₄] ₂ PhP (2).....	101
Sinteza [2-(Et ₂ NCH ₂)C ₆ H ₄]Ph ₂ PS (3).....	100
Sinteza [2-(Et ₂ NCH ₂)C ₆ H ₄]Ph ₂ PSe (4).....	102
Sinteza [2-(Et ₂ NCH ₂)C ₆ H ₄] ₂ PhPS (5)	102
Sinteza [2-(Et ₂ NCH ₂)C ₆ H ₄] ₂ PhPSe (6).....	103
Sinteza [2-(Et ₂ NCH ₂)C ₆ H ₄]Ph ₂ PCuCl (7)	103
Sinteza [2-(Et ₂ NCH ₂)C ₆ H ₄]Ph ₂ PAgOTf (8).....	104
Sinteza [2-(Et ₂ NCH ₂)C ₆ H ₄]Ph ₂ PAuCl (9)	104

Sinteza [2-(Et ₂ NCH ₂)C ₆ H ₄] ₂ PhPCuCl (10).....	105
Sinteza [2-(Et ₂ NCH ₂)C ₆ H ₄] ₂ PhPAgOTf (11).....	106
Sinteza [2-(Et ₂ NCH ₂)C ₆ H ₄] ₂ PhPAuCl (12).....	106
Sinteza [2-(Me ₂ NCH ₂)C ₆ H ₄] ₂ SbCl (13).....	107
Sinteza [2-(Me ₂ NCH ₂)C ₆ H ₄] ₂ SbONO ₂ (14)	107
Sinteza [2-(Me ₂ NCH ₂)C ₆ H ₄] ₂ SbOSO ₂ CF ₃ (15)	108
Sinteza [C ₆ H ₅ CH ₂ N(CH ₂ C ₆ H ₄) ₂]SbCl (16)	108
Sinteza [C ₆ H ₅ CH ₂ N(CH ₂ C ₆ H ₄) ₂]SbONO ₂ (17).....	109
Sinteza [C ₆ H ₅ CH ₂ N(CH ₂ C ₆ H ₄) ₂]SbOSO ₂ CF ₃ (18).....	109
Sinteza [C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ N(CH ₂ C ₆ H ₄) ₂]SbCl (19).....	110
Sinteza [C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ N(CH ₂ C ₆ H ₄) ₂]SbONO ₂ (20)	110
Sinteza [C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ N(CH ₂ C ₆ H ₄) ₂]SbOSO ₂ CF ₃ (21).....	111
Sinteza [CH ₃ OCH ₂ CH ₂ N(CH ₂ C ₆ H ₄) ₂]SbCl (22).....	112
Sinteza [CH ₃ OCH ₂ CH ₂ N(CH ₂ C ₆ H ₄) ₂]SbONO ₂ (23).....	112
Sinteza [CH ₃ OCH ₂ CH ₂ N(CH ₂ C ₆ H ₄) ₂]SbOSO ₂ CF ₃ (24).....	113
Sinteza [2,6-(Me ₂ NCH ₂) ₂ C ₆ H ₃] ₂ PhSb (25).....	113
IV.3. Cataliză.....	114
Bibliografie	115
Anexe.....	121
Lista publicațiilor relevante.....	134
Lista conferințelor relevante.....	134
Mulțumiri.....	135

I. Introducere

Liganzii au o mare importanță în chimia coordinativă deoarece pot influența proprietățile chimice și fizice ale complexilor metalici. De obicei, o combinație rațională de liganzi și centri metalici este utilizată pentru a proiecta complecși metalici cu proprietăți specifice care îi recomandă drept candidați valoroși pentru diverse aplicații în biologie, cataliză sau știința materialelor.^[1]

Capacitatea de donare, numărul și tipul de atomi donatori, structura și flexibilitatea scheletului unui ligand sunt factori importanți care trebuie luați în considerare pentru a prezice efectele electronice și sterice ulterioare, rezultate în urma coordinării la anumite metale sau fragmente organometalice. Posibilitățile de a controla cu atenție ambianța electronică din jurul centrului metalic și, în consecință, reactivitatea și stabilitatea complexilor metalici, prezintă un interes în continuă creștere și în fiecare an se publică un număr mare de lucrări care descriu noi compuși coordinativi.

Metalele tranziționale, datorită proprietăților lor specifice și disponibilității de a primi perechi de electroni de la diverși liganzi în orbitalii lor liberi, au fost utilizate pe scară largă în chimia coordinativă, iar complecșii lor și-au găsit aplicații ca și catalizatori (de exemplu, compușii de Pd, Pt, Rh, Ir, Ru)^[2] sau ca agenți antitumorali sau antibacterieni (de exemplu, speciile care conțin Pt, Ag, Au).^[3] Într-o măsură mai mică au fost cercetați compușii metalelor din grupele principale și compușii organometalici, atât în cataliză, cât și în biologie. S-a observat că, complecșii organometalici ai elementelor din grupele principale pot fi stabilizați prin utilizarea fie a unor grupări organice voluminoase, fie a unor grupări aromatice decorate cu brațe pendante și atomi donori, capabile de interacțiuni intramoleculare $E \rightarrow M$ ($E = N, O, S, Se$), care pot genera specii hipercoordonate.^[4] Potrivit lui Arduengo, compușii hipervalenți sau hipercoordinați, sunt cei care au la bază elemente din grupele principale înconjurate de mai mult de opt electroni în sfera lor de coordinare și pot fi desemnați ca specii N-X-L, unde N = numărul de electroni din jurul centrului metalic X și L = numărul de atomi donori legați direct de metalul X.^[4b]

Prezența unor astfel de interacțiuni a atras un interes considerabil, în special în ultimele decenii, deoarece mărește stabilitatea termică și hidrolitică, influențează reactivitatea chimică, proprietățile biologice și permite accesul la noi tipuri de compuși care sunt potriviți pentru studierea aplicațiilor respective. Un număr mare de publicații discută rolul lor în (i) stabilizarea elementelor din grupele principale în stări de oxidare joase, (ii) obținerea de specii chirale cu

activitate catalitică semnificativă, (iii) precursori sursă unică pentru MOCVD, (iv) agenți terapeutici activi, (v) formarea de rețele supramoleculare.

Lucrarea de față prezintă contribuțiile originale aduse de studiile efectuate asupra chimiei compușilor fosfor(III)- și stibiu(III)-organici hipervalenți care conțin grupări organice aromatice cu potențial de a stabili interacțiuni intramoleculare $N \rightarrow E$ ($E = P, Sb$). De asemenea, sunt prezentate date din literatura de specialitate relevante pentru noii compuși discutați în această lucrare.

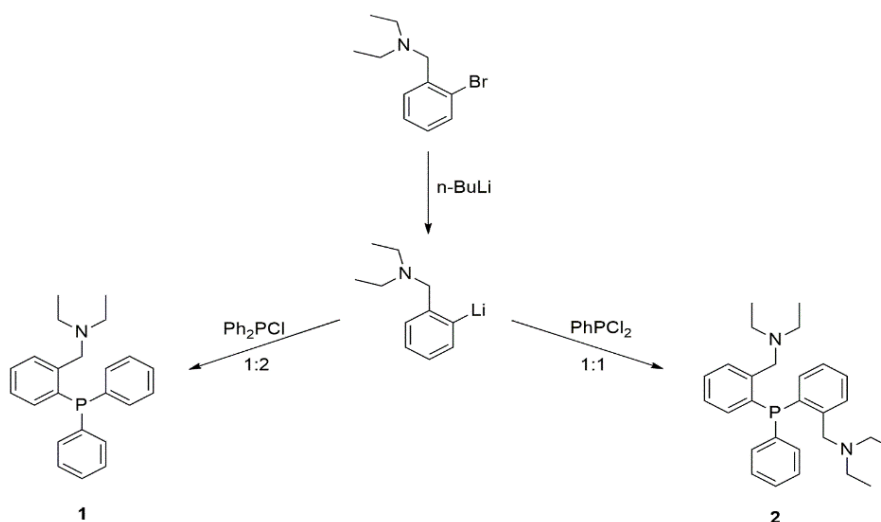
În această lucrare sunt descriși compuși fosfor(III)-organici de tip $[2-(Et_2NCH_2)C_6H_4]_nPh_{3-n}P$ ($n = 0-2$) și complecși stibiu(III)-organici de tip $[2-(Me_2NCH_2)C_6H_4]_2SbX$ ($X = Cl, OTf, ONO_2$) și $[RN(CH_2C_6H_4)_2]SbL$ ($R = PhCH_2, PhCH_2CH_2, MeOCH_2CH_2, L = Cl, OTf, ONO_2$). Triorganofosfinele au fost folosite ca liganzi P, N față de sărurile de cupru (I), argint (I) și aur (I) și au fost oxidate la calcogenurile de triorganofosfor $[2-(Et_2NCH_2)C_6H_4]_nPh_{3-n}PE$ ($E = S, Se$), în timp ce compușii de stibiu(III) au fost studiați ca și catalizatori în reacția Henry.

II. Liganzi fosfororganici și complecșii lor metalici

II.2.1. Triarilfosfine cu grupări $2-(Et_2NCH_2)C_6H_4$

Preparare

Compușii $[2-(Et_2NCH_2)C_6H_4]Ph_2P$ (**1**) și $[2-(Et_2NCH_2)C_6H_4]_2PhP$ (**2**) au fost preparați folosind o procedură similară cu cea descrisă în literatura de specialitate pentru compușii care poartă brațe pendante Me_2NCH_2 , ușor modificată din cauza sensibilității mai mari la umiditate și oxigen. Fosfinele **1** și **2** au fost izolați sub formă de uleiuri incolore și au fost depozitați în glovebox, în atmosferă inertă. Reacțiile utilizate în sinteză sunt prezentate în Schema II.1.



Schema II.1.

Spectroscopie RMN

Comportamentul în soluție al acestor compuși a fost investigat prin spectroscopie RMN multinucleară (¹H, ¹³C, ³¹P). Din spectrele RMN a fost confirmată prezența grupărilor organice prezente în fiecare caz. Spectrele ¹H RMN ale fosfinelor **1** și **2** sunt prezentate în Figurile II.1 și, respectiv, II.2.

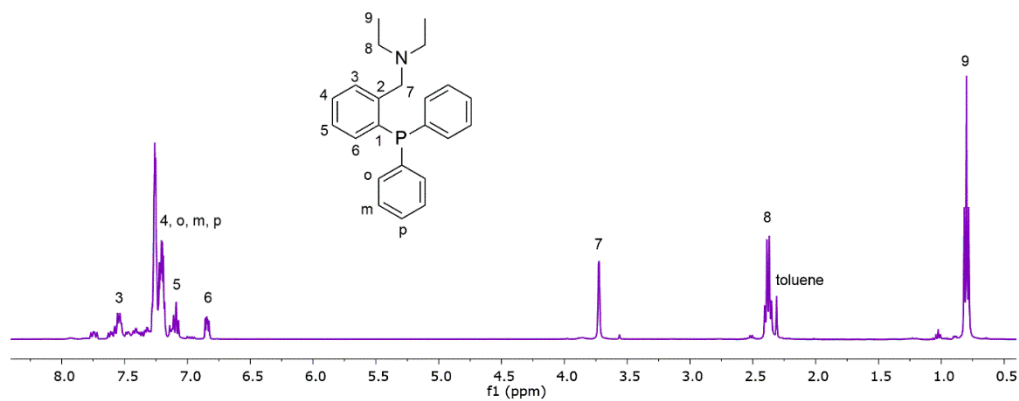


Figura II.1. Spectrul ¹H RMN al compusului **1**, în CDCl₃.

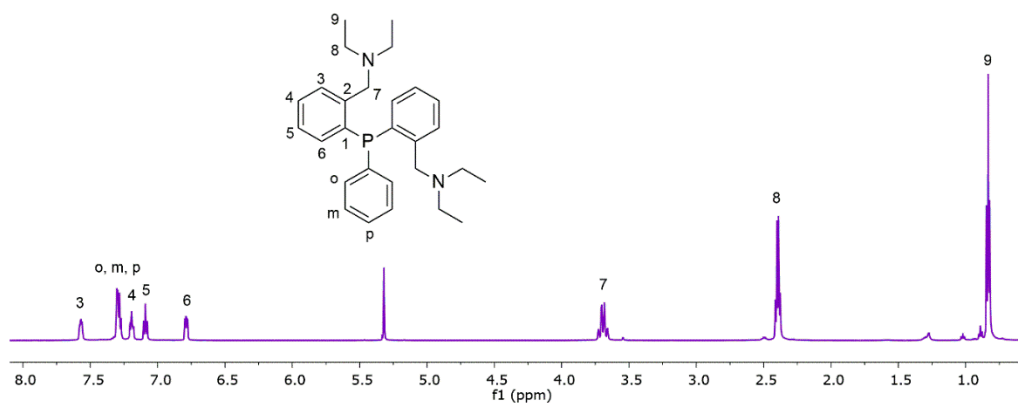


Figura II.2. Spectrul ^1H RMN al compusului **2**, în CD_2Cl_2 .

Pentru compusul **2**, care poartă două grupări $2\text{-(Et}_2\text{NCH}_2\text{)C}_6\text{H}_4$, spectrul RMN sugerează echivalența lor în soluție. Semnalele de rezonanță ^1H RMN ale grupărilor $\text{CH}_2\text{N(CH}_2\text{CH}_3)_2$ nu aduc dovezi clare pentru o coordinare $\text{N}\rightarrow\text{P}$ intramoleculară în soluție, cel puțin în cazul **1**, pentru care a fost atribuit un singlet larg pentru protonii CH_2N . În schimb, un sistem AB a fost observat în spectrul ^1H RMN al compusului **2** pentru protonii CH_2N neechivalenți, sugerând astfel existența unei coordonări intramoleculare $\text{N}\rightarrow\text{P}$ în acest caz. Spectrele ^{31}P RMN din Figura II.3 prezintă în ambele cazuri doar o singură rezonanță de tip singlet, fiind astfel în concordanță cu prezența unei singure specii în soluție.

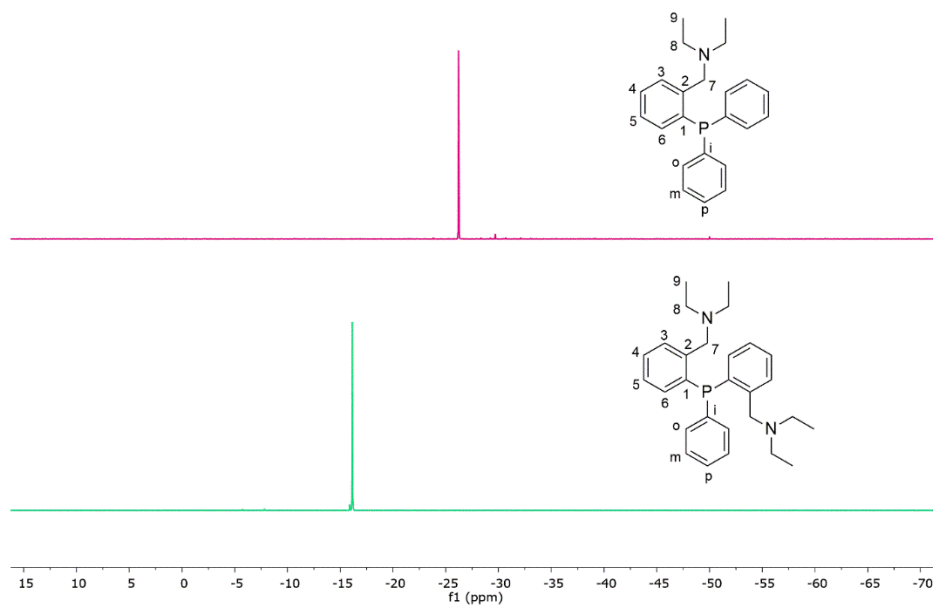
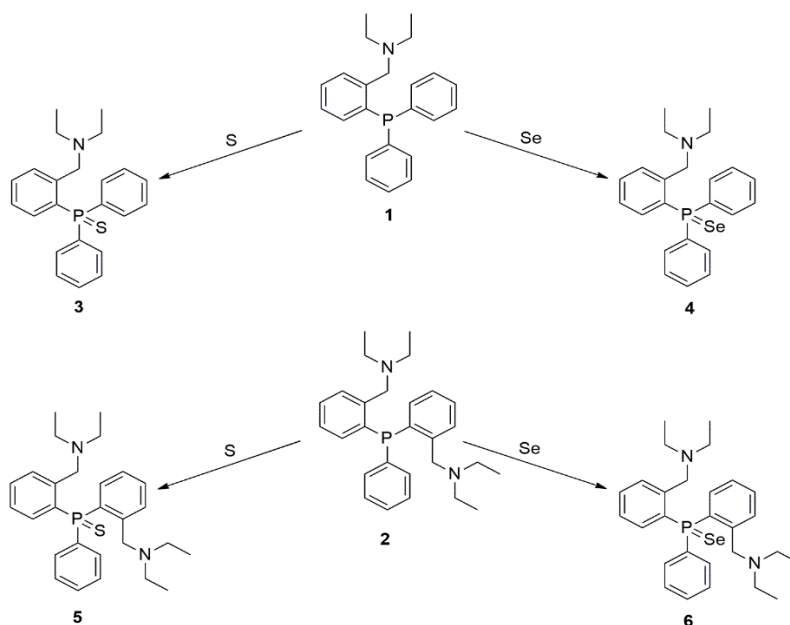


Figura II.3. Spectrele ^{31}P RMN ale compuşilor **1**(sus) și **2**(jos), în CDCl_3 .

II.2.2. Sulfuri și seleniuri de triorganofosfor

Preparare

Oxidarea fosfinelor **1** și **2** cu sulf elemental sau pulbere de seleniu, în condiții anhidre, a fost realizată conform Schemei II.2.



Schema II.2.

Calcogenurile **3-6** au fost izolate sub formă de solide microcristaline de culoare galben pal, solubile în solvenți organici uzuali.

Spectroscopie RMN

Spectrele RMN (Figurile II.4 și II.5) au confirmat compoziția și structura așteptate. Pentru calcogenurile de triorganofosfor **3** și **4**, care poartă o grupare 2-(Et₂NCH₂)C₆H₄, au fost observate doar rezonanțe largi în regiunea alifatică, în timp ce pentru compușii **5** și **6**, cu două grupări 2-(Et₂NCH₂)C₆H₄, rezonanțele pentru protonii alifatici sunt bine rezolvate, dând naștere la un triplet și un cvartet pentru protonii din gruparea etil și la un sistem de spin AB pentru protonii diastereotopici C₆H₄CH₂N.

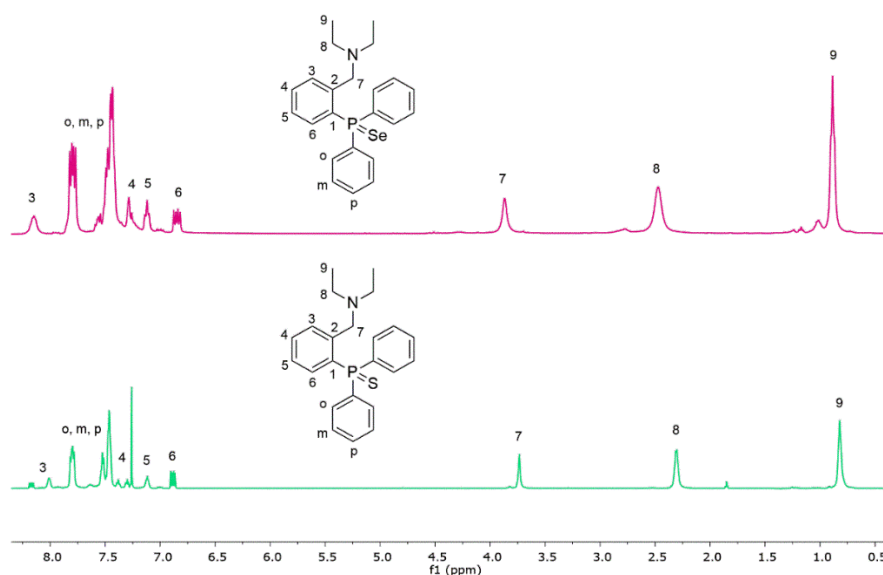


Figura II.4. Spectrele ^1H RMN ale compușilor **3** (jos) și **4** (sus), în CDCl_3 .

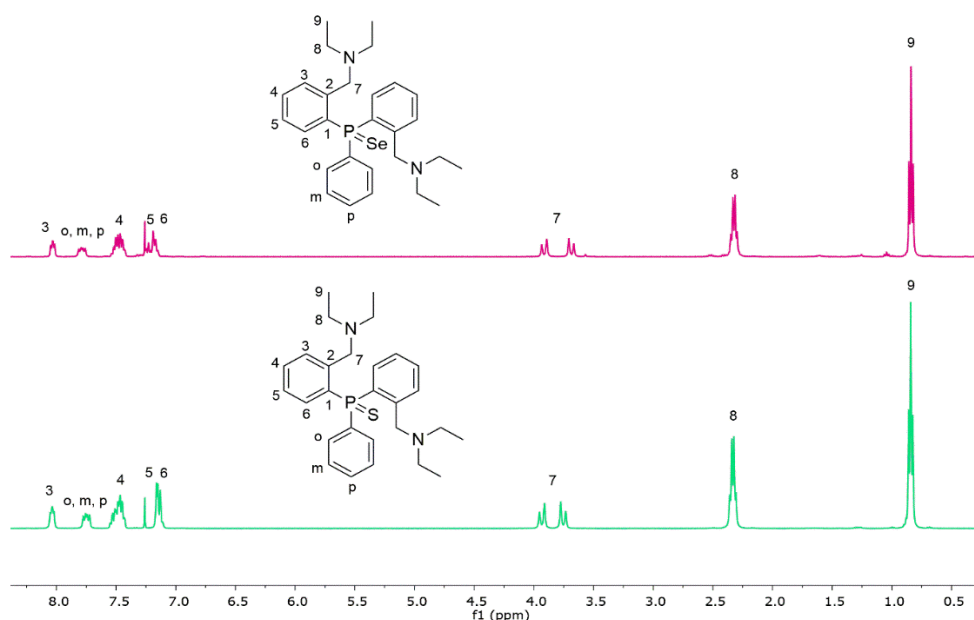


Figura II.5. Spectrele ^1H RMN ale compușilor **5** (jos) și **6** (sus), în CDCl_3 .

Spectrele ^1H RMN sugerează un comportament dinamic în soluție, la temperatura camerei, pentru compușii **3** și **4**, care implică decoordinare, inversie la azot și recoordinare, în timp ce pentru compușii **5** și **6** presupunem că este păstrată coordonarea intramoleculară în soluție, chiar și la temperatura camerei.

Spectrele ^{31}P RMN prezintă pentru fiecare dintre acești patru compuși doar o singură rezonanță de tip singlet, fiind astfel în concordanță cu prezența unei singure specii în soluție. În cazul compușilor **4** și **6**, datorită legăturii directe dintre atomul de fosfor și atomul de seleniu, se observă sateliți de seleniu în spectrele ^{31}P RMN, datorită cuplajului RMN ^{31}P - ^{77}Se .

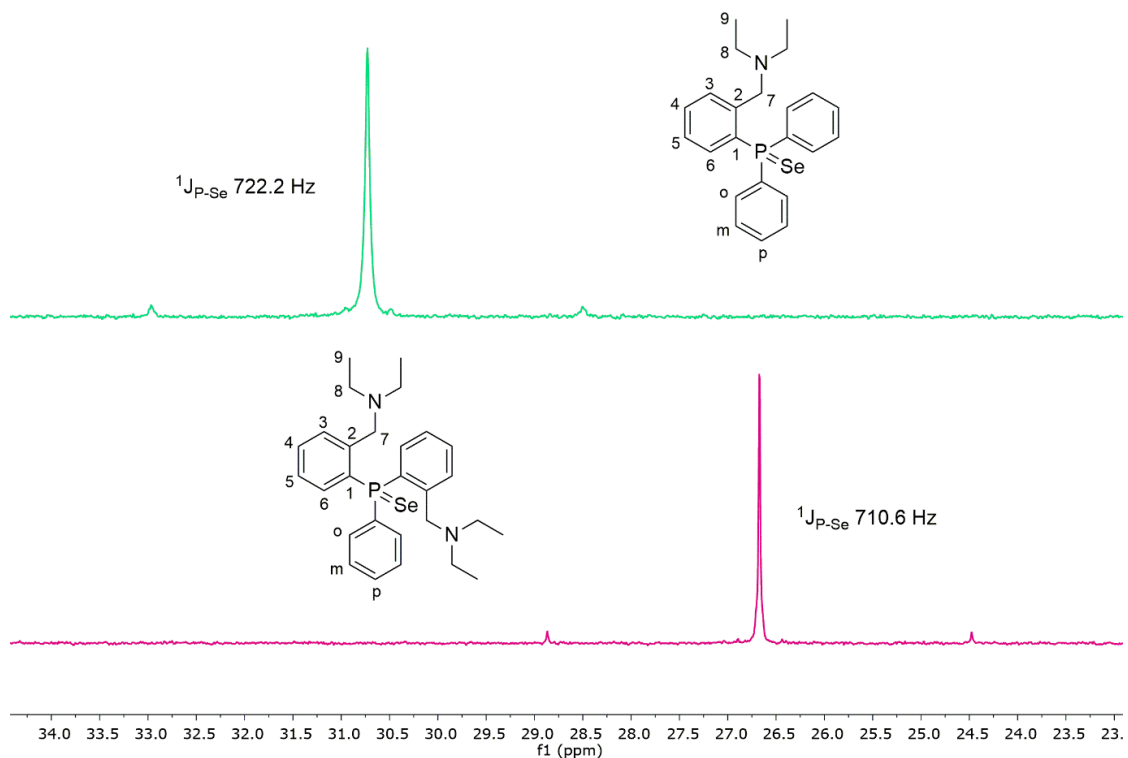


Figura II.6. Spectrele ^{31}P RMN ale compușilor **4** (sus) și **6** (jos), în CDCl_3 .

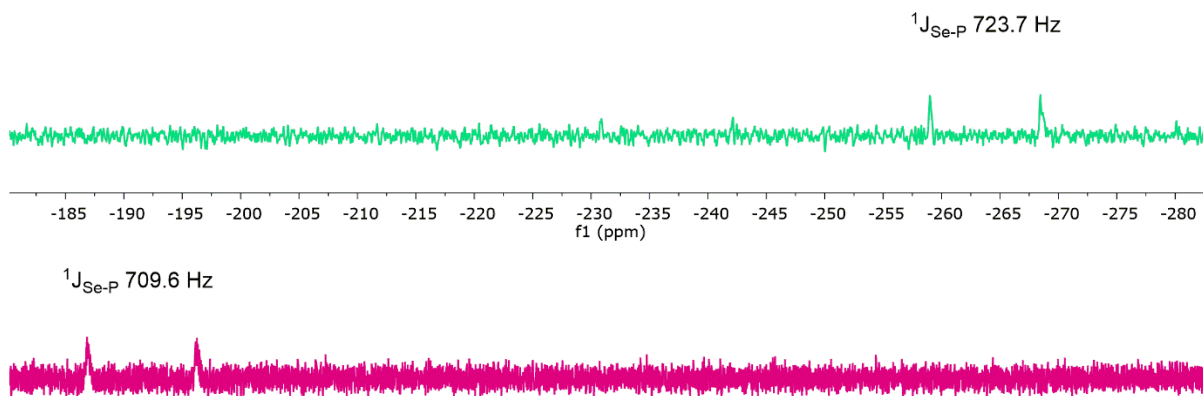


Figura II.7. Spectrele ^{77}Se RMN ale compușilor **4** (sus) și **6** (jos), în CDCl_3 .

În consecință, pentru compusul **4** s-a observat un dublet în spectrul ^{77}Se RMN la δ - 263,1 ppm, cu o constantă de cuplaj $^1J_{\text{Se-P}}$ de 723,7 Hz, aproape identică cu valoarea găsită în spectrul ^{31}P RMN al acestui compus, $^1J_{\text{P-Se}}$ 722,2 Hz. În mod similar, în cazul compusului **6** au putut fi observate aceleași interacțiuni, un dublet în spectrul ^{77}Se RMN, la δ -191,5 ppm, cu o constantă de cuplaj $^1J_{\text{Se-P}}$ de 709,6 Hz, aproape identică cu valoarea găsită în spectrul ^{31}P RMN al acestui compus, respectiv $^1J_{\text{P-Se}}$ 710,6 Hz (Figura II.7.).

Spectrometrie de masă

S-au efectuat studii prin spectrometrie de masă pentru calcogenurile de triarilfosfor. În fiecare caz, spectrele prezintă peak-uri caracteristice pentru ionul pseudo-molecular $[M + H^+]$. Spectrul de masă ESI⁺ al compusului **4** prezintă semnalul caracteristic pentru ionul pseudo-molecular $[\{2-(Et_2NCH_2)C_6H_4\}Ph_2PSe + H^+]$ la m/z 428,1035 (Figura II.8).

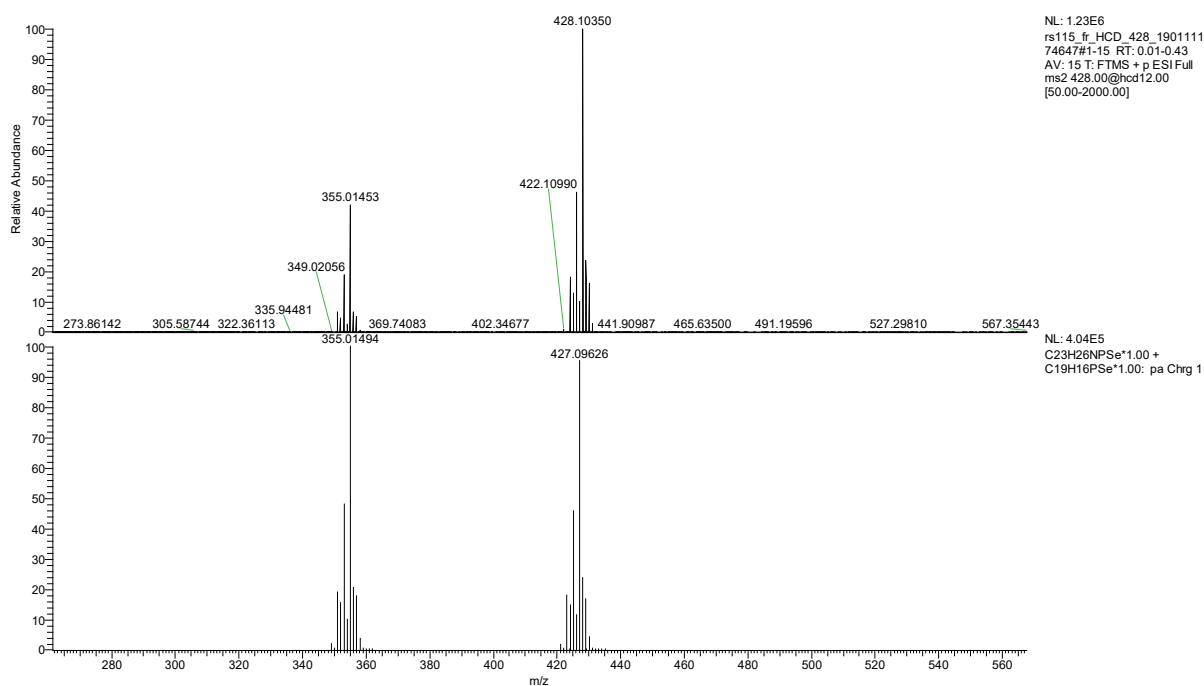


Figura II.8. Spectrul de masă ESI⁺ al compusului **4**, cu semnale la m/z 355,0145 (43) $[M-NEt_2+H^+]$ și la m/z 428,1035 (100) $[M + H^+]$.

Difracție de raze X pe monocristal

Pentru calcogenurile **3**, **4** și **5** s-au obținut monocristale potrivite pentru studii prin difracție de raze X, structurile moleculare fiind reprezentate în Figurile II.9, II.10 și, respectiv, II.11. Compusul **3** prezintă o structură monomerică, cu o geometrie de coordinare tetraedrică distorsionată în jurul atomului de fosfor. Atât în compușii **3**, cât și în compusul **4**, distanța interatomică P=S este în concordanță cu prezența unei legături duble (1,947(3) Å).

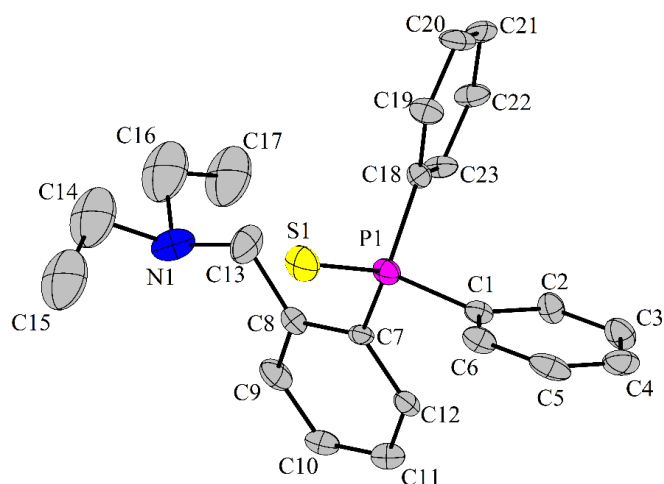


Figura II.9. Reprezentarea ORTEP a compusului **3**, cu elipsoizii termali la un nivel de probabilitate de 20%. Atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate.

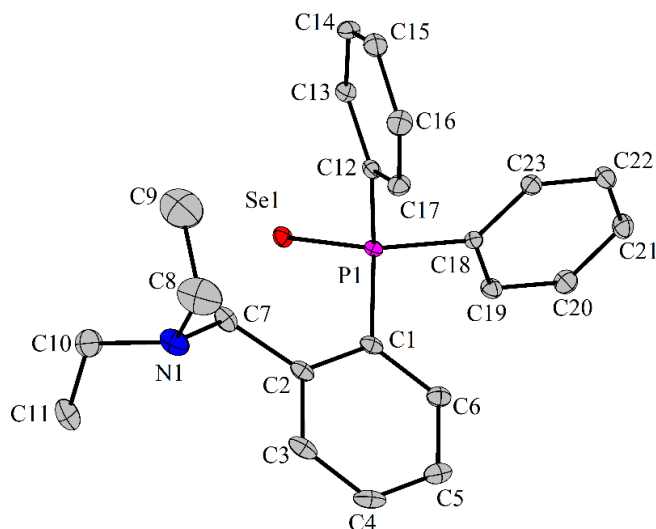


Figura II.10. Reprezentarea ORTEP a compusului **4**, cu elipsoizii termali la un nivel de probabilitate de 30%. Atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate.

În cazul compusului **4** se realizează o geometrie de coordinare tetraedrică distorsionată în jurul atomului de fosfor, cu unghiuri de legătură cuprinse între $106,6(1)^\circ$ (C1-P1-C18) și $114,2(8)^\circ$ (C12-P1-Se1). Așa cum era de așteptat, distanța interatomică P=Se este în concordanță cu o legătură dublă, măsurând $2,114(7)$ Å.

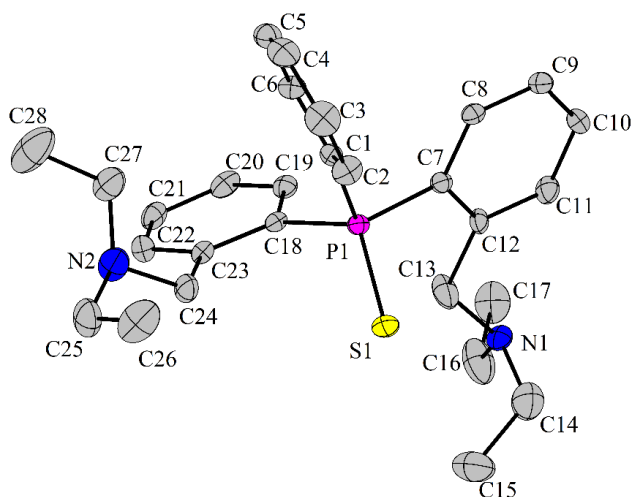


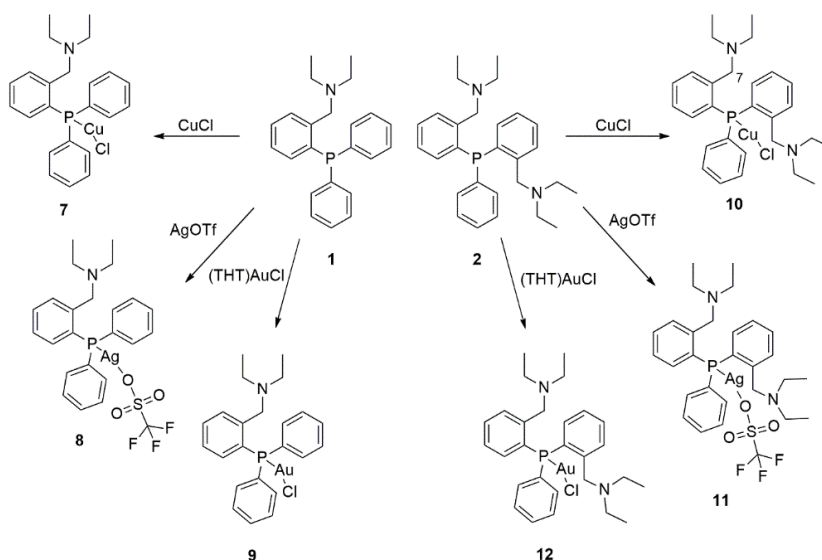
Figura II.11. Reprezentarea ORTEP a compusului **5**, cu elipsoizii termali la un nivel de probabilitate de 20%. Atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate.

Compusul **5** prezintă o structură monomerică, cu o geometrie de coordinare tetraedrică distorsionată în jurul atomului de fosfor, cu unghiuri de legătură variind de la $103,45(19)^\circ$ (C1-P1-C18) la $116,60(14)^\circ$ (C18-P1-S1).

II.2.3. Complecși ai metalelor din grupa 11

Preparare

Complecșii metalici **7**, **9**, **10** și **12** au fost izolați sub formă de solide incolore, în timp ce compușii **8** și **11**, care conțin argint, nu au putut fi izolați în formă pură, din cauza descompunerii. Complecșii de cupru **7** și **10** sunt stabili la temperatura camerei în prezența aerului, în timp ce complecșii de aur **9** și **12** sunt stabili în aer doar la temperaturi scăzute.



Schema II.3.

Spectroscopie RMN

Toți complexii metalici au fost studiați în soluție prin spectroscopie RMN multinucleară (^1H , ^{13}C , ^{31}P). În cazul speciilor care conțin liganzi triflato, pentru caracterizarea lor s-au înregistrat și spectre ^{19}F RMN. Compoziția și puritatea compușilor au fost confirmate în fiecare caz.

Pentru compușii 7 și 10 pot fi observate semnale largi în spectrele ^{31}P RMN, sugerând astfel legătura directă a fosforului cu centrul metalic.

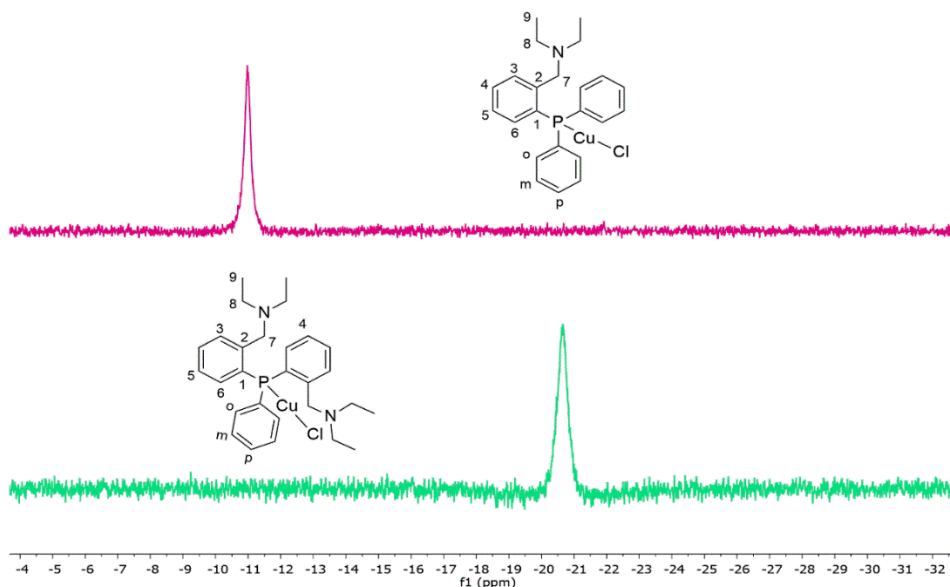


Figura II.12. Spectrele ^{31}P RMN ale compușilor 7 (sus) și 10 (jos), în CDCl_3 .

Complecșii de argint au prezentat semnale de rezonanță largi, sugerând astfel un comportament dinamic în soluție și, posibil, existența unor specii minoritare în echilibru cu compusul majoritar.

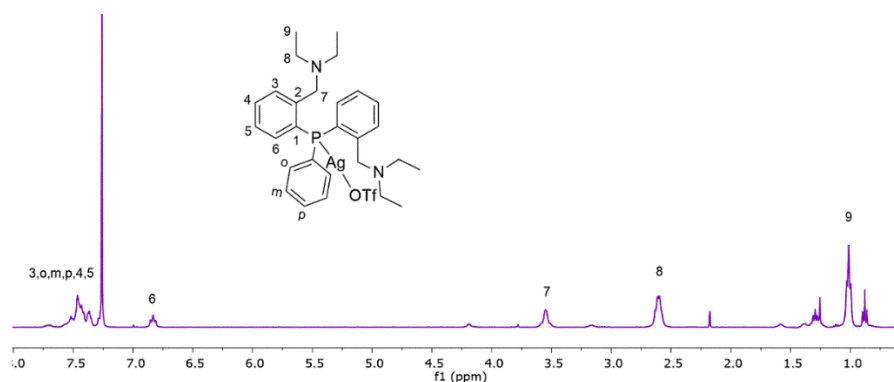


Figura II.13. Spectrul ^1H RMN al compusului **11**, în CDCl_3 .

Spectrele ^{19}F RMN ale complecșilor de argint (Figura II.14) prezintă un singlet în fiecare caz în jurul valorii de -77 ppm. Acest lucru confirmă prezența fluorului în compus și formarea complexului de argint(I).

În timp ce în cazul complexului **8** a fost observat un singlet foarte larg, în cazul complexului **11** prezența unui dublet cu benzi largi confirmă formarea unei legături fosfor-argint, cu o constantă de cuplaj caracteristică $^1J_{\text{P-Ag}} = 616,1$ Hz (Figura II.15).

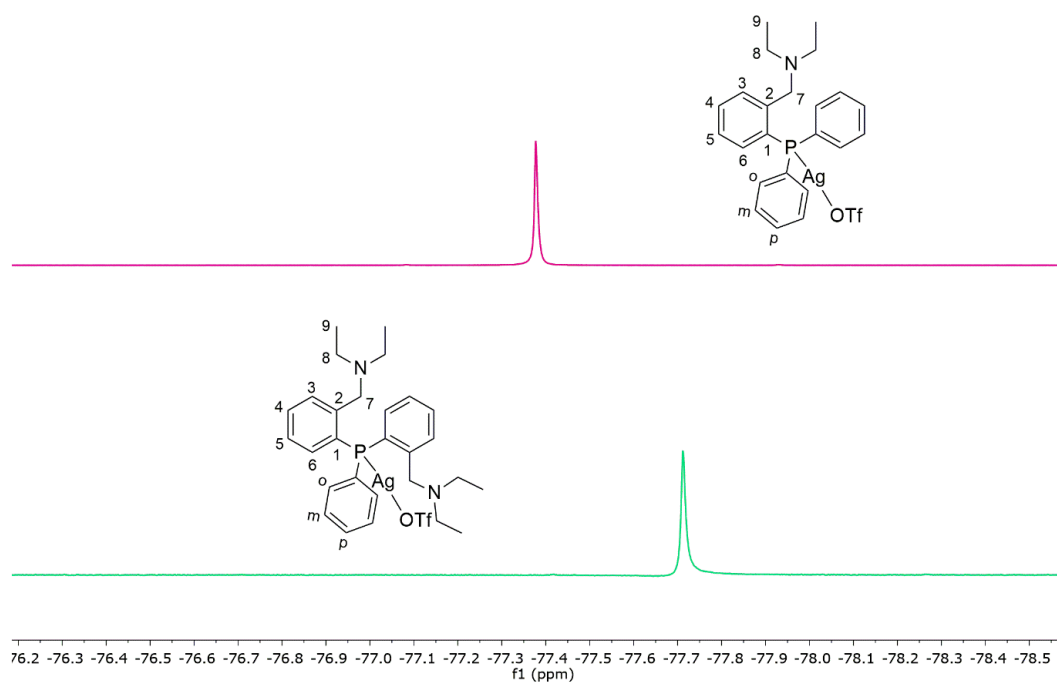


Figura II.14. Spectrele ^{19}F RMN ale compușilor **8** (sus) și **11** (jos), în CDCl_3 .

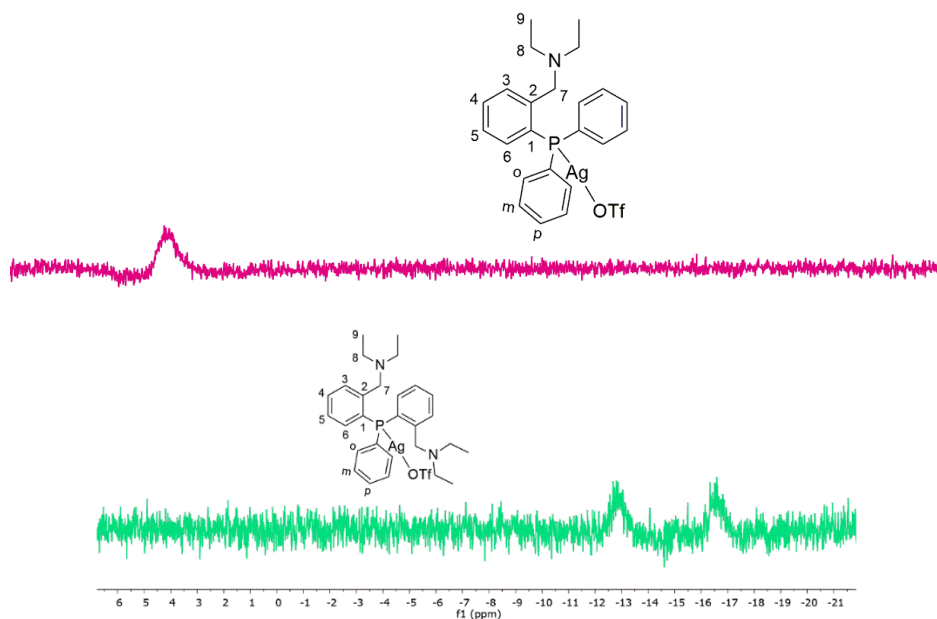


Figura II.15. Spectrele ^{31}P RMN ale compușilor **8** (sus) și **11** (jos), în CDCl_3 .

În cazul complexelor de aur, rezonanțele corespunzătoare protonilor din gruparea etil din ambii compuși sunt rezolvate într-un triplet și un cvartet. În ceea ce privește protonii $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}$, aceștia apar ca un singlet în complexul **9**, sugerând astfel un comportament dinamic al brațului pendent în soluție. În cazul complexului **12**, prezența unui sistem de spin AB sugerează un comportament diferit pentru protonii $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}$, respectiv este împiedicată mișcarea liberă a brațelor pendante.

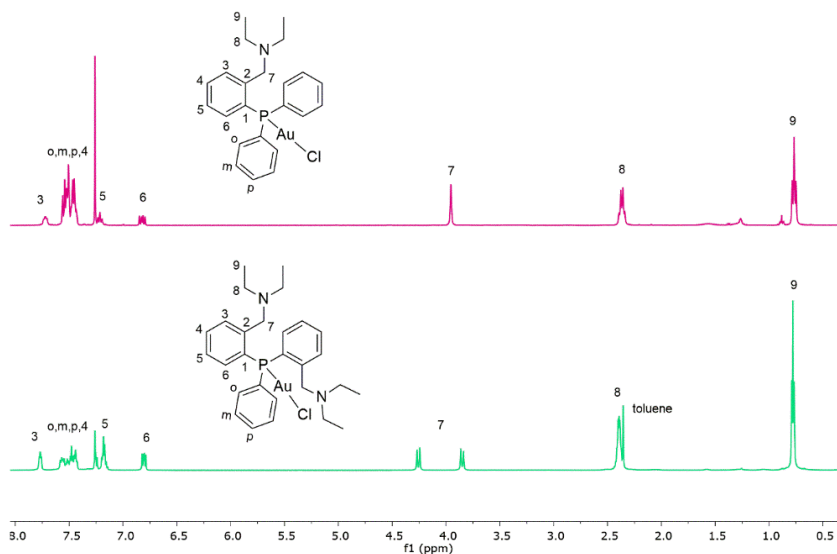


Figura II.16. Spectrele ^1H RMN ale compușilor **9** (sus) și **12** (jos), în CDCl_3 .

În ambele cazuri, semnale de tip singlet pot fi observate în spectrele ^{31}P RMN (Figura II.17).

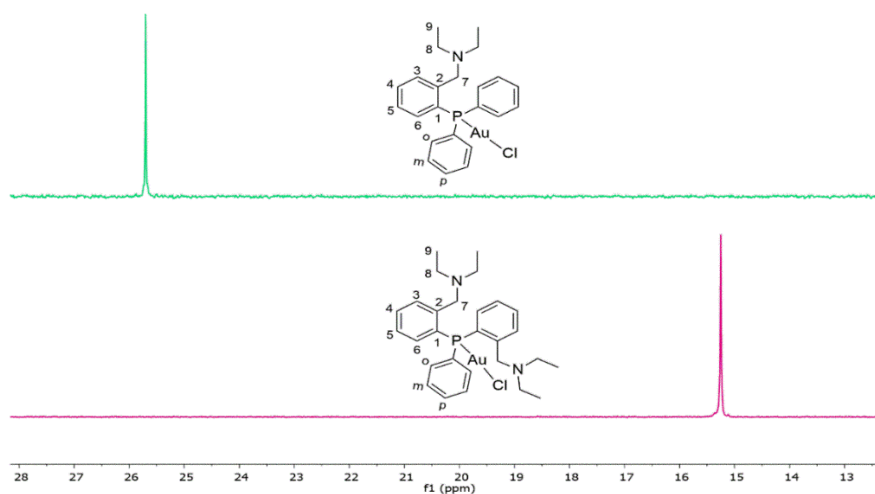


Figura II.17. Spectrele ^{31}P RMN ale compușilor **9** (sus) și **12** (jos), în CDCl_3 .

Spectrometrie de masă

Pentru toți complexii metalici au fost efectuate studii ESI+ MS. În unele cazuri, spectrele prezintă peak-urile caracteristice pentru ionul pseudo-molecular $[\text{M} + \text{H}^+]$, în timp ce pentru celelalte s-au observat doar peak-urile caracteristice pentru cationii formați prin eliminarea clorului. În cazul complexului **7**, peak-ul corespunzător pentru cationul $[\{2-(\text{Et}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\}\text{Ph}_2\text{PCu}]^+$ a fost observat la $m/z = 410,1109$. În cazul complexului **10**, peak-ul pentru ionul pseudo-molecular $[\{2-(\text{Et}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\}_2\text{PhPCuCl} + \text{H}^+]$ a fost prezent la $m/z = 531,1768$ cu o intensitate mai mică, în timp ce peak-ul de bază este afișat la $m/z = 495,1999$ și corespunde cationului $[\{2-(\text{Et}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\}_2\text{PhPCu}]^+$.

Difracție de raze X pe monocristal

Complexii de cupru **7** și **10** formează asocieri dimere, cu o geometrie tetraedrică distorsionată în jurul fiecărui atom de cupru. Ligandul triorganofosfor, în ambii compuși se comportă chelatic bidentat P,N față de centrul metalic. Asocierea dimeră este realizată în ambii compuși prin interacțiuni între atomii de cupru și atomii de clor ($\text{Cu1} \cdots \text{Cl1}'$ 2,3593(9) Å în **7** și 2,3317(13) Å în **10**, față de $\Sigma\text{rvdW}(\text{Cu},\text{Cl})$ 3,20 Å^[12]).

În complexul **10** cele două grupări $2-(\text{Et}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4$ atașate atomului de fosfor se comportă în mod diferit, mai exact, una dintre ele este coordonată intramolecular la cupru printr-o interacțiune puternică $\text{N} \rightarrow \text{Cu}$ (2,19 Å, vs. $\Sigma\text{rvdW}(\text{Cu},\text{N})$ 2,94 Å^[12]), în timp ce cealaltă

rămâne liberă, cu atomii N2/N2' forțați să se îndepărteze mult de sfera de coordonare a fosforului sau a cuprului.

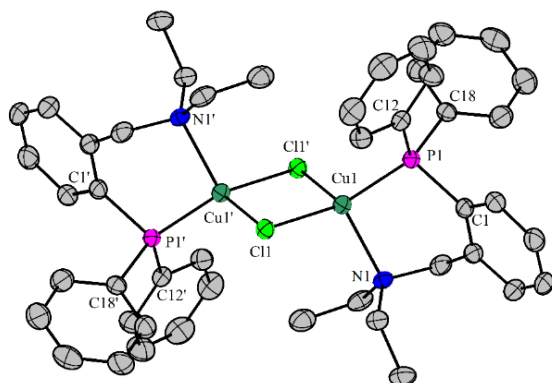


Figura II.18. Reprezentarea ORTEP a compusului **7**, cu elipsoizii termali la un nivel de probabilitate de 30%. Atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate.

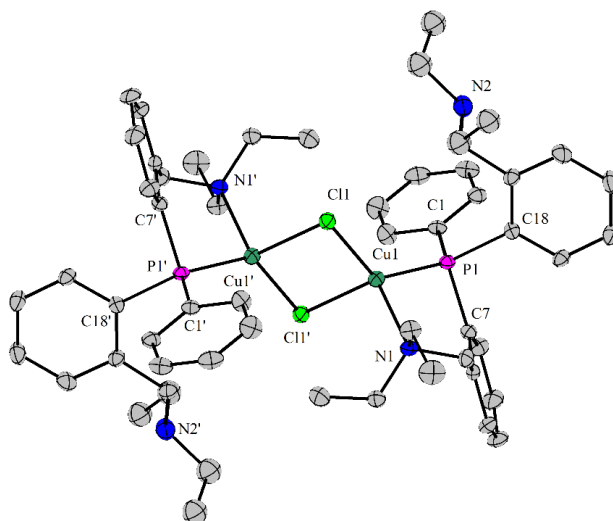


Figura II.19. Reprezentarea ORTEP a compusului **10**, cu elipsoizii termali la un nivel de probabilitate de 30%. Atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate.

Interacțiunea intramoleculară $N \rightarrow Cu$ duce la formarea a două cicluri $CuPC_3N$ cu șase atomi în fiecare caz. Aceste cicluri nu sunt planare, ele sunt pliate în jurul axelor imaginare $P1 \cdots C7$ și $P1' \cdots C7'$ în **7** și $P1 \cdots C13$ și $P1' \cdots C13'$ în **10**, prezentând o conformație de barcă răsucită.

Coordinarea intramoleculară $N \rightarrow Cu$ induce chiralitate planară.^[47] Complecșii au cristalizat ca un amestec de izomeri R și S care sunt interconectați în dimerii R_{NI} , $S_{NI'}$ și S_{NI} , $R_{NI'}$ în ambele cazuri. Structura complecșilor de cupru ar putea fi discutată și în termeni de izomeri λ și δ .^[47] Prin urmare, compușii **7** și **10** cristalizează ca un amestec racemic de dimeri $\lambda_{Cu1}/\delta_{Cu1'}$ și $\delta_{Cu1}/\lambda_{Cu1'}$, unde δ și λ se referă la chiralitatea ciclurilor chelate cu șase atomi.

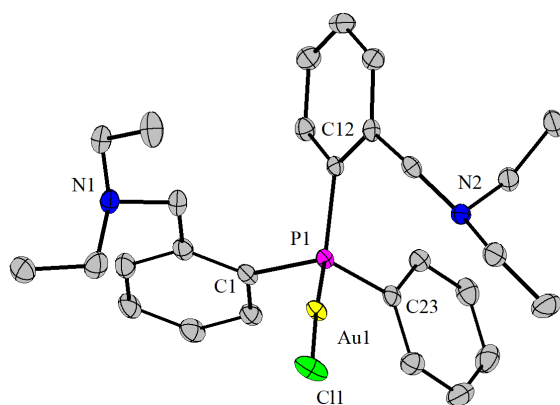


Figura II.20. Reprezentarea ORTEP a compusului **12**, cu elipsoizii termali la un nivel de probabilitate de 50%. Atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate.

Complexul de aur **12** are o structură monomerică, cu o geometrie liniară în jurul atomului de aur, unghiul C11–Au1–P1 este aproape liniar ($176,78(2)^\circ$). În acest caz ligandul triorganofosfor nu se comportă ca un agent chelatic față de aur. Moleculele sunt asociate în lanțuri polimerice în care atomul de clor dintr-o moleculă formează cu un atom de hidrogen din ciclul fenil al unei molecule vecine o interacțiune hidrogen...halogen (H24...C11 2,73 Å).

II.3. Concluzii

- Două fosfine noi, [2-(Et₂NCH₂)C₆H₄]Ph₂P (**1**) și [2-(Et₂NCH₂)C₆H₄]₂PhP (**2**), au fost obținute sub formă de uleiuri gălbui și au fost caracterizate structural în soluție.
- Fosfinele **1** și **2** au fost utilizate în reacții de oxidare cu calcogen elemental (sulf și seleniu), rezultând astfel patru noi calcogenuri: [2-(Et₂NCH₂)C₆H₄]Ph₂PS (**3**), [2-(Et₂NCH₂)C₆H₄]Ph₂PSe (**4**), [2-(Et₂NCH₂)C₆H₄]₂PhPS (**5**) și [2-(Et₂NCH₂)C₆H₄]₂PhPSe (**6**).
- Șase noi complecși ai metalelor din grupa 11 au fost obținuți folosind cele două fosfine și sărurile metalice corespunzătoare: [2-(Et₂NCH₂)C₆H₄]Ph₂PCuCl (**7**), [2-(Et₂NCH₂)C₆H₄]Ph₂PAgOTf (**8**), [2-(Et₂NCH₂)C₆H₄]Ph₂PAuCl (**9**), [2-(Et₂NCH₂)C₆H₄]₂PhPCuCl (**10**), [2-(Et₂NCH₂)C₆H₄]₂PhPAgOTf (**11**) și [2-(Et₂NCH₂)C₆H₄]₂PhPAuCl (**12**).
- Studiile RMN nu sugerează în mod clar un mod de coordonare C,N al grupării 2-Et₂NCH₂C₆H₄ în soluție, cu excepția compusului **2**. În cazul speciilor cu două grupări arilice 2-Et₂NCH₂C₆H₄, fiecare dintre ele cu un braț pendent capabil de coordonare intramoleculară, spectrele RMN sugerează echivalența acestora în soluție.

- În stare solidă cele două calcogenuri de triorganofosfor au structuri monomere, cu o geometrie de coordinare tetraedrică distorsionată în jurul fosforului, distanțele interatomice dintre fosfor și sulf fiind în concordanță cu o legătură dublă.
- Structurile în stare solidă ale celor doi complecși de cupru prezintă asocieri dimere cu o geometrie de coordinare tetraedrică distorsionată în jurul fiecărui atom de cupru, în timp ce asocierea are loc prin intermediul atomilor de clor. În ambii compuși, ligandul triorganofosfor se comportă bidentat chelatic *P,N* față de centrul metalic.
- Studiile prin difracție de raze X pe monocristal pentru complexul de aur prezintă o structură moleculară cu o geometrie liniară în jurul metalului. În acest caz, ligandul triorganofosfor nu se comportă ca un agent chelatic față de centrul metalic, iar moleculele sunt asociate în continuare în lanțuri polimerice prin interacțiuni $\text{CH}\cdots\text{Cl}$.

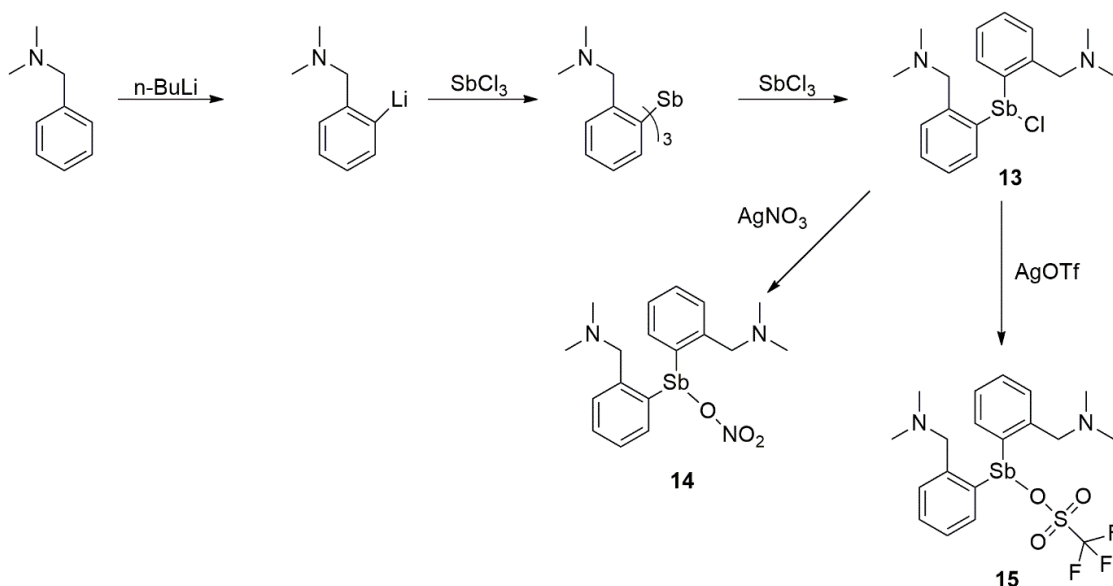
III. Compuși stibiu(III)-organici

III.2.1. Compuși diorganostibiu cu grupări 2-(Me₂NCH₂)C₆H₄

Preparare

Procedeele utilizate pentru sinteza noilor compuși hipercoordonați de stibiu(III), conținând grupări arilice cu brațe pendante cu atomi donori de azot, sunt prezentate în Schema III.11. Clorura de diarilstibiu **13** a fost preparată conform unei metode din literatura de specialitate, pornind de la $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]_3\text{Sb}$ și SbCl_3 .

Compușii **14** și **15** au fost obținuți pornind de la compusul **13** și de la sarea de argint corespunzătoare într-un raport molar 1:1. Toți compușii au fost obținuți cu randamente bune, izolați sub formă de solide incolore sau alb-roz / alb-bej, solubile în solvenți organici uzuali.



Schema III.1.

Spectroscopie RMN

Comportamentul în soluție al compușilor **13-15** a fost investigat prin spectroscopie RMN multinucleară (^1H , ^{13}C , ^{19}F , după caz). Spectrele au confirmat prezența compușilor așteptați. Pentru toți cei trei compuși, spectrele ^1H RMN prezintă rezonanțe de tip singlet largi pentru protonii NMe_2 și CH_2 , precum și pentru protonul din poziția 6 a ciclului aromatic, în poziție orto față de stibiu. Acest aspect al semnalelor în spectrele RMN la temperatura camerei sugerează fie un echilibru rapid între cele două brațe pendante, unul coordonat la stibiu și celălalt nu, fie un proces rapid de disociere/coordinare a ambelor brațe pendante.

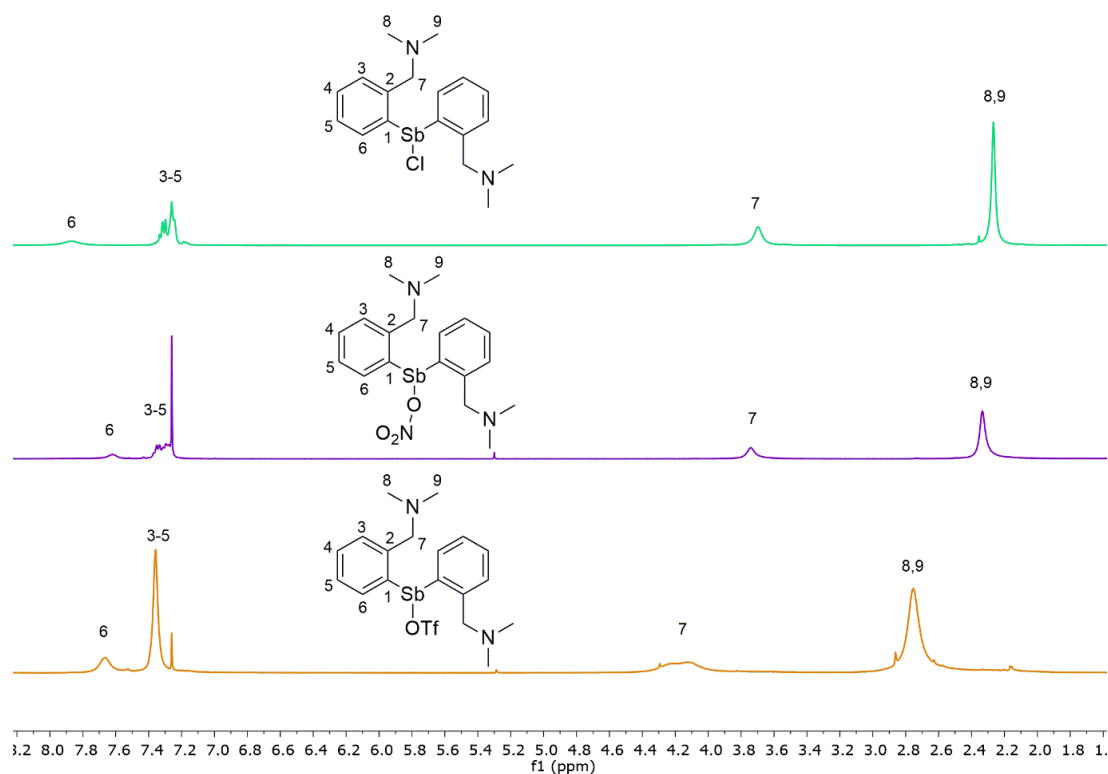


Figura III.1. Spectre ^1H RMN suprapuse ale compușilor **13** (sus), **14** (mijloc) și **15** (jos), în CDCl_3 .

Spectrometrie de masă

Studiile ESI+ MS au fost efectuate pentru toți cei trei compuși și pentru fiecare dintre ei spectrul prezintă peak-ul caracteristic pentru cationul așteptat: $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ în cazul compusului **13**, $[\text{M}-\text{NO}_3]^+$ în cazul compusului **14**, și $[\text{M}-\text{OTf}]^+$ în cazul compusului **15**.

Spectroscopie IR

Spectrul IR al compusului **14** prezintă benzi intense și largi la $1458 / 1285 \text{ cm}^{-1}$, ceea ce sugerează o coordinare bidentată, chelatică a ligandului anionic NO_3^- .^[74] În cazul compusului **15** spectrul IR prezintă, de asemenea, benzi intense la $1292 / 1030 \text{ cm}^{-1}$, care au fost atribuite vibrațiilor $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ și $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ ale anionului triflat, sugerând astfel un comportament monodentat al acestui ligand.^[75]

Difracție de raze X pe monocristal

Structura moleculară a compusului **13** a fost deja descrisă anterior. S-au obținut cristale adecvate pentru studii prin difracție de raze X pe monocristal pentru compușii **14** și produsul de hidroliză **15h**. În cazul compusului **14**, ambii atomi de azot ai celor doi substituenți $2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4$ sunt coordinați intramolecular la centrul metalic.

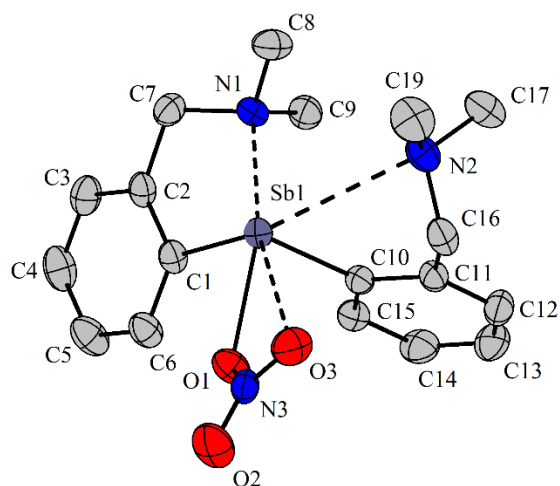


Figura III.2. Reprezentarea ORTEP a compusului **14**, cu elipsoizii termali la un nivel de probabilitate de 30%. Atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate.

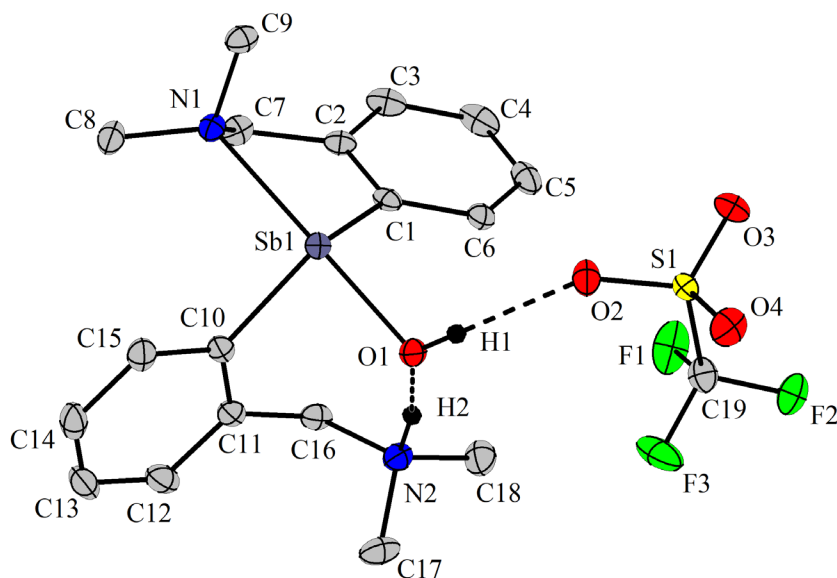


Figura III.3. Reprezentarea ORTEP a compusului **15h**, cu elipsoizii termali la un nivel de probabilitate de 50%. Atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate.

Legătura mai scurtă este cea poziționată *trans* față de atomul O(1), în timp ce cea mai lungă este *trans* față de atomul C(1). Aceste interacțiuni intramoleculare N→Sb dau naștere la două cicluri chelate NC₃Sb cu cinci atomi, care nu sunt planare, ci pliate de-a lungul axei imaginare Sb⋯C_{metilen}, iar atomul de azot este plasat în afara planului definit de fragmentul rezidual SbC₃. Acest lucru induce chiralitate planară, cu ciclul aromatic ca plan chiral și atomul de azot ca atom pilot. Izomerii sunt descriși ca *S_N* și *R_N*.^[47] Celălalt ligand, adică ligandul anionic NO₃⁻ acționează ca un ligand anizobidentat (chelatic) [O(1)-Sb(1) 2,375(3) / O(3)Sb(1) 3.145(3) Å, cf. ΣrvdW(Sb,O) 3,60 Å^[12], cu

interacțiunea mai slabă $O(3) \rightarrow Sb(1)$. Rezultă astfel o specie hipercoordinată *14-Sb-6* pentru care geometria de coordinare poate fi descrisă ca fiind piramidă pentagonală distorsionată. Compusul **14** conține în cristal un amestec 1:1 de izomeri $(C_{Sb1})(pS_{N1}, pR_{N2})$ -**14** și $(A_{Sb1})(pR_{N1}, pS_{N2})$ -**14**.

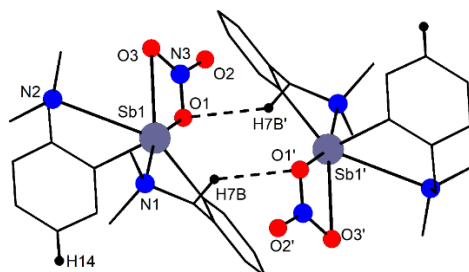


Figura III.4. Asociere dimeră a izomerilor $(C_{Sb1})(pS_{N1}, pR_{N2})$ și $(A_{Sb1})(pR_{N1}, pS_{N2})$ în compusul **14** (atomii de hidrogen neimplicați în contactele $H \cdots O$ intermoleculare au fost omiși pentru claritate). Pozițiile echivalente de simetrie $-x$, $-y$, $2-z$ sunt date ca "prim".

O stabilizare suplimentară a compusului este dată de interacțiunile π $Sb \cdots Ph_{\text{centroid}}$, precum și de contactele intermoleculare și intramoleculare $H \cdots O$ ale celor doi izomeri. Contactele suplimentare $H \cdots O$ inter-dimeri de 2,51 Å conduc la formarea de rețele supramoleculare (Figura III.5).

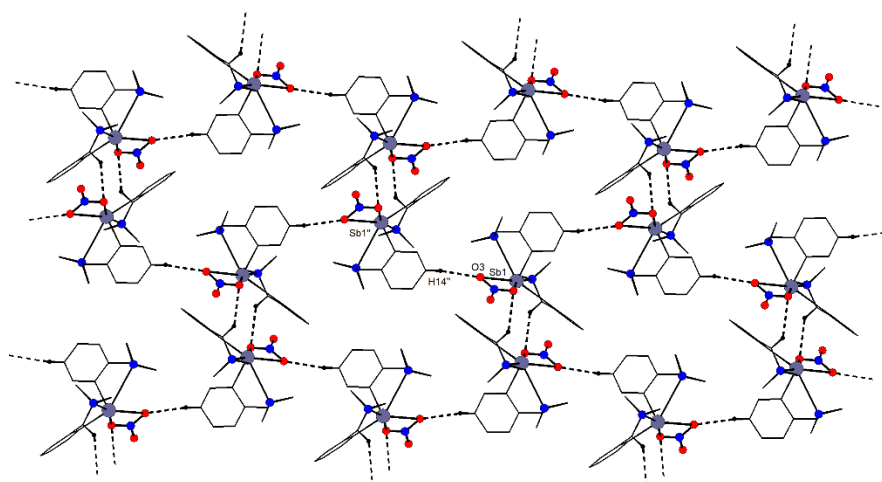


Figura III.5. Un strat supramolecular în cristalul compusului **14**, construit prin contacte slabe inter-dimeri, $H \cdots O$ 2,51 Å (sunt reprezentați doar hidrogenii implicați în contacte). Pozițiile echivalente de simetrie $-1/2+x$, $1/2-y$, $1/2+z$ sunt date ca "secund".

În timpul încercărilor de a crește monocristale ale compusului **15** s-a obținut un produs de hidroliză, specia ionică $[\{2-(\text{Me}_2\text{NH}^+\text{CH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\}\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\}\text{SbOH}][\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ (**15h**), acest lucru fiind posibil prin formarea intermediară a speciei ionice $[\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\}_2\text{Sb}(\text{H}_2\text{O})]^+[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ urmată de extragerea unuia dintre atomii de hidrogen din molecula de apă de către azotul din brațul pendent. Dacă ne uităm la cationul hipercoordonat *10-Sb-4* format, în jurul centrului de stibiu se formează o geometrie de coordinare de pseudo bipiramidă trigonală distorsionată (see-saw), cu oxigenul hidroxo și azotul coordinat intramolecular în vârfuri $[\text{N}(1)\text{-Sb}(1)\text{-O}(1) 159,65(4)^\circ]$. Cristalul conține un amestec 1:1 de izomeri (C_{Sb1})(pS_{N1})-**15h** și (A_{Sb1})(pR_{N1})-**15h** ai cationului. Pe lângă legătura puternică de hydrogen între protonul de la azotul din brațul pendent și oxigenul legat de centrul metalic $[\text{H}(2)\cdots\text{O}(1) 1,604 \text{ \AA}, \text{N}(2)\text{-H}(2)\cdots\text{O}(1) 168,00^\circ]$, alte contacte hydrogen-oxigen mai slabe se stabilesc între atomii de oxigen din anionul triflat și atomii de hidrogen din cationi $[\text{O}(2)\cdots\text{H}(1) 2,14 \text{ \AA}, \text{O}3\cdots\text{H}9\text{C} 2,56 \text{ \AA}, \text{O}4\cdots\text{H}17\text{A} 2,55 \text{ \AA}, \text{O}4\cdots\text{H}17\text{C} 2,48 \text{ \AA}]$. Alte interacțiuni importante pot fi observate la nivel supramolecular, unde $\text{C-H}\cdots\pi$ ($A_{\text{rcentroid}}$) $[\text{C}(7)\text{-H}(7\text{B})_{\text{metilen}}\cdots A_{\text{rcentroid}}\{\text{C}(1)\text{-C}(6)\} 2,87 \text{ \AA}, \gamma = 23^\circ]$ contribuie la formarea unei arhitecturi supramoleculare, în care lanțurile polimerice paralele sunt conectate într-o structură stratificată (Figura III.6 și Figura III.7).

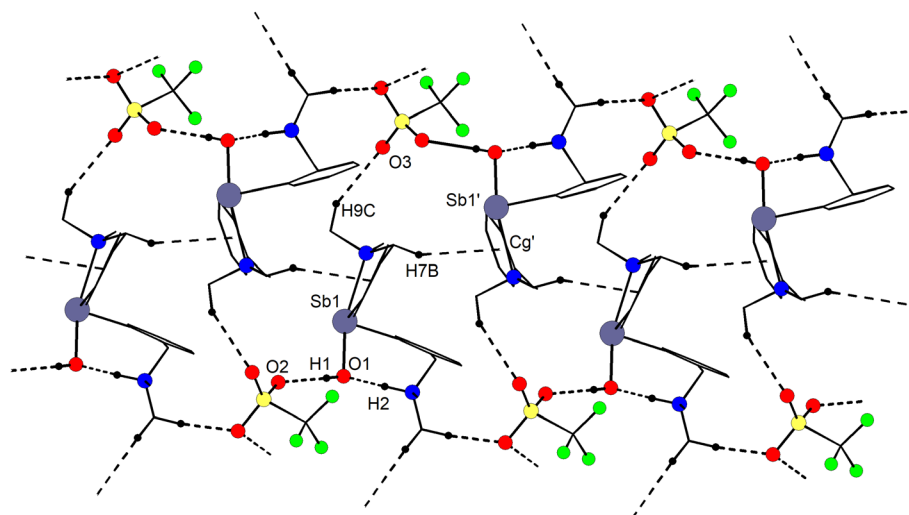


Figura III.6. Un strat în rețeaua supramoleculară din cristalul compusului **15h** (vedere de-a lungul axei *b*). Sunt reprezentați doar hidrogenii implicați în contactele scurte cation-anion.

Pozițiile echivalente de simetrie $1/2+x$, $1/2-y$, $1-z$ sunt date ca "prim".

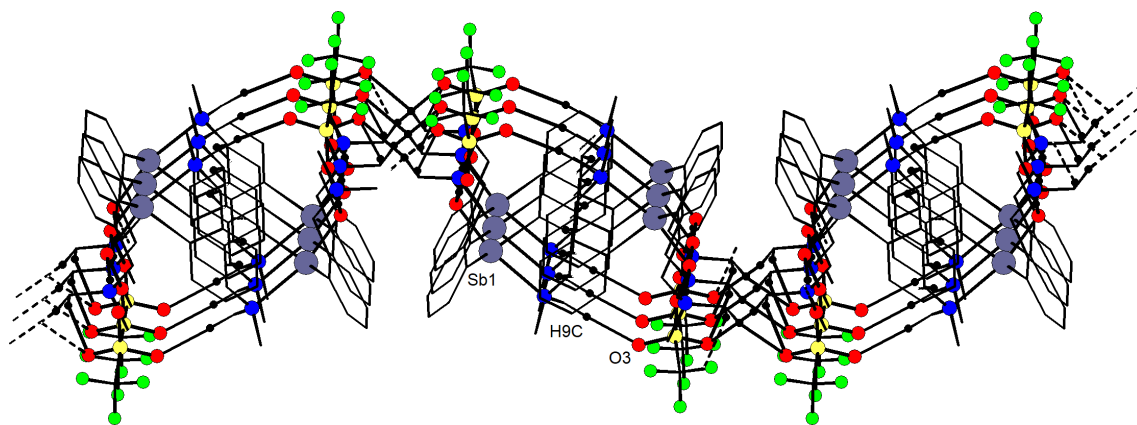
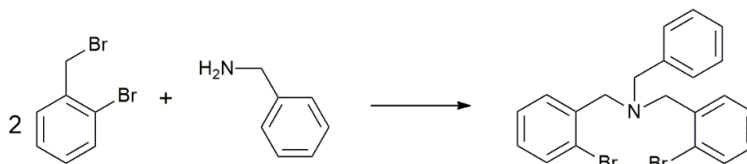


Figura III.7. Vedere de-a lungul axei *a* a structurii supramoleculare în cristalul compusului **15h**.

III.2.2. Compuși diorganostibiu cu fragmente $C_6H_5CH_2N(CH_2C_6H_4)_2$

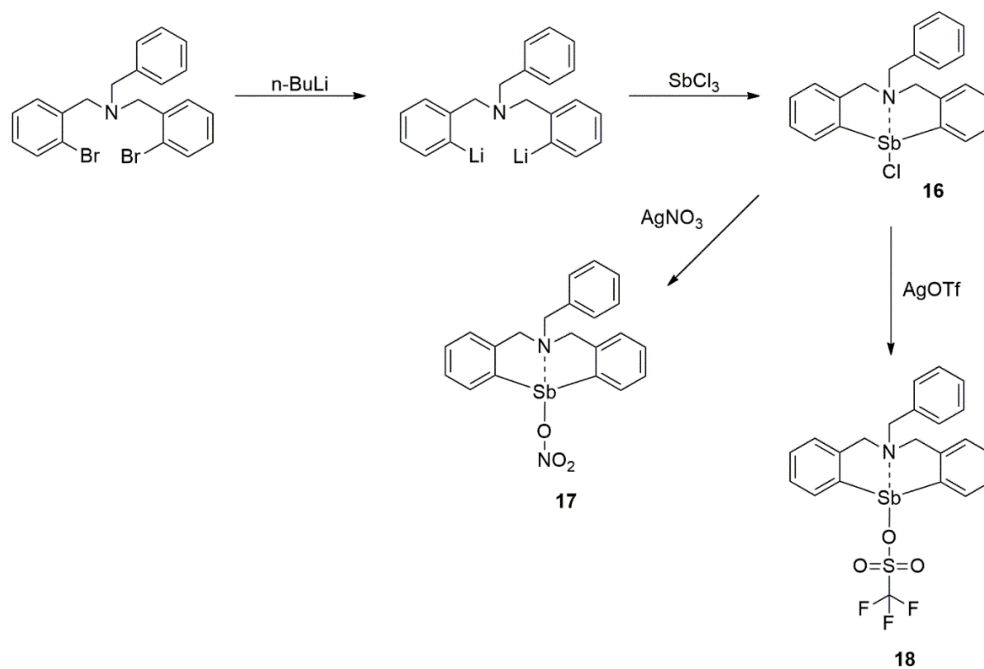
Preparare

Ligandul organic de plecare a fost sintetizat cu randamente ridicate folosind o procedură cunoscută, și anume o reacție de alchilare între bromura de 2-bromobenzil și benzilamină, așa cum este descrisă în Schema III.2.^[77]



Schema III.2.

Noii compuși de diorganostibiu care conțin grupări organice cu azot ca atom donor au fost preparați conform următoarelor etape: pornind de la ligandul sintetizat anterior, prima etapă a necesitat litierea bromurii cu *n*-BuLi în raport molar corespunzător, urmată de o a doua etapă bazată pe adăugarea de $SbCl_3$ proaspăt sublimat, rezultând astfel clorura de diorganostibiu **16**. Utilizând clorura **16** și sărurile de argint corespunzătoare, s-au obținut compușii **17** și **18** cu randamente foarte bune, conform Schemei III.3.



Schema III.3.

Spectroscopie RMN

Spectrele ^1H RMN ale compușilor **16** - **18** (Figura III.8) prezintă un sistem de spin AB pentru protonii (H_7), datorită constrângerilor impuse de ciclul format, cu opt membri.

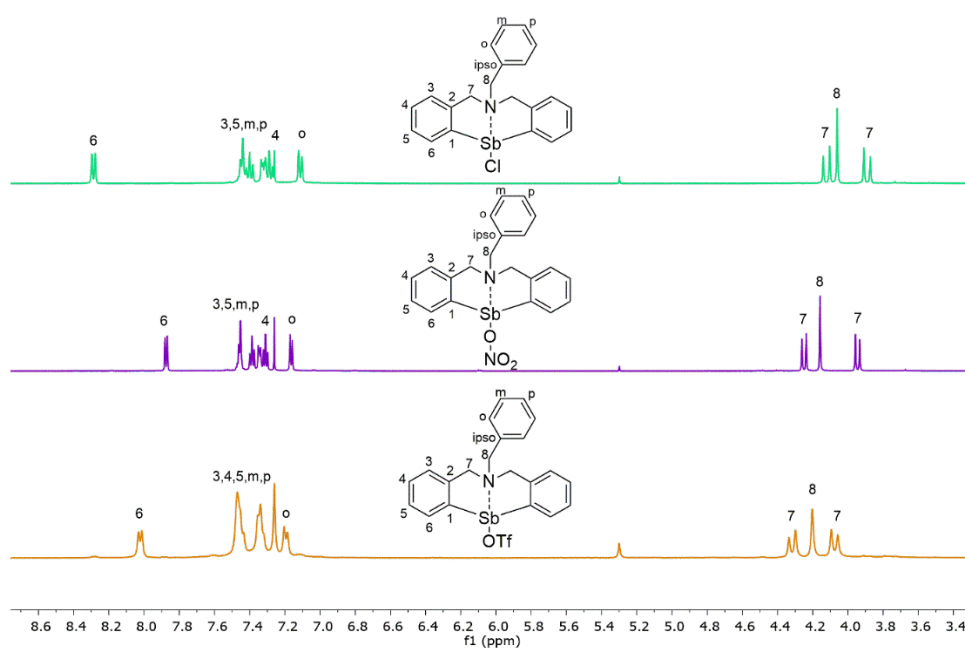


Figura III.8. Spectrele ^1H RMN ale compușilor **16** (sus), **17** (mijloc) și **18** (jos), în CDCl_3 .

În funcție de ligandul anorganic, semnalele tind să fie mai dezecranate pe măsură ce trecem de la Cl^- la OTf^- și mai departe la NO_3^- , iar acest comportament poate fi explicat prin influența interacțiunii intramoleculare $\text{N} \rightarrow \text{Sb}$, care este cea mai puternică în compusul **16**, apoi în compusul **18** și în cele din urmă în compusul **17**, în concordanță cu caracterul din ce în ce mai electronegativ al liganzilor anorganici. Protonii CH_2 , H_8 ai brațului pendent apar ca singuleți în interiorul sistemului de spin AB pentru protonii H_7 . În regiunea aromatică, sunt prezente doar două seturi de rezonanțe, ceea ce indică faptul că cele două cicluri aromatice atașate la stibiu sunt echivalente.

Spectrul ^{19}F RMN al compusului **18** prezintă un singur singlet în jurul valorii de -77 ppm. Acest lucru confirmă prezența fluorului în compus și faptul că nu există materii prime cu fluor nereacționate.

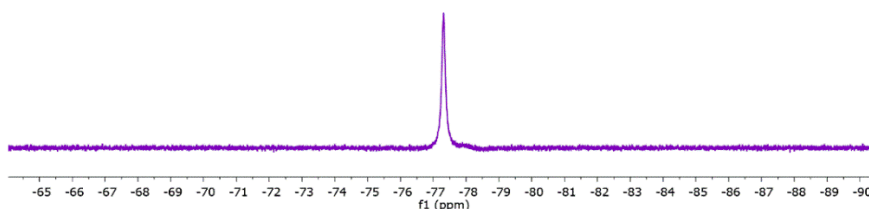


Figura III.9. Spectrul ^{19}F RMN al compusului **18**, în CDCl_3 .

Spectrometrie de masă

S-au efectuat studii ESI+ MS pentru toți cei trei compuși. În fiecare caz, spectrul prezintă peak-uri caracteristice pentru cationii: $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ în cazul compusului **16**, $[\text{M}-\text{NO}_3]^+$ în cazul compusului **17** și $[\text{M}-\text{OTf}]^+$ în cazul compusului **18**. Un exemplu este prezentat în Figura III.10.

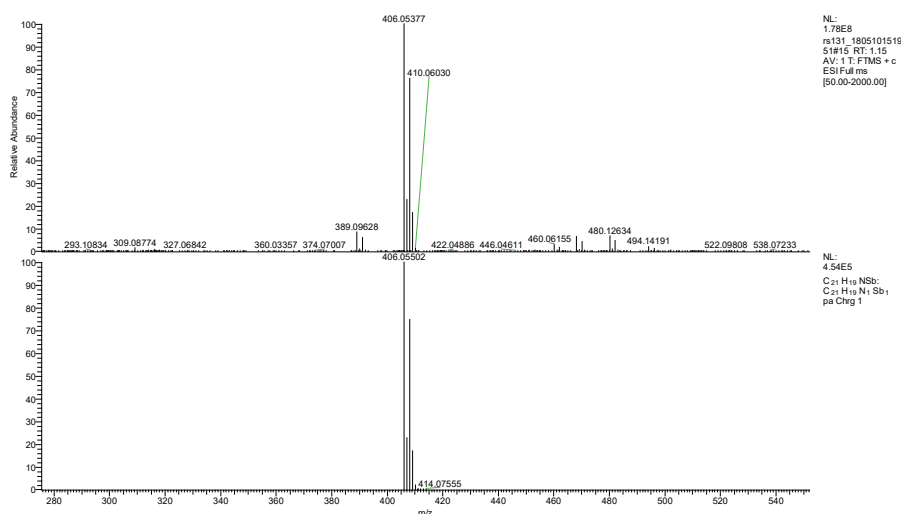


Figura III.10. Spectrul de masă ESI+ al compusului **16** (m/z 406,0537 (100), $[\text{M}-\text{Cl}]^+$).

Spectroscopie IR

În spectrul IR, compusul **17** prezintă benzi intense și largi la $1495 / 1270 \text{ cm}^{-1}$, ceea ce ar putea sugera o coordinare bidentată chelatică a ligandului anionic NO_3^- .^[74] Spectrul IR al compusului **18** prezintă benzi intense la $1265 / 1030 \text{ cm}^{-1}$, care au fost atribuite vibrațiilor $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ și $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ ale anionului triflat.^[75]

Difracție de raze X pe monocristal

Pentru compușii **16** și **18** au fost obținute cristale adecvate pentru difracția cu raze X pe monocristal. Cristalul compusului **16** conține două molecule independente, iar acestea au parametri moleculari aproape identici, prin urmare este descrisă structura uneia dintre molecule, deoarece cele două molecule au caracteristici similare.

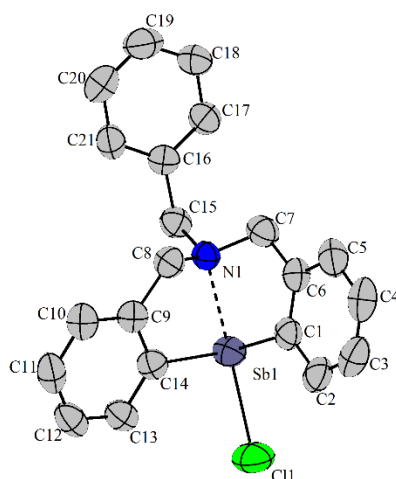


Figura III.11. Reprezentarea ORTEP a compusului **16** (molecula **16a**), cu elipsoizii termali la un nivel de probabilitate de 30%. Atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate.

Acești compuși prezintă o structură de tip fluture, conținând două cicluri NC_3Sb fuzionate cu câte cinci atomi și, ca o consecință, acest fapt conduce la o specie hipercoordinată 10-Sb-4 pentru compusul **16**, cu o geometrie de coordinare de pseudo bipiramidă trigonală distorsionată (see-saw) în jurul stibiului [$\text{Cl}(1)\text{-Sb}(1)\text{-N}(1)$ $160,31(10)^\circ$ în molecula **16a**]. Un alt aspect important în această moleculă este chiralitatea planară indusă de inelele cu cinci membri NC_3Sb , care are ca rezultat amestecuri racemice 1:1 de izomeri (pR^1, pR^2) și (pS^1, pS^2) (indicii superscript "1" și "2" sunt atribuiți pentru cele două cicluri NC_3Sb fuzionate într-o moleculă de tip fluture) în cristalul compusului **16**.

Structura moleculară a compusului **18** (Figura III.12), prezintă mai multe asemănări cu compusul **16** în ceea ce privește fragmentul diorganostibiu(III).

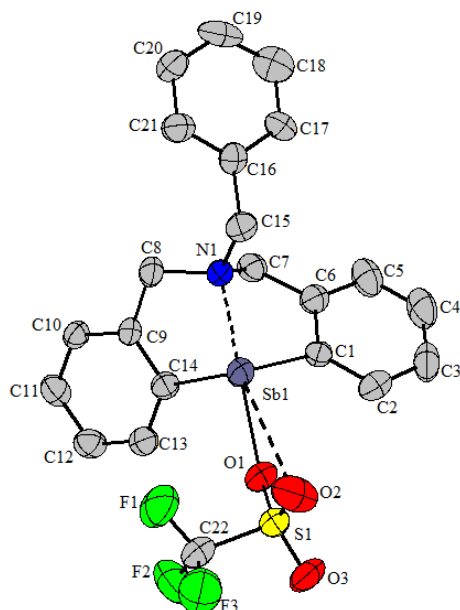


Figura III.12. Reprezentarea ORTEP a compusului **18**, cu elipsoizii termali la un nivel de probabilitate de 30%. Atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate.

Structura de tip fluture este prezentă și aici, conținând două cicluri NC_3Sb cu cinci membri. Specia poate fi clasificată ca fiind o specie hipercoordinată 10-Sb-4 , cu o geometrie de coordinare de pseudo bipiramidă trigonală distorsionată (see-saw) în jurul stibiului $\text{O}(1)\text{-Sb}(1)\text{-N}(1)$ $153.5(2)^\circ$ sau, datorită prezenței contactului slab $\text{Sb}(1)\cdots\text{O}(2)$ ($3,473(6)$ Å, cf. $\Sigma\text{rvdW}(\text{Sb},\text{O})$ $3,60$ Å) determinat de coordonarea bidentată a ligandului OTf, se poate presupune o specie hipercoordinată 12-Sb-5 . Chiralitatea indusă de ciclurile neplanare cu cinci membri NC_3Sb are ca rezultat un amestec racemic 1:1 de izomeri (pR^1, pR^2) și (pS^1, pS^2), așa cum a fost descris anterior pentru compusul **16**.

Pentru ambii compuși, în cristal se formează asociații supramoleculare.

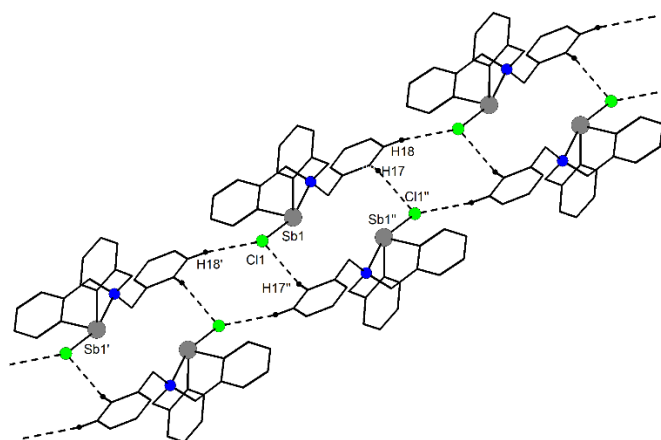


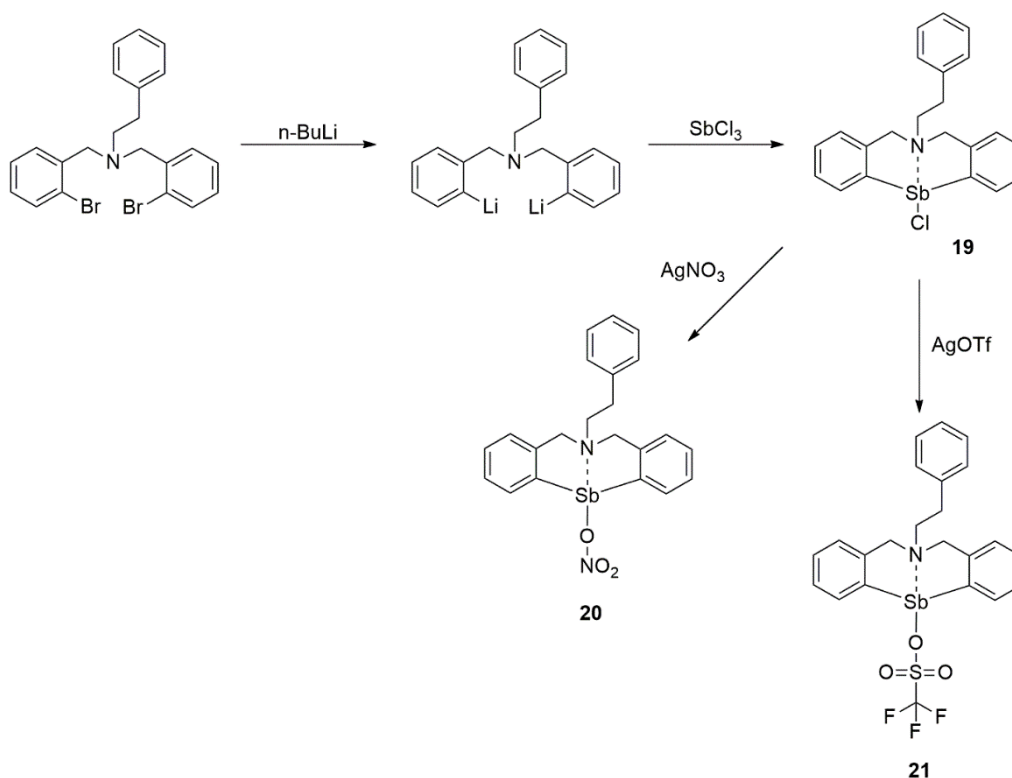
Figura III.13. Asocierea polimeră de tip scară în **16**. Pozițiile echivalente de simetrie $x, 1+y, z$; și $2-x, 1-y, 1-z$ sunt date ca "prim" și, respectiv, "secund".

III.2.3. Compuși diorganostibiu cu fragmente



Preparare

Ligandul organic utilizat ca precursor a fost sintetizat printr-o reacție de alchilare între bromura de 2-bromobenzil și 2-feniletilamină. Noii compuși care conțin grupări organice cu azot ca atom donor au fost preparați prin litierea bromurii cu n-BuLi, urmată de adăugarea de SbCl₃ proaspăt sublimat, rezultând astfel compusul **19**. Reacțiile dintre clorura **19** și sărurile de argint corespunzătoare au fost efectuate conform Schemei III.4, pentru sinteza compușilor **20** și **21**, care au fost izolați cu randamente foarte bune.



Schema III.4.

Spectroscopie RMN

Comportamentul în soluție al tuturor celor trei noi compuși a fost investigat prin spectroscopie RMN multinucleară (¹H, ¹³C). Spectrele RMN ¹H ale compușilor **19- 21** sunt prezentate în Figura III.14.

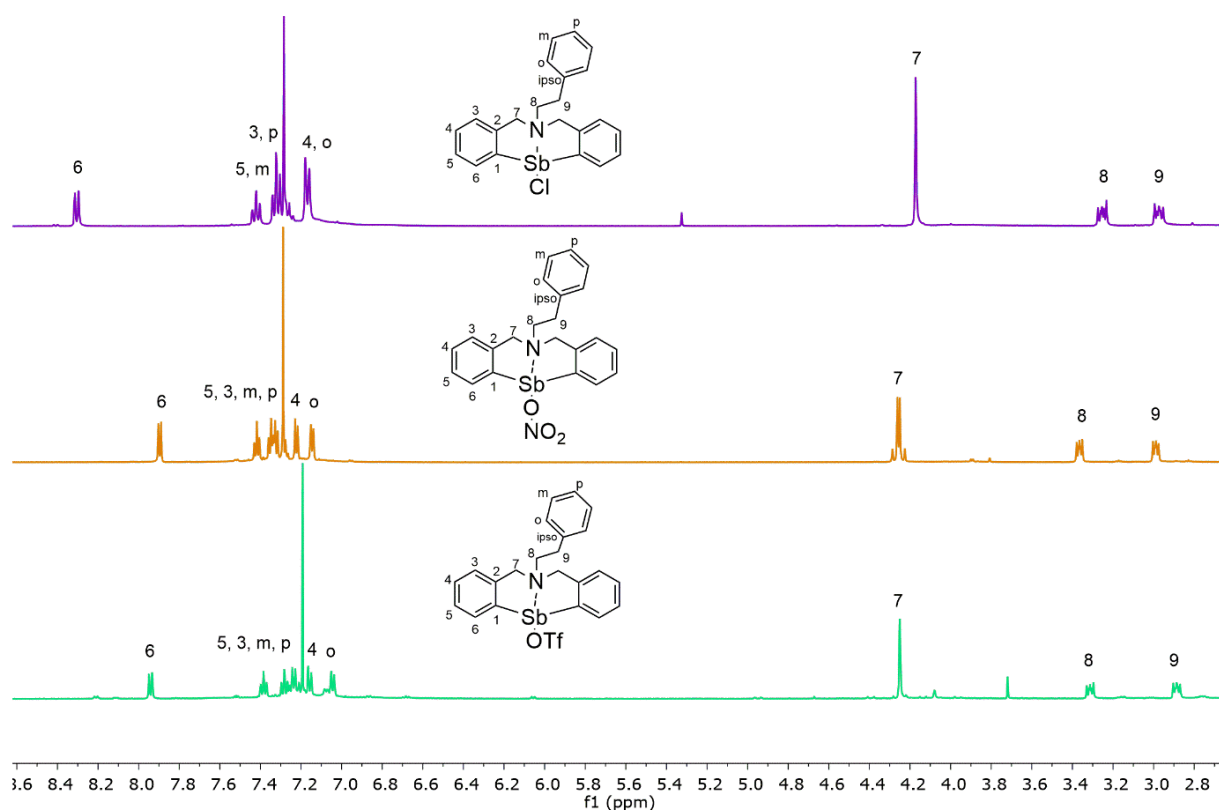


Figura III.14. Spectrele ^1H RMN ale compușilor **19** (sus), **20** (mijloc) și **21** (jos), în CDCl_3 .

Spectrometrie de masă

S-au efectuat studii ESI+ MS pentru toți cei trei compuși. În fiecare caz, spectrul prezintă peak-urile caracteristice pentru cation: $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ în cazul compusului **19**, $[\text{M} - \text{NO}_3]^+$ în cazul compusului **20** și $[\text{M} - \text{OTf}]^+$ în cazul compusului **21**.

Difracție de raze X pe monocristal

S-au obținut monocristale pentru compusul **19**, fragmentul de diorganostibiu(III) prezintă parametri similari altor compuși care conțin fragmente asemănătoare, deja descriși în literatura de specialitate, cu o puternică interacțiune intramoleculară transanulară $\text{N} \rightarrow \text{Sb}$, așa cum s-a observat anterior în speciile înrudite $[\text{RN}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]\text{SbL}$ ($\text{L} = \text{Cl}$, $\text{R} = \text{'Bu}$, Cy ; $\text{L} = \text{OSO}_2\text{CF}_3$, $\text{R} = \text{Cy}$, Ph).^[63,78] În Figura III.15 este prezentată structura moleculară a compusului **19**.

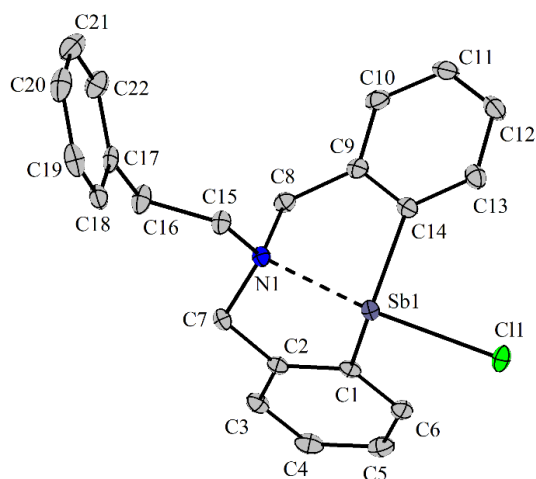


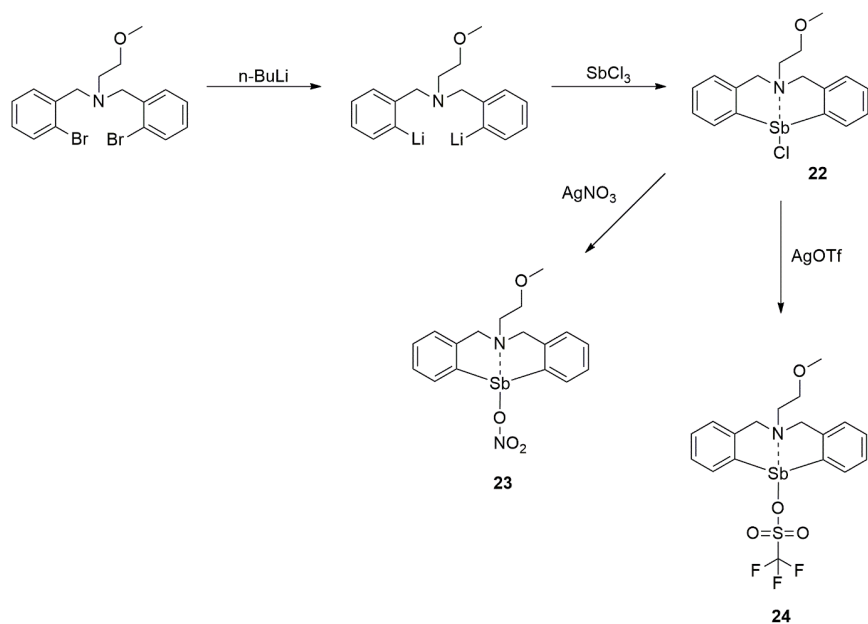
Figura III.15. Reprezentarea ORTEP a compusului **19**, cu elipsoizii termali la un nivel de probabilitate de 30%. Atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate.

III.2.4. Compuși diorganostibiu cu fragmente



Preparare

Compușii au fost preparați în conformitate cu o procedură în două etape. Prima etapă a constat în litierea bromurii cu n-BuLi în raportul molar corespunzător, urmată de a doua etapă în care s-a adăugat SbCl₃ proaspăt sublimat, rezultând astfel clorura de diorganostibiu(III) **22**. Compușii **23** și **24** au fost obținuți cu randamente foarte bune prin reacția compusului **22** cu sărurile de argint corespunzătoare, așa cum este ilustrat în Schema III.5.



Schema III.5.

Spectroscopie RMN

Comportamentul în soluție al tuturor celor trei noi compuși organostibiului a fost investigat prin spectroscopie ^1H RMN și ^{13}C RMN.

Spectrele ^1H RMN ale compușilor **22** - **24** sunt prezentate în Figura III.16.

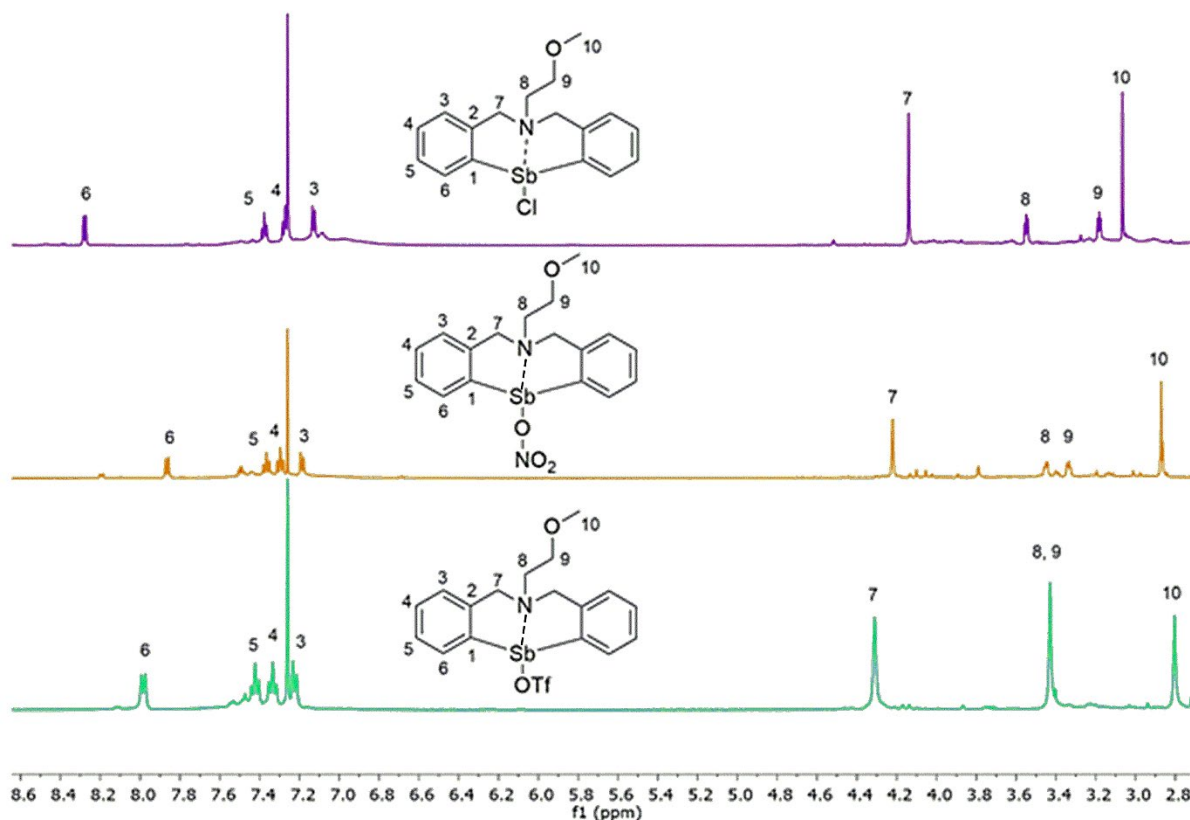


Figura III.16. Spectrele ^1H RMN ale compușilor **22** (sus), **23** (mijloc) și **24** (jos), în CDCl_3 .

Spectrele ^1H RMN ale compușilor **22** - **24** prezintă același tip de semnale în toate cele trei cazuri. În cazul compușilor **22** și **23**, sunt prezente două rezonanțe de tip multiplu, care au fost atribuite protonilor H_9 și H_8 , cu ajutorul spectrelor 2D RMN. Celelalte două semnale de tip singlet au fost atribuite protonilor H_{10} și H_7 . În mod similar compușilor discutați anterior, în funcție de ligandul anorganic, semnalele tind să fie mai dezecranate pe măsură ce trecem de la Cl^- la OTf^- și mai departe la NO_3^- . Un astfel de comportament poate fi explicat prin influența ligandului anionic atașat stibiului asupra interacțiunii transanulare $\text{N} \rightarrow \text{Sb}$, care variază pentru compușii studiați în ordinea **22** > **24** > **23** și este corelată cu variația caracterului electronegativ al liganzilor anorganici.

Spectrul ^{19}F RMN al compusului **24** prezintă un singlet în jurul valorii de -77 ppm, ușor deplasat în comparație cu semnalul corespunzător AgOTf . (Figura III.17.)

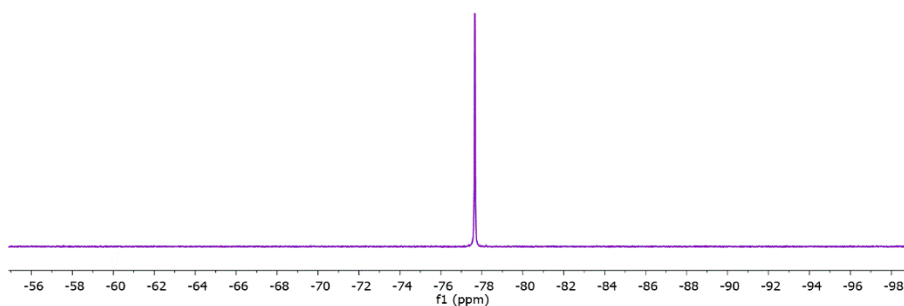


Figura III.17. Spectrul ^{19}F RMN al compusului **24**, în CDCl_3 .

Spectrometrie de masă

S-au efectuat studii ESI+ MS pentru toți cei trei compuși. În fiecare caz, spectrele prezintă peak-uri caracteristice pentru cationii: $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ în cazul compusului **22**, $[\text{M} - \text{NO}_3]^+$ în cazul compusului **23** și $[\text{M} - \text{OTf}]^+$ în cazul compusului **24**.

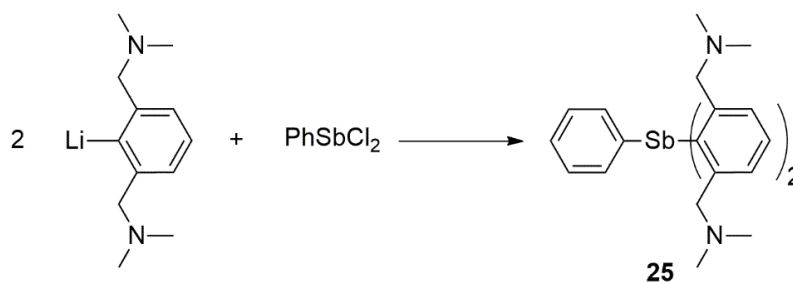
Spectroscopie IR

În spectrul IR, compusul **23** prezintă benzi intense și largi la $1441 / 1271 \text{ cm}^{-1}$, ceea ce ar putea sugera un comportament chelatic bidentat al ligandului anionic NO_3^- .^[74] Spectrul IR al compusului **24** prezintă trei benzi intense la $1288 / 1166 / 1019 \text{ cm}^{-1}$, care au fost atribuite vibrațiilor $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ și $\nu(\text{SO})$ ale anionului triflat.^[75]

III.2.5. Compuși hipercoordonați de triorganostibiu(III) cu grupări organice cu două brațe pendante CH_2NMe_2

Preparare

Compusul triorganostibiu(III) **25** a fost sintetizat printr-o reacție între reactivul organolitiu și PhSbCl_2 în raport molar 2:1 (Schema III.6). Produsul brut de reacție a fost tratat cu CH_2Cl_2 , astfel a fost extras compusul și după eliminarea solventului s-a izolat o pulbere bej.



Schema III.6.

Spectroscopie RMN

După cum se poate observa în Figura III.18, în regiunea alifatică sunt prezente rezonanțele așteptate, și anume o rezonanță de tip singlet pentru protonii metilici H₈ și H₉ în cele patru grupări CH₃ echivalente atașate la azot, în timp ce rezonanța pentru protonii CH₂N apare ca un sistem de spin AB.

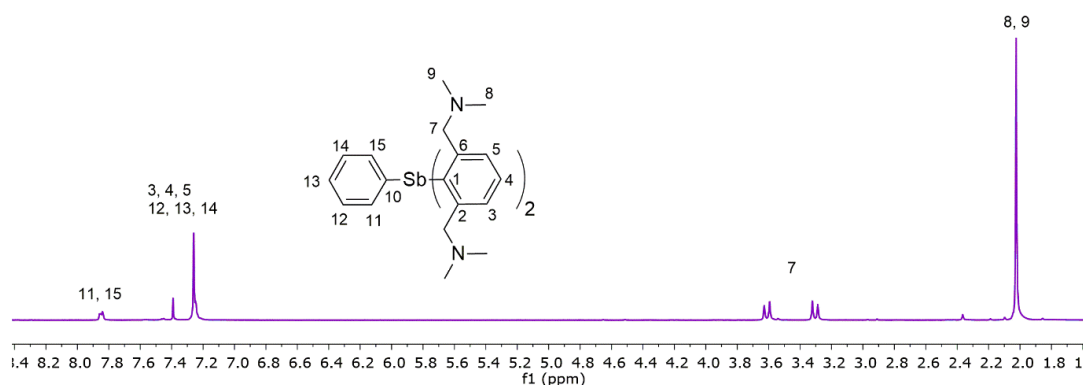


Figura III.18. Spectrul ¹H RMN al compusului **25**, în CDCl₃.

Spectrometrie de masă

S-au efectuat studii ESI⁺ MS pentru compusul **25**. Spectrul prezintă peak-ul caracteristic pentru ionul [M - {(Me₂NCH₂)₂C₆H₃}]⁺ la o valoare m/z de 389,3333 (100%).

Difracție de raze X pe monocristal

Pentru compusul **25** s-au obținut cristale adecvate pentru difracția cu raze X pe monocristal. Cele două grupări 2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃ au un comportament de coordinare diferit față de atomul de stibiu; una dintre ele prezintă coordinare tridentată N,C,N, în timp ce cealaltă prezintă doar coordinare bidentată C,N față de metal. În acest fel se realizează o geometrie octaedrică distorsionată în jurul stibiului, cu trei interacțiuni N→Sb, unul dintre cele patru brațe pendante fiind împins departe de sfera de coordinare a stibiului, la o distanță de 5,02 Å, care este mult mai mare decât suma razelor van der Waals ale celor două elemente ($\Sigma r_{vdW}(N,Sb) = 3,74 \text{ Å}$)^[12] Pe baza sferei de coordinare în jurul stibiului, acest compus poate fi descris ca o specie hipercoordinată de tip 14-Sb-6.

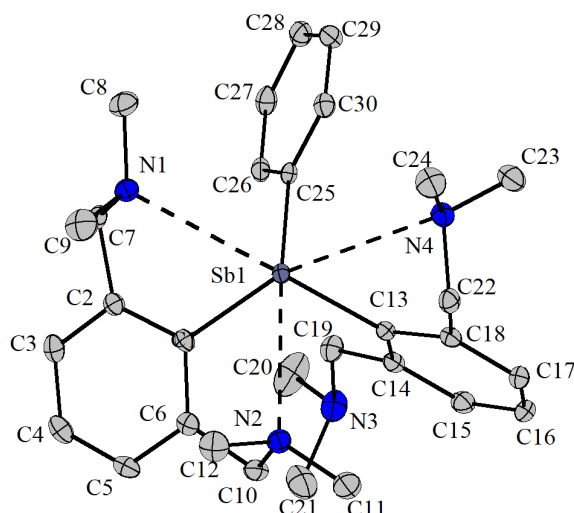
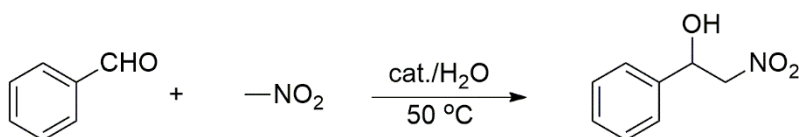


Figura III.19. Reprezentarea ORTEP a compusului **25**, cu elipsoizii termali la un nivel de probabilitate de 30%. Atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate.

III.3. Rezultate catalitice și calcule teoretice

Cinci noi compuși hipercoordinați de diorganostibiu(III) au fost utilizați ca și catalizatori în reacția Henry, așa cum se prezintă în Schema III.7.



Schema III.7.

Prin utilizarea unui sistem catalitic care nu utilizează solvenți organici, se asigură viabilitatea acestui proces nu numai din punct de vedere financiar, ci și din punct de vedere ecologic. Reacția Henry este utilizată în principiu în chimia organică pentru formarea legăturilor C–C prin cuplarea unui nucleofil generat de un nitroalcan cu un electrophil carbonilic într-un proces catalitic, rezultând astfel β -nitroalcooli care sunt intermediari valoroși în sinteza organică. LDA, TMEDA, hidroxizi de metale alcaline, alcoxizi, hidroxid de tetrabutilamoniu sau complecși ai unor metale tranzitionale au fost deja raportați ca și catalizatori în diverse reacții asimetrice.^[80] Până în prezent, niciun compus organostibiu nu a fost utilizat ca și catalizator în reacțiile Henry. Cinci dintre noii compuși organostibiu(III) hipercoordonați cu interacțiuni intramoleculare N→Sb descriși în această lucrare au fost utilizați ca și catalizatori într-o astfel de transformare, și anume $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{SbL}$ [L = ONO_2 (**14**), OSO_2CF_3 (**15**)] și $[\text{PhCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]\text{SbL}$ [L = Cl (**16**), ONO_2 (**17**), OSO_2CF_3 (**18**)], care, pe baza stabilității lor și a proprietăților lor de acid/baza Lewis, s-au dovedit a fi catalizatori excelenți.

Experimentele noastre s-au bazat pe reacția dintre benzaldehidă și nitrometan, iar produșii au fost analizați prin GC-MS și spectroscopie RMN. În Tabelul III.1 sunt prezentate rezultatele catalitice pentru transformarea Henry a nitrometanului în reacție cu benzaldehida, utilizând compuși organostibiu(III) hipercoordonăți.

De asemenea, s-au efectuat calcule teoretice ale sarcinii atomice totale pe stibiu și, respectiv, pe azotul cel mai slab coordinat, iar datele sunt prezentate în Tabelul III.1. Complecșii **13-15** și **16-18**, care au un atom de stibiu încărcat pozitiv cuplat cu un atom de azot încărcat negativ, au avut o influență directă asupra activității catalitice (catalizatorii **14**, **15** și **18**), asigurând o conversie completă a benzaldehidei.

Ceilalți trei catalizatori, care au o sarcină mai puțin pozitivă pe atomul de stibiu (catalizatorii **1**, **5** și **6**) favorizează deshidratarea 1-hidroxi-2-nitro-etilbenzenului la 2-nitrostiren. Astfel, se ajunge la concluzia că efectul pozitiv al anionului scade în următoarea ordine $\text{OSO}_2\text{CF}_3 > \text{ONO}_2 > \text{Cl}$, catalizatorul **3** fiind cel cu activitatea catalitică cea mai bună, cu o valoare TON (turnover number) excelentă (aproximativ $1,5 \times 10^6$).

Tabelul III.1. Rezultatele catalitice pentru reacția Henry și calculele teoretice.

Catalizatori	Sarcina pozitivă pe Sb / sarcina negativă pe N	Conversia benzaldehidei (%)	Selectivitate (%)	
			Nitroaldol	Nitroalchenă
13 (solubil în apă)	0.835 / -0.208	91.3	70.2	29.8
14 (solubil în apă)	0.939 / -0.211	100	100	0
15 (solubil în apă)	0.949 / -0.231	100	100	0
16 (nesolubil în apă)	0.819 / -0.229	89.3	66.8	33.2
17 (nesolubil în apă)	0.911 / -0.222	94.8	71.8	28.2
18 (nesolubil în apă)	0.932 / -0.215	100	84.5	15.5
[2-(Me ₂ NCH ₂)C ₆ H ₄]SbCl ₂ (nesolubil în apă)		0	0	0
Ph ₃ Sb (nesolubil în apă)		0	0	0
Me ₂ NCH ₂ C ₆ H ₅ (solubil în apă)		29.7	6.5	93.5
PhCH ₂ N(CH ₂ C ₆ H ₄ Br-2) ₂ (solubil în apă)		0	0	0

III.4. Concluzii

- Doi compuși hipercoordinați de diorganostibiu(III), și anume [2-(Me₂NCH₂)C₆H₄]₂SbL [L = ONO₂ (**14**) și OSO₂CF₃ (**15**)], având două grupări aromatice cu brațe pendante capabile de interacțiuni intramoleculare N→Sb, au fost preparați, caracterizați structural și studiați ca și catalizatori în reacția Henry dintre nitrometan și benzaldehidă.
- Trei compuși hipercoordinați de diorganostibiu(III), și anume [C₆H₅CH₂N(CH₂C₆H₄)₂]SbL [L = Cl (**16**), ONO₂ (**17**) și OSO₂CF₃ (**18**)], cu o structură de tip fluture heterociclică de tetrahidro-dibenzo[c,f][1,5]-azastibocină, cu o interacțiune transanulară N→Sb, au fost preparați, caracterizați structural și studiați ca și catalizatori în reacția Henry.
- Trei compuși hipercoordinați de diorganostibiu(III), și anume [C₆H₅CH₂CH₂N(CH₂C₆H₄)₂]SbL [L = Cl (**19**), ONO₂ (**20**) și OSO₂CF₃ (**21**)], cu o structură de tip fluture heterociclică de tetrahidro-dibenzo[c,f][1,5]-azastibocină, cu o interacțiune transanulară N→Sb, au fost preparați și caracterizați structural.
- Trei compuși hipercoordinați de diorganostibiu(III), și anume [CH₃OCH₂CH₂N(CH₂C₆H₄)₂]SbL [L = Cl (**22**), ONO₂ (**23**) și OSO₂CF₃ (**24**)], cu o structură de tip fluture heterociclică de tetrahidro-dibenzo[c,f][1,5]-azastibocină, cu o interacțiune transanulară N→Sb, au fost preparați și caracterizați structural.
- A fost preparat și caracterizat structural un nou compus triorganostibiu(III) hipercoordinat, și anume [2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃]₂(Ph)Sb (**25**), cu grupări organice cu două brațe pendante capabile de interacțiuni intramoleculare N→Sb.
- Spectrele RMN ale compușilor sunt în concordanță cu speciile propuse.
- Studiile prin difracție cu raze X pe monocristal au prezentat două interacțiuni intramoleculare N→Sb de intensități diferite (2,393(3)/ 3,219 Å) în **14**, și doar una puternică (2,5454(12) Å) în produsul de hidroliză **15h**, în care atomul de azot din al doilea braț pendent este împins departe de sfera de coordinare a stibiului.
- Studiile prin difracție cu raze X pe monocristal au evidențiat, de asemenea, interacțiuni transanulare puternice N→Sb în compușii **16** și **18**.
- Ligandul NO₃⁻ în **14** și ligandul CF₃SO₃⁻ în **18** acționează ca grupări bidentate, rezultând astfel stibiu hexa- și penta-coordinat, în timp ce în **15h** și **16** stibiu este tetracoordonat de atomii donori.

- Studiile prin difracție cu raze X pe monocristal au evidențiat formarea de specii hipercoordonate *10-Sb-4* în **15h**, **16** și **19**, *12-Sb-5* în **18** și *14-Sb-6* în **14** și **25**.
- Compușii **14-18** au fost utilizați ca și catalizatori în reacția Henry și s-au obținut rezultate excelente, în unele cazuri chiar cu o conversie și o selectivitate de 100%.
- A fost studiat efectul liganzilor anorganici, al sarcinii pozitive pe Sb și al sarcinii negative pe N și putem concluziona că efectul lor pozitiv asupra procesului catalitic scade în următoarea ordine: $\text{OSO}_2\text{CF}_3 > \text{ONO}_2 > \text{Cl}$.
- Tăria interacțiunii transanulare $\text{N} \rightarrow \text{Sb}$ depinde de substituenții legați de atomul de stibiu. În tabelul III.2 este prezentată corelarea dintre deplasarea chimică a protonilor CH_2 (H_{7a} , H_{7b} , H_8 și H_9) și valorile constantelor Hammett pentru liganzii anionici atașați la stibiu în compușii **16 - 21**. Pentru compușii studiați cristalografic este dată și distanța $\text{N} \rightarrow \text{Sb}$.

Table III.2. Rezumat al deplasărilor chimice* ale protonilor CH_2 corelate cu constantele Hammett.

Compus	Constanta Hammett, σ_m	H_{7a} $\delta(\text{ppm})$	H_{7b} $\delta(\text{ppm})$	H_8 $\delta(\text{ppm})$	H_9 $\delta(\text{ppm})$	$d_{\text{N} \rightarrow \text{Sb}}$ (Å)
R^1SbCl (16)	0.37	3.89	4.12	4.06		2.409(4); 2.406(4)
R^1SbONO_2 (17)	0.55	3.93	4.27	4.16		
$\text{R}^1\text{SbOSO}_2\text{CF}_3$ (18)	0.56	4.06	4.33	4.20		2.324(6)
R^2SbCl (19)	0.37	4.17		3.25	2.97	2.398(1)
R^2SbONO_2 (20)	0.55	4.21	4.25	3.34	2.96	
$\text{R}^2\text{SbOSO}_2\text{CF}_3$ (21)	0.56	4.29	4.41	3.57	2.94	

$\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}^2 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$; *Spectre înregistrate în CDCl_3 ;

Bibliografie

1. V. Bhatt, S. Ram, *Chem. Sci. Rev. Lett.*, **2015**, 4(14), 415.
2. R. H. Crabtree, *Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 6th Ed., John Wiley & Sons, New Jersey, Canada, **2014**, Ch. 9, p. 224.
3. A. Bagchi, P. Mukherjee, A. Raha, *Int. J. Recent Adv. Pharm. Res.*, **2015**; 5(3), 171.
4. (a) K.-ya Akiba, *Chemistry of hypervalent compounds*, **1999**, Wiley-VCH, Weinheim.
(b) C. W. Perkins, J. C. Martin, A. J. Arduengo III, W. Lau, A. Alegria, K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 7753.
5. (a) S. A. Reiter, B. Assman, S. D. Nogai, N. W. Mitzel, H. Schmidbaur, *Helv. Chim. Acta*, **2002**, 85, 1140.
(b) W. Levason, Phosphine complexes of transition metals in F. R. Hartley (Ed.), *The chemistry of organophosphorus compounds*, p. 567, J. Wiley and Sons Ltd., Chichester, **1990**.
6. (a) C. Daniliuc, C. Druckenbrodt, C. G. Hrib, F. Ruthe, A. Blaschette, P. G. Jones, W.-W. du Mont, *Chem. Commun.*, **2007**, 2060.
(b) S. Pohl, W. Saak, R. Lotz, D. Haase, *Z. Naturforsch. B*, **1990**, 45, 1355.
7. (a) C. A. Tolman, *Chem. Rev.*, **1977**, 77, 31.
(b) T.E. Müller, D.M.P. Mingos, *Transition Met. Chem.*, **1995**, 20, 533.
8. Z. Kokan, S. I. Kirin, *Eur. J. Org. Chem.*, **2013**, 8154.
9. (a) C. Chuit, R. J. P. Corriu, P. Monforte, C. Reye, J. P. Declercq, A. Dubourg, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, 1430.
(b) A. Chandrasekaran, N. V. Timosheva, R. O. Day, R. R. Holmes, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 5235.
(c) F. Tisato, G. Piloni, F. Refosco, G. Bandoli, C. Corvaja, B. Corain, *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, 275-276, 401.
(d) E. Tomas-Mendivil, R. Garcia-Alvarez, S. E. Garcia-Garrido, J. Diez, P. Crochet, V. Cadierno, *J. Organomet. Chem.*, **2013**, 727, 1.
(e) S. Y. de Boer, Y. Gloaguen, M. Lutz, J. I. van der Vlugt, *Inorg. Chim. Acta*, **2012**, 380, 336.
(f) R. Kreiter, J. J. Firet, M. J. J. Ruts, M. Lutz, A. L. Spek, R. J. M. Klein Gebbink, G. Van Koten, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 422.

- (g) R. Mitea, A. Covaci, C. Silvestru, A. Silvestru, *Rev. Roum. Chim.*, **2013**, 58(2-3), 265.
- (h) L. Horner, G. Simons, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.*, **1983**, 15, 165.
- (i) L. Chen, P. Ai, J. Gu, S. Jie, B.G. Li, *J. Organomet. Chem.*, **2012**, 716, 55.
10. D. W. Allen, Phosphines and related P-C bonded compounds, in D. W. Allen, J. C. Tebby, D. Loakes (Eds.) *Organophosphorus Chemistry*, vol. 40, p. 1-51, RSC Publishing, London, **2011**.
11. F. Carre, C. Chuit, R. J. P. Corriu, A. Mehdi, C. Reye, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 529, 59.
12. J. Emsley, "Die Elemente", Walter de Gruyter, Berlin, **1994**.
13. (a) M. A. Alonso, J. A. Casares, P. Espinet, E. Valles, K. Soulantica, *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 42, 5697.
- (b) M. A. Alonso, J. A. Casares, P. Espinet, K. Soulantica, A. G. Orpen, H. Phetmung, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 3856.
14. L. Brammer, J. C. M. Rivas, C. D. Spilling, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 609, 36.
15. A. F. Ma, H. J. Seo, S. H. Jin, U. C. Yoon, M. H. Hyun, S. K. Kang, Y. I. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2009**, 30, 2754.
16. D. M. Roundhill, R. A. Bechtold, S. G. N. Roundhill, *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 284.
17. (a) G. M. Kapteijn, M. P. R. Spee, D. M. Grove, H. Kooijman, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics*, **1996**, 15, 1405.
- (b) J. Pfeiffer, G. Kickelbick, U. Schubert, *Organometallics*, **2000**, 19, 62.
18. (a) H. Lang, M. Leschke, H. A. Mayer, M. Melter, C. Weber, G. Rheinwald, O. Walter, G. Huttner, *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, 324, 266.
- (b) H. Lang, M. Leschke, G. Rheinwald, M. Melter, *Inorg. Chem. Commun.*, **1998**, 1, 254.
- (c) M. Leschke, M. Melter, B. Walfort, A. Driess, G. Huttner, H. Lang, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2004**, 630, 2022.
- (d) H. Lang, M. Leschke, M. Melter, B. Walfort, K. Kohler, S. E. Schulz, T. Gessner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2003**, 629, 2371.
- (e) M. Leschke, M. Melter, C. Weber, G. Rheinwald, H. Lang, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2001**, 627, 1199.
- (f) M. Leschke, H. Lang, M. Melter, G. Rheinwald, C. Weber, H. A. Mayer, H. Pritzkow, L. Zsolnai, A. Driess, G. Huttner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2002**, 628, 349.
- (g) H. Lang, Y. Shen, T. Ruffer, B. Walfort, *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, 361, 95.

- (h) M. Leschke, G. Rheinwald, H. Lang, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2002**, 628, 2470.
19. A. Dobri, Al. Covaci, A. Covaci, A. Silvestru, *Polyhedron*, **2020**, 182, 114511.
20. A. Covaci, R. Mitea, I. Hosu, A. Silvestru, *Polyhedron*, **2014**, 72, 157.
21. J. McNulty, K. Keskar, *Org. Biomol. Chem.*, **2013**, 11, 2404.
22. Y. Jang, P. Kim, Y. Jeong, H. Lee, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2003**, 206, 29.
23. H. Yang, N. Lugan, R. Mathieu, *Organometallics*, **1997**, 16, 2089.
24. T. Lager, G. Helmchen, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, 1381.
25. Y. Nishibayashi, K. Segawa, K. Ohe, S. Uemura, *Organometallics*, **1995**, 14, 5486.
26. J. Andrieu, J.-M. Camus, P. Richard, R. Poli, L. Gonsalvi, F. Vizza, M. Peruzzini, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 51.
27. M. Iwaoka, S. Tomoda, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 8077.
28. G. S. Ananthnag, N. Edukondalu, J.T. Mague, M. S. Balakrishna, *Polyhedron*, **2013**, 62, 203.
29. I. Yamada, M. Ohkouchi, M. Yamaguchi, T. Yamagishi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1997**, 1, 1869.
30. S. Maggini, *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, 253, 1793.
31. L. O. de la Tabla, I. Matas, P. Palma, E. Alvarez, J. Campora, *Organometallics*, **2012**, 31, 1006.
32. L. J. Hounjet, R. McDonald, M. J. Ferguson, M. Cowie, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 5361.
33. M. A. del Águila-Sánchez, N. M. Santos-Bastos, M. C. Ramalho-Freitas, J. G. López, M. C. de Souza, J.A. L. Camargos-Resende, M. Casimiro, G. Alves-Romeiro, M. J. Iglesias, F. L. Ortiz, *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 14079.
34. A.T. Breshears, A.C. Behrle, C.L. Barnes, C.H. Laber, G.A. Baker, J.R. Walensky, *Polyhedron*, **2015**, 100, 333.
35. J. Won, D. Noh, J. Yun, J. Yong Lee, *J. Phys. Chem. A*, **2010**, 114, 12112.
36. J. X. Chen, J. F. Daeuble, J. M. Stryker, *Tetrahedron*, **2000**, 56, 2789.
37. K. Ramakrishna, C. Sivasankar, *J. Organomet. Chem.*, **2016**, 805, 122.
38. D. M. Zink, M. Bächle, T. Baumann, M. Nieger, M. Kühn, C. Wang, W. Klopffer, U. Monkowius, T. Hofbeck, H. Yersin, S. Bräse, *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 2292.
39. F. Wei, X. Liu, Z. Liu, Z. Bian, Y. Zhao, C. Huang, *CrystEngComm.*, **2014**, 16, 5338.
40. K. J. Kilpin, B. P. Jarman, W. Henderson, B. K. Nicholson, *Appl. Organomet. Chem.* **2011**, 25, 810.
41. A. S. K. Hashmi, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 3180.

42. M. Rudolph, A. S. K. Hashmi, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 6536.
43. C. M. Wehman-Ooyevaar, I. F. Luitwieler, K. Vatter, D.M. Grove, W. J. J. Smeets, E. Horn, L. A. Spek, G. van Koten, *Inorg. Chim. Acta*, **1996**, 252, 55.
44. A. Rotar, A. Covaci, A. Pop, A. Silvestru, *Rev. Roum. Chim.* **2010**, 55, 823.
45. B. Ziemer, A. Rabis, H. U. Steinberger, *Acta Cryst. C*, **2000**, 56, e58.
46. A. N. Skvortsov, A. N. Reznikov, D. A. de Vekki, A. I. Stash, V. K. Belsky, V. N. Spevak, N. K. Skvortsov, *Inorganica Chim. Acta*, **2006**, 359, 1031.
47. IUPAC Nomenclature of Organic Chemistry, *Pergamon Press*, Oxford, **1979**.
48. I. Haiduc, J. J. Zuckerman, *Basic Organometallic Chemistry*, Walter de Gruyter, Berlin, **1985**.
49. C. I. Raț, C. Silvestru, H. J. Breunig, *Coord. Chem. Rev.*, **2013**, 257, 818.
50. L. Dostal, R. Jambor, A. Ruzicka, M. Erben, R. Jirasko, E. Cernoskova, J. Holecek, *Organometallics*, **2009**, 28, 2633.
51. J. Beckmann, J. Bolsinger, A. Duthie, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2010**, 636, 765.
52. A. E. Ghionoiu, D. L. Popescu, C. Maxim, A. M. Madalan, I. Haiduc, M. Andruh, *Inorg. Chem. Commun.*, **2015**, 58, 71.
53. H. Matsuda, A. Ninagawa, R. Nomura, *Chem. Lett.*, **1979**, 1261.
54. H. Matsuda, A. Ninagawa, H. Hasegawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1985**, 58, 2717.
55. Y. Chen, R. Qiu, X. Xu, C.T. Auac, S. F. Yin, *RSC Adv.*, **2014**, 4, 11907.
56. R. Nomura, S. I. Miyazaki, T. Nakano, H. Matsuda, *Appl. Organomet. Chem.*, **1991**, 5, 513.
57. R. Nomura, Y. Wada, H. Matsuda, *J. Polym. Sci. A Polym.*, **1988**, 26, 627.
58. S. Yasuike, Y. Kishi, S. Kawara, J. Kurita, *Chem. Pharm. Bull.*, **2005**, 53(4), 425.
59. K. Ohkata, M. Ohnishi, K. Akiba, *Tetrahedron Lett.*, **1988**, 29, 5401.
60. J. Xia, R. Qiu, S. Yin, X. Zhang, S. Luo, C. T. Au, K. Xia, W. Y. Wong, *J. Organomet. Chem.*, **2010**, 695, 1487.
61. R. Qiu, Y. Chen, S. F. Yin, X. Xu, C. T. Au, *RSC Adv.*, **2012**, 2, 10774.
62. (a) K. Ohkata, S. Takemoto, M. Ohnishi, K.-ya Akiba, *Tetrahedron Lett.*, **1981**, 30, 4841.
- (b) C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.*, **1991**, 91(2), 165.
63. N. Tan, T. Nie, C. T. Au, D. Lan, S. Wua, B. Yi, *Tetrahedron Lett.* **2017**, 58, 2592.
64. M. Matsumura, R. Takada, Y. Ukai, M. Yamada, Y. Murata, N. Kakusawa, S. Yasuike, *Heterocycles*, **2016**, 93, 1.
65. M. Fujiwara, A. Baba, H. Matsuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1990**, 63, 1069.

66. M. Yang, N. Pati, G. Belanger-Chabot, M. Hirai, F. P. Gabbai, *Dalton Trans.*, **2018**, 47, 11843.
67. C. Leroy, R. Johannson, D. L. Bryce, *J. Phys. Chem. A*, **2019**, 123, 1030.
68. A. Bauza, T. J. Mooibroek, A. Frontera, *ChemPhysChem*, **2016**, 17, 1608.
69. M. Yang, D. Tofan, C.-H. Chen, K. M. Jack, F. P. Gabbai, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2018**, 57, 13868.
70. J. Y. C. Lim, P. D. Beer, *Chem.*, **2018**, 4, 731.
71. A. Gini, M. Paraja, B. Galmes, C. Besnard, A. I. Poblador-Bahamonde, N. Sakai, A. Frontera, S. Matile, *Chem. Sci.*, **2020**, 11, 7086.
72. N. Tan, Y. Chen, S. Yin, R. Qiu, Y. Zhou, C. T. Au, *Curr. Org. Chem.*, **2012**, 16, 2462.
73. L. Opris, A. Silvestru, C. Silvestru, H. Breunig, E. Lork, *Dalton Trans.*, **2003**, 4367.
74. (a) K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds – Part B*, 6th ed., John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, USA, **2009**, 92.
(b) H. J. Breunig, M. G. Nema, C. Silvestru, A. P. Soran and R. A. Varga, *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 11277.
75. (a) P.-A. Bergstrom, J. Lindgren, *J. Mol. Struct.*, **1990**, 239, 103.
(b) S. P. Gejji, K. Hermansson, J. Lindgren, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 3712.
76. C. J. Carmalt, A. H. Cowley, R. D. Culp, R. A. Jones, S. Kamepalli, N. C. Norman, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 2770.
77. F. H. Carré, R. J. P. Corriu, G. F. Lanneau, P. Merle, F. Soulairol, J. Yao, *Organometallics*, **1997**, 16, 3878.
78. (a) Y. Chen, K. Yu, N.-Y. Tan, R.-H. Qiu, W. Liu, N.-L. Luo, L. Tong, C.-T. Au, Z.-Q Luo, S.-F. Yin, *Eur. J. Med. Chem.*, **2014**, 79, 391.
(b)) N. Kakusawa, S. Yasuike, J. Kurita, *Heterocycles*, **2010**, 80, 163.
79. (a) N. Kakusawa, Y. Tobiyasu, S. Yasuike, K. Yamaguchi, H. Seki, J. Kurita, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, 44, 8589.
(b) N. Kakusawa, Y. Tobiyasu, S. Yasuike, K. Yamaguchi, H. Seki, J. Kurita, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 2953.
80. (a) J. Boruwa, N. Gogoi, P. P. Saikia, N. C. Barua, *Tetrahedron: Asymmetry*, **2006**, 17, 3315.
(b) A. Majhi, S. T. Kadam, S. S. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2009**, 30, 1767.
(c) P. Sakthipriya, S. Joseph, N. Ananthi, *MOJ Biorg. Org. Chem.*, **2017**, 1(6), 218.

81. MestReNova, Mestrelab Research S.L., Feliciano Barrera 9B – Bajo, 15706 Santiago de Compostela, Spain, <https://mestrelab.com>.
82. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.*, **2015**, *71*, 3–8.
83. A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. D Biol. Crystallogr.*, **2009**, *65*, 148–155.
84. Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization, Crystal Impact, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Germany, **2006**.
85. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski and D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision E.01*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2013**.
86. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 5648.
87. F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**, *7*, 3297.
88. S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.*, **2011**, *32*, 1456.

Lista publicațiilor relevante

1. Triarylphosphanes with 2-(Et₂NCH₂)C₆H₄ groups. Copper(I) complexes and oxidation derivatives of type EP(C₆H₄CH₂NEt₂-2)_nPh_{3-n} (E = S, Se; n = 1,2). **R. Șuteu**, S. Shova, A. Silvestru, *Inorg. Chim. Acta*, **2018**, 475, 105-111. F.I. = 3.118.
2. Hypercoordinated diorganoantimony(III) compounds of types [2-(Me₂NCH₂)C₆H₄]₂SbL and [PhCH₂N(CH₂C₆H₄)₂]₂SbL (L = Cl, ONO₂, OSO₂CF₃). Synthesis, structure and catalytic behaviour in the Henry reaction. **R. Șuteu**, C. I. Raț, C. Silvestru, A. Simion, N. Candu, V. I. Pârvulescu, A. Silvestru, *Appl. Organomet. Chem.*, **2020**, 34(4), e5393, F.I. = 4.072.
3. Hypercoordinated diorganopnicogen(III) compounds based on a butterfly-like skeleton of type [CH₃OCH₂CH₂N(CH₂C₆H₄)₂]₂M (M = Sb, Bi). **R. Șuteu**, A. M. Toma, M. Mehring, A. Silvestru, *J. Organomet. Chem* **2020**, 920, 121343. F.I. = 2.345.

Notă: Factorii de impact sunt cei raportați pentru anul 2021.

Lista conferințelor relevante

1. The 12th International Symposium of the Romanian Catalysis Society – RomCat 2019, Bucharest, June 2019: Hypercoordinated diorganoantimony(III) compounds as catalysts for the Henry reaction. **Răzvan Șuteu**, Natalia Candu, Vasile Pârvulescu, Anca Silvestru – poster.
2. Young Researchers' International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (YRICCCE II), Budapest, May 2018: Hypervalent compounds with N→Sb interactions. **Răzvan Șuteu**. – prezentare orală.
3. European Workshop on Phosphorus Chemistry – EWPC 14, Cluj-Napoca, March 2017: Group 12 Metal Complexes with Hypervalent Triarylphosphanes. **Răzvan Șuteu** – poster.
4. Young Researchers' International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (YRICCCE I), Cluj-Napoca, May 2016: Hypervalent triarylphosphanes and their group 12 metal complexes. **Răzvan Șuteu**. – prezentare orală.