



UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI
BABEȘ-BOLYAI TUDOMÁNYEGYETEM
BABEȘ-BOLYAI UNIVERSITÁT
BABEȘ-BOLYAI UNIVERSITY
TRADITIO ET EXCELLENTIA



Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca, România

Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică

**Compuși organopnictogen(III) (Sb, Bi) hipercoordinați
– structură și reactivitate –**

Rezumatul tezei de doctorat

Gabriel-Iulian Duneș

Conducător științific

Prof. Dr. Cristian Silvestru

Cluj-Napoca

2022

Comisia de evaluare

PREȘEDINTE

Prof. Dr. Ion GROSU

Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca, România

CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC

Prof. Dr. Cristian SILVESTRU

Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca, România

REFERENȚI

Dr. Yann SARAZIN

Institut de Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226 CNRS

Université de Rennes 1, Rennes, France

Conf. Dr. Augustin MĂDĂLAN

Universitatea București, București, România

Conf. Dr. Ciprian-Ionuț RAȚ

Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca, România

Cuprins

I. Introducere	1
Compuși organopnictogen (Sb, Bi) conținând liganzi <i>NCN</i> aromatici.....	3
Arioliolați organostibiu(III) și -bismut(III).....	12
Activarea legăturii C–H mediată de compuși de stibiu(III) și bismut(III)	15
II. Contribuții originale	23
Preambul	23
Cloruri organopnictogen(III) cu liganzi <i>NCN</i>	25
Di(ariliolați) organopnictogen(III).....	38
Di(ariloxizi) organopnictogen(III).....	61
Activarea legăturii C–H. Complecși stibiu(III)- și bismut(III)-organici conținând ligandul (C ₆ H ₂ ^t Bu ₂ -3,5-O-4) ²⁻	67
III. Partea experimentală	87
Informații generale.....	87
Sinteza [2,6-{O(CH ₂ CH ₂) ₂ NCH ₂ } ₂ C ₆ H ₃]SbCl ₂ (1).....	89
Sinteza [2,6-{O(CH ₂ CH ₂) ₂ NCH ₂ } ₂ C ₆ H ₃]BiCl ₂ (2)	90
Sinteza [2,6-(^t Pr ₂ NCH ₂) ₂ C ₆ H ₃]SbCl ₂ (3)	91
Sinteza [2,6-(^t Pr ₂ NCH ₂) ₂ C ₆ H ₃]BiCl ₂ (4).....	92
Sinteza [2,6-(Me ₂ NCH ₂) ₂ C ₆ H ₃]Sb(SC ₆ H ₃ Me ₂ -2,6) ₂ (7).....	93
Sinteza [2,6-(Me ₂ NCH ₂) ₂ C ₆ H ₃]Bi(SC ₆ H ₃ Me ₂ -2,6) ₂ (8)	94
Sinteza [2,6-{MeN(CH ₂ CH ₂) ₂ NCH ₂ } ₂ C ₆ H ₃]Sb(SC ₆ H ₃ Me ₂ -2,6) ₂ (9)	95
Sinteza [2,6-{MeN(CH ₂ CH ₂) ₂ NCH ₂ } ₂ C ₆ H ₃]Bi(SC ₆ H ₃ Me ₂ -2,6) ₂ (10).....	96
Sinteza [2,6-{O(CH ₂ CH ₂) ₂ NCH ₂ } ₂ C ₆ H ₃]Sb(SC ₆ H ₃ Me ₂ -2,6) ₂ (11).....	97
Sinteza [2,6-{O(CH ₂ CH ₂) ₂ NCH ₂ } ₂ C ₆ H ₃]Bi(SC ₆ H ₃ Me ₂ -2,6) ₂ (12).....	98
Descompunerea aerobă a [2,6-(Me ₂ NCH ₂) ₂ C ₆ H ₃]Sb(SC ₆ H ₃ Me ₂ -2,6) ₂ (7). Formarea <i>cyclo</i> -[2,6-(Me ₂ NCH ₂) ₂ C ₆ H ₃ SbO] ₂ (13)	99
Descompunerea aerobă a [2,6-(Me ₂ NCH ₂) ₂ C ₆ H ₃]Bi(SC ₆ H ₃ Me ₂ -2,6) ₂ (8). Formarea <i>cyclo</i> -[2,6-(Me ₂ NCH ₂) ₂ C ₆ H ₃ BiO] ₂ (14)	99
Reacția [2,6-(Me ₂ NCH ₂) ₂ C ₆ H ₃]Sb(SC ₆ H ₃ Me ₂ -2,6) ₂ (7) cu sulf. Formarea <i>cyclo</i> -[2,6- (Me ₂ NCH ₂) ₂ C ₆ H ₃ SbS] ₂ (15)	99
Reacția [2,6-(Me ₂ NCH ₂) ₂ C ₆ H ₃]Sb(SC ₆ H ₃ Me ₂ -2,6) ₂ (7) cu seleniu. Formarea <i>cyclo</i> -[2,6- (Me ₂ NCH ₂) ₂ C ₆ H ₃ SbSe] ₂ (16)	100
Reacția [2,6-{O(CH ₂ CH ₂) ₂ NCH ₂ } ₂ C ₆ H ₃]Bi(SC ₆ H ₃ Me ₂ -2,6) ₂ (12) cu iod. Formarea [2,6- {O(CH ₂ CH ₂) ₂ NCH ₂ } ₂ C ₆ H ₃]BiI ₂ (17)	101
Reacția [2,6-{O(CH ₂ CH ₂) ₂ NCH ₂ } ₂ C ₆ H ₃]Bi(SC ₆ H ₃ Me ₂ -2,6) ₂ (12) cu exces de iod. Formarea aductului [2,6-{O(CH ₂ CH ₂) ₂ NCH ₂ } ₂ C ₆ H ₃]BiI ₂ ·0.5I ₂	101

Sinteza [2,6-(Me ₂ NCH ₂) ₂ C ₆ H ₃]Sb(OC ₆ H ₃ ^{<i>i</i>} Pr ₂ -2,6) ₂ (18).....	102
Sinteza [2,6-(Me ₂ NCH ₂) ₂ C ₆ H ₃]Sb[OC ₆ H ₃ (OMe) ₂ -2,6] ₂ (19)	103
Sinteza [2,6-(Me ₂ NCH ₂) ₂ C ₆ H ₃]Bi[OC ₆ H ₃ (OMe) ₂ -2,6] ₂ (20).....	104
Sinteza [2,6-(Me ₂ NCH ₂) ₂ C ₆ H ₃]Sb(C ₆ H ₂ ^{<i>t</i>} Bu ₂ -3,5-O-4) (21)	105
Sinteza [2,6-(^{<i>i</i>} Pr ₂ NCH ₂) ₂ C ₆ H ₃]Sb(C ₆ H ₂ ^{<i>t</i>} Bu ₂ -3,5-O-4) (22)	107
Sinteza [2,6-(^{<i>i</i>} Pr ₂ NCH ₂) ₂ C ₆ H ₃]Bi(C ₆ H ₂ ^{<i>t</i>} Bu ₂ -3,5-O-4) (23).....	108
Sinteza [2,6-{MeN(CH ₂ CH ₂) ₂ NCH ₂ } ₂ C ₆ H ₃]Bi(C ₆ H ₂ ^{<i>t</i>} Bu ₂ -3,5-O-4) (24)	109
Reacția [2-(Me ₂ NCH ₂)C ₆ H ₄]BiCl ₂ cu KOC ₆ H ₃ ^{<i>t</i>} Bu ₂ -2,6. Formarea 3,3',5,5'-tetra- <i>tert</i> -butil-4,4'-difenochinonă (25).....	110
IV. Concluzii	111
Mulțumiri	115
Anexe	116
V. Bibliografie	127

Cuvinte cheie: chimie organometalică, organopnictogen, hipercoordinare, ligand NCN, calcogen, activarea legăturii C–H

Cuprinsul rezumatului

I. Introducere	1
II. Contribuții originale	3
II.I. Cloruri organopnictogen(III) cu liganzi <i>NCN</i>	5
II.II. Di(ariltiolați) organopnictogen(III).....	10
II.III. Di(ariloxizi) organopnictogen(III).....	20
II.IV. Activarea legăturii C–H. Complecși stibiu(III)- și bismut(III)-organici conținând ligandul (C ₆ H ₂ ^t Bu ₂ -3,5-O-4) ²⁻	22
III. Concluzii	28
IV. Bibliografie	31

Cuvinte cheie: chimie organometalică, organopnictogen, hipercoordinare, ligand NCN, calcogen, activarea legăturii C–H

I. Introducere

Odată cu cercetările fundamentale ale lui Moulton și Shaw¹ și ale lui van Koten și colaboratorii,² chimia liganzilor de tip *pincer* s-a extins la diverse aplicații. Liganzii *pincer* s-au dovedit a fi sintoni versatili pentru metalele tranziționale și nu numai, adesea fiind utilizați pentru a induce diferite proprietăți metalului central, datorită unui control ridicat între stabilitate și reactivitate, ceea ce a deschis noi oportunități pentru proiectarea de catalizatori moleculari.³⁻⁵ Termenul de *pincer* este derivat din cuvântul *tang* din limba neerlandeză care se referă la o unealtă care se traduce grosier drept “cheie”, și a fost folosit în acest context pentru prima dată de către van Koten în anul 1986.⁶ Posibilitatea de a varia cu ușurință atomii donori, grupările organice atașate fie la atomul donator, fie în interiorul metalociclurilor și diferiți substituenți independent de natura metalului central, permite un nivel de control ridicat în jurul metalului. În ultimul deceniu, interesul în chimia compușilor hipervalenți ai elementelor grele din grupele principale a crescut ca urmare a particularităților lor structurale și a proprietății surprinzătoare de a emula comportamentul metalelor tranziționale, cum ar fi stările de oxidare variabile sau activarea de molecule mici.⁷⁻
⁹ Liganzii *pincer* de tip *NCN* au permis formarea de compuși organometalici hipercoordinați, iar Muscher și Perkins au propus o clasificare a acestora în baza nomenclaturii *N-M-L*, unde *N* reprezintă numărul de electroni de valență din orbitalii de frontieră ai metalului central (*M*) care este legat direct de un număr de liganzi (*L*).¹⁰⁻¹²

Cu toate că reacțiile de activare a legăturii C-H au fost pe larg întâlnite de-a lungul timpului în chimia metalelor tranziționale, în ultimii ani derivații elementelor din grupele principale au fost folosiți cu succes în acest scop. Cateva exemple includ activarea legăturii C-H în sisteme aromatice, în poziții alilice sau benzilice, dar și în poziția α din tioeteri ciclici.¹³⁻¹⁵ Activarea selectivă a legăturilor C-H considerate inerte este de o importanță majoră în sinteza organică și organometalică, dar și în cataliză sau în diferite procese industriale, fiind o alternativă rapidă pentru protocoale complicate de sinteză.¹⁶ Unul dintre principalele interese a fost stabilirea rolului atomilor de bismut din catalizatorul eterogen “*nMnO₃/Bi₂O₃*” folosit în procesul SOHIO pentru producția la scară industrială de acroleină și acrilonitril prin oxidarea sau amonoxidarea propenei.¹⁷

II. Contribuții originale

Preambul

În acest capitol este prezentată contribuția adusă prin prezenta lucrare chimiei compușilor organopnictogen, de-a lungul demersului nostru de a înțelege și extinde cunoștințele canonice despre chimia coordinativă a stibiului și bismutului. În acest context, scopul lucrării a fost fundamentat în principal pe exploatarea labilității legăturilor pnictogen–oxigen, respectiv pnictogen–sulf. Rezultatele obținute au fost împărțite în patru subcapitole, după cum urmează.

Cloruri organopnictogen(III) cu liganzi *NCN*

Acest subcapitol descrie sinteza și caracterizarea structurală a unei familii de noi dicloruri de organostibiu(III) și organobismut(III) care conțin diferiți liganzi *NCN* aromatici, utilizate în studiul reactivității cu ariloxizi și ariltiolați de potasiu..

Di(ariltiolați) organopnictogen(III)

În acest subcapitol este prezentată sinteza unei serii de noi di(ariltiolați) organopnictogen(III) hipercoordinați și investigarea descompunerii acestora în prezență de calcogeni sau iod.

Di(ariloxizi) organopnictogen(III)

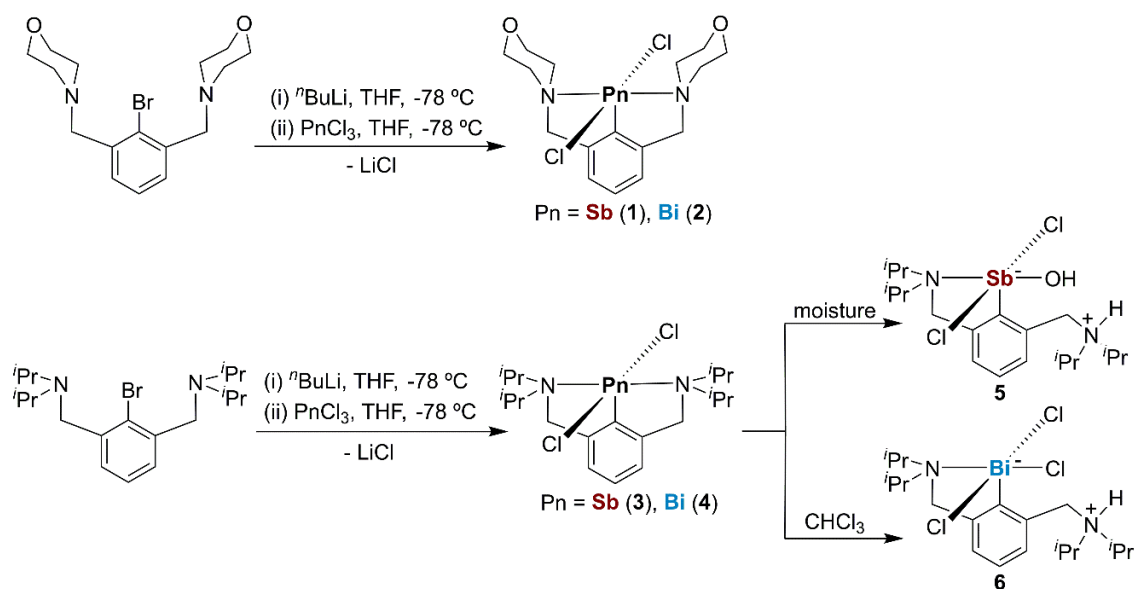
Compușii din aceasta clasă sunt utilizați ca potențiali precursori pentru sinteza de oxizi metalici. În literatura de specialitate sunt foarte puține exemple de di(ariloxizi) de organopnictogen(III) raportați, astfel trei noi compuși de acest tip au fost complet caracterizați în soluție sau în stare solidă în cadrul acestui subcapitol.

Activarea legăturii C–H. Complecși stibiu(III)- și bismut(III)-organici conținând ligandul $(C_6H_2^tBu_2-3,5-O-4)^{2-}$

În acest subcapitol sunt descrise sintezele și caracterizările structurale particulare a unor complecși unici stibiu(III)- și bismut(III)-organici conținând ligandul dianionic $(C_6H_2^tBu_2-3,5-O-4)^{2-}$, formați prin activarea legăturii C–H, respectiv investigarea prin calcule DFT pentru elucidarea mecanismului de formare a acestora.

II.I. Cloruri organopnictogen(III) cu liganzi NCN

Precursorii organopnictogen(III) [2,6- $\{O(CH_2CH_2)_2NCH_2\}_2C_6H_3\}PnCl_2$ [Pn = Sb (1), Bi (2)] au fost preparați prin litierea proliganului 2,6- $\{O(CH_2CH_2)_2NCH_2\}_2C_6H_3Br$ cu un mic exces de $nBuLi$, sub atmosferă inertă, în hexan anhidru la temperatura camerei. Derivatul organolitiu rezultat a fost izolat și suspendat în dietil eter, iar ulterior reacționat cu o cantitate echimoleculară de $PnCl_3$ [Pn = Sb, Bi] în dietil eter, la $-78\text{ }^\circ\text{C}$. O metoda îmbunătățită a fost mai departe dezvoltată, pentru a obține compușii țintă 1 și 2, cu randamente superioare de 63%, respectiv 65%. În acest scop compusul organolitiu [2,6- $\{O(CH_2CH_2)_2NCH_2\}_2C_6H_3\}Li$ a fost generat *in situ* în THF, la $-78\text{ }^\circ\text{C}$ și a fost ulterior reacționat cu un echivalent de $PnCl_3$ [Pn = Sb, Bi] dizolvat în THF, la $-78\text{ }^\circ\text{C}$ (Schema 1).

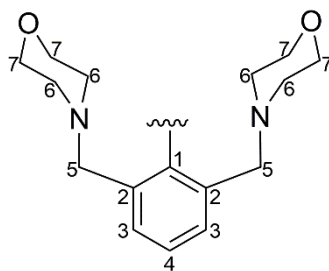


Schema 1. Sintezele compușilor 1–4.

Protocolul de sinteză îmbunătățit a fost mai departe folosit pentru a prepara diclorurile de organopnictogen(III) [2,6- $(iPr_2NCH_2)_2C_6H_3\}PnCl_2$ [Pn = Sb (3), Bi (4)] (Schema 1) prin litierea inițială a 2,6- $(iPr_2NCH_2)_2C_6H_3Br$ precum a fost descrisă pentru analogul cu staniu [2,6- $(iPr_2NCH_2)_2C_6H_3\}SnCl$.¹⁸ Proliganzii organici 2,6- $\{O(CH_2CH_2)_2NCH_2\}_2C_6H_3Br$ ¹⁹ și 2,6- $(iPr_2NCH_2)_2C_6H_3Br$ ²⁰ au fost sintetizați conform procedurilor raportate în literatura de specialitate. Compușii 3 și 4 au fost izolați sub forma unor solide de culoare galben pal.

Comportamentul în soluție al compușilor 1–4 a fost investigat prin spectroscopie RMN, iar atribuirea semnalelor de rezonanță din spectrele RMN de 1H și $^{13}C\{^1H\}$ a fost realizată cu ajutorul experimentelor de corelare COSY, HSQC and HMBC. Schema de

numerotare folosită pentru atribuirea semnalelor de rezonanță (^1H and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN) în cazul compușilor **1** și **2** este prezentată în Schema 2.



Schema 2. Schema de numerotare a ligandului 2,6- $\{\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\}_2\text{C}_6\text{H}_3$ folosită la atribuirea semnalelor RMN.

Spectrele RMN de ^1H și $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ale diclorurilor **1** și **2** prezintă în zona alifatică un singur set de semnale de rezonanță ceea ce indică faptul că cele două brațe pendante sunt echivalente. Comportamentul observat al compușilor **1** și **2** (Figura 1) în soluție este similar cu al altor dihalogenuri de organopnictogen(III) înrudite,^{21,22} și indică o interacțiune intramoleculară $\text{N} \rightarrow \text{Pn}$ puternică, așa cum se observă și în stare solidă (*vide infra*), care împiedică procesul de inversie piramidală al atomilor de azot și de inversie de conformație al ciclurilor morfolinilice. Astfel, spectrele ^1H RMN ale **1** și **2** prezintă semnale distincte pentru protonii axiali și ecuatoriali atribuiți ca H_{6a} , H_{6e} , H_{7a} și H_{7e} , luând în considerare poziția relativă față de inelul morfolinic și față de legătura $\text{N} \rightarrow \text{Pn}$.

De remarcat în cazul spectrelor RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ale compușilor **1** și **2** este faptul că cel mai dezecranat semnal de rezonanță este atribuit atomului de carbon *ipso* (legat direct de metalul central) la deplasări chimice de δ_{Cq} 152.07 ppm pentru **1** și δ_{Cq} 204.78 ppm pentru **2**. Poziția surprinzător de dezecranată a semnalului de rezonanță atribuit atomului de carbon *ipso* legat de bismut [și în general în cazul tuturor compușilor organobismut(III) prezentați în aceasta lucrare] în comparație cu deplasarea chimică a semnalului analog în **1**, poate fi atribuită în principal efectului de spin-orbita a atomului greu asupra atomului ușor (efectul SO-HALA).²³

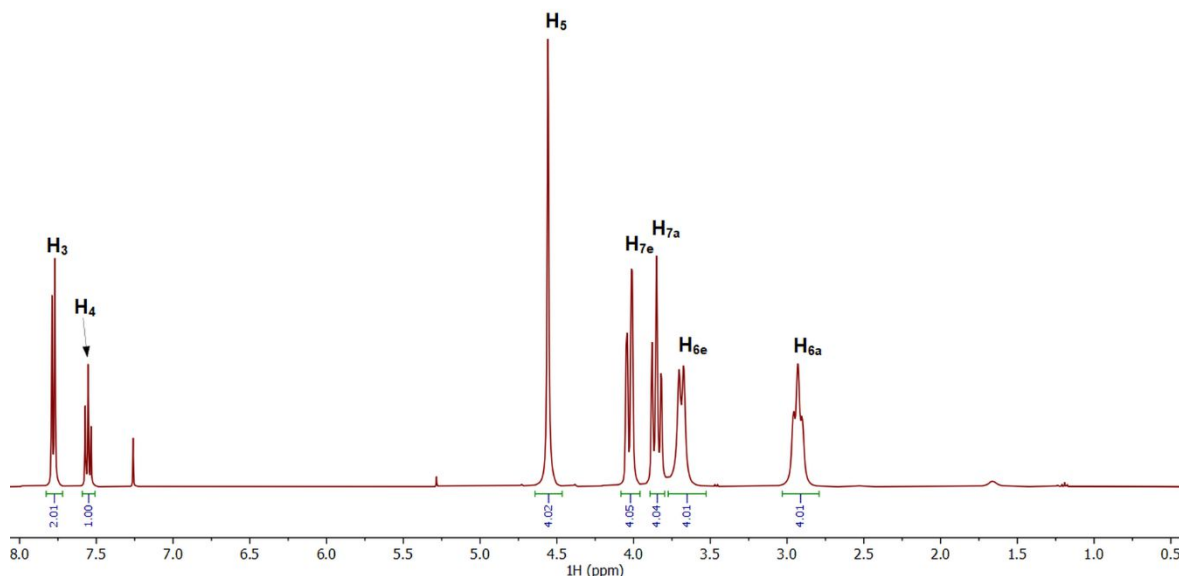


Figura 1. Spectrul ^1H RMN (CDCl_3 , 400.13 MHz) al compusului $[\text{2,6-}\{\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\}_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{BiCl}_2$ (**2**).

Structura moleculară a compusului **1** prezintă un aranjament în T al fragmentului CSbX_2 ($\text{X} = \text{Cl}/\text{Br}$), unde C este atomul de carbon provenit de la ligandul *NCN*-aril, cu atomii de clor situați în *trans* unul față de celălalt [Cl1-Sb1-Cl2 $171.65(12)^\circ$] (Figura 2). Prezența atomilor de brom reziduali va fi neglijată în prezenta discuției a structurii moleculare. Lungimile de legătură Sb-Cl situate în *trans* în compusul **1** [Sb1-Cl1 $2.700(7)$ Å; Sb1-Cl2 $2.608(4)$ Å] sunt considerabil mai lungi decât suma razelor covalente ale atomilor corespunzători [$\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Sb}, \text{Cl})$ 2.41 Å],²⁴ ceea ce e în concordanță cu teoria formării legăturilor *3c-4e* în moleculele hipervalente. Atomii de azot din ambele brațe pendante ale ligandului *NCN*-aril coordonează puternic la atomul de stibiu, după o dispunere *meridională* [N1-Sb1-N2 $151.07(9)^\circ$], așa cum rezultă din tăria interacțiunii Sb-N intramoleculare [Sb1-N1 $2.471(3)$ Å; Sb2-N2 $2.480(3)$ Å] [*cf.* $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Sb}, \text{N})$ 2.10 Å,²⁴ și $\Sigma r_{\text{vdw}}(\text{Sb}, \text{N})$ 4.13 Å,²⁵].

Ca urmare a comportamentului ligandului *NCN* tridentat în stare solidă, geometria de coordinare în jurul atomului de stibiu în **1** este de piramidă pătrată distorsionată având parametrul $\tau_5 = 0.34$ ($\tau_5 = 1.00$ în cazul unei structuri de bipiramidă trigonală ideală și $\tau_5 = 0.00$ pentru geometria de piramidă pătrată)²⁶ și atomul de carbon C1 din fragmentul $(\text{NCN})\text{SbCl}_2$ situat în poziția apicală (specie hipervalentă *12-Sb-5*).¹¹

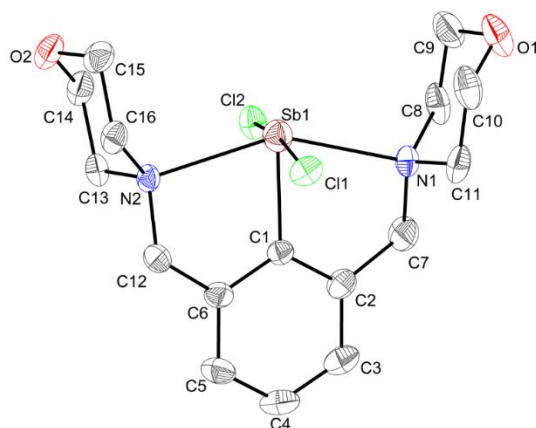


Figura 2. Diagrama ORTEP ilustrând izomerul (pR_{N1},pR_{N2}) -1 cu 50% probabilitate a elipsoizilor termali prezent în cristalul $1 \cdot \text{CHCl}_3$. Atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate.

Structurile compușilor **2** (Figura 3) și **4** (Figura 3) prezintă câteva caracteristici comune la nivel molecular, astfel: (i) prima sferă de coordinare constă dintr-o dispunere în T a nucleului CBiCl_2 , cu atomii de clor situați în *trans* [**2**: Cl1-Bi1-Cl12 $173.80(2)^\circ$; **4**: Cl1-Bi1-Cl1a $175.50(1)^\circ$], asemănător cu datele raportate în cazul altor halogenuri de monoorganobismut(III) [$2,6\text{-(Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$] BiX_2 [$\text{X} = \text{Cl, Br, I}$]²⁷ și [$2,6\text{-}\{\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\}_2\text{C}_6\text{H}_3$] BiX_2 [$\text{X} = \text{Cl, Br, I}$]²²; (ii) fragmentele CBiCl_2 în **2** și **4** sunt puternic coordonate de ligandul *pincer* corespunzător, după o dispunere în *trans* a atomilor de azot din ambele brațe pendante [**2**: Bi1-N1 $2.561(2)$, Bi1-N2 $2.565(2)$ Å; **4**: Bi1-N1 $2.615(2)$, Bi1-N1a $2.615(2)$ Å] [*cf.* $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Bi,N})$ 2.19 Å,²⁴ $\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{Bi,N})$ 4.20 Å²⁵]; (iii) luând în considerare interacțiunile intramoleculare $\text{N} \rightarrow \text{Bi}$ geometria de coordinare în jurul fragmentului $(\text{NCN})\text{BiCl}_2$ este de piramidă pătrată distorsionată ($\tau_5 = 0.47$ pentru **2** și $\tau_5 = 0.42$ pentru **4**).²⁶

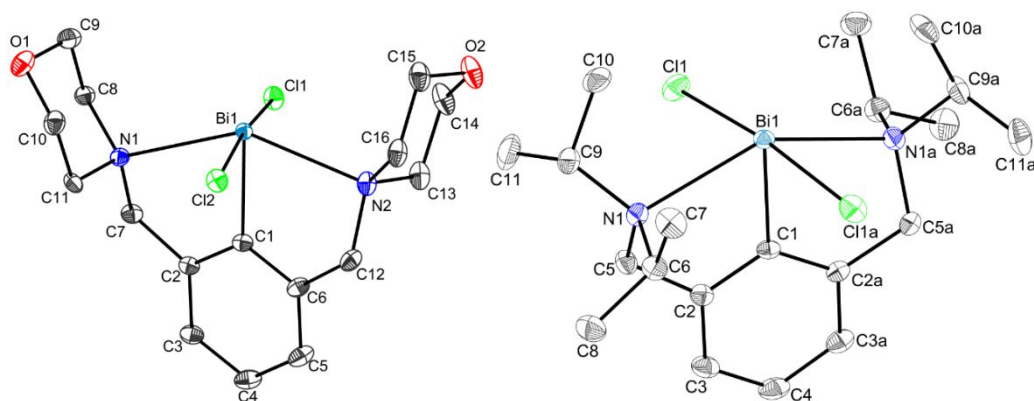


Figura 3. Diagrama ORTEP ilustrând izomerii (pR_{N1},pR_{N2}) -2 (stânga) and (pR_{N1},pR_{N1a}) -4 (dreapta) cu 50% probabilitate a elipsoizilor termali prezenți în cristalele $1 \cdot \text{CHCl}_3$ și **4** [atomii generați prin operații de simetrie ($I-x$, $I-y$, z) sunt notați cu "a"]. Atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate.

Diferite încercări de a obține cristale ale compusului **3** din soluții saturate ale **3** în acetonitril au eșuat, în schimb au produs cristale ale compusului *zwitterionic* **5**·CH₃CN de calitate adecvată pentru analiza prin difracție de raze X pe monocristal. Structura moleculară a lui **5** (Figura 4) indică prezența unui atom de stibiu pentacoordinat cu o geometrie de coordinare de piramida pătrată ușor distorsionată cu $\tau_5 = 0.05$ ($\tau_5 = 1.00$ pentru bipiramida trigonală ideală și 0.00 pentru piramidă pătrată).²⁶ Ligandul potential tridentat *NCN* acționează în acest caz ca un ligand *CN*-chelatic, doar unul dintre cele două brațe pendante este coordinat la metalul central [Sb1–N1 2.953(1) Å], celălalt braț nu interacționează cu atomul central de stibiu ca urmare a protonării atomului de azot corespunzător [N2–H2 0.886(1) Å, cf. $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{N,H}) 1.02 \text{ Å}^{24}$].

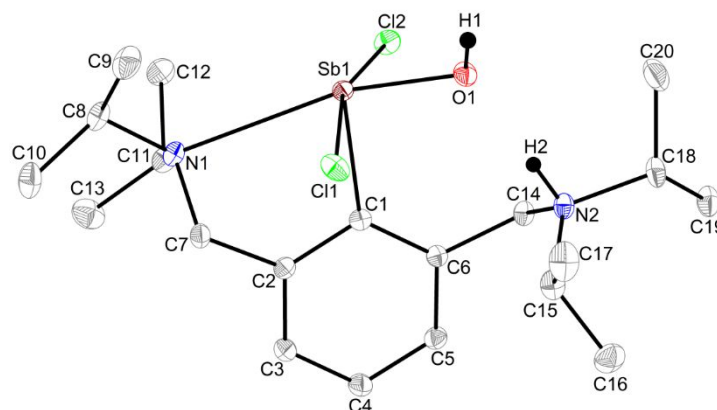
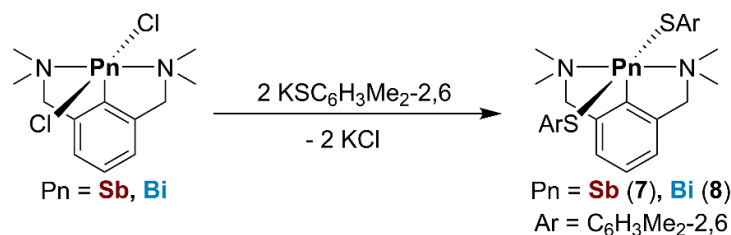


Figura 4. Diagrama ORTEP ilustrând zwitterionul (*p*S_{N1})-[2-(*i*Pr₂NCH₂)-6-{*i*Pr₂N⁺(H)CH₂}C₆H₃]Sb⁻Cl₂(OH) (**5**·CH₃CN) cu 50% probabilitate a elipsoizilor termali. Atomii de hidrogen (exceptând H1 și H2), izomerul (*p*R_{N1})-**5** prezent în unitatea asimetrică și molecula de solvent CH₃CN au fost omise pentru claritate.

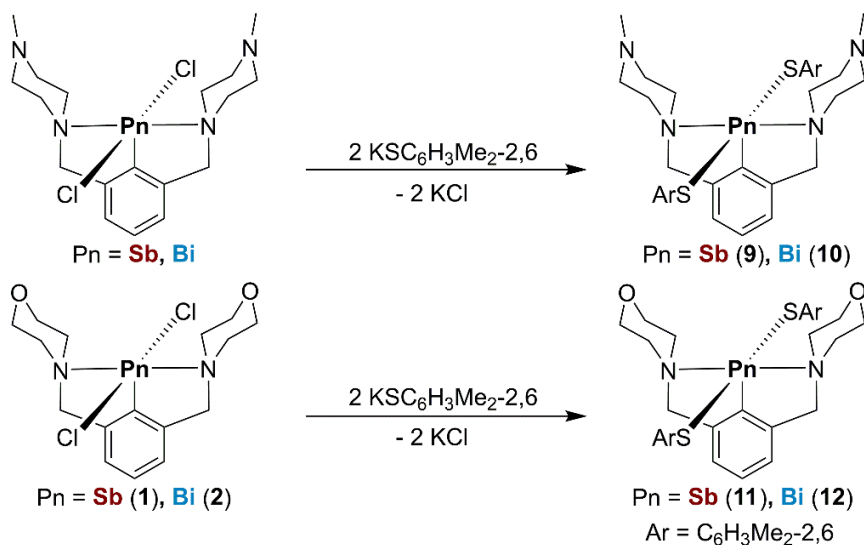
II.II. Di(ariltiolați) organopnictogen(III)

Di(ariltiolații) anticipați $[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{Sb}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{Me}_2-2,6)_2$ (**7**) and $[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{Bi}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{Me}_2-2,6)_2$ (**8**) au fost obținuți, cu randamente ridicate, prin reacția de metateză dintre diclorurile R^1PnCl_2 [$\text{R}^1 = 2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$; $\text{Pn} = \text{Sb},^{24a} \text{Bi}^{50}$] cu doi echivalenți de $\text{KSC}_6\text{H}_3\text{Me}_2-2,6$, fiind izolați sub forma unor solide sensibile la aer de culoare galben (**7**) sau portocaliu închis (**8**) (Schema 3).



Schema 3. Sintezele ariltiolaților **7** și **8**.

Au fost folosiți mai departe diferiți precursori organopnictogen(III) conținând liganzi NCN -aril mai voluminoși, dar asemănători cu $2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$, mai exact R^2PnCl_2 [$\text{R}^2 = 2,6-\{\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\}_2\text{C}_6\text{H}_3$; $\text{Pn} = \text{Sb},^{21} \text{Bi}^{22}$] și R^3PnCl_2 [$\text{R}^3 = 2,6-\{\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\}_2\text{C}_6\text{H}_3$; $\text{Pn} = \text{Sb}$ (**1**), Bi (**2**)].



Schema 4. Sintezele ariltiolaților **9–12**.

În acest scop, urmărind un protocol similar cu obținerea compușilor **7** și **8**, ariltiolații de monoorganopnictogen(III) $[2,6-\{\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\}_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{Pn}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{Me}_2-2,6)_2$ [$\text{Pn} = \text{Sb}$ (**9**), Bi (**10**)] și $[2,6-\{\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\}_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{Pn}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{Me}_2-2,6)_2$ [$\text{Pn} = \text{Sb}$ (**11**), Bi (**12**)] au fost sintetizați prin reacția directă de eliminare de KCl dintre clorurile de organopnictogen(III) și doi echivalenți de $\text{KSC}_6\text{H}_3\text{Me}_2-2,6$, în THF (Schema 4). Compușii

9–12 au fost izolați sub forma unor solide de culoare galben (**9**, **11**) și portocaliu închis (**10**, **12**), stabile în atmosferă inertă de argon.

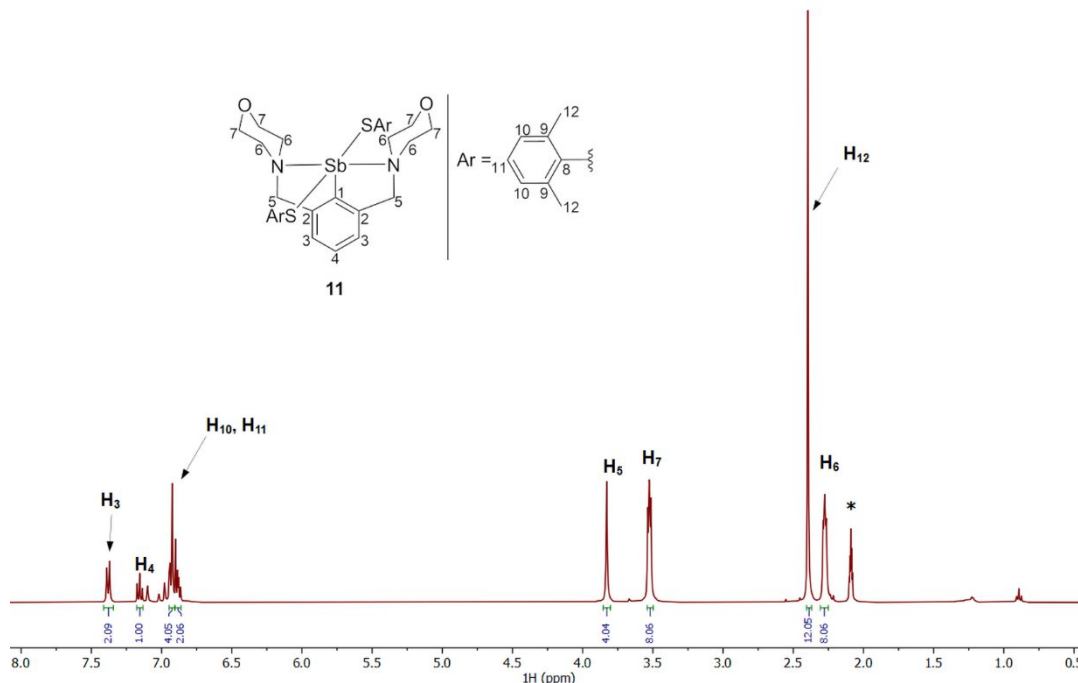


Figura 5. Spectrul ^1H RMN (toluen- d_8 , 400.13 MHz) al compusului [2,6- $\{\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\}_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Sb}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{Me}_2-2,6)_2$ (**11**).

Compușii **7–12** sunt stabili la temperatura camerei, în soluții de toluen- d_8 sau CD_2Cl_2 anhidri și dezaerați, dar se descompun complet în CDCl_3 . În spectrele ^1H RMN ale compușilor **9–12** protonii metilenici din ambele amine pendante apar sub forma unor rezonanțe de tip singlet largi (**9**, **11**) sau ascuțite (**10**, **12**). Lărgirea semnalelor de rezonanță observate în spectrele RMN de ^1H ale **9** și **11** (Figura 5) și în special în cazul compusului **7**, poate fi asociată cu un proces dinamic prezent în soluție care implică o coordonare alternativă a brațelor pendante, după cum a fost ilustrat în structurile moleculare în stare solidă ale **7** și **11** (*vide infra*), unde o singură grupare amină este coordonată la atomul central de stibiu. În regiunea alifatică a spectrelor ^1H RMN ale **9–12** protonii metilenici din fragmentele $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}$ și $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ apar sub forma a două semnale de rezonanță multiplu largi ca urmare a unui proces rapid de inversie de conformație combinat cu inversia *vertex* a atomilor de azot din heterociclurile corespunzătoare.

Spectrele de masă de înaltă rezoluție ale compușilor **7–12** au fost înregistrate folosind metoda de ionizare prin pulverizare electrostatică (ESI+) și deși nu au indicat formarea ionului molecular $[\text{M}^+ + \text{H}]$, cele mai abundente semnale în cazul ariltioaților de stibiu(III)

7, **9** și **11** corespund fragmentelor $[\text{RSbOH}]^+$ [m/z 329.06144 (100%) pentru **7**; m/z 439.14538 (100%) pentru **9**; m/z 413.07982 (53%) pentru **11**] și $[\text{RSb(SAr)}]^+$ [m/z 449.10155 (95%) pentru **7**; m/z 559.18520 (67%) pentru **9**; m/z 533.11861 (100%) pentru **11**]. Detectarea unor astfel de fragmente de tipul oxo-stibiu(III), ar putea indica un proces de descompunere a ariltiolaților discutați în prezența de H_2O sau O_2 . Cu toate acestea, în spectrele de masa de înaltă rezoluție ESI+ ale tiolaților de bismut(III), nu au fost detectate specii de tipul oxo-bismut(III), iar semnalele de bază corespund fragmentelor de tipul $[\text{M} - \text{SAr}]^+$, $[\text{RBi(SAr)}]^+$ [m/z 537.17734 (100%) pentru **8**; m/z 647.26587 (100%) pentru **10**; m/z 621.19448 (100%) pentru **12**].

Cristalele compușilor **7** și **8** conțin două molecule distincte în unitatea asimetrică, iar în cazul structurii moleculare a compusului **11** la unul dintre brațele pendante s-a observat o dezordine cu un grad de ocupare de 40% (A) și 60% (B). Structurile moleculare ale **7a**, **7b** (Figura 6) și **11** (Figura 7) sunt similare și în toate cele trei cazurile doar unul dintre cele două brațe pendante ale ligandului aril *NCN* este coordinat prin atomul de azot la metalul central, după cum este sugerat de distanța interatomică Sb–N [**7a**: Sb1–N1 2.737(1) Å; **7b**: Sb2–N3 2.666(12) Å; and **11**: Sb1–N1 2.843(1) Å], cu valori puțin mai mari în comparație cu distanțele Sb–N întâlnite în precursorul R^1SbCl_2 [Sb–N 2.422(8) and 2.491(9) Å²⁸], dar mai mici decât $\Sigma r_{\text{vdw}}(\text{Sb}, \text{N})$ 4.13 Å.²⁵ S-a observat că legătura Sb–S situată relativ în *trans* în raport cu interacțiunea intermoleculară $\text{N} \rightarrow \text{Sb}$, este influențată direct de tăria coordinerii interne azot–stibiu, astfel cu cât lungimea legăturii Sb–N este mai scurtă, cu atât mai lungă este legătura Sb–S corespunzătoare, trend ce este reflectat de următoarele perechi de lungimi de legătură Sb1–N1 / Sb1–S1 2.843(1) Å / 2.491(4) Å în **11** și 2.737(10) Å / 2.516(4) Å în **7a** și Sb2–N3 / Sb2–S3 2.666(12) Å / 2.519(4) Å în **7b**.

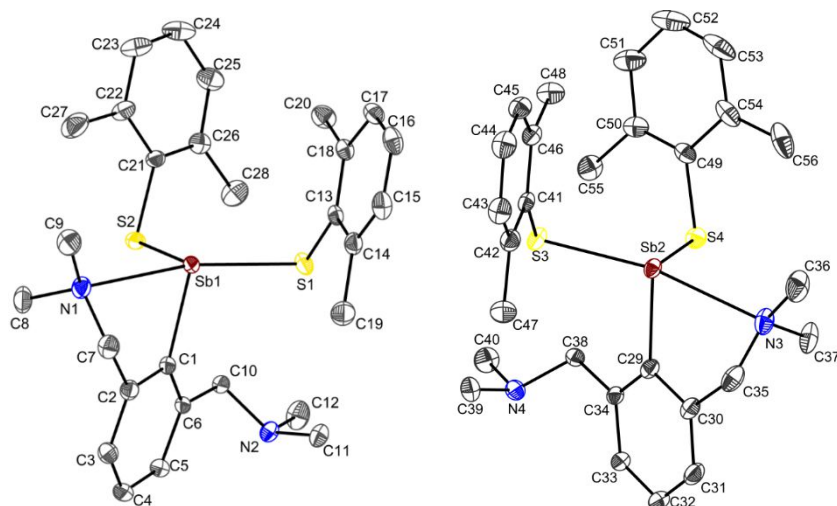


Figura 6. Diagrama ORTEP ilustrând izomerii (pS_{N1}, C_{Sb1})-**7a** (stânga) și (pR_{N3}, A_{Sb2})-**7b** (dreapta) cu 50% probabilitate a elipsoizilor termali. Atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate.

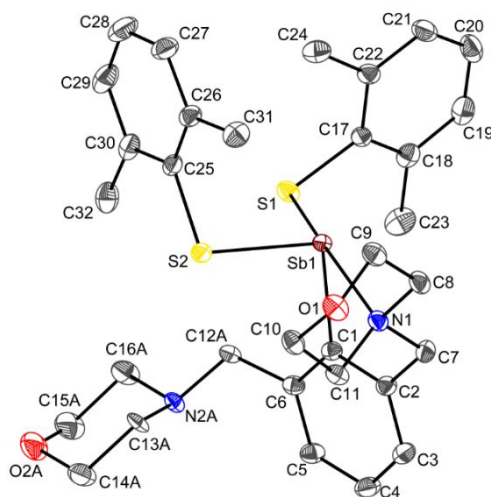


Figura 7. Diagrama ORTEP ilustrând izomerul (pS_{N1}, C_{Sb1})-**11** cu 50% probabilitate a elipsoizilor termali. Atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate.

Spre deosebire de tiolații **7** și **11**, structurile moleculare ale **8** (Figura 8) și **12** (Figura 9) au evidențiat un comportament diferit al liganzilor *NCN*-aril, și anume în moleculele **8a** și **8b** liganzii *pincer* adoptă un mod de coordinare *meridional* [**8a**: N1–Bi1–N2 144.38(4)°; **8b**: N3–Bi2–N4 144.09(5)°] cu atomii de carbon *ipso* C1, respectiv, C29, în poziții apicale, în timp ce atomii de azot din brațele pendante în **12** ocupă poziții bazale în *trans* într-o orientare de piramidă pătrată distorsionată în jurul atomului central de bismut. În cazul structurii compusului **12** ligandul *NCN* corespunzător preferă să coordineze prin atomii de azot *facial* [N1–Bi1–N2 110.94(5)°] în *trans* față de legăturile Bi–S [N1–Bi1–S1 153.88(4)°; N2–Bi1–S2 150.14(4)°], astfel geometria de coordinare în jurul atomului de Bi

pentacoordinat, este de piramidă pătrată distorsionată atomii N1 și N2 situați în *cis* în planul bazal și atomul C1 în poziție apicală.

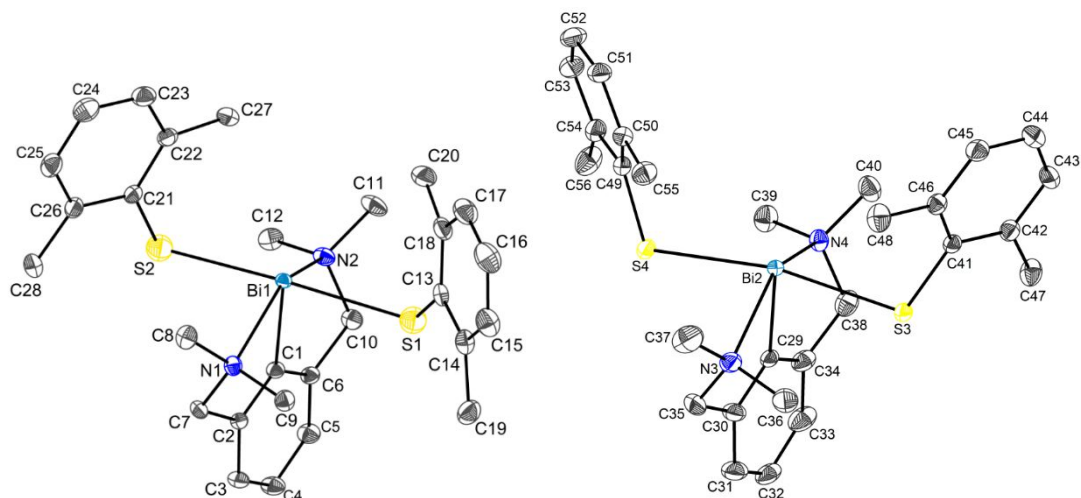


Figura 8. Diagrama ORTEP ilustrând izomerii (pR_{N1}, pR_{N2})-**8a** (stânga) și (pR_{N3}, pR_{N4})-**8b** (dreapta) cu 50% probabilitate a elipsoizilor termali. Atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate.

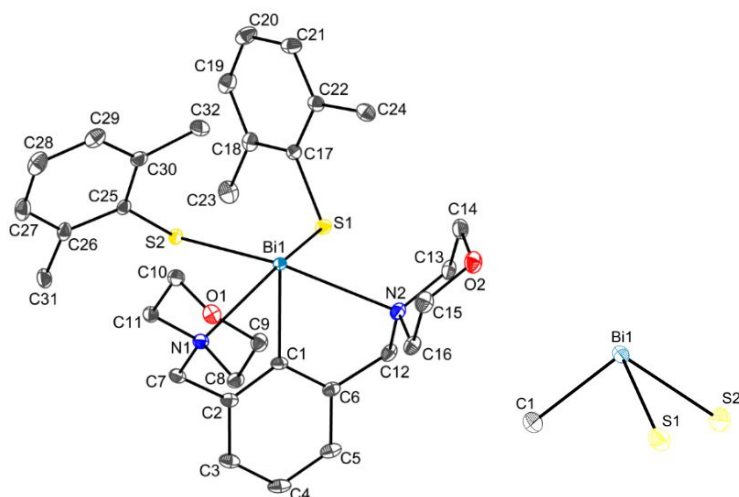
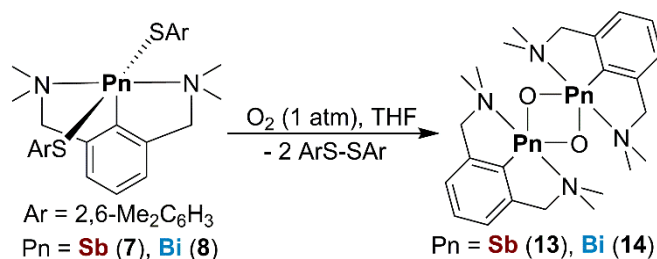


Figura 9. Diagrama ORTEP ilustrând izomerul (pR_{N1}, pS_{N2})-**12** cu 30% probabilitate a elipsoizilor termali. Perspectivă a fragmentului piramidal CBiS₂ (dreapta). Atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate.

Reacțiile di(ariltiolaților) de organopnictogen(III) cu calcogeni. Compușii **7** și **8** s-au dovedit a fi rezistenți la hidroliză, acest comportament fiind evidențiat și în alte lucrări din literatura de specialitate.²⁹ În acest sens, noii tiolați organopnictogen(III) ar putea urma un proces de descompunere aerobă după cum a fost observat în ariltiolații homoleptici de stibiu(III) și bismut(III) $\text{Pn}(\text{EC}_6\text{H}_2\text{R}_3\text{-2,4,6})_3$ (E = S, Se; R = Me, *i*Pr, *t*Bu), care se descompun în soluție la disulfurile corespunzătoare, procesul fiind catalizat de prezența oxigenului molecular.³⁰



Schema 5. Descompunerea aerobă a compușilor **7** și **8**.

Cu scopul de a valida aceasta idee, soluțiile în THF dezaerat ale compușilor **7** și **8** au fost expuse la o atmosferă anhidră de O₂ (1 atm) (Schema 5). În decurs de câteva minute soluția galbenă (**7**), respectiv portocalie (**8**) au devenit galben pal.

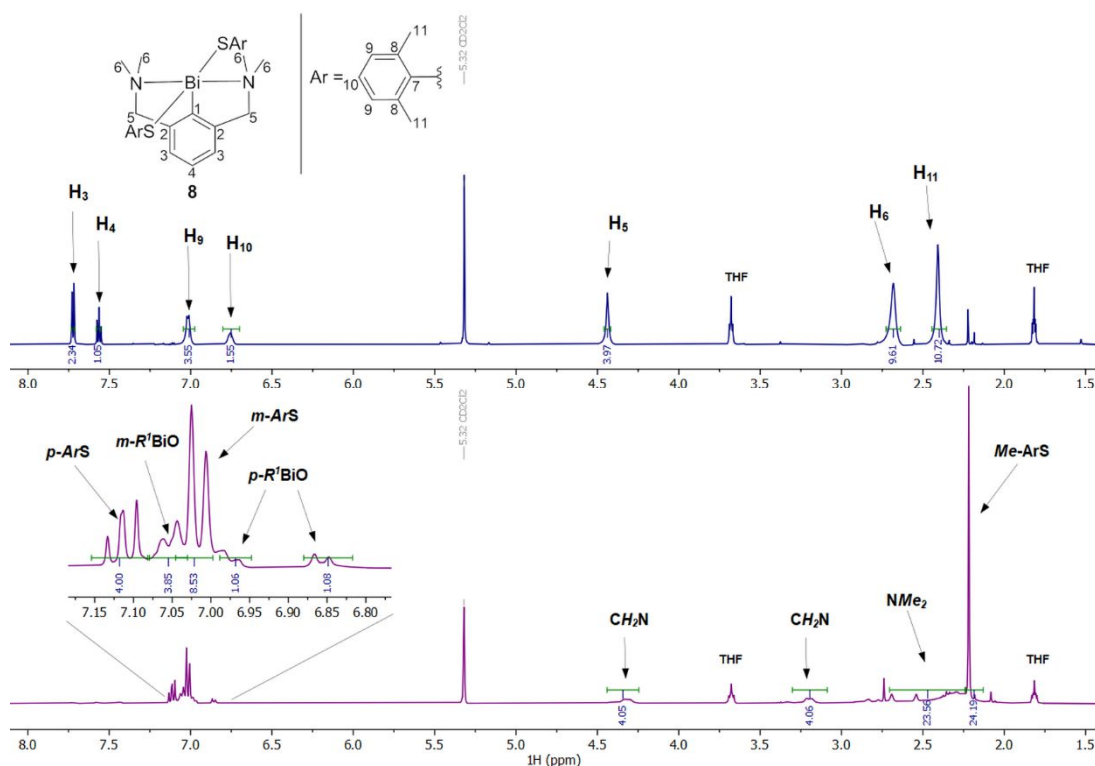


Figura 10. Spectrele ¹H RMN (CD₂Cl₂, 400.13 MHz) al compusului [2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃]Bi(SC₆H₃Me₂-2,6)₂ (**8**) (albastru) și al amestecului de produși rezultați în urma procesului de descompunere într-o oră (magenta).

Spectrele RMN de ^1H ale soluțiilor (Figura 10) rezultate au indicat faptul ca tiolații **7** și **8** s-au consumat complet, cu formarea concomitentă a două specii diferite, identificate ulterior ca produsul organic de oxidare ArS-SAr ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-2,6}$)³¹ și oxizii ciclici corespunzători $\text{cyclo-[2,6-(Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Pn}(\mu\text{-O})_2$ [$\text{Pn} = \text{Sb}$ (**13**),³² Bi (**14**),³³], în raport de 2:1.

Structura moleculară a evidențiat faptul ca **14** a cristalizat în jurul unui centru de inversie cu legăturile Bi-C din ligandul aril NCN dispuse aproape ortogonal pe inelul planar format din atomii Bi_2O_2 într-o orientare *anti* a legăturilor Bi-C corespunzătoare (orientare relativă față de inelul Bi_2O_2), astfel încât în cristalele compusului **14** a fost observat doar izomerul $\text{cyclo-anti-(pR}_{\text{N1}},\text{pS}_{\text{N2}})(\text{pS}_{\text{N1a}},\text{pR}_{\text{N2a}})$ (Figura 11). Ligandul aromatic *pincer* 2,6-(Me_2NCH_2) $_2\text{C}_6\text{H}_3$ a preferat o coordinare în *cis* a brațelor pendante la atomul de bismut [N1-Bi1-N2 $121.19(4)^\circ$], astfel fiecare atom de azot coordonează aproape în *trans* față de o legătură Bi-O [N1-Bi1-O1a $146.60(4)^\circ$; N2-Bi1-O1 $148.55(4)^\circ$]. Ca o consecință a coordinației de tip NCN , ciclul central format din patru membri Bi_2O_2 este puțin asimetric [Bi1-O1 $2.132(13)$ Å, Bi1-O1a $2.114(12)$ Å, *cf.* $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Bi},\text{O})$ 2.14 Å²⁴] cu unghiurile *endociclice* diferite [Bi1-O1-Bi1a $100.27(5)^\circ$; O1-Bi1-O1a $79.73(5)^\circ$].

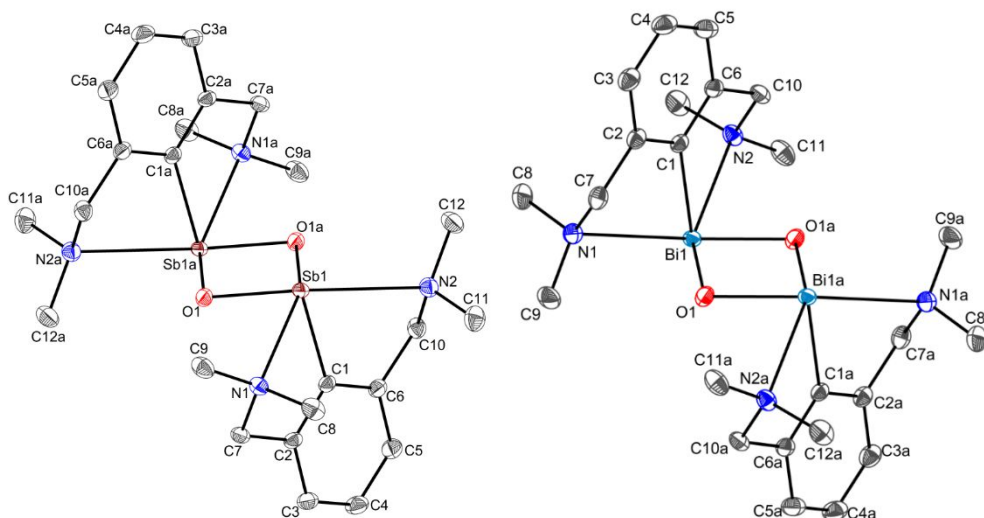


Figura 11. Diagrama ORTEP ilustrând izomerii $\text{cyclo-anti-(pR}_{\text{N1}},\text{pS}_{\text{N2}})(\text{pS}_{\text{N1a}},\text{pR}_{\text{N2a}})$ -**13** (stânga) și $\text{cyclo-anti-(pR}_{\text{N1}},\text{pS}_{\text{N2}})(\text{pS}_{\text{N1a}},\text{pR}_{\text{N2a}})$ -**14** (dreapta) cu 50% probabilitate a elipsoizilor termali. Atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate [atomii generați prin operații de simetrie ($1-x$, $1-y$, $1-z$) sunt notați cu “a”].

Interacțiuni intermoleculare slabe de tipul $\text{Bi}\cdots\text{Bi}$ între unitățile dinucleare *anti*-($\text{pR}_{\text{N1}},\text{pS}_{\text{N2}})(\text{pS}_{\text{N1a}},\text{pR}_{\text{N2a}})$, mai scurte decât dublul razelor van der Waals ale atomului de bismut [$\text{Bi1}\cdots\text{Bi1b}$ 4.15 Å, *cf.* $\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{Bi},\text{Bi})$ 5.08 Å²⁵] formează un lanț polimeric în cristalul compusului **14** (Figura 12).

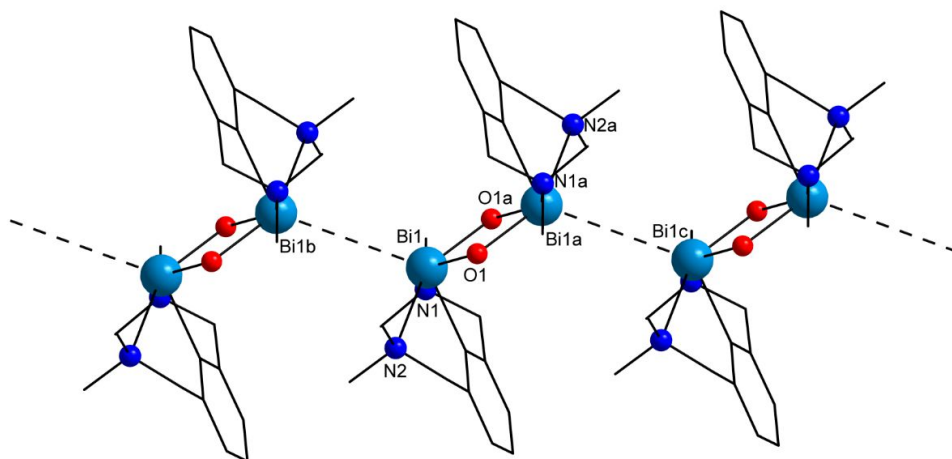
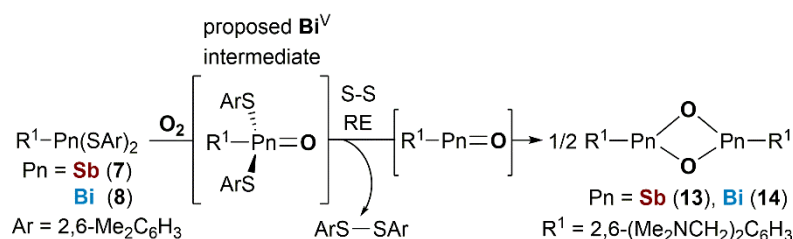


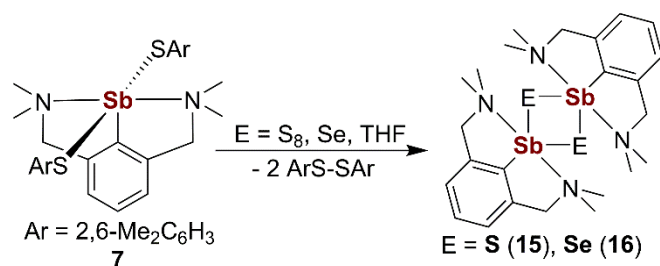
Figura 12. Lanț polimeric construit prin interacțiuni intermoleculare Bi···Bi în **14** [atomii generați prin operații de simetrie ($I-x, I-y, I-z$), ($2-x, I-y, I-z$) and ($-I+x, y, z$), sunt notați cu “a”, “b” și “c”].

În ansamblu, pe baza tuturor rezultatelor experimentale corroborate, a fost propus un mecanism de reacție (Schema 6), unde prima etapă este adicția oxidativă a calcogenului la ariltiolatul organopnictogen(III), ceea ce generează specii tranzitorii instabile Pn(V) care elimină reductiv disulfura ArS–SAr cu formarea de specii monomere reactive $[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{Pn}=\text{O}$ care la rândul lor urmează o cicloadiție $[2+2]$ cu formarea în final a oxizilor dinucleari ciclici stabili, **13** și **14**.



Schema 6. Mecanismul propus pentru formarea compușilor **13** și **14**.

Pentru a studia mai departe acest comportament, compusul **7** a fost reacționat cu o cantitate stoechiometrică de sulf elemental în THF (Schema 7), iar soluția inițială de culoare galben intens s-a estompat imediat. Spectrele ^1H și $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN ale amestecului brut de reacție au confirmat prezența disulfurii ArS–SAr (Ar = $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-2,6}$)³¹ și a compusului *cyclo*- $[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Sb}(\mu\text{-S})]_2$ (**15**).³⁴



Scheme 7. Reacțiile compusului **7** cu calcogeni.

Urmarind un protocol similar de sinteză, reacția tiolatului de organostibiu(III) (**7**) cu seleniu elemental a dus la formarea seleniurii de stibiu [2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃]Sb=Se (**16**). Asemenea structurii în stare solidă a oxidului **14**, diseleniura **16** prezintă un inel central asimetric Sb₂Se₂ [Sb1–Se1–Sb1a 94.27(2)°; Se1–Sb1–Se1a 85.73(1)°] (Figura 13), cu distanțele interatomice Sb–Se [Sb1–Se1 2.610(5) Å; Sb1–Se1a 2.636(5) Å] apropiate de valoarea unei legături covalente simple [*cf.* $\Sigma r_{cov}(Sb,Se)$ 2.59 Å²⁴], dar semnificativ mai mari decât distanța raportată pentru legătura dublă Sb=Se observată în structura monomerului [2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃]Sb=Se [Sb–Se 2.439(7) Å³⁵].

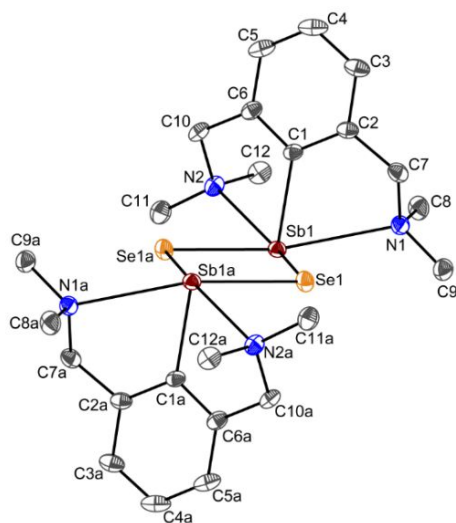
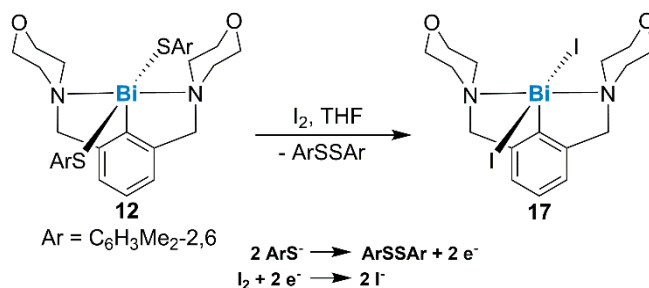


Figura 13. Diagrama ORTEP ilustrând izomerul *cyclo-anti-(pSN₁,pRN₂)(pRN_{1a},pSN_{2a})-16* cu 50% probabilitate a elipsoizilor termali. Atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate [atomii generați prin operații de simetrie ($1-x$, $1-y$, $1-z$) sunt notați cu “a”].

Reacția compusului 12 cu iod. Diiodura de organobismut(III) [2,6- $\{O(CH_2CH_2)_2NCH_2\}_2C_6H_3\}BiI_2$ (**17**) a fost izolată din reacția dintre tiolatul de bismut **12** și un echivalent de iod în THF (Schema 8).



Schema 8.

În mod surprinzător, când **12** a fost reacționat cu 2 echivalenți de iod, cristale de tipul $17 \cdot 0.5\text{I}_2$ au fost izolate dintr-o soluție concentrată de THF. Structura moleculară a aductului a relevat o unitate heterotrimeră ($17 \cdots \text{I}_2 \cdots 17$) ce conține izomerii (pS_{N1}, pS_{N2})- și (pR_{N1}, pR_{N2})-**17** conectați prin molecula de I_2 , unde moleculele de I_2 adoptă o coordonare în punte de tip *end-on* (Figura 14). Au fost facute mai multe observații experimentale pe baza definiției IUPAC a legăturii de halogen (XB),³⁶ unde moleculele lui **17** acționează ca acceptori (XBAs), în timp ce iodul molecular este un donor (XBD).

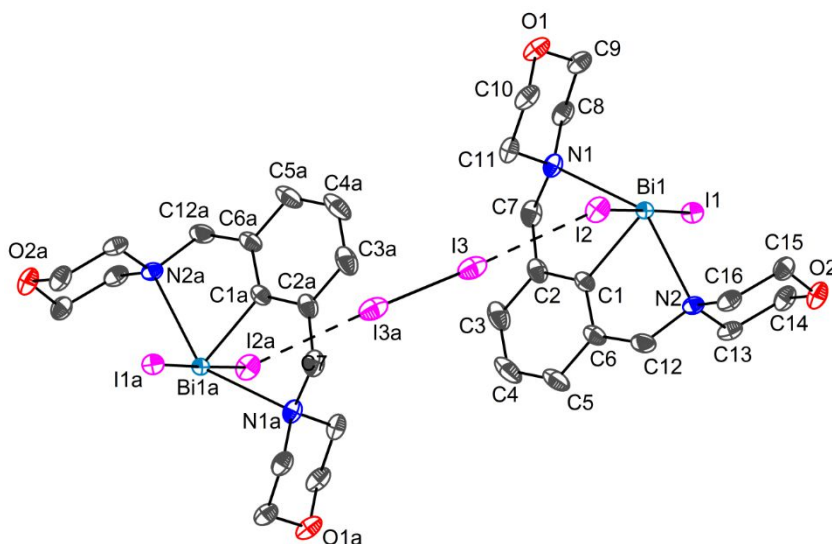
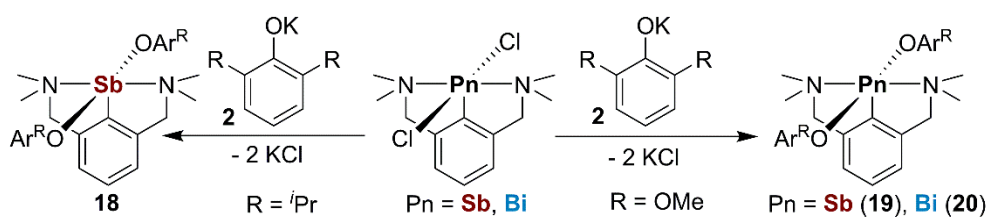


Figura 14. Diagrama ORTEP ilustrând heterotrimerul ($17 \cdots \text{I}_2 \cdots 17$) cu 20% probabilitate a elipsoizilor termali. Atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate [atomii generați prin operații de simetrie ($-x, 2-y, 1-z$) sunt notați cu “a”].

II.III. Di(ariloxizi) organopnictogen(III)

Reacțiile de metateză ale R^1PnCl_2 [$R^1 = 2,6-(Me_2NCH_2)_2C_6H_3$; $Pn = Sb, Bi$], cu 2 echivalenți de $KOC_6H_3^iPr_{2-2,6}$ și $KOC_6H_3(OMe)_{2-2,6}$ (Schema 9), în THF, au dus la formarea de noi di(ariloxizi) $R^1Sb(OC_6H_3^iPr_{2-2,6})_2$ (**18**), $R^1Sb[OC_6H_3(OMe)_{2-2,6}]_2$ (**19**) and $R^1Bi[OC_6H_3(OMe)_{2-2,6}]_2$ (**20**), izolați cu randamente ridicate, sub formă unor solide de culoare crem (**18**, **19**) și galben deschis (**20**). Compușii **18–20** sunt sensibili la umiditate și aer, păstrarea și manipularea acestora sub atmosferă inertă fiind obligatorie.



Schema 9. Sintezele ariloxizilor **18–20**.

Spectrele 1H și $^{13}C\{^1H\}$ RMN ale compușilor **18–20** sunt în concordanță o simetrie moleculară de tipul C_{4v} , în spectrele RMN a fost observat un singur set de rezonanțe pentru protonii ligandului R^1 și respectiv pentru grupările OAr [$Ar = C_6H_3^iPr_{2-2,6}$ or $C_6H_3(OMe)_{2-2,6}$]. Spectrele 1H RMN ale **18–20** măsurate în C_6D_6 pentru **18** și **20** sau în CD_3CN pentru **19**, prezintă caracteristici comune în cazul ligandului aromatic R^1 , mai exact protonii metilici și metilenici ai brațelor pendante apar sub forma a două semnale de rezonanță largi de tip singlet.

Structurile moleculare ale compușilor **18** și **20** au fost determinat prin difracție de raze X pe monocristal și sunt ilustrate în Figura 15, respectiv Figura 16. Structura lui **18** prezintă fragmentul central $CSbO_2$ dispus în T, cu atomii de oxigen plasați reciproc în poziție *trans* [$O1-Sb1-O1a$ $165.72(6)^\circ$], și ligandul NCN coordinat la metalul central prin ambii atomi de azot ai brațelor pendante [$N1-Sb1-N1a$ $149.31(6)^\circ$], formând astfel specia $12-Sb-5$ hipervalentă,¹¹ cu fragmentul $(NCN)SbO_2$ având o geometrie de piramidă pătrată distorsionată.

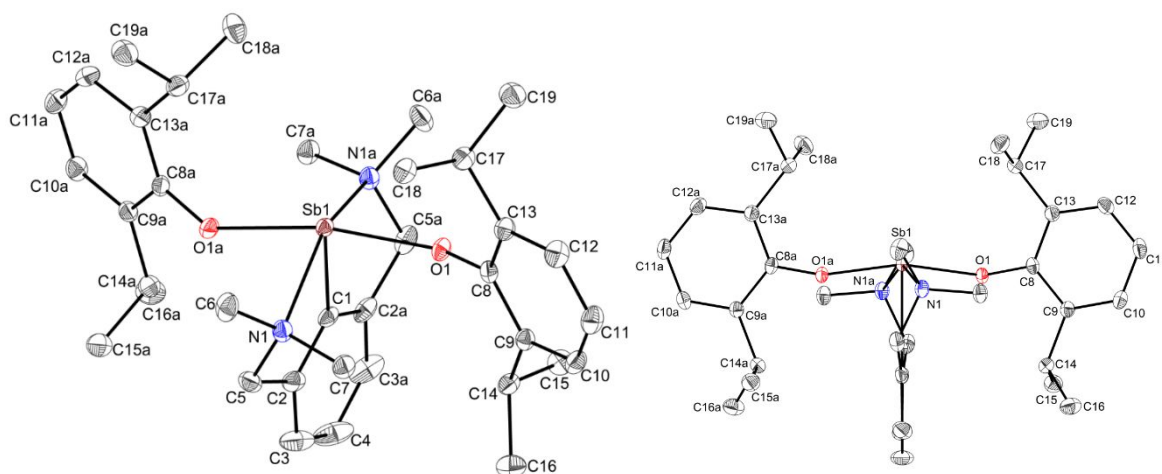


Figura 15. (stânga) Diagrama ORTEP ilustrând izomerul (pR_{N1}, pR_{N1a}) -**18** cu 50% probabilitate a elipsoizilor termali [atomii generați prin operații de simetrie ($1-x, y, 1.5-z$) sunt notați cu "a"]. (dreapta) Perspectivă din planul inelului *NCN*-aril. Atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate.

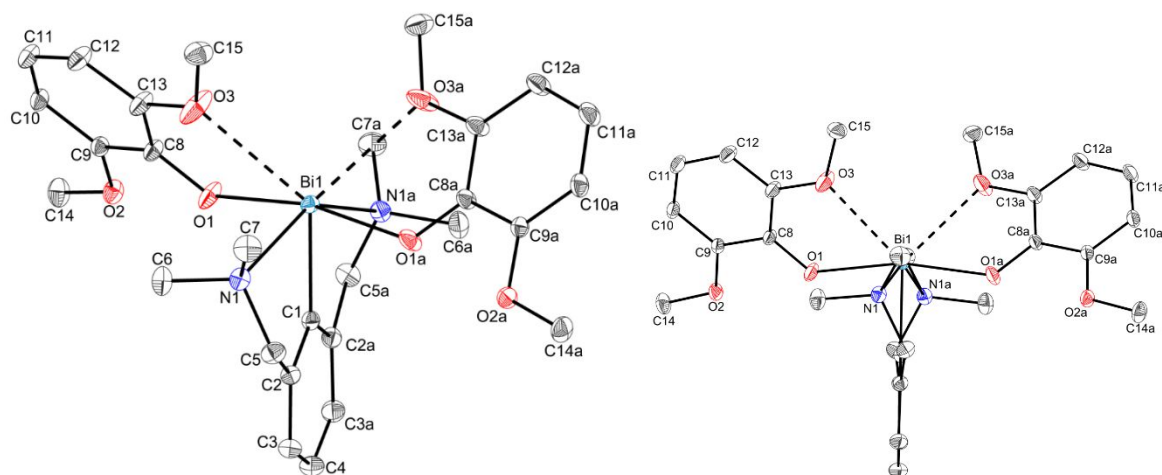
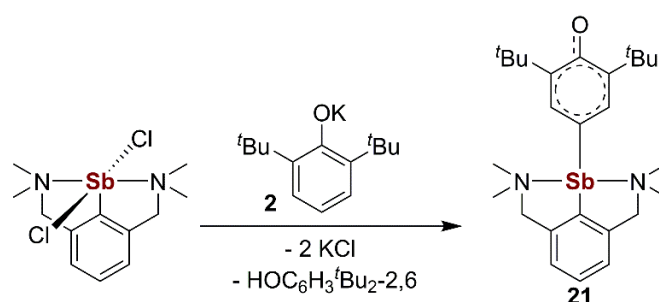


Figura 16. (stânga) Diagrama ORTEP ilustrând izomerul (pS_{N1}, pS_{N1a}) -**20** cu 50% probabilitate a elipsoizilor termali [atomii generați prin operații de simetrie ($1-x, y, 0.5-z$) sunt notați cu "a"]. (dreapta) Perspectivă din planul inelului *NCN*-aril. Atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate.

În structura moleculară a compusului **20** s-au observat interacțiuni non-covalente intramoleculare Bi–O între două grupări metoxi MeO și atomul central de bismut [Bi1–O3, Bi–O3a 2.821(9) Å, cf. $\Sigma r_{vdw}(\text{Bi}, \text{O}) 4.04 \text{ \AA}^{25}$], astfel că în acest caz geometria de coordinare în jurul metalului este cel mai bine descrisă ca fiind primatică trigonală monocapată.

II.IV. Activarea legăturii C–H. Complecși stibiu(III)- și bismut(III)-organici conținând ligandul (C₆H₂^tBu₂-3,5-O-4)²⁻

R¹SbCl₂ a fost reacționat cu 2 echivalenți de KOC₆H₃^tBu₂-2,6, în THF, și un compus unic de culoare galben fluorescent s-a format, R¹Sb(C₆H₂^tBu₂-3,5-O-4) (**21**) [R¹ = 2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃], în mod asemănător cu R¹Bi(C₆H₂^tBu₂-3,5-O-4),^{37,38} prin activarea legăturii C–H (Schema 10). Spectrele ¹H și ¹³C{¹H} RMN ale brutului de reacție au confirmat formarea lui **21**, alături de fenolul parinte 2,6-^tBu₂C₆H₃OH ca singurul produs organic secundar, în raport de 1:1. Compusul **21** a fost izolat sub forma unui solid extrem de sensibil la umiditate și aer.



Schema 10. Sinteza compusului **21**.

Spectrul ¹H RMN al complexului **21** prezintă despicarea semnalelor corespunzătoare protonilor din ligandul R¹ în concordanță cu un ambient distinct indus prin coordinarea răsucită puternică a brațelor pendante la atomul central, astfel în spectru apar două semnale de rezonanță de tip singlet datorate protonilor metilici și un sistem de spin AB asociat cu protonii metilenici diastereotopici. Studiul ¹H RMN la temperatură variabilă a compusului **21** în CD₂Cl₂ a relevat faptul că la scăderea treptată a temperaturii, semnalul de rezonanță larg atribuit protonilor din *tert*-butil a atins coalescența la 20 °C ($\Delta G^\ddagger = 13.5$ kcal/mol, calculată folosind ecuația Eyring)³⁹, iar racirea ulterioară duce la rezolvarea semnalului în două semnale de rezonanță ascuțite de tip singlet cu deplasările chimice la δ_H 1.31 și 1.04 ppm cu $\Delta\delta_H$ 135.95 Hz la -50 °C (Figura 17). Mai mult, semnalul de rezonanță larg corespunzător protonilor aromatici din ligandul (C₆H₂^tBu₂-3,5-O-4)²⁻, este despicat de asemenea la -50 °C în două semnale de rezonanță singlet la δ_H 7.20 și 6.36 ppm, indicând faptul că la această temperatură rotația în jurul legăturii Sb–C_{oxo-aril} este restricționată.

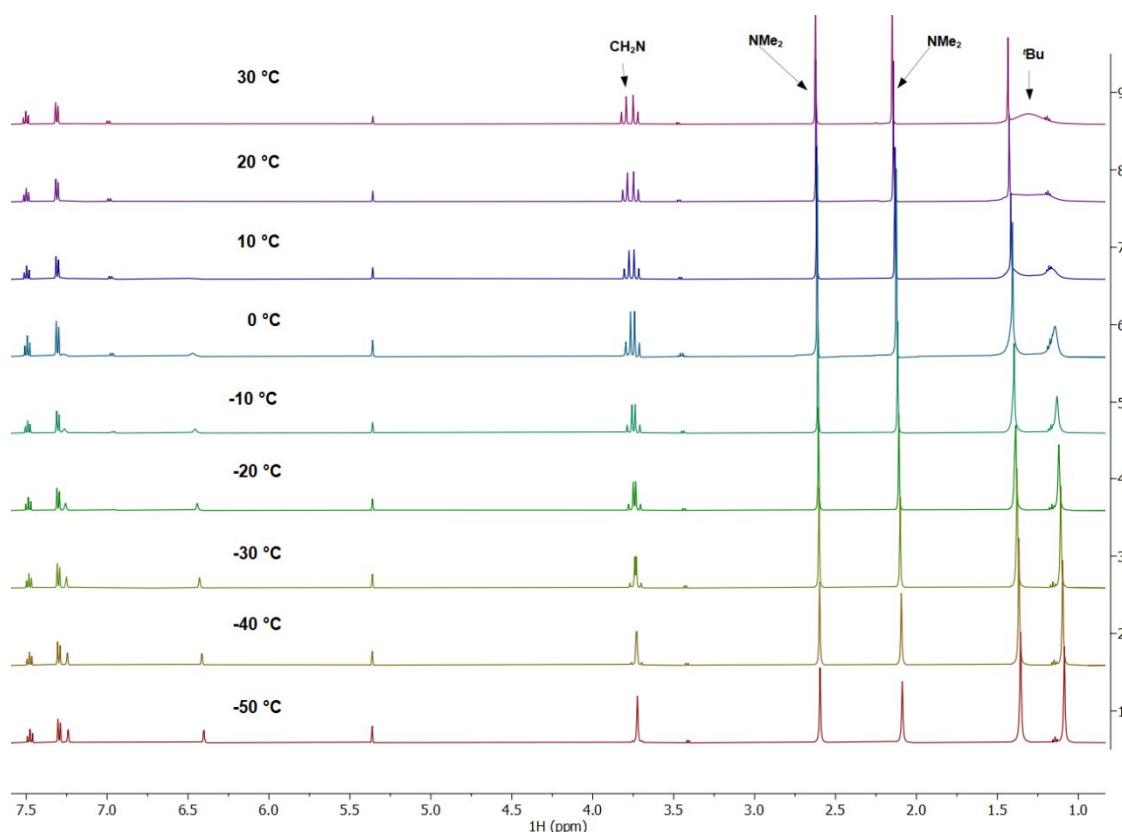
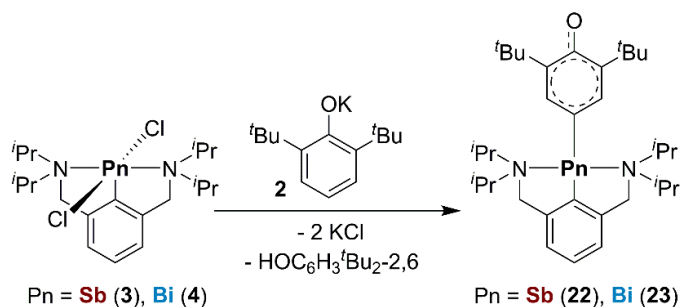


Figura 17. Spectrul ^1H RMN la temperatură variabilă (CD_2Cl_2 , 500.13 MHz) al **21**.

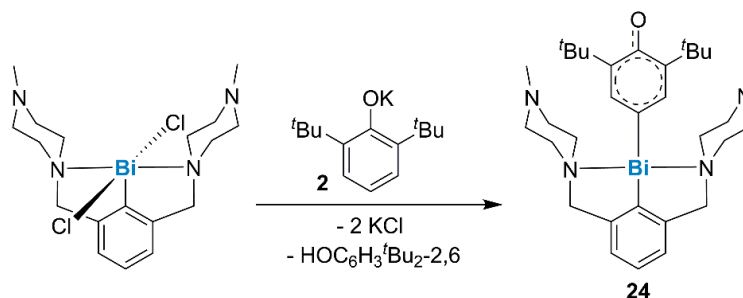
Cu scopul de a explora în continuare natura acestor compuși organopnictogen unici, diclorurile R^4PnCl_2 [$\text{Pn} = \text{Sb}$ (**3**), Bi (**4**)], conținând ligandul NCN -aril $\text{R}^4 = 2,6$ -($i\text{Pr}_2\text{NCH}_2$) $_2\text{C}_6\text{H}_3$, au fost reacționate cu doi echivalenți de $\text{KOC}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_2$ -2,6 (Schema 11). Compușii $\text{R}^4\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_2^t\text{Bu}_2$ -3,5-O-4) (**22**) și $\text{R}^4\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_2^t\text{Bu}_2$ -3,5-O-4) (**23**) s-au format imediat, iar după îndepărtarea produsului secundar nedorit $2,6$ - $t\text{Bu}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$ prin spălare cu hexan fierbinte anhidru, compușii țintă au fost izolați sub forma unor solide de culoare portocalie (**22**) și roșu închis (**23**) stabile în atmosferă inertă de argon.



Schema 11. Sintezele compușilor **22** și **23**.

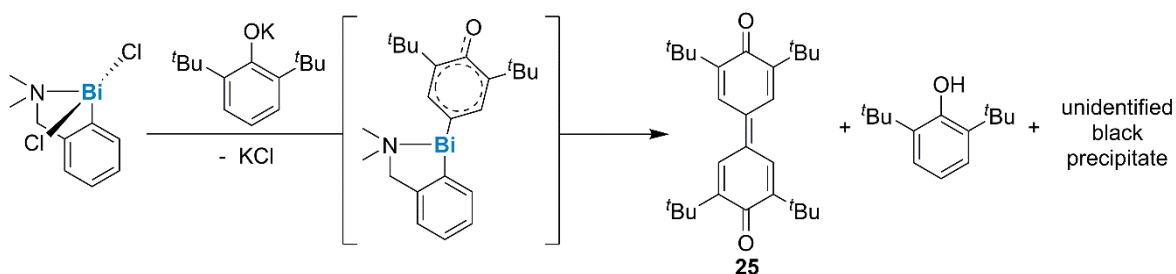
Similar cu **21–23**, compusul $\text{R}^2\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_2^t\text{Bu}_2$ -3,5-O-4) (**24**) [$\text{R}^2 = 2,6$ - $\{\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\}_2\text{C}_6\text{H}_3$] a fost obținut cu randamente ridicate sub forma unui solid

de culoare roșu închis, prin reacția dintre diclorura de organobismut(III) R^2BiCl_2 (**2**) cu doi echivalenți de ariloxid de potasiu $KOC_6H_3^tBu_{2-2,6}$ (Schema 12). Comportamentul în soluție al compusului **24** a fost de asemenea monitorizat prin spectroscopie RMN, iar atribuirea semnalelor din spectrele RMN de 1H și ^{13}C s-a realizat pe baza experimentelor 2D RMN de corelare (COSY, HSQC, HMBC and ROESY).



Schema 12. Sinteza compusului **24**.

Un experiment diferit a fost încercat pentru a elucida importanța liganzilor *pincer* de tip *NCN* pentru stabilizarea complecșilor organopnictogen(III) cu ligandul oxo-aril ($C_6H_2^tBu_{2-3,5-O-4}$) $^{2-}$ (Schema 13). Astfel, atunci când diclorura de organobismut(III) $[2-(Me_2NCH_2)C_6H_4]BiCl_2$,⁴⁰ care prezintă un singur braț pendent fiind o specie *10-Bi-4* hipervalentă,¹¹ a fost reacționată cu doi echivalenți de $KOC_6H_3^tBu_{2-2,6}$, nu s-a obținut complexul $[2-(Me_2NCH_2)C_6H_4]Bi(C_6H_2^tBu_{2-3,5-O-4})$ așteptat, în schimb a fost identificat un amestec complex de produși, mai exact produsul de cuplare C–C 3,3',5,5'-tetra-*tert*-butil-4,4'-difenochinonă (**25**), caracterizat prin spectroscopie 1H și $^{13}C\{^1H\}$ RMN,⁴¹ și prin difracție de raze X pe monocristal, alături de un precipitat negru neidentificat și 2,6- tBu_2C_6H_3OH .



Schema 13. Formarea produsului de cuplare C–C (**25**).

Structura moleculară a compusului **21** (Figura 18) prezintă câteva caracteristici comune cu cea a compusului **22** (Figura 19) ligandul oxo-aril ($C_6H_2^tBu_{2-3,5-O-4}$) $^{2-}$ este orientat la un unghi drept față de ligandul *NCN*-aril corespunzător [**21**: C1–Sb1–C13 102.28(15)°; **22**: C1–Sb1–C21 98.81(16)°]. Lungimile de legătură Sb–C_(oxo-aril) în **21**

[Sb1–C13 2.098(4) Å] și în **22** [Sb1–C21 2.088(2) Å] sunt apropiate de valorile pentru o legătură simplă Sb–C întâlnite și în diclorura R^1SbCl_2 , [Sb–C 2.100(9) Å²⁸].

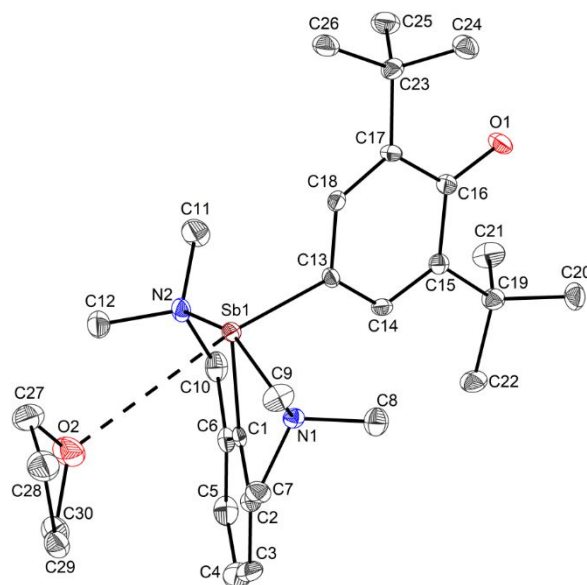


Figura 18. Diagrama ORTEP ilustrând izomerul (pR_{N1}, pR_{N2})-**21** cu 50% probabilitate a elipsoizilor termali. Atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate.

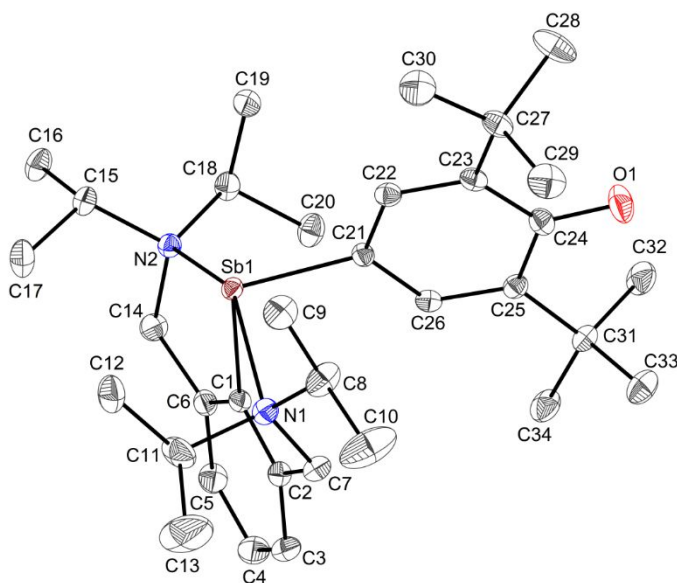


Figura 19. Diagrama ORTEP ilustrând izomerul (pS_{N1}, pS_{N2})-**22** cu 50% probabilitate a elipsoizilor termali. Atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate.

În structura compusului **24** (Figura 20) cele două planuri definite de liganzii aril R^2 și de ligandul oxo-aril sunt caracterizate printr-un unghi diedru de 83.6° în **24a** și 75.0° în **24b**, iar dacă R^2 este în planul arbitrar xy , prin analogie ligandul oxo-aril din **24a** și **24b** se află în planul yz pentru a minimiza interacțiunile sterice.

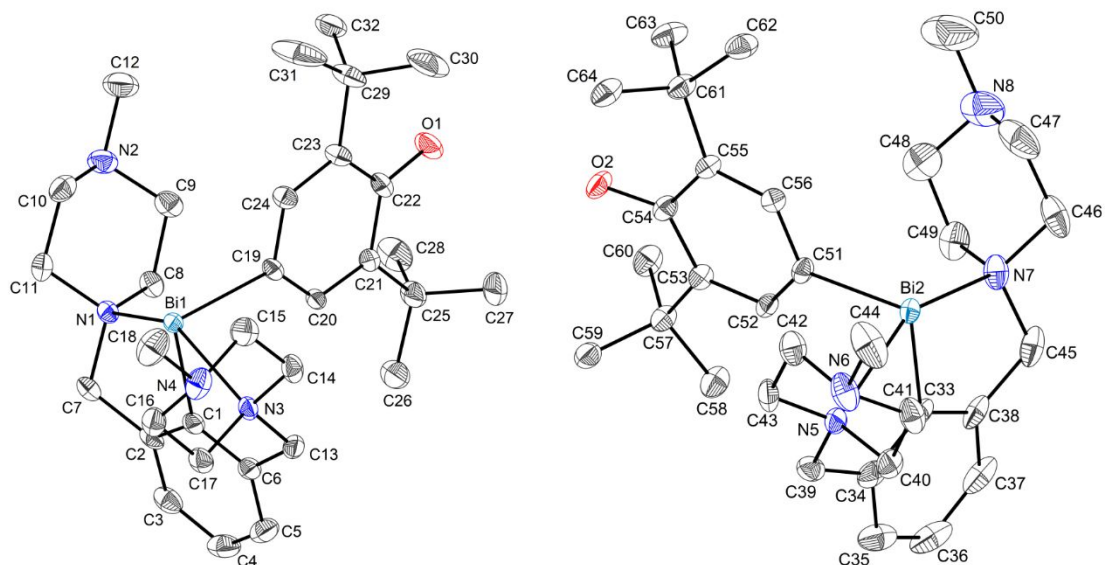
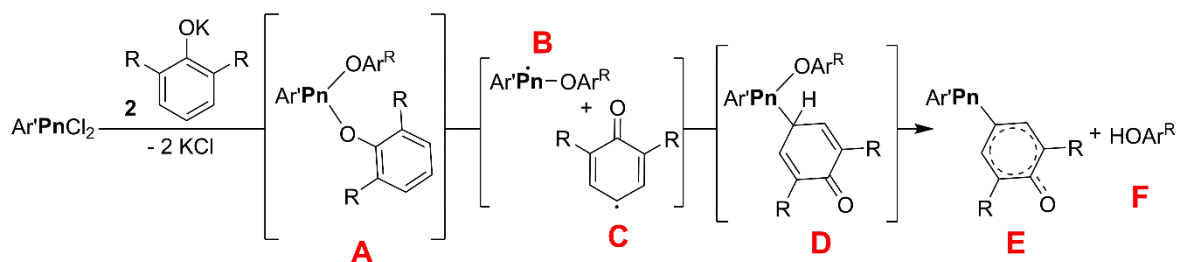


Figura 20. Diagrama ORTEP ilustrând izomerii (pS_{N1},pS_{N3})-**24a** (stânga) și (pR_{N5},pR_{N7})-**24b** (dreapta) cu 50% probabilitate a elipsoizilor termali. Atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate.

Abordarea prin calcule DFT a mecanismului de activare a legăturii C–H.

Un mecanism plauzibil al procesului de activare C–H a fost sugerat în trecut de către Evans și colaboratorii (Schema 14).³⁷ Autorii au presupus că etapa preliminară este formarea complexului di(ariloxid) **A**, urmată de homoliza unei legături Bi–O, după cum a fost sugerat anterior și de către Hanna și colab.,⁴² care formează radicalii **B** și **C** ce se recombina imediat în intermediarul **D** prin formarea unei legături Pn–C_{para}. Într-o etapă finală **D** elimină HOAr^R pentru a forma produsul final **E**, compușii **21-24** fiind exemple concrete. De menționat este faptul că ultima etapa ar putea să nu implice un proces unimolecular.



Schema 14.

Pentru a elucida natura mecanismului și pentru o înțelegere mai amplă a motivului pentru care compușii izolați de tip **E** până în prezent corespund doar lui R = ^tBu, am explorat termodinamica mecanismului prin calcule DFT în calcularea energiilor reactantului (**A**), intermediarilor (**B**, **C**, **D**) și a produșilor (**E**, **F**) din Schema 14. Sistemele calculate corespund pentru Pn = Sb și Bi, OAr^R unde R = Me, ⁱPr și ^tBu, iar Ar' = 2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃. Calculele

au fost realizate cu programul Gaussian16⁴³ la nivelul PBE0/Def2TZVP-D3,⁴⁴⁻⁴⁹ care ia în considerare forțele de dispersie implicate în interacțiunile van der Waals.⁴⁹ Geometriile tuturor speciilor implicate au fost optimizate și caracterizate la minimul energetic prin calcule de frecvență vibrațională.

III. Concluzii

Au fost obținute patru noi cloruri de monoorganostibiu(III) și -bismut(III) conținând liganzi *NCN*-aril de tipul 2,6- $\{\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\}_2\text{C}_6\text{H}_3$ și 2,6- $(^i\text{Pr}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$ caracterizate în soluție prin spectroscopie 2D RMN. Spectrele ^1H RMN ale compușilor $[2,6-\{\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\}_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{PnCl}_2$ [Pn = Sb (**1**), Bi (**2**)] prezintă în zona alifatică patru semnale de rezonanță distincte corespunzătoare protonilor ecuatoriali și axiali, ceea ce indică o interacțiune puternică $\text{N} \rightarrow \text{Pn}$ în soluție la temperatura camerei.

Structurile moleculare ale compușilor **1**, **2** și **4** au fost determinate prin difracție de raze X pe monocristal și prezintă în toate cazurile un aranjament în T al fragmentelor CPnCl_2 . Brațele pendante coordinează atomii centrali prin intermediul atomilor de azot formând specii *12-Pn-5* hipervalente. Lungimile legăturilor $\text{Pn}-\text{Cl}$ situate reciproc în *trans* în **1**, **2** și **4** sunt considerabil mai lungi decât suma razelor covalente ale respectivilor atomi, acest comportament în stare solidă reflectă natura *3c-4e* e legăturilor formate în speciile hipervalente.

Compușii **3** și **4** reacționează cu urme de HCl sau H_2O formând zwitterionii corespunzători $[2-(^i\text{Pr}_2\text{NCH}_2)-6-\{^i\text{Pr}_2\text{N}^+(\text{H})\text{CH}_2\}\text{C}_6\text{H}_3]\text{Sb}^-\text{Cl}_2(\text{OH})$ (**5**) și $[2-(^i\text{Pr}_2\text{NCH}_2)-6-\{^i\text{Pr}_2\text{N}^+(\text{H})\text{CH}_2\}\text{C}_6\text{H}_3]\text{Bi}^-\text{Cl}_3$ (**6**).

A fost sintetizată o serie de noi di(ariltiolați) organopnictogen(III) stabiliizați de diferiți liganzi *NCN*-aril. Structurile în stare solidă ale $\text{R}^1\text{Sb}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{Me}_{2-2,6})_2$ (**7**) [$\text{R}^1 = 2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$] and $\text{R}^3\text{Sb}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{Me}_{2-2,6})_2$ (**11**) [$\text{R}^3 = 2,6-\{\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\}_2\text{C}_6\text{H}_3$] au evidențiat faptul că ligandul *NCN* potențial tridentat acționează de fapt ca un ligand *CN*-chelatic rezultând astfel o geometrie de coordinare în jurul atomilor de stibiu în **7** și **11** de *pseudo*-bipiramidă trigonală (specii *10-Sb-4* hipervalente). În schimb, în cazul tiolaților de organobismut(III) $\text{R}^1\text{Bi}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{Me}_{2-2,6})_2$ (**8**) and $\text{R}^3\text{Bi}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{Me}_{2-2,6})_2$ (**12**) ligandul *NCN* coordinează ca un ligand *pincer* tridentat, rezultând o geometrie de piramidă pătrată distorsionată al fragmentelor $(\text{NCN})\text{BiS}_2$ ce pot fi caracterizate drept specii *12-Bi-5* hipervalente.

Compușii **7** și **8** sunt instabili în atmosferă aerobă uscată, iar în urma procesului de descompunere se formează oxizii ciclici *cyclo*- $[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Pn}(\mu\text{-O})_2]$ [Pn = Sb (**13**), Bi (**14**)]. Adiția oxidativă a sulfului sau seleniului elemental la compusul **7** facilitează eliminarea reductivă a produsului secundar $\text{ArS}-\text{SAr}$ (Ar = $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_{2-2,6}$), generând compușii heterociclici *cyclo*- $[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Sb}(\mu\text{-E})_2]$ [E = S (**15**), Se (**16**)].

Reacția dintre $R^3Bi(SC_6H_3Me_{2-2,6})_2$ (**12**) și o cantitate stoechiometrică de I_2 formează diiodura $[2,6-\{O(CH_2CH_2)_2NCH_2\}_2C_6H_3]BiI_2$ (**17**), în timp ce folosirea unui exces de iod a condus la izolarea primului exemplu de aduct monoorganobismut(III) cu iod molecular ($17 \cdot 0.5I_2$), construit prin legături de halogen.

A fost sintetizată și caracterizată o serie de noi di(ariloxizi) de organopnictogen(III) conținând ligandul chelatic $2,6-(Me_2NCH_2)_2C_6H_3$, iar structurile moleculare ale compușilor $R^1Sb(OC_6H_3^iPr_{2-2,6})_2$ (**18**) și $R^1Bi[OC_6H_3(OMe)_{2-2,6}]_2$ (**20**) au fost determinate prin difracție de raze X pe monocristal.

Complecșii unici conținând ligandul $(C_6H_2^tBu_{2-3,5-O-4})^{2-}$, $R^1Sb(C_6H_2^tBu_{2-3,5-O-4})$ (**21**), $[2,6-(^iPr_2NCH_2)_2C_6H_3]Pn(C_6H_2^tBu_{2-3,5-O-4})$ [$Pn = Sb$ (**22**), Bi (**23**)] și $[2,6-\{MeN(CH_2CH_2)_2NCH_2\}_2C_6H_3]Bi(C_6H_2^tBu_{2-3,5-O-4})$ (**24**) au fost formați prin activarea legăturii C–H în reacția $KOC_6H_3^tBu_{2-2,6}$ cu diferite dicloruri de organopnictogen(III) cu liganzi *pincer* de tip *NCN*. Structurile moleculare ale **21**, **22** și **24** prezintă o structură electronică a ligandului dianionic $(C_6H_2^tBu_{2-3,5-O-4})^{2-}$ asemănătoare cu a chinonei.

Reacția dintre $[2-(Me_2NCH_2)C_6H_4]BiCl_2$ și ariloxidul de potasiu $KOC_6H_3^tBu_{2-2,6}$ nu conduce la formarea complexului așteptat $[2-(Me_2NCH_2)C_6H_4]Bi(C_6H_2^tBu_{2-3,5-O-4})$, ci la izolarea produsului de cuplare C–C, respectiv *3,3',5,5'-tetra-tert-butil-4,4'-difenoquinonă* (**25**), fapt ce sugerează că mecanismul ar putea implica formarea de intermediari radicalici.

Calcululele DFT asupra speciilor (reactant, intermediari și produși) implicate în mecanismul propus pentru formarea produsilor **21–24**, indică faptul că formarea complexului final de tipul $[2,6-(Me_2NCH_2)_2C_6H_3]Pn(C_6H_2R_{2-3,5-O-4})$ **E** este semnificativ mai favorabilă când $R = ^tBu$, în comparație cu $R = Me$ sau iPr . Cu toate acestea sistemul de radicali (**B**, **C**) format în urma homolizei legăturii pnictogen–oxigen este mult prea bogat în energie și în prezent sunt căutate posibile alternative mai favorabile.

IV. Bibliografie

1. C. J. Moulton and B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1976, 1020-1024.
2. G. van Koten, K. Timmer, J. G. Noltes and A. L. Speck, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1978, 250-252.
3. J. W. J. Knapen, A. W. van der Made, J. C. de Wilde, P. W. N. M. van Leeuwen, P. Wijkens, D. M. Grove and G. van Koten., *Nature*, 1994, **372**, 659-663;
4. L. A. van de Kuil, D. M. Grove, R. A. Gossage, J. W. Zwikker, L. W. Jenneskens, W. Drenth and G. van Koten, *Organometallics*, 1997, **16**, 4985-4994;
5. A. W. Kleij, R. A. Gossage, R. J. M. Klein Gebbink, N. Brinkmann, E. J. Reijerse, U. Kragl, M. Lutz, A. L. Spek and G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 12112-12124.
6. G. van Koten, *Pure Appl. Chem.*, 1989, **61**, 1681-1694.
7. P. P. Power, *Nature*, 2010, **463**, 171-177.
8. D. Martin, M. Soleilhavoup and G. Bertrand, *Chem. Sci.*, 2011, **2**, 389-399.
9. T. Chu and G. I. Nikonov, *Chem. Rev.*, 2018, **118**, 3608-3680.
10. J. I. Musher, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1969, **8**, 54-68.
11. The N–X–L nomenclature system has been previously described: N valence shell electrons about a central atom X with L ligands. C. W. Perkins, J. C. Martin, A. J. Arduengo III, W. Lau, A. Alegria and J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 7753.
12. K. -y. Akiba (Ed.), *Chemistry of Hypervalent Compounds*, Wiley-VCH, New-York, 1999.
13. J. Hicks, P. Vasko, A. Heilmann, J. M. Goicoechea and S. Aldridge, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **59**, 20376-20380.
14. C. Bakewell, A. J. P. White and M. R. Crimmin, *Chem. Sci.*, 2019, **10**, 2452-2458.
15. G. Tan, T. Szilvási, S. Inoue, B. Blom and M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 9732-9742.
16. X. C. Chen, K. M. Engle, D.-H. Wang and J.-Q. Yu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 5094-5115.
17. (a) T. A. Hanna, *Coord. Chem. Rev.*, 2004, **248**, 429-440; (b) C. I. Raț, A. Soran, R. A. Varga and C. Silvestru, *Coord. Chem. Rev.*, 2018, **70**, 233-311.
18. A. Caise, A. E. Crumpton, P. Vasko, J. Hicks, C. McManus, N. H. Rees and S. Aldridge, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, **134**, e202114926.
19. L. Copolovici, V. Bojan, C. Silvestru and R. A. Varga, *Acta Crystallogr., Sect. E: Cryst. Commun.*, 2008, **63**, o4570.
20. C. Bibal, S. Mazières, H. Gornitzka and C. Couret, *Polyhedron*, 2002, **21**, 2827-2834.
21. G. Strímb, A. Pöllnitz, C. I. Raț and C. Silvestru, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 9927-9942.

22. A. P. Soran, H. J. Breunig, V. Lippolis, M. Arca and C. Silvestru, *Dalton Trans.*, 2009, 77-84.
23. J. Vícha, J. Novotný, S. Komorovsky, M. Straka, M. Kaupp and R. Marek, *Chem. Rev.*, 2020, **120**, 7065-7103.
24. B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán and S. Alvarez, *Dalton Trans.*, 2008, 2832-2838.
25. S. Alvarez, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 8617-8636.
26. A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn and G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1984, 1349-1356.
27. A. P. Soran, C. Silvestru, H. J. Breunig, G. Balázs and J. C. Green, *Organometallics*, 2007, **26**, 1196-1203.
28. D. A. Atwood, A. H. Cowley and J. Ruiz, *Inorg. Chim. Acta*, 1992, **198-200**, 271-274.
29. (a) G. G. Briand and N. Burford, *Adv. Inorg. Chem.*, 2000, **50**, 285-357; (b) L. Agocs, G. G. Briand, N. Burford, M. D. Eelman, N. Aumeerally, D. MacKay, K. N. Robertson, and T. S. Cameron, *Can. J. Chem.*, 2003, **81**, 632-637; (c) S. Moaven, B. T. Watson, S. B. Thompson, V. J. Lyons, D. K. Unruh, D. J. Casadonte, D. Pappas, and A. F. Cazzolino, *Chem. Sci.*, 2020, **11**, 4374-4380.
30. M. Bochmann, X. Song, M. B. Hursthouse and A. Karaulov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1995, 1649-1652.
31. T. Chatterjee and B. C. Ranu, *RSC Adv.*, 2013, **3**, 10680-10686.
32. L. Dostál, R. Jambor, A. Růžička, M. Erben, R. Jirásko, E. Černošková and J. Holeček, *Organometallics*, 2009, **28**, 2633-2636.
33. A. Fridrichová, T. Svoboda, R. Jambor, Z. Padělková, A. Růžička, M. Erben, R. Jirásko and L. Dostál, *Organometallics*, 2009, **28**, 5522-5528.
34. L. Dostál, R. Jambor, A. Růžička, R. Jirásko, V. Lochař, L. Beneš and F. de Proft, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 10495-10497.
35. L. Dostál, R. Jambor, A. Růžička, A. Lyčka, J. Brus and F. de Proft, *Organometallics*, 2008, **27**, 6059-6062.
36. G. R. Desiraju, P. S. Ho, L. Kloo, A. C. Legon, R. Marquardt, P. Metrangolo, P. Politzer, G. Resnati and K. Rissanen, *Pure Appl. Chem.*, 2013, **85**, 1711-1713.
37. I. J. Casely, M. Fang, J. W. Ziller, F. Furche and W. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 5244-5247.
38. D. R. Kindra, I. J. Casely, M. E. Fieser, J. W. Ziller, F. Furche and W. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 7777-7787.
39. A. Ahmed, R. A. Bragg, J. Clayden, L. W. Lai, C. McCarthy, J. H. Pink, N. Westlund and S. A. Yasin, *Tetrahedron*, 1998, **54**, 13277-13294.
40. C. J. Carmalt, A. H. Cowley, R. D. Culp, R. A. Jones, S. Kamepalli and N. C. Norman, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 2770-2776.
41. P. Astolfi, M. Panagiotaki and L. Greci, *Eur. J. Org. Chem.*, 2005, 3052-3059.
42. T. A. Hanna, A. L. Rieger, P. H. Rieger and X. Wang, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 3590-3592.
43. Gaussian 16, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F.

- Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
44. J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865-3868.
45. J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **78**, 1396.
46. C. Adamo and V. Barone, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 6158-6170.
47. A. Schaefer, H. Horn and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, 1992, **97**, 2571-2577
48. A. Schaefer, H. Horn and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, 1994, **100**, 5829-5835.
49. S. Grimme, *J. Comput. Chem.*, 2006, **27**, 1787-1799.

Listă de publicații pe tema tezei de doctorat

1. Organopnictogen(III) bis(arylthiolates) containing *NCN*-aryl pincer ligands: from synthesis and characterization to reactivity
G. Duneș, A. Soran and C. Silvestru, *Dalton Trans.*, 2022, **51**, 10406-10419. – FI₂₀₂₂ = 4.569
DOI <https://doi.org/10.1039/D2DT01436J>
2. [2,6- $\{O(CH_2CH_2)_2NCH_2\}_2C_6H_3\}SbCl_2$ - A new pincer ligand-containing organoantimony(III) compound. Molecular structure and supramolecular aspects
G. Duneș, A. Soran and C. Silvestru, *Rev. Roum. Chim.*, 2022, acceptat spre publicare. – FI₂₀₂₂ = 0.278
3. Organoantimony(III) and -bismuth(III) bis(aryloxides)
G. Duneș and C. Silvestru, *Polyhedron*, 2022, in pregătire.
4. The case of antimony(III) and bismuth(III) compounds containing the oxyaryl dianionic ligand $(C_6H_2^tBu_{2-3,5-O-4})^{2-}$. Structure, reactivity and mechanism.
G. Duneș, A. Sava, R. Varga, S. Kahlal, J.-Y. Saillard, Y. Sarazin and C. Silvestru, rezultate nepublicate.

Conferințe internaționale de chimie

G. Duneș and C. Silvestru, *Organopnictogen(III) bis(arylthiolates) containing NCN-pincer ligands – synthesis, structure and reactivity*, Young Researchers' International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (YRICCCE III), 4–5 Mai, **2021**, Cluj-Napoca, România. – prezentare orală.

G. Duneș and C. Silvestru, *Aerobic decomposition of new NCN-type pincer organopnictogen(III) bis(arylthiolates)*, The 24th Virtual Conference on Organometallic Chemistry (EuCOMC XXIV), 1–3 Septembrie, **2021**, Alcalá de Henares, Madrid, Spania – prezentare orală.