



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



**COMBINAȚII COMPLEXE CU LIGANZI CU ATOMI DONORI DE  
CALCOGEN SAU AZOT.  
SINTEZĂ, CARACTERIZARE STRUCTURALĂ, APLICAȚII**

**Anamaria-Lavinia Rahovan (căsătorită Corjuc)**

**Rezumatul tezei de doctorat**

**Coordonator științific:  
Prof. Dr. Anca Daniela Silvestru**

**Cluj-Napoca**

**2024**



## Comisia de doctorat

Președinte: Prof. Dr. Niculina D. Hădăde  
Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică,  
Universitatea “Babeș-Bolyai”, Cluj-Napoca

Coordonator științific: Prof. Dr. Anca Daniela Silvestru  
Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică,  
Universitatea “Babeș-Bolyai”, Cluj-Napoca

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

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

Conf. Dr. Ciprian I. Raț  
Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică,  
Universitatea “Babeș-Bolyai”, Cluj-Napoca

**Cuvinte-cheie:** complecși de argint, complecși ai Sb(III), compuși dinucleari ai Bi(III), liganzi cu atomi donori de calcogen, liganzi cu atomi donori de azot, hipercoordinare, activitate antiproliferativă, luminiscentă, investigare structurală

**Data susținerii publice:** 28 iunie 2024

# Cuprins

I. INTRODUCERE.....	1
II. COMPLECȘI DE ARGINT CU LIGANZI AVÂND ATOMI DONORI DIN GRUPELE 15 (N) SAU 16 (S, Se).....	3
II.1. Date de literatură.....	3
II.2. Contribuții originale.....	16
II.2.1. Liganzi cu atomi donori de calcogen și complecși ai acestora cu argint.....	16
II.2.1.1. Complecși de tip $[Ag(X)\{E(CH_2C_6H_4Br-2)_2\}]$ (X = $OSO_2CF_3$ , $ONO_2$ , $OCIO_3$ ; E = S, Se).....	16
II.2.1.2. Complecși de tip $[Ag(X)\{E(CH_2C_6H_4CH_3-2)_2\}]$ (X = $OSO_2CF_3$ , $ONO_2$ , $OCIO_3$ ; E = S, Se).....	25
II.2.1.3. Complecși de tip $[Ag(X)\{E(CH_2C_6H_4Y-2)_2\}]$ (X = $OSO_2CF_3$ , $ONO_2$ , $OCIO_3$ ; E = S, Se, Y = Br, $CH_3$ ).....	32
II.2.1.4. Testări privind activitatea antiproliferativă.....	41
II.2.2. Liganzi cu atomi donori de azot și complecși ai acestora cu argint.....	42
II.3. Concluzii.....	51
III. COMPUȘI AI ELEMENTELOR DIN GRUPA A 15-A (Sb, Bi).....	53
III.1. Date de literatură.....	53
III.2. Contribuții originale.....	59
III.2.1. Complecși ai Bi(III).....	59
III.2.2. Complecși ai Sb(III).....	64
III.2.2.1. Reacții ale $[2-(Me_2NCH_2)C_6H_4SbO]_3$ cu acizi carboxilici.....	64
III.2.2.2. Reacții ale $[2-(Me_2NCH_2)C_6H_4SbO]_3$ cu acid trifluorometansulfonic și cu pentafluorofenol.....	75
III.2.2.3. Reacții ale $[2-(Me_2NCH_2)C_6H_4SbO]_3$ cu acizi tetrafenildicalcogenoimidodifosfinici.....	79
III.3. Concluzii.....	86
IV. DATE EXPERIMENTALE.....	88
IV.1. Date generale.....	88
IV.2. Liganzi cu atomi donori de calcogen (S, Se) și complecși ai acestora cu argint.....	89
IV.3. Liganzi cu atomi donori de azot și complecși ai acestora cu argint.....	98
IV.4. Complecși ai Bi(III).....	101
IV.5. Complecși ai Sb(III).....	103
V. BIBLIOGRAFIE.....	109

VI.ANEXE.....	115
LISTA DE ARTICOLE ȘI CONFERINȚE.....	136
MULȚUMIRI.....	137

## I. INTRODUCERE

Complecșii metalelor își găsesc astăzi o gamă largă de aplicații în diverse domenii, cum sunt sinteza organică (catalizatori sau agenți de transfer al unor grupări organice), optoelectronică, materiale magnetice, medicină, farmaceutică, etc. Activitatea specifică a diferiților compuși chimici este determinată de proprietățile metalului și/sau cele ale liganzilor, precum și de natura și tăria interacțiunilor metal-ligand.<sup>1</sup> Ca urmare, în ultimii ani se observă un interes deosebit pentru obținerea de noi liganzi și, implicit, de noi complecși ai metalelor, care să asigure atât stabilitatea, cât și reactivitatea chimică necesare pentru utilizarea cu succes a acestora din urmă în domeniile amintite.

Studiile actuale au în vedere nu doar creșterea eficienței complecșilor în ceea ce privește activitatea specifică, ci și reducerea costurilor implicate, a surselor de poluare și a toxicității speciilor obținute, prin utilizarea unor metode de sinteză moderne și înlocuirea metalelor cu toxicitate ridicată cu altele mai prietenoase cu mediul înconjurător și cu organismul uman.

Îndeosebi metalele tranziționale s-au dovedit a fi agenți activi în procese catalitice (de exemplu Pd, Pt, Ir, Ru),<sup>2</sup> dar și în procese biologice (Pt, Au, Ag)<sup>3</sup> sau în optoelectronică (Au, Ag).<sup>4,5</sup> Metale din grupele principale (Sn, Sb, Bi) s-au dovedit a fi utile în obținerea de nanomateriale și, de asemenea, în cataliză sau în farmaceutică și biologie.<sup>6-8</sup> Pentru un design adecvat al unor complecși ai acestor metale, pentru o adaptare cât mai bună a structurii și proprietăților acestora la utilizarea în scopuri precise, este important să se aleagă liganzi capabili să se adapteze la sfera de coordinare a metalului și la proprietățile *hard/soft* ale acestuia.

În prezenta lucrare s-a urmărit obținerea unor complecși ai metalelor cu liganzi cu atomi donori de calcogen sau azot. Având în vedere proprietățile antibacteriene sau antitumorale ale argintului și ale unora dintre compușii acestuia, precum și caracterul *soft* al acestui metal, s-au sintetizat o serie de liganzi cu atomi donori *soft*, respectiv sulf sau seleniu (**L1-L4**), și s-au preparat diferiți complecși ai argintului cu interacțiuni S→Ag sau Se→Ag (**1-18**). De asemenea, au fost sintetizați doi liganzi cu atomi donori de azot (**L7-L8**) și complecși cu interacțiuni N→Ag (**19-20**). Investigarea structurală a noilor complecși ocupă un loc important în studiile efectuate, având în vedere relația structură – reactivitate chimică – proprietăți specifice. Unii dintre complecșii de argint obținuți, **8**, **11**, **15** și **16**, au fost testați ca agenți antitumorali, iar pentru complecșii **2**, **5** și liganzii **L1**, **L2** au fost evaluate proprietățile luminescente.

Liganzi cu atomi donori de oxigen, respectiv acizi carboxilici, fenoli și acidul tetrafenildioxiimidodifosfinic, au fost utilizați în obținerea unor complecși de organostibiu(III), stabilizați prin grupări organice 2-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>. Astfel de grupări arilice cu brațe pendante capabile de coordinare intramoleculară N→Sb conduc la stabilizarea speciilor respective prin hipercoordinare.<sup>9</sup> Prepararea unor astfel de complecși a avut în vedere evaluarea reactivității chimice a trimerului ciclic [2-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SbO]<sub>3</sub>, precum și particularitățile structurale determinate de liganzii utilizați (**25-33**). Ținând cont de caracterul *hard* al metalelor din grupa a 15-a, s-a urmărit comportamentul stibiului în prezența unor donori *soft*, respectiv liganzi tetrafenilditio- sau tetrafenilmonotioimidodifosfinici (**34-36**).

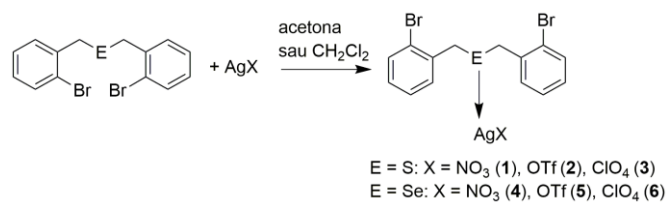
Pentru a extinde studiile asupra reactivității unor compuși organometalici ai elementelor din grupa a 15-a, s-a recurs la sinteza unor compuși dinucleari ai Bi(III), stabilizați prin coordinare intramoleculară N→Bi, și care conțin punți Bi–E–Bi (E = O, S, Se, Te) (**21-24**).

## II.2. Contribuții originale

### II.2.1. Liganzi cu atomi donori de calcogen și complecși ai acestora cu argint

#### II.2.1.1. Complecși de tip $[Ag(X)\{E(CH_2C_6H_4Br-2)_2\}]$ ( $X = OSO_2CF_3, ONO_2, OClO_3$ ; $E = S, Se$ )

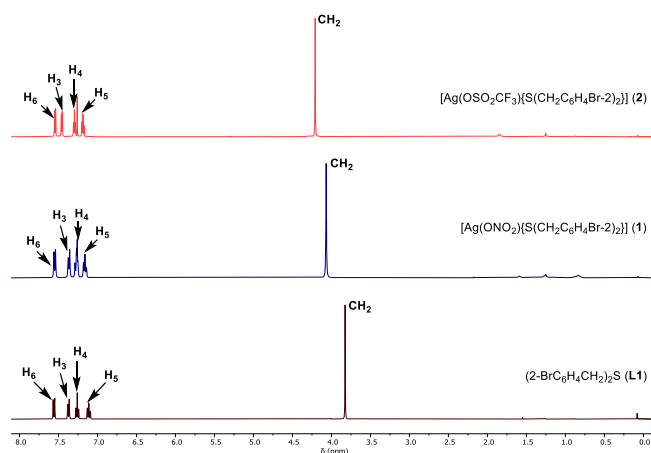
Noi complecși de argint cu liganzi de tipul  $(2-BrC_6H_4CH_2)_2E$  ( $E = S$  (**L1**),  $Se$ (**L2**)) au fost sintetizați, în absența luminii, conform reacțiilor din **Schema 1**. În urma reacțiilor dintre liganzi și diferite săruri de argint, respectiv azotat de argint, triflat de argint și perchlorat de argint, s-a reușit izolarea a noi complecși. Ligandul **L1**<sup>65</sup> a fost raportat în literatură și pentru obținerea lui pe parcursul acestor studii s-a utilizat aceeași metodă ca cea descrisă anterior. Analogul cu  $Se$  nu este cunoscut în literatura de specialitate și a fost obținut în urma reacției dintre bromura de 2-bromobenzil și  $Na_2Se$  proaspăt preparată.<sup>66</sup>



**Schema 1**

Complecșii au fost investigați prin spectroscopie RMN, spectroscopie IR și spectrometrie de masă, iar pentru unii dintre ei structura moleculară a fost determinată prin difracție de raze X pe monocristal.

Spectrele  $^1H$  RMN pentru ligandul  $(2-BrC_6H_4CH_2)_2S$  (**L1**) și complecșii **1** și **2** sunt prezentate comparativ în **Figura 1**.

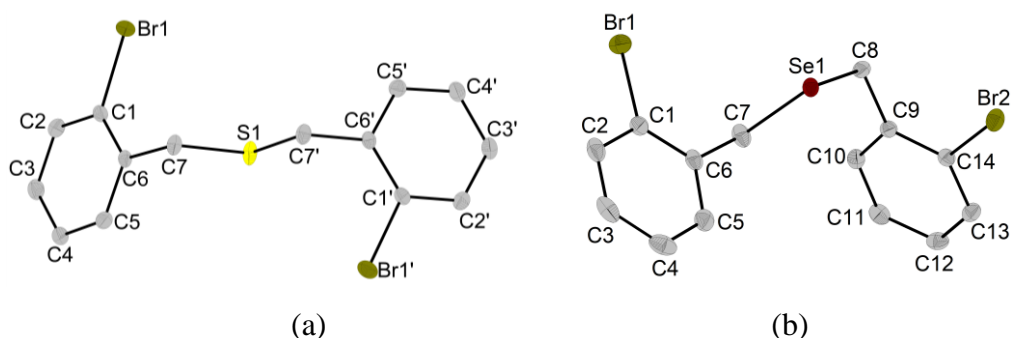


**Figura 1.** Spectrele  $^1H$  RMN ( $CDCl_3$ , 400,13 MHz) pentru complecșii **1**, **2** și ligandul  $(2-BrC_6H_4CH_2)_2S$  (**L1**).



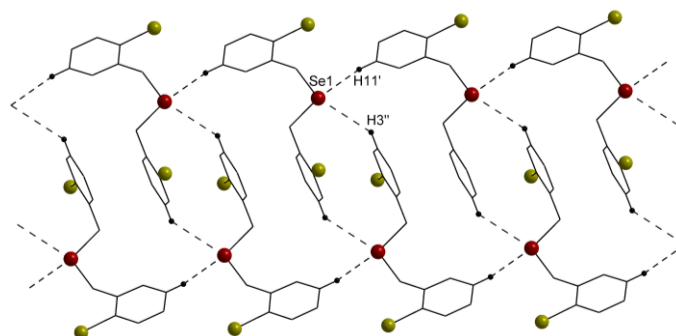
În spectrele de masă ESI<sup>+</sup> ale complexelor **1-12** nu au fost identificați ionii moleculari. Peak-ul de bază identificat la toți complexii corespunde cationului [AgL]<sup>+</sup>. Spectrele de masă ESI<sup>+</sup> ale complexelor **1-12** au fost înregistrate în metanol, cu excepția complexelor **3** și **6**, pentru care au fost înregistrate în amestec de dimetilsulfoxid și metanol.

Deși ligandul (2-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S (**L1**) a fost raportat anterior în literatura de specialitate,<sup>65</sup> structura moleculară a acestuia nu a fost determinată. În cazul nostru am reușit să izolăm monocristale pentru ambii liganzi și acestea au fost investigate prin difracție de raze X (**Figura 2**). Monocristale au fost obținute din hexan pentru ligandul (2-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Se (**L2**).



**Figura 2.** Reprezentări utilizând elipsoizi termali (probabilitate 50 %) ale structurilor moleculare ale (2-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S (**L1**) (a) și (2-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Se (**L2**) (b). Atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate.

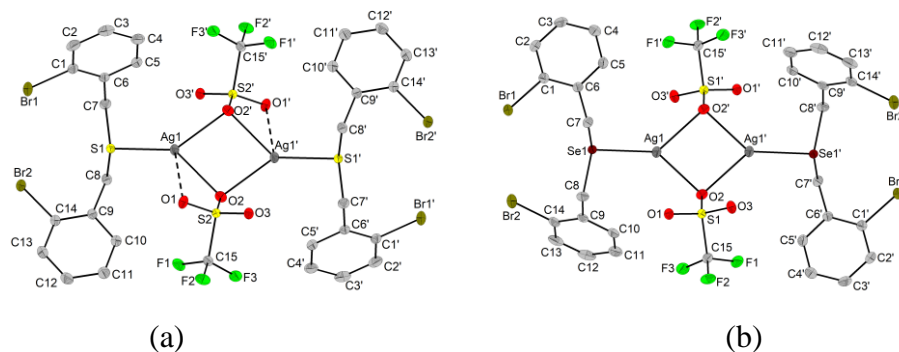
Ligandul **L1** a cristalizat în sistem ortorombic, grup spațial P 21 21 2, iar ligandul **L2** a cristalizat în sistem triclinic P-1. În cazul ligandului diorganoseleniură (**L2**) se pot observa interacțiuni intermoleculare hidrogen...seleniu (**Figura 3**), care duc la formarea unui lanț prin contacte Se1...H3 (3,065(2) Å) și Se1...H11 (3,039(2) Å). Aceste interacțiuni sunt apropiate de suma razelor van der Waals (3,20 Å) ale celor două elemente.<sup>67</sup>



**Figura 3.** Asociere prin interacțiuni H...Se în ligandul (2-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Se (**L2**) [operații de simetrie  $x, 1+y, z$  (');  $-x, 2-y, 1-z$  ('')]. Atomii de hidrogen care nu sunt implicați în interacțiuni au fost omiși pentru claritate.

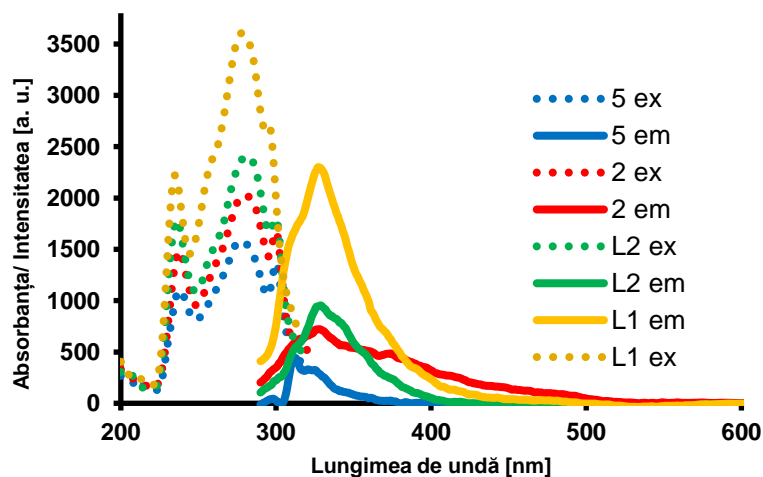
Structurile moleculare ale complexelor **2** și **5** au fost de asemenea determinate prin difracție de raze X pe monocristal. În ambii compuși s-a observat că legarea ligandului de atomul de argint se realizează prin interacțiuni calcogen-argint ( $S \rightarrow Ag$  2,4732(4) Å și  $Se \rightarrow Ag$  2,5480(3) Å).

Ligandul  $OSO_2CF_3$  se comportă bidentat triconectiv în complexul **2**, iar în complexul **5** monodentat biconectiv, formându-se astfel asociații dimere (**Figura 4**).



**Figura 4.** Reprezentări utilizând elipsoizi termali (probabilitate 50 %) ale dimerilor  $[Ag(OSO_2CF_3)\{S(CH_2C_6H_4Br-2)_2\}]$  (**2**) (a) [operații de simetrie:  $I-x$ ,  $I-y$ ,  $I-z$  ( $'$ )] și  $[Ag(OSO_2CF_3)\{Se(CH_2C_6H_4Br-2)_2\}]$  (**5**) (b) [operații de simetrie:  $I-x$ ,  $I-y$ ,  $I-z$  ( $'$ )].

Proprietățile optice pentru ambii liganzi și complexii cu triflat de argint s-au măsurat în soluții de  $CH_2Cl_2$  cu concentrația  $10^{-6}$  M. Conform spectrelor înregistrate, s-a observat că atât liganzii, cât și complexii lor prezintă luminiscentă (**Figura 5**).



**Figura 5.** Spectre de luminiscentă pentru liganzii  $(2-BrC_6H_4CH_2)_2E$  ( $E = S$  (**L1**),  $Se$  (**L2**)) și complexii **2** și **5**.

Benzile de excitare cu intensitate maximă s-au observat la valorile  $\nu$ (nm) 280 (**5**), 280 (**2**), 325 (**L2**), 388 (**L1**), iar benzile de emisie cu intensitate maximă s-au observat la valorile  $\nu$ (nm) 330 (**5**), 330 (**2**), 254 (**L2**), 295 (**L1**).

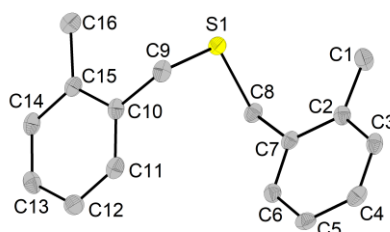
Conductibilitatea molară (**Tabelul 1**) pentru complexii de argint și pentru ambii liganzi s-a determinat în soluții de metanol cu concentrația  $10^{-3}$  M, proaspăt preparate. În cazul complexilor **1-6** s-a observat că aceștia disociază total în soluție ( $\Lambda_M$  în intervalul 111,8-155,2)<sup>68,69</sup> și comportamentul lor este corespunzător unor electroliți 1 : 1, care conțin cationul  $[\text{AgL}]^+$  și un anion  $X^-$ .

**Tabelul 1.** Conductibilitatea molară a liganzilor **L1**, **L2** și a complexilor **1-6** (soluții  $10^{-3}$  M în MeOH, 20 °C).

	Complecși	$\Lambda_M (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$
<b>L1</b>	$(2\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{S}$	1,83
<b>L2</b>	$(2\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{Se}$	14,14
<b>1</b>	$[\text{Ag}(\text{ONO}_2)\{\text{S}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br-2})_2\}]$	111,8
<b>2</b>	$[\text{Ag}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)\{\text{S}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br-2})_2\}]$	135,4
<b>3</b>	$[\text{Ag}(\text{OCIO}_3)\{\text{S}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br-2})_2\}]$	155,2
<b>4</b>	$[\text{Ag}(\text{ONO}_2)\{\text{Se}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br-2})_2\}]$	105,8
<b>5</b>	$[\text{Ag}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)\{\text{Se}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br-2})_2\}]$	120,4
<b>6</b>	$[\text{Ag}(\text{OCIO}_3)\{\text{Se}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br-2})_2\}]$	144,9

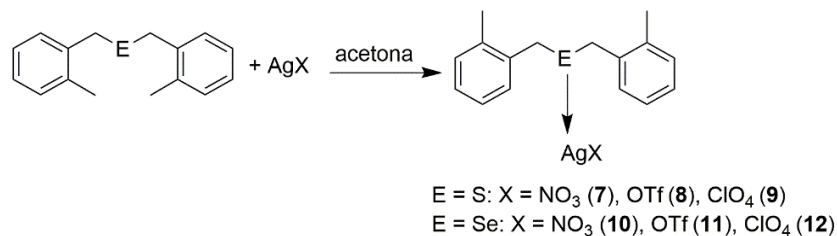
### II.2.1.2. Complecși de tip $[\text{Ag}(\text{X})\{\text{E}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-2})_2\}]$ ( $\text{X} = \text{OSO}_2\text{CF}_3, \text{ONO}_2, \text{OCIO}_3$ ; $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ )

În continuarea studiilor anterioare, am urmărit influența pe care o are schimbarea ambianței electronice oferite de utilizarea grupărilor organice 2- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ . Liganzii  $(2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{E}$  ( $\text{E} = \text{S}$  (**L3**),  $\text{Se}$  (**L4**)) sunt raportați în literatura de specialitate,<sup>70,71</sup> dar pentru obținerea lor, pe parcursul acestor studii nu s-au folosit metodele raportate în literatură, ci s-a folosit aceeași metodă de sinteză pe care am utilizat-o pentru obținerea liganzilor substituiți cu brom la nucleul aromatic. Ligandul **L3** a fost anterior caracterizat doar în soluție. Pe parcursul studiilor realizate în cadrul acestei lucrări au fost obținute, prin recristalizare din pentan, monocristale potrivite pentru determinarea structurii moleculare prin difracție de raze X (**Figura 6**). Geometria de coordinare în jurul atomul de sulf este  $\Psi$ -tetraedrică.



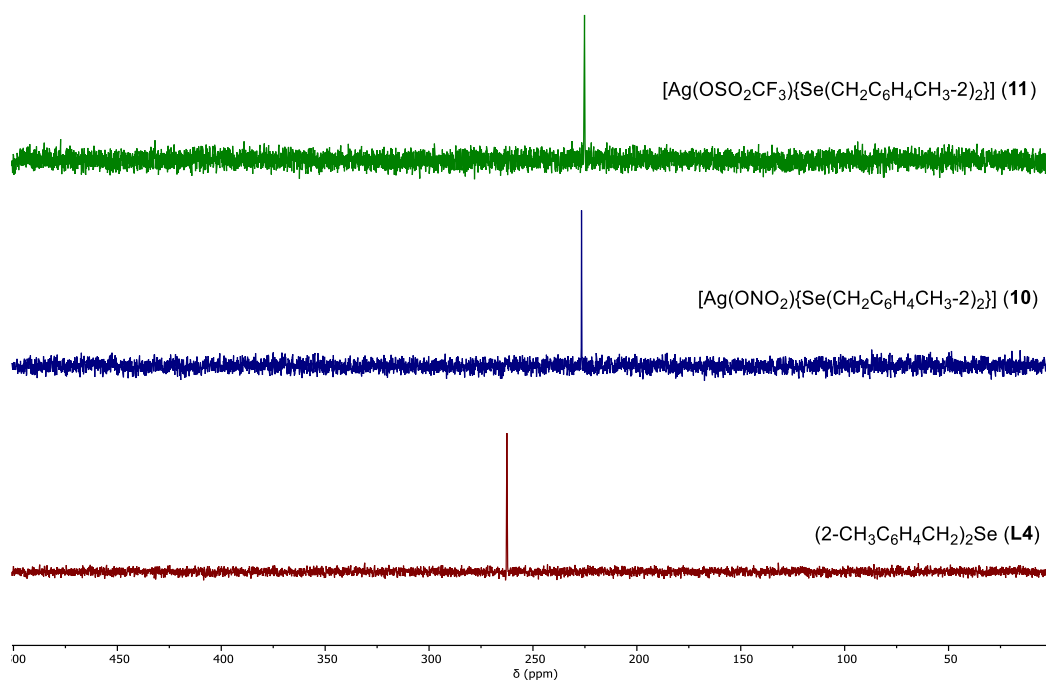
**Figura 6.** Reprezentare utilizând elipsoizi termali (probabilitate 50 %) a structurii moleculare a  $(2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{S}$  (**L3**). Atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate.

Utilizând aceleași săruri de Ag ca și pentru liganzii substituiți cu brom la nucleul aromatic, s-au obținut alți șase complecși noi (**Schema 2**). Complecșii au fost investigați din punct de vedere structural, atât în soluție, cât și în stare solidă.



**Schema 2**

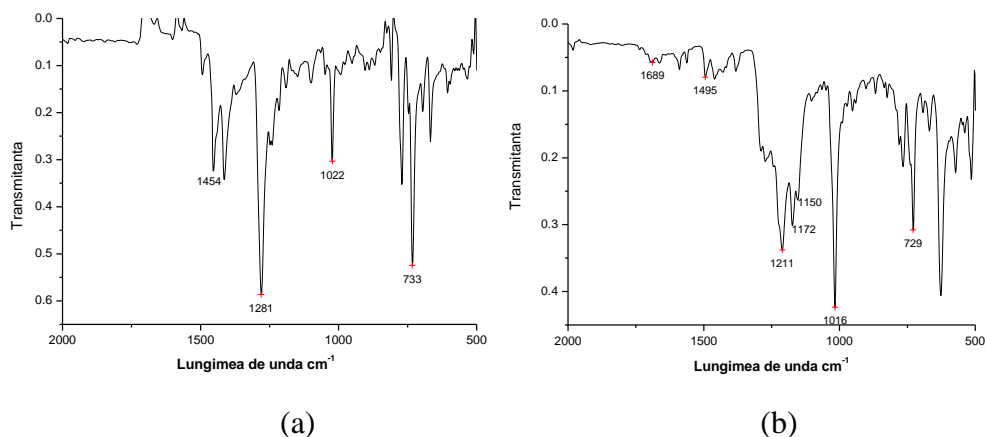
Spectrele  $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$  RMN prezintă semnale de rezonanță de tip singlet, caracteristice atomilor de Se din fiecare complex (**Figura 7**). Valoarea deplasării chimice pentru ligand este  $\delta = 262,9$  ppm, iar valorile pentru complecșii **10** ( $\delta$  226,6 ppm) și **11** ( $\delta$  225,2 ppm) sunt destul de apropiate între ele.



**Figura 7.** Spectrele  $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 76,33 MHz) pentru complecșii **10**, **11** și ligandul (2- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ ) $_2\text{Se}$  (**L4**).

Complecși **1-12** au fost caracterizați și prin spectroscopie în domeniul infraroșu. În spectrul IR al complexului **7** [**Figura 8 (a)**] se observă benzi intense în jurul valorilor 1454, 1281 și 1022  $\text{cm}^{-1}$ . Aceste valori sugerează că ligandul  $\text{NO}_3^-$  coordonează bidentat la atomul de Ag.

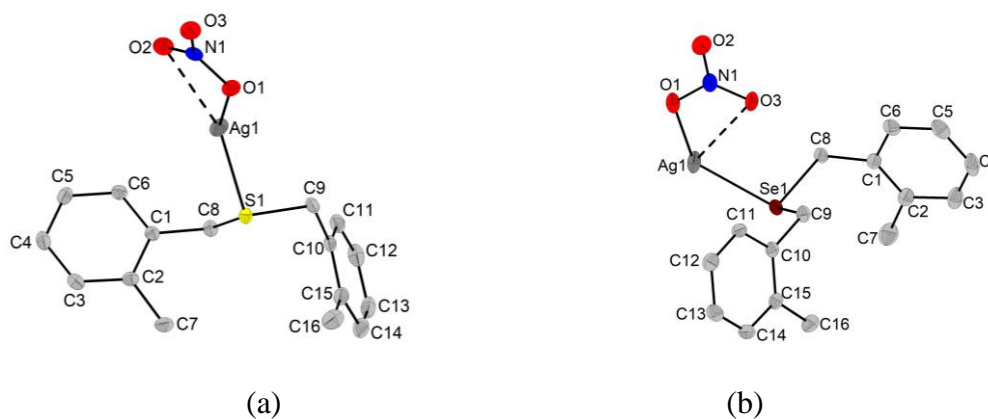
Ligandul triflato se comportă ca și ligand monodentat în toți complecșii. În **Figura 8 (b)** se observă benzi intense la 1211, 1172, 1150 și 1016  $\text{cm}^{-1}$  în spectrul IR al compusului **8**, ceea ce indică faptul că ligandul triflato coordinează monodentat la atomul de Ag.



**Figura 8.** Spectrele ATR ale complecșilor  $[\text{Ag}(\text{ONO}_2)\{\text{S}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}2)_2\}]$  (**7**) (a) și  $[\text{Ag}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)\{\text{S}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}2)_2\}]$  (**8**) (b).

În structura moleculară a complecșilor **7** și **10** (**Figura 9**) se observă interacțiuni puternice între atomul de calcogen și atomul de Ag ( $\text{Ag1-S1}$  2,4709(4) Å și  $\text{Ag1-Se1}$  2,5462(3) Å). Geometria de coordinare în jurul atomilor de argint este de piramidă trigonală distorsionată, unde atomul de metal este poziționat în vârful piramidei cu 0,43 Å deasupra planului  $\text{S1O1O2}$  în **7** și cu 0,26 Å deasupra planului  $\text{Se1O1O3}$  în **10**.

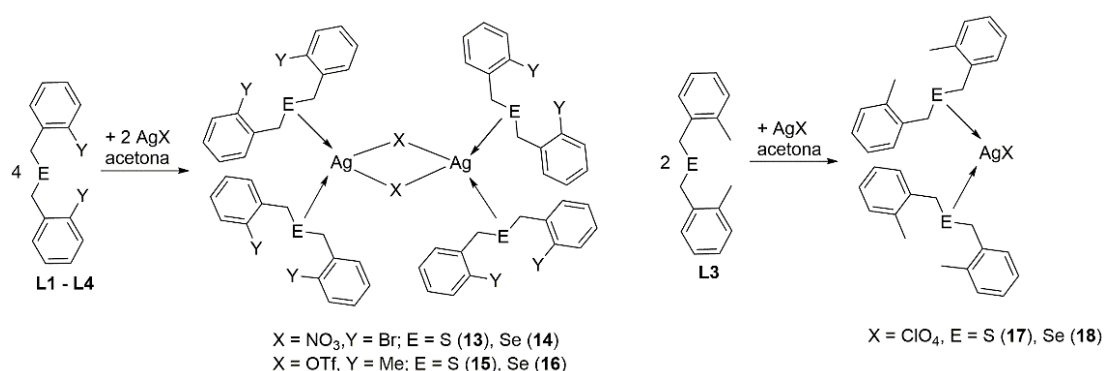
Ambii complecși, **7** și **10**, au cristalizat în sistem monoclinic, având grupul spațial  $P 2_1/c$ . Ligandul azotat coordinează bidentat la atomul de Ag, în ambele cazuri. În cazul complexului **7** interacțiunea secundară  $\text{Ag}\cdots\text{O}$  (2,8184(4) Å) este mai puternică decât în cazul complexului **10** (3,0969(1) Å).



**Figura 9.** Reprezentări utilizând elipsoizi termali (probabilitate 50 %) ale structurilor moleculare ale  $[\text{Ag}(\text{ONO}_2)\{\text{S}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}2)_2\}]$  (**7**) (a) și  $[\text{Ag}(\text{ONO}_2)\{\text{Se}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}2)_2\}]$  (**10**) (b). Atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate.

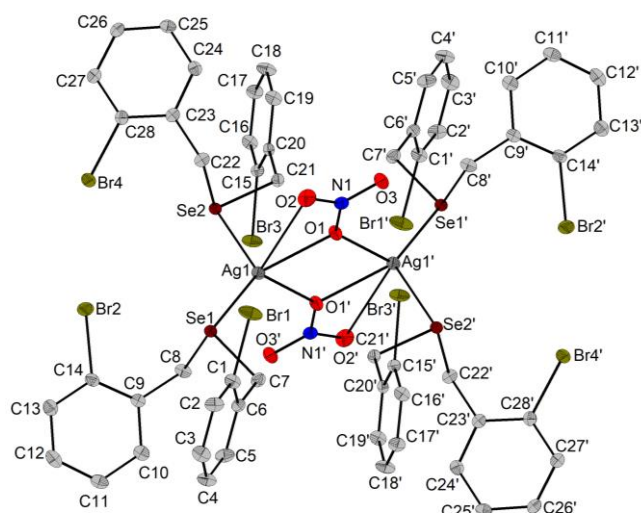
**II.2.1.3. Complecși de tip  $[Ag(X)\{E(CH_2C_6H_4Y-2)_2\}_2]$  ( $X = OSO_2CF_3, ONO_2, OClO_3$ ;  $E = S, Se$ ;  $Y = Br, CH_3$ )**

În urma schimbării raportului molar ligand : metal 1 : 1 cu un raport molar 2 : 1 s-au obținut șase complecși noi, respectiv  $[Ag(ONO_2)\{S(CH_2C_6H_4Br-2)_2\}_2]$  (**13**),  $[Ag(ONO_2)\{Se(CH_2C_6H_4Br-2)_2\}_2]$  (**14**),  $[Ag(OSO_2CF_3)\{S(CH_2C_6H_4CH_3-2)_2\}_2]$  (**15**),  $[Ag(OSO_2CF_3)\{Se(CH_2C_6H_4CH_3-2)_2\}_2]$  (**16**),  $[Ag(OClO_3)\{S(CH_2C_6H_4CH_3-2)_2\}_2]$  (**17**) și  $[Ag(OClO_3)\{Se(CH_2C_6H_4CH_3-2)_2\}_2]$  (**18**), unde doi liganzi diorganocalcogenură coordonează la un singur atom de argint. În **Schema 3** sunt reprezentate sintezele complecșilor de argint utilizând un raport molar 2 : 1.



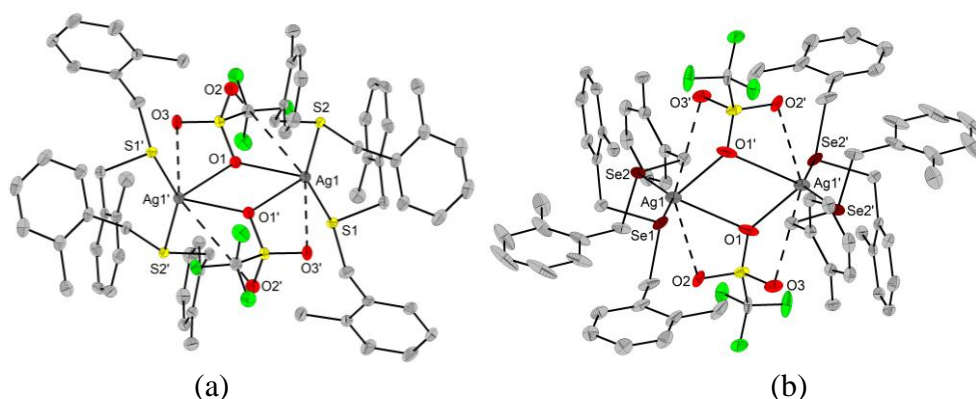
**Schema 3**

Monocristale ale compusului **14** (sistem monoclinic, grup spațial P 21/n) au fost obținute în urma evaporării solventului dintr-o soluție în MeOH. Prin difracție de raze X pe monocristal s-a observat formarea de asociații dimere prin intermediul liganzilor azotat (**Figura 10**). Cei doi liganzi diorganoselenolato coordonează la atomul de Ag prin atomii de Se. Ligandul nitrato acționează ca un ligand bimetalic biconectiv coordinând în punte între doi atomi de argint, într-un mod  $\kappa^2O1O2-\mu-O1(Ag, Ag)$ . Geometria de coordinare în jurul ambilor atomi de argint este distorsionată ( $\tau_5 = 0,25$ ), intermediară între cea de piramidă pătrată ( $\tau_5 = 0$ ), și cea de bipiramidă trigonală ( $\tau_5 = 1$ ).<sup>73</sup> Cei doi atomi de oxigen și cei doi atomi de argint formează un ciclu planar  $Ag_2O_2$ . Lungimile de legătură între atomii de oxigen și atomii de argint sunt destul de apropiate ( $Ag1-O1$  2,351(3) Å,  $Ag1-O1'$  2,482(3) Å).



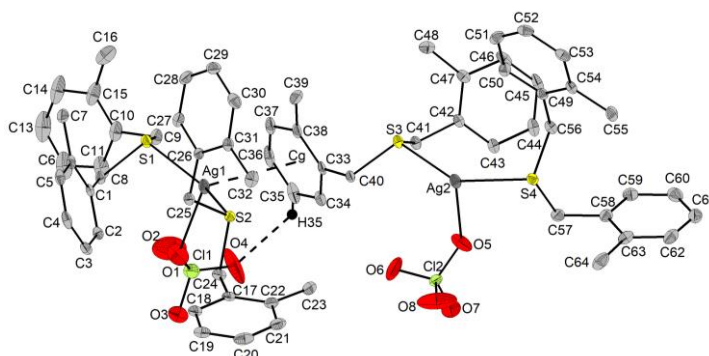
**Figura 10.** Reprezentare utilizând elipsoizi termali (probabilitate 30 %) a unui dimer în cristalul compusului  $[\text{Ag}(\text{ONO}_2)\{\text{Se}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}-2)_2\}_2]$  (**14**). [operații de simetrie:  $I-x$ ,  $I-y$ ,  $I-z$  (')] Atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate.

În structurile moleculare ale complexelor **15** și **16** se observă faptul că doi liganzi se leagă la câte un singur atom de argint prin atomii donori de sulf și, respectiv, de seleniu. În ambele structuri se mai poate observa că în cristale există o interacțiune secundară  $\text{Ag1}\cdots\text{O2}$  [3,746(2) Å (**15**), (3,155(5) Å (**16**)], ce se încadrează în intervalul cuprins între suma razelor covalente și suma razelor van der Waals pentru cele două elemente ( $\Sigma_{\text{rcov}}(\text{Ag},\text{O})$  2,11 Å,  $\Sigma_{\text{rvdw}}(\text{Ag},\text{O})$  4,09 Å).<sup>67</sup> Considerând că ligandul  $\text{OSO}_2\text{CF}_3$  acționează bidentat, atomii de argint devin tetracoordinați, iar geometria este intermediară între see-saw ( $\tau_4 = 0,43$ ), și tetraedrică ( $\tau_4 = 1,00$ ),<sup>74</sup> valoarea calculată  $\tau_4$  fiind 0,75 pentru complexul **15** și 0,65 pentru complexul **16**. S-a observat că atât complexul **15**, cât și complexul **16** formează asociații dimere (**Figura 11**).



**Figura 11.** Reprezentări utilizând elipsoizi termali (probabilitate 30 %) ale structurilor dimere în  $[\text{Ag}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)\{\text{S}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-2)_2\}_2]$  (**15**) (a) [operații de simetrie:  $I-x$ ,  $I-y$ ,  $I-z$  (')] și  $[\text{Ag}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)\{\text{Se}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-2)_2\}_2]$  (**16**) (b) [operații de simetrie:  $2-x$ ,  $I-y$ ,  $I-z$  (')]. Atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate.

În complexul **17** unitatea celulară conține două molecule independente, între care se stabilesc interacțiuni  $\text{Ag}\cdots\text{Cg}$  și  $\text{O}\cdots\text{H}$  ( $\text{Ag1}\cdots\text{Cg}(\text{C33-C38})$  2,958(4) Å și  $\text{O4}\cdots\text{H35}$  2,538(6) Å). Cele două molecule independente din complexul **17** conțin câte doi liganzi și o grupare perclorat (**Figura 12**). Geometria de coordinare în jurul atomului de Ag1 este o piramidă trigonală distorsionată, cu atomul Ag1 poziționat în interiorul piramidei la 0,64 Å deasupra planului O1S1S2 și Cg poziționat în vârful piramidei, în timp ce atomul Ag2 este poziționat în vârful piramidei având baza S3S4O5.



**Figura 12.** Reprezentare utilizând elipsoizi termali (probabilitate 30 %) a celor două molecule independente (**17a** și **17b**) în  $[\text{Ag}_2(\text{OCIO}_3)_2\{\text{S}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-2)_2\}_2]$  (**17**). Atomii de hidrogen neimplicați în interacțiuni au fost omiși pentru claritate.

#### II.2.1.4. Testări privind activitatea antiproliferativă

Complecșii **8**, **11**, **15** și **16** au fost testați pentru determinarea activității antiproliferative față de celule de melanom murin B16.F10, utilizând testul colorimetric ELISA-BrdU. În **Figura 13** este reprezentat efectul complecșilor de argint asupra proliferării celulelor canceroase, ținând cont de influența concentrației compușilor utilizați.

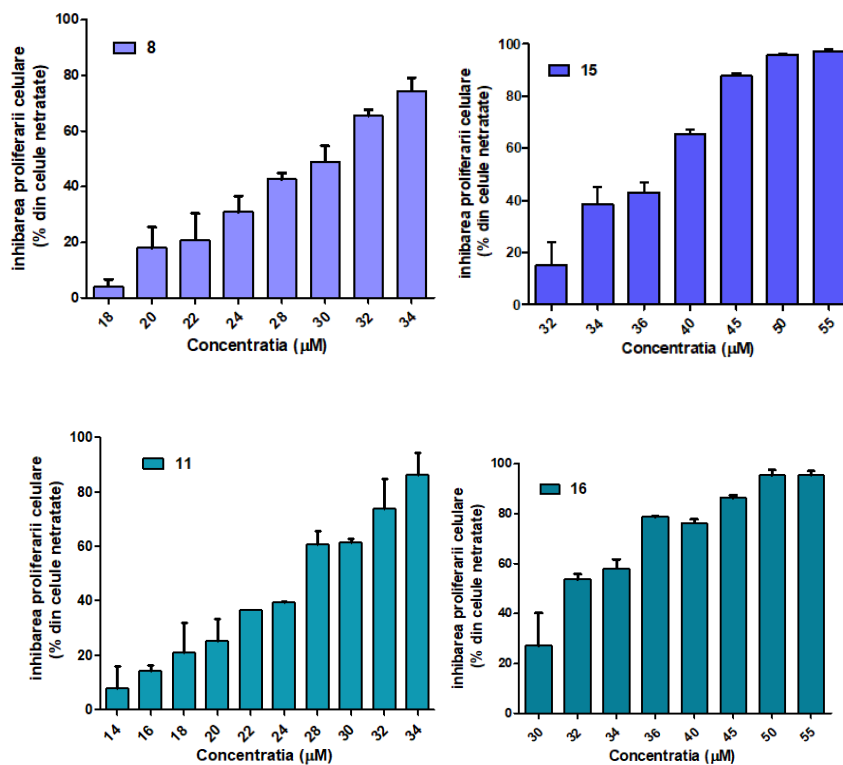
Complecșii **8**, **11**, **15** și **16** prezintă toxicitate asupra celulelor B16.F10. Valorile indicilor  $\text{IC}_{50}$  pentru acești complecși au indicat o activitate foarte bună în comparație cu standardul utilizat, respectiv Dacarbazina<sup>75</sup> (**Tabelul 2**).

**Tabelul 2.** Efectul antiproliferativ al compușilor **8**, **11**, **15** și **16** asupra celulelor de melanom murin B16.F10.

Compuși	<b>8</b>	<b>11</b>	<b>15</b>	<b>16</b>	Dacarbazina <sup>75</sup>
$\text{IC}_{50}$ ( $\mu\text{M}$ )	28,72	36,97	25,35	32,41	149,7

Practic complecșii testați au o activitate antiproliferativă similară, comparabilă cu cea a triflatului de argint ( $\text{IC}_{50} = 29,34$ )<sup>53</sup>, însă liganzii nu au prezentat activitate antiproliferativă.

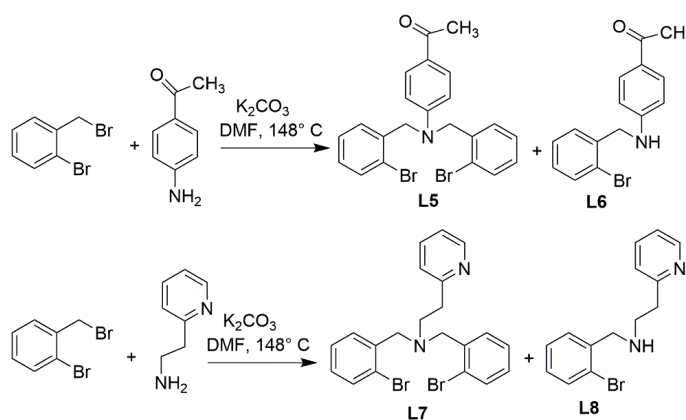




**Figura 13.** Efectul antiproliferativ dependent de concentrațiile compușilor  $[Ag(OSO_2CF_3)\{S(CH_2C_6H_4CH_3-2)_2\}]$  (**8**),  $[Ag(OSO_2CF_3)\{Se(CH_2C_6H_4CH_3-2)_2\}]$  (**11**),  $[Ag(OSO_2CF_3)\{S(CH_2C_6H_4CH_3-2)_2\}]$  (**15**) și  $[Ag(OSO_2CF_3)\{Se(CH_2C_6H_4CH_3-2)_2\}]$  (**16**) în comparație cu celulele martor B16.F10 netratate.

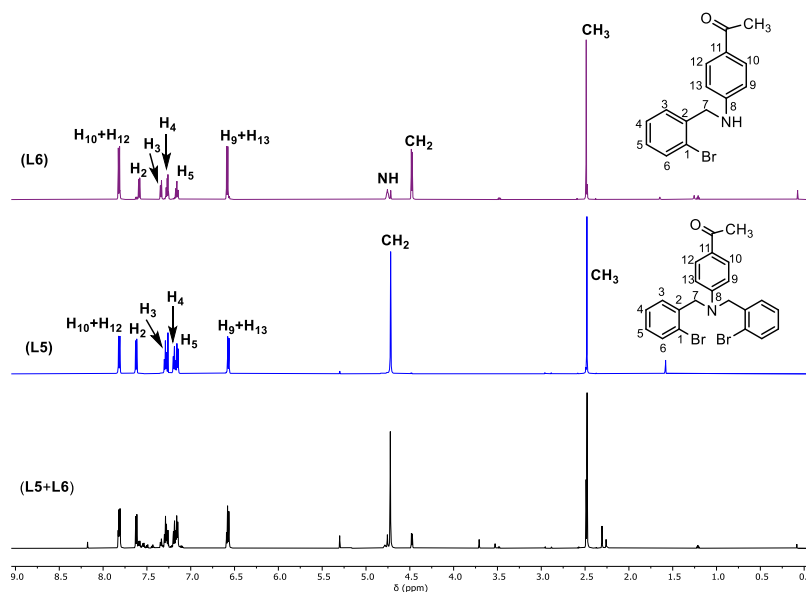
## II.2.2. Liganzi cu atomi donori de azot și compleși ai acestora cu argint

Alte tipuri de liganzi sintetizați au fost liganzii în care atomul donor este azotul. Liganzii **L5-L8** au fost obținuți pornind de la bromură de 2-bromobenzil. În **Schema 4** sunt reprezentate reacțiile pentru obținerea liganzilor **L5-L8**.



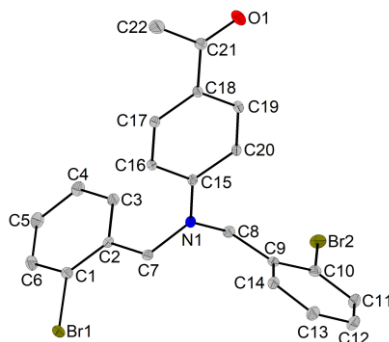
**Schema 4**

În **Figura 14** sunt prezentate spectrele  $^1\text{H}$  RMN ale compușilor **L5** și **L6**, precum și spectrul amestecului **L5+L6**.



**Figura 14.** Spectrele  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 600,13 MHz) ale amestecului **L5+L6** și ale liganzilor **L5** și **L6**.

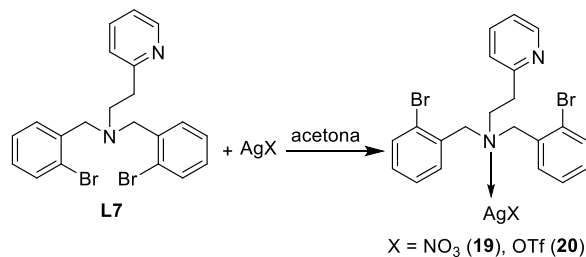
Structura moleculară a ligandului **L5** (**Figura 15**) a fost determinată prin difracție de raze X pe monocristal.



**Figura 15.** Reprezentare utilizând elipsoizi termali (probabilitate 30 %) a structurii moleculare a  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}-2)_2$  (**L5**).  
Atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate.

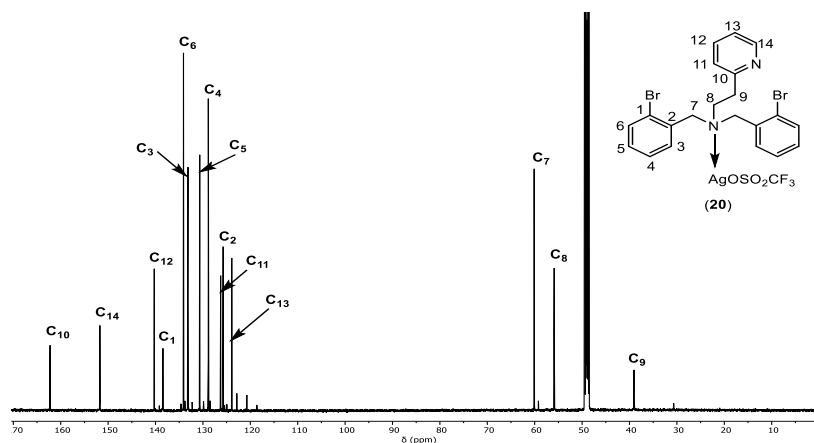
În urma reacției dintre bromura de 2-bromobenzil și 2-(2-aminoetil) piridină, ca și în cazul liganzilor **L5** și **L6**, s-a obținut un amestec ce conține compușii **L7** și **L8**, deși s-a utilizat exces de bromură de 2-bromobenzil (raport molar 3 : 1). Compușii au fost separați prin cromatografie pe coloană, utilizând silicagel ca umplutură și ca eluent un amestec  $\text{Et}_2\text{O}/\text{MeCN}$  în raport 1 : 1 (v : v) pentru separarea produsului disubstituit **L7**, respectiv metanol pentru separarea produsului monosubstituit **L8**. Ambii compuși s-au obținut sub forma unor uleiuri.

Ligandul **L7** a fost reacționat cu săruri de argint (raport molar 1 : 1) în vederea obținerii complexelor **19-20** (Schema 5).



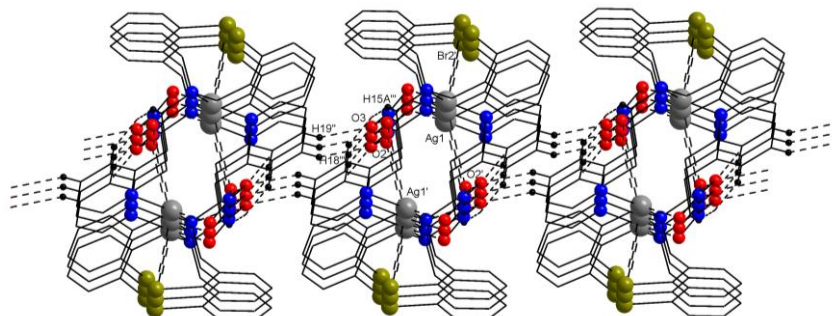
**Schema 5**

Spectrul <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN al complexului **20** este reprezentat în **Figura 16**.



**Figura 16.** Spectrul <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN (metanol-d<sub>4</sub>, 150,92 MHz) al complexului [Ag(OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>{PyCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br-2)<sub>2</sub>}] (**20**).

În structura moleculară a complexului **19** se observă că ligandul **L7** se comportă bidentat și coordinează în punte între doi atomi de argint vecini. Dimerii astfel formați sunt asociați într-o rețea tridimensională (**Figura 17**).



**Figura 17.** Structura supramoleculară 3D în cristalul compusului [Ag(OSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>{PyCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br-2)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> (**19**) [operații de simetrie: *1-x, 1-y, 1-z* ('); *x, -1+y, z* ("); *2-x, 1-y, 1-z* ("")]. Atomii de hidrogen care nu sunt implicați în interacțiuni au fost omiși pentru claritate.

### II.3. Concluzii

S-au sintetizat opt liganzi, dintre care patru cu atomi donori de calcogen și patru cu atomi donori de azot, după cum urmează: (2-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>E [E = S (**L1**), Se (**L2**)], (2-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>E [E = S (**L3**), Se (**L4**)], CH<sub>3</sub>C(O)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br-2)<sub>2</sub> (**L5**), CH<sub>3</sub>C(O)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(H)(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br-2) (**L6**), PyCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br-2)<sub>2</sub> (**L7**), PyCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(H)(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br-2) (**L8**). Cinci dintre aceștia sunt compuși noi (**L2**, **L5**, **L6**, **L7**, **L8**), raportați pentru prima dată în această lucrare.

Pentru liganzii (2-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>E [E = S (**L1**), Se(**L2**)], (2-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>E [E = S (**L3**), Se (**L4**)], CH<sub>3</sub>C(O)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br-2)<sub>2</sub> (**L5**) a fost determinată structura cristalină și moleculară prin difracție de raze X pe monocristal. Liganzii **L1**, **L2** și **L3** prezintă aceeași geometrie de coordinare în jurul atomului de calcogen, care este Ψ-tetraedrică. În liganzii **L2** și **L5** există interacțiuni intermoleculare care duc la formarea unui lanț polimeric în primul, și a unei structuri supramoleculare 3D în al doilea.

Reacțiile dintre liganzii **L1**, **L2**, **L3**, **L4** și săruri de argint (AgNO<sub>3</sub>, AgOTf, AgClO<sub>4</sub>) au dus la formarea a optsprezece complecși noi. Complecșii **1-12** au fost obținuți prin utilizarea unui raport molar 1 : 1, iar complecșii **13-18** au fost obținuți prin utilizarea unui raport molar 2 : 1. În toți complecșii liganzii diorganocalcogenură coordinează la metal prin atomul de calcogen.

Complecșii [Ag(OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>){S(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br-2)<sub>2</sub>}] (**2**), [Ag(OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>){Se(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br-2)<sub>2</sub>}] (**5**), [Ag(ONO<sub>2</sub>){S(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>-2)<sub>2</sub>}] (**7**), [Ag(ONO<sub>2</sub>){Se(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>-2)<sub>2</sub>}] (**10**), [Ag(ONO<sub>2</sub>){Se(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br-2)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> (**14**), [Ag(OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>){S(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>-2)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> (**15**), [Ag(OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>){Se(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>-2)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> (**16**) și [Ag(OCIO<sub>3</sub>){S(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>-2)<sub>2</sub>}] (**17**) au fost caracterizați în stare solidă prin difracție de raze X pe monocristal, evidențiindu-se complexarea prin interacțiuni puternice calcogen-argint.

În cristalele complecșilor [Ag(OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>){S(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br-2)<sub>2</sub>}] (**2**), [Ag(OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>){Se(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br-2)<sub>2</sub>}] (**5**) [Ag(ONO<sub>2</sub>){Se(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br-2)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> (**14**), [Ag(OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>){S(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>-2)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> (**15**) și [Ag(OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>){Se(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>-2)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> (**16**) moleculele formează asociații dimere prin intermediul atomilor de oxigen proveniți de la grupările triflat sau azotat, care coordinează în punte între doi atomi de Ag vecini. Complecșii [Ag(ONO<sub>2</sub>){S(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>-2)<sub>2</sub>}] (**7**) și [Ag(ONO<sub>2</sub>){Se(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>-2)<sub>2</sub>}] (**10**) formează polimeri coordinativi prin intermediul liganzilor nitrato.

În soluție, complexii **1-18** disociază total, corespunzător unor electroliți 1 : 1 care conțin cationul  $[\text{AgL}]^+$  sau  $[\text{AgL}_2]^+$ , după caz, și anionul  $\text{X}^-$ .

Liganzii  $(2\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{E}$  [ $\text{E} = \text{S}$  (**L1**),  $\text{Se}$  (**L2**)], precum și complexii  $[\text{Ag}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)\{\text{S}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br-2})_2\}]$  (**2**) și  $[\text{Ag}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)\{\text{Se}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br-2})_2\}]$  (**5**) prezintă luminiscentă.

Complexii  $[\text{Ag}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)\{\text{S}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-2})_2\}]$  (**8**),  $[\text{Ag}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)\{\text{Se}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-2})_2\}]$  (**11**),  $[\text{Ag}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)\{\text{S}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-2})_2\}_2]$  (**15**) și  $[\text{Ag}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)\{\text{Se}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-2})_2\}_2]$  (**16**) au fost testați în vederea stabilirii potențialului antitumoral și au prezentat activitate antiproliferativă față de celule de melanom murin B16.F10 mai bună decât standardul utilizat (dacarbazina). În schimb, liganzii **L1-L4** nu au prezentat citotoxicitate până la concentrația 300  $\mu\text{M}$ .

Reacțiile dintre ligandul  $\text{PyCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br-2})_2$  (**L7**) și săruri de argint ( $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{AgOTf}$ ) în raport molar 1 : 1 au dus la formarea a doi complecși noi  $[\text{Ag}(\text{ONO}_2)\{\text{PyCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br-2})_2\}]$  (**19**) și  $[\text{Ag}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)\{\text{PyCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br-2})_2\}]$  (**20**). Caracterizarea lor s-a efectuat în soluție prin spectroscopie  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  RMN și prin spectrometrie de masă APCI+. Pentru complexul **19** s-a determinat structura în stare solidă prin difracție de raze-X pe monocristal, punându-se în evidență formarea de asociații dimere prin coordinarea bidentată, în punte, a ligandului.

### III. COMPUȘI AI ELEMENTELOR DIN GRUPA A 15-A (Sb, Bi)

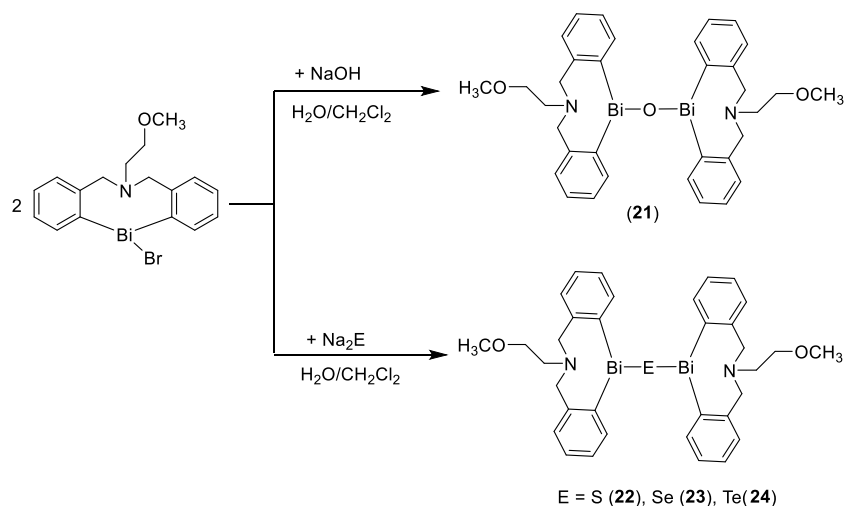
#### III.1. Date de literatură

#### III.2. Contribuții originale

##### III.2.1. Complecși ai Bi(III)

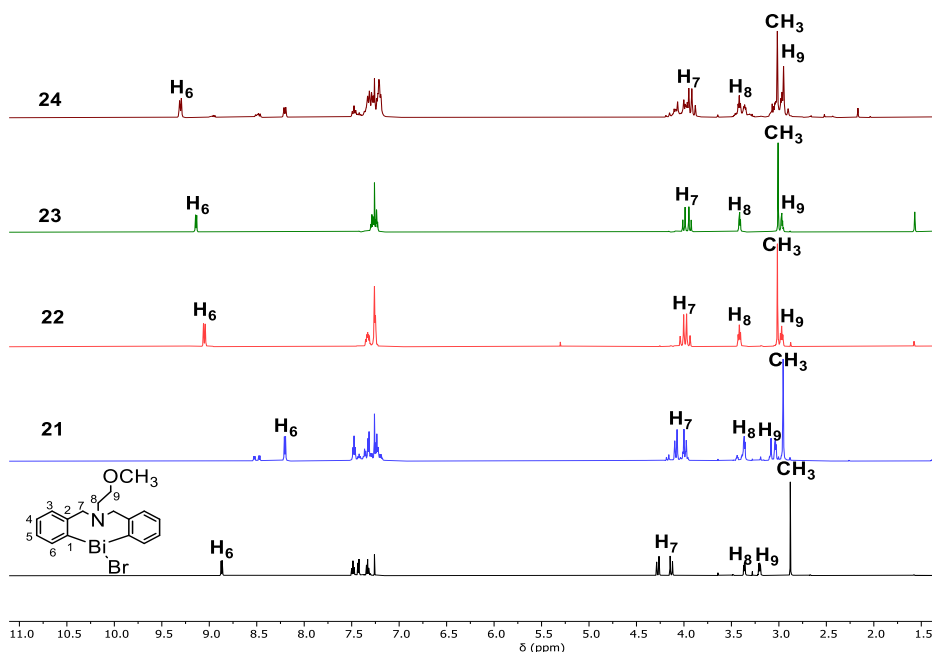
Sinteza compușilor dinucleari diorganobismut(III), cu fragmente *C,N,C*-Bi cu un schelet de tip fluture, este redată în **Schema 6**. Compușii **21-24** au fost obținuți în urma reacției dintre bromura de diorganobismut(III) și calcogenuri de sodiu. Seleniura de sodiu și telurura de sodiu au fost proaspăt preparate în urma reacției dintre pulbere de seleniu sau pulbere de telur și borohidru de sodiu, după metoda descrisă în literatura de specialitate.<sup>66</sup>

Compusul dinuclear **24**, care conține un atom de Te, a fost obținut în amestec cu un alt compus, care, conform spectrului <sup>125</sup>Te RMN, a fost atribuit unei specii care conține un fragment R<sub>2</sub>Te=O.



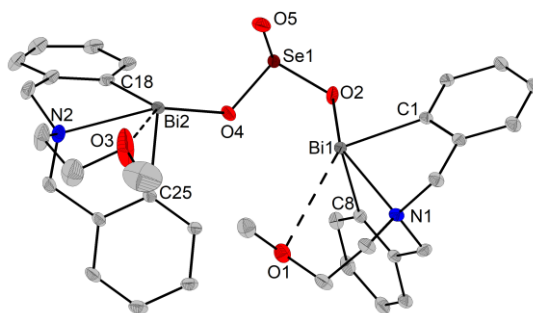
**Schema 6**

În **Figura 18** sunt redată spectrele <sup>1</sup>H RMN ale compușilor dinucleari și a bromurii de diorganobismut(III). Spectrele <sup>1</sup>H RMN sugerează că în soluție atomul de azot coordonează la atomul de bismut, astfel protonii H<sub>7</sub> din gruparea metilen devin neechivalenți și apar sub forma unui sistem AB.



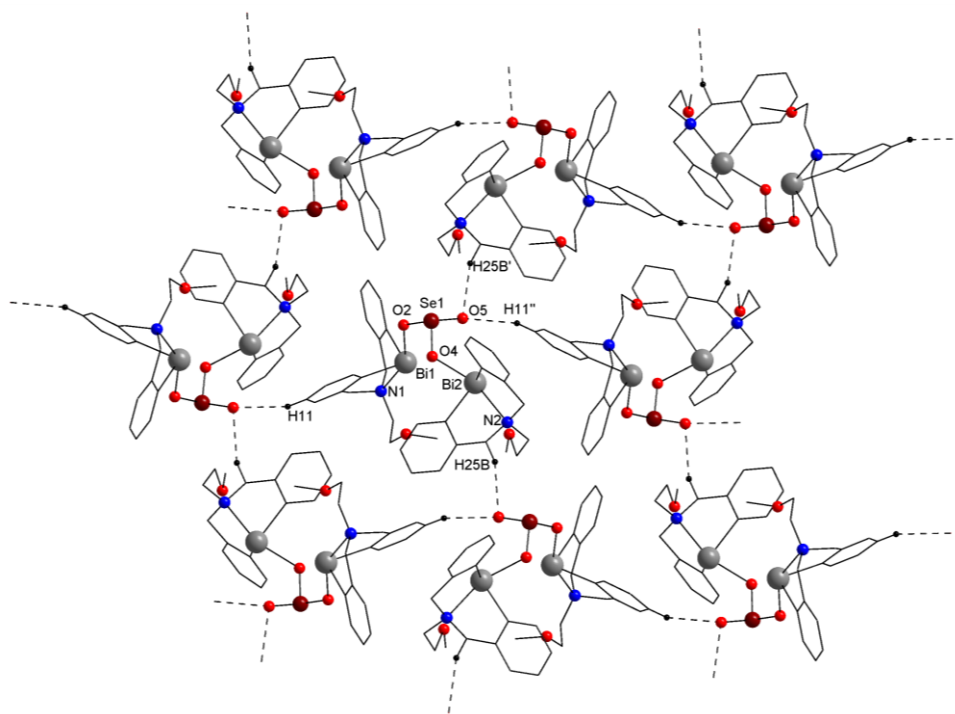
**Figura 18.** Spectrele  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 400,13 MHz) ale compușilor  $[\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Bi}]_2\text{O}$  (**21**),  $[\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Bi}]_2\text{S}$  (**22**),  $[\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Bi}]_2\text{Se}$  (**23**),  $[\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Bi}]_2\text{Te}$  (**24**) și  $[\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]\text{BiBr}$ .

În cazul compusului **23**, la creșterea de monocristale s-a observat formarea speciei dinucleare care conține fragmentul  $\text{BiOSe}(\text{O})\text{OBi}$ . Oxidarea atomului de Se se poate observa ușor în spectrul  $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$  RMN. Semnalul ce provine de la atomul de seleniu(II), neoxidat, atașat de Bi, apare la valoarea  $\delta = -223,5$  ppm, iar semnalul ce provine de la atomul de seleniu(IV), rezultat prin oxidare, apare la valoarea  $\delta = 1331,4$  ppm. Structura moleculară, determinată prin difracție de raze X pe monocristal, confirmă oxidarea atomului de seleniu(II) la Se(IV) (**Figura 19**).



**Figura 19.** Reprezentare utilizând elipsoizi termali (probabilitate 30 %) a structurii moleculare a compusului  $[\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{BiO}]_2\text{SeO}$  (**23a**) Atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate.

În cristalul compusului **23a** se observă interacțiuni intermoleculare C–H··· $\pi$  cu valori în intervalul 2,894(1)-2,966(1) Å, și contacte intermoleculare O···H, care conduc la formarea unei structuri supramoleculare (**Figura 20**).



**Figura 20.** Asocieri supramoleculare 2D în cristalul compusului  $[\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{BiO}]_2\text{SeO}$  (**23a**) [operații de simetrie:  $-1/2+x$ ,  $3/2-y$ ,  $1/2+z$  (');  $3/2-x$ ,  $1/2+y$ ,  $3/2-z$  ('')]. Atomii de hidrogen neimplicați în interacțiuni au fost omiși pentru claritate.

## III.2.2. Complecși ai Sb(III)

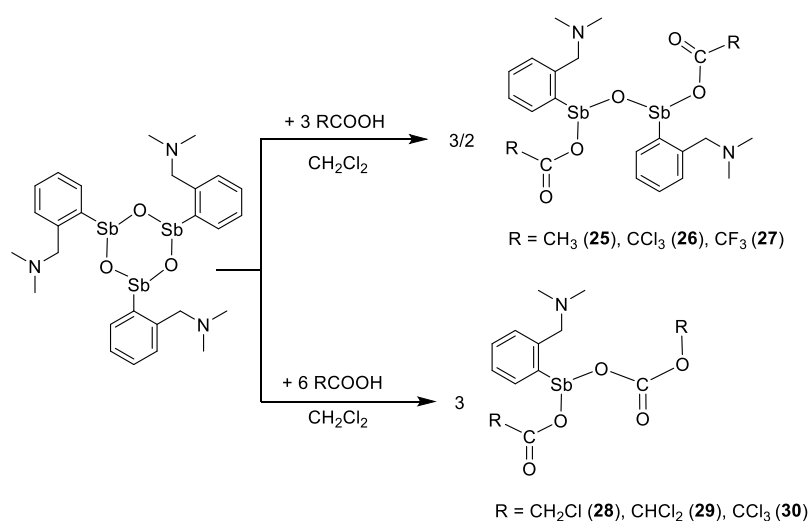
### III.2.2.1. Reacții ale $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{SbO}]_3$ cu acizi carboxilici

Reactivitatea oxidului ciclic de organostibiu(III)  $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{SbO}]_3$  s-a urmărit față de acid acetic, acid monocloroacetic, acid dicloroacetic, acid tricloroacetic și acid trifluoroacetic, utilizând un raport molar 1 : 3 sau 1 : 6. Reacțiile au fost efectuate la temperatura camerei, în diclormetan, și au dus la formarea a șase compuși de organostibiu(III), respectiv compușii **25-30** (**Schema 7**). Compușii **25**, **27** și **29** s-au obținut inițial în urma reacției dintre  $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{SbO}]_3$  și acizii respectivi în raport molar 1 : 3. Formarea acestor compuși s-a observat și în cazul în care s-a utilizat un raport molar 1 : 6. Formarea compușilor **25** și **27** și structura acestora au fost confirmate nu doar prin spectroscopie RMN, ci și prin studii de difracție de raze X pe monocristal.

Reactivitatea oxidului ciclic  $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{SbO}]_3$  față de acidul tricloroacetic a fost diferită față de toți ceilalți acizi utilizați. În cazul acidului tricloroacetic s-a reușit izolarea

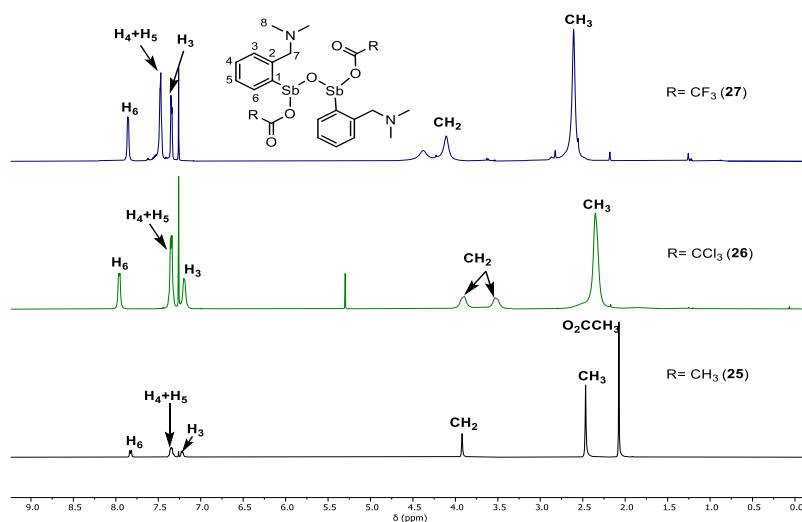


a doi compuși, respectiv **26** și **30**. Utilizând rapoarte molare diferite, 1 : 3 și 1 : 6, au fost izolați doi compuși diferiți, care au dat semnale diferite în spectrele  $^1\text{H}$  și  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN și care au avut puncte de topire diferite.



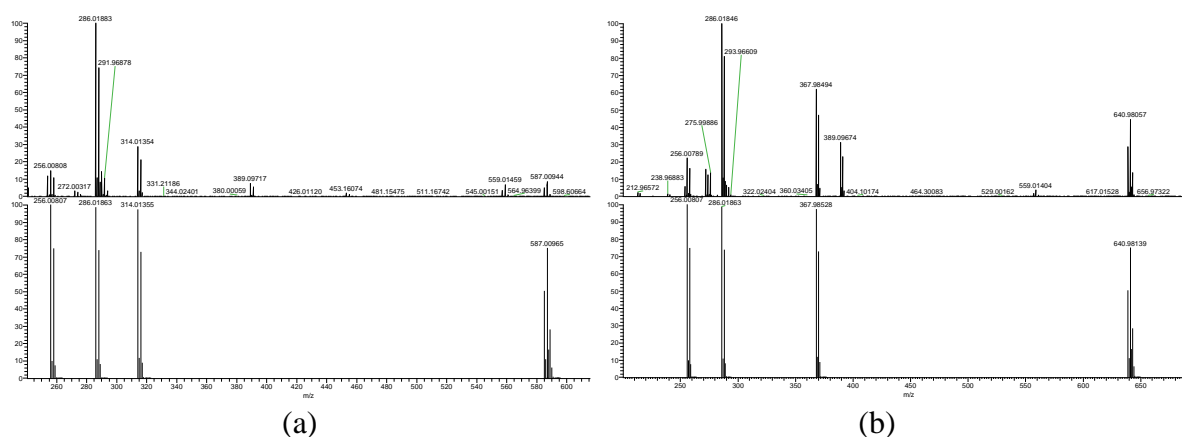
**Schema 7**

În spectrul  $^1\text{H}$  RMN (**Figura 21**) în zona alifatică protonii de la cele două grupări metil dau un semnal de tip singlet, ceea ce ne indică faptul că cele două grupări metil [ $\delta$  2,47 (**25**), 2,35 (**26**), 2,60 ppm (**27**)] din brațul pendent sunt echivalente. În compusul **25** protonii din grupările metilen apar sub forma unui singlet ( $\delta$  3,92 ppm), în schimb în compușii **26** și **27** protonii din grupările metilen apar sub forma unui sistem AB, ceea ce sugerează faptul că în soluție atomul de azot din brațul pendent coordonează la atomul de stibiu, astfel cei doi protoni din grupările metilen devenind neechivalenți.



**Figura 21.** Spectrele  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ) ale compușilor [2-( $\text{Me}_2\text{NCH}_2$ ) $\text{C}_6\text{H}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{CH}_3$ ] $_2\text{O}$  (**25**), [2-( $\text{Me}_2\text{NCH}_2$ ) $\text{C}_6\text{H}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{CCl}_3$ ] $_2\text{O}$  (**26**) și [2-( $\text{Me}_2\text{NCH}_2$ ) $\text{C}_6\text{H}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{CF}_3$ ] $_2\text{O}$  (**27**).

În spectrul de masă HRMS APCI+, atât în compusul **25** cât și în compusul **27** (**Figura 22**) nu s-a observat semnalul corespunzător ionul molecular, dar s-au observat semnale care corespund cationului  $[M-CH_3C(O)O]^+$  ( $m/z$  587,00944, valoarea determinată teoretic fiind 587,00965) și  $[M-CF_3C(O)O]^+$  ( $m/z$  640,98057, valoarea determinată teoretic fiind 640,98139). Ionul de bază pentru ambii compuși a corespuns la fragmentul  $[RSb(O)CH_3]^+$  având valoarea  $m/z$  experimentală 286,01883 pentru compusul **25** și 286,01846 pentru compusul **27**, valoarea  $m/z$  calculată teoretic fiind 286,01863. Fragmentul  $[2-(Me_2NCH_2)C_6H_4Sb+H]^+$  a fost identificat în ambele spectre la valoarea experimentală  $m/z$  256,00808 pentru compusul **25** și 256,00789 pentru compusul **27**, valoarea calculată teoretic fiind 256,00807. Alt fragment identificat pentru compusul **25** este  $[RSbOC(O)CH_3]^+$  ( $m/z$  314,01354, valoarea determinată teoretic fiind 314,01355), iar pentru compusul **27**  $[RSbOC(O)CF_3]^+$ , cu valoarea experimentală  $m/z$  367,98494 și cea calculată teoretic 367,98528.

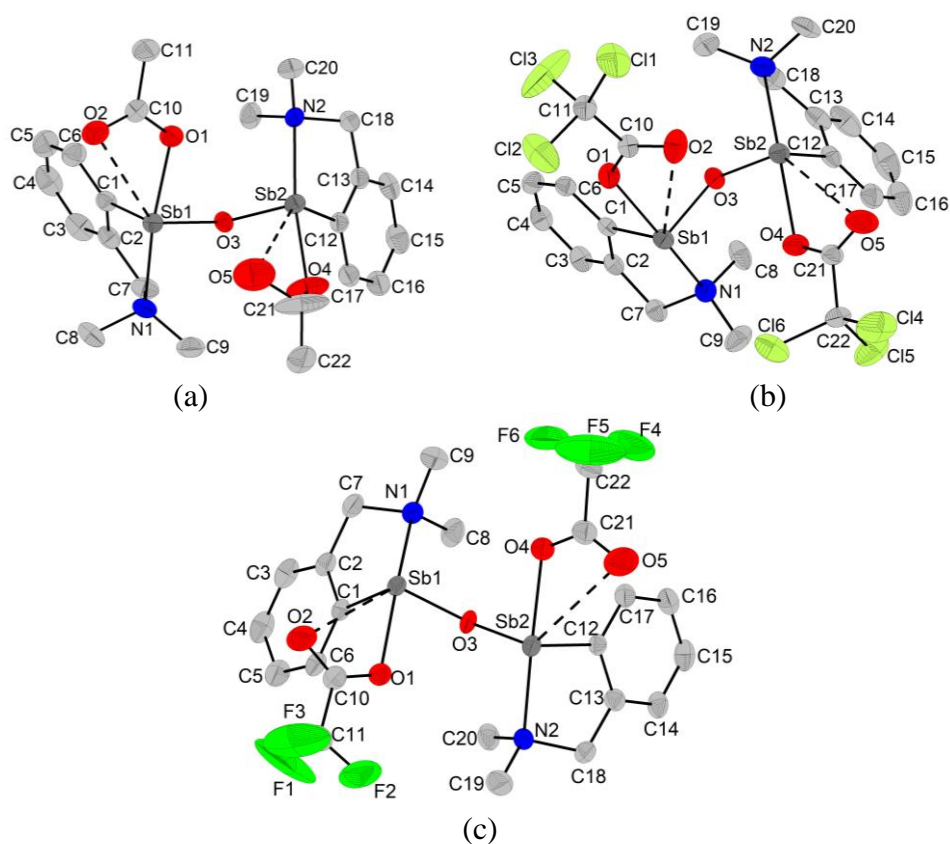


**Figura 22.** Spectrele de masă pentru compusul  $[2-(Me_2NCH_2)C_6H_4SbOC(O)CH_3]_2O$  (**25**) (a) și  $[2-(Me_2NCH_2)C_6H_4SbOC(O)CF_3]_2O$  (**27**) (b) determinat (sus) și calculat (jos).

Structura moleculară (**Figura 23**) a compușilor **25**, **26** și **27** a fost determinată prin difracție de raze X pe monocristal. În cei trei compuși se observă faptul că fragmentele acetat, tricloroacetat și trifloroacetat coordonează anizobidentat la cei doi atomi de stibiu.

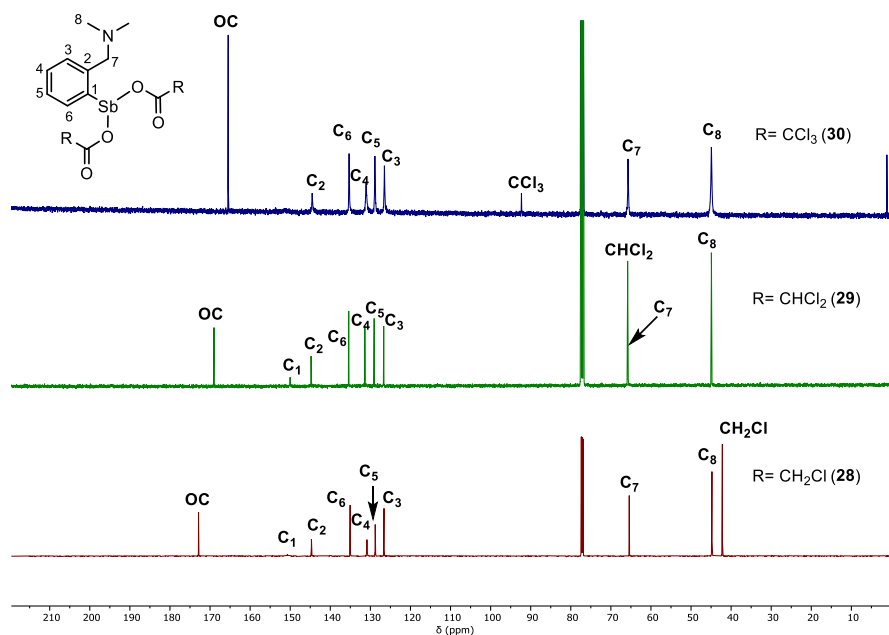
Geometria de coordinare în jurul atomilor de stibiu în toate cele trei structuri moleculare este  $\psi$ -octaedrică dacă se iau în considerare ambele interacțiuni O–Sb cu liganzii anionici și perechea de electroni neparticipanți ai stibiului care este stereochimic activă. Ambii atomi de stibiu din compușii **25**, **26** și **27** sunt centri chirali. Compușii prezintă și chiralitate planară, care rezultă în urma neplanarității heterociclorilor pentaatomice ce se formează în urma coordinării intramoleculare a atomului de azot la atomul de stibiu, astfel încât cristalele celor trei compuși conțin un amestec racemic de izomeri.

În cristallul compusului **25**, între molecule se stabilesc interacțiuni intermoleculare de tip C–H··· $\pi$  și contacte O···H, care duc la formarea unui lanț 1D.



**Figura 23.** Reprezentare utilizând elipsoizi termali (probabilitate 30 %) a structurii moleculare a compușilor  $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{CH}_3]_2\text{O}$  (**25**) (a),  $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{CCl}_3]_2\text{O}$  (**26**) (b) și  $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{CF}_3]_2\text{O}$  (**27**) (c). Atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate.

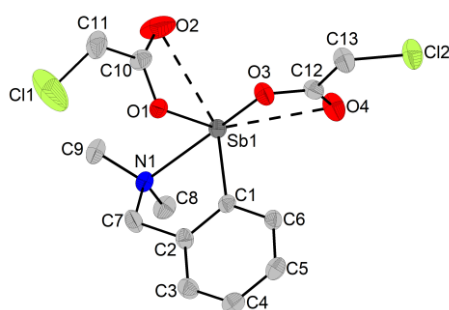
În zona alifatică a spectrelor  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN pentru compușii **28**, **29** și **30** se observă semnale caracteristice atomilor de carbon din grupările acetat,  $\text{CH}_2\text{Cl}$  și, respectiv,  $\text{CHCl}_2$ , precum și semnale caracteristice atomilor de carbon din fragmentul 2-(*N,N*-dimetilaminometil). În zona aromatică se observă șapte semnale, ce se datorează carbonilor aromatici din 2-(*N,N*-dimetilaminometil)fenil și un semnal ce provine de la carbonul din gruparea carboxil (**Figura 24**).



**Figura 24.** Spectrele  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ) ale compușilor 2-( $\text{Me}_2\text{NCH}_2$ ) $\text{C}_6\text{H}_4\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{Cl}]_2$  (**28**), 2-( $\text{Me}_2\text{NCH}_2$ ) $\text{C}_6\text{H}_4\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CHCl}_2]_2$  (**29**) și 2-( $\text{Me}_2\text{NCH}_2$ ) $\text{C}_6\text{H}_4\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CCl}_3]_2$  (**30**).

Spectrele de masă APCI+ pentru compușii **28** și **29** au fost înregistrate în metanol. Ionul molecular nu a fost observat nici în cazul acestor compuși, iar peak-ul de bază pentru compusul **28** corespunde cationului  $[\text{RSbCl}]^+$  cu valoarea  $m/z$  289,96940, iar în cazul compusului **29** peak-ul de bază a corespuns fragmentului  $[\text{RSbCl}+\text{H}]^+$  cu valoarea  $m/z$  291,96884.

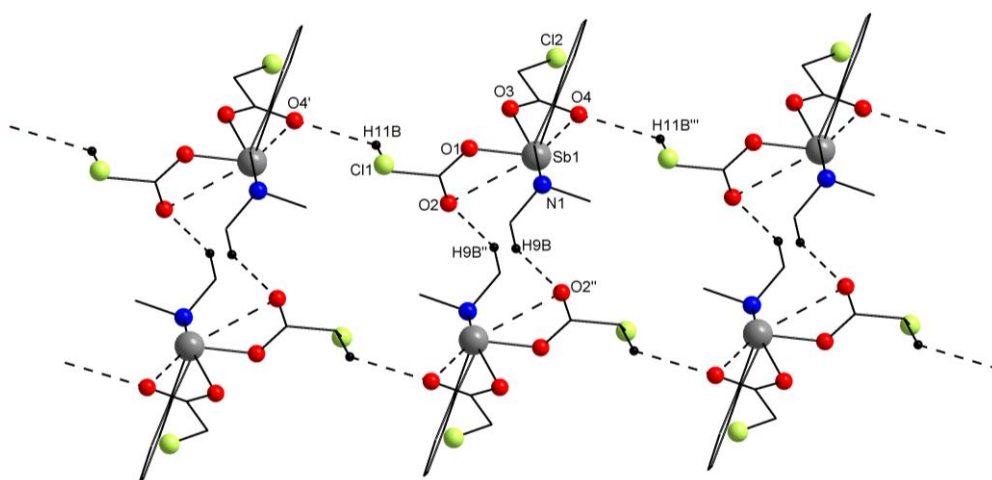
Monocristale potrivite pentru determinări cristalografice au fost obținute doar pentru compusul **28**. Structura moleculară a compusului **28**, determinată prin difracție de raze X pe monocristal, este redată în **Figura 25**. S-a observat că gruparea 2-( $\text{Me}_2\text{NCH}_2$ ) $\text{C}_6\text{H}_4$  funcționează *C,N*-chelatic față de atomul de stibiu, în timp ce liganzii monocloroacetat sunt coordinați bidentat [ $\text{Sb}\cdots\text{O}$  2,985(6)/2,987(6) Å,  $\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{Sb},\text{O}) = 3,60 \text{ \AA}^{67}$ ].



**Figura 25.** Reprezentare utilizând elipsoizi termali (probabilitate 30 %) a structurii moleculare a compusului 2-( $\text{Me}_2\text{NCH}_2$ ) $\text{C}_6\text{H}_4\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{Cl}]_2$  (**28**). Atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate.

Datorită coordinării intramoleculare N→Sb, compusul **28**, ca și compușii **25-27**, prezintă chiralitate planară. De asemenea, atomul de stibiu devine chiral datorită dispunerii atomilor donori în jurul metalului. Ca urmare, cristalul compusului **28** conține un amestec racemic al izomerilor  $A_{Sb,pS_N}$  (**Figura 25**) și  $C_{Sb,pR_N}$ , unde *A* și *C* se referă la chiralitatea atomului de stibiu, iar *pR* și *pS* la chiralitatea planară.

În cristal se observă prezența interacțiunilor intermoleculare O···H: O2···H9B 2,490(6) Å și O4···H11B 2,462(4) Å (**Figura 26**), care conduc la formarea unei structuri supramoleculare 2D.

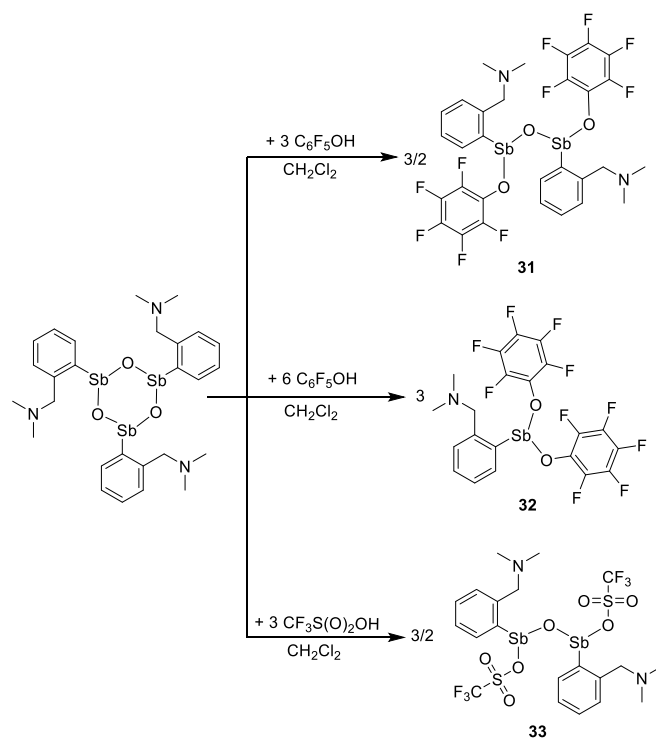


**Figura 26.** Rețea 2D în compusul 2-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Sb(OC(O)CH<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub> (**28**) [operații de simetrie:  $I+x, y, z$  (');  $I-x, -y, -z$  (");  $-I+x, y, z$  ("" )]. Atomii de hidrogen care nu sunt implicați în interacțiuni au fost omiși pentru claritate.

### III.2.2.2. Reacții ale [2-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SbO]<sub>3</sub> cu acid trifluorometansulfonic și cu pentafluorofenol

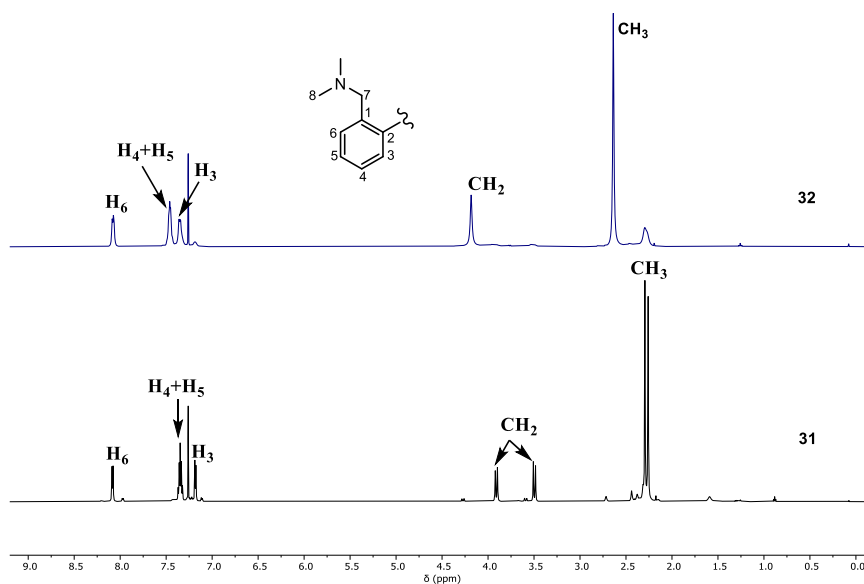
Reacția trimerului ciclic [2-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SbO]<sub>3</sub> cu pentafluorofenol, utilizând rapoarte molare 1 : 3 și 1 : 6, ca și în cazul acidului tricloroacetic, a condus la izolarea a doi compuși, **31** și **32** (**Schema 8**).

Reactivitatea trimerului [2-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SbO]<sub>3</sub> față de acid trifluorometansulfonic a fost asemănătoare cu cea a acidului acetic, deși s-a utilizat un raport molar 1 : 6, sau chiar și exces de acid, compusul rezultat în urma reacției fiind complexul **33**.



**Schema 8**

Spectrele  $^1\text{H}$  RMN pentru compușii **31** și **32** sunt redată în **Figura 27**.

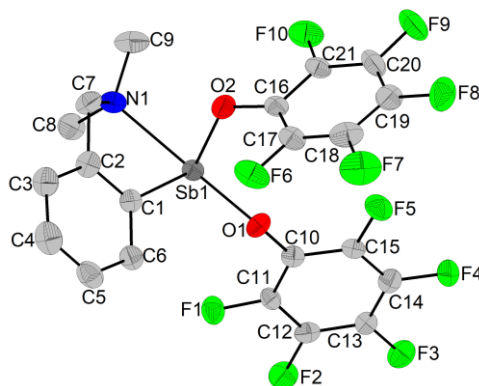


**Figura 27.** Spectrele  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ) ale compușilor  $[\text{2-(Me}_2\text{NCH}_2\text{)C}_6\text{H}_4\text{SbOC}_6\text{F}_5\text{]}_2\text{O}$  (**31**) și  $2\text{-(Me}_2\text{NCH}_2\text{)C}_6\text{H}_4\text{Sb(OC}_6\text{F}_5\text{)}_2$  (**32**).

Pentru compusul **31** și **32** au fost înregistrate spectrele  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  RMN. În urma înregistrării spectrelor pentru ambii compuși au fost observate trei seturi de semnale.

În cazul compusului **32** structura moleculară (**Figura 28**) determinată prin difracție de raze X pe monocristal a evidențiat coordinarea atomului de azot la stibiu. Geometria de coordinare în jurul atomului de stibiu este o  $\psi$ -bipiramidă trigonală cu atomul de oxigen al unui fragment pentafluorofenoxo și atomul de azot din brațul pendent în poziții apicale.

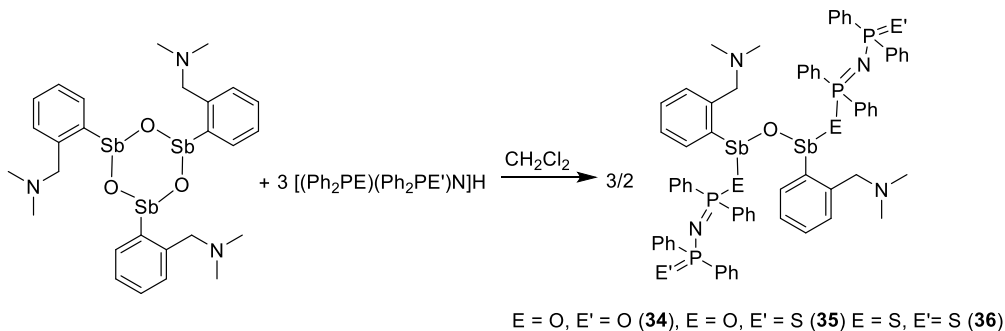
În cristal s-a observat că între molecule există interacțiuni intermoleculare Sb...F [Sb1...F2 3,841(5) Å, Sb1...F3 3,701(6) Å și Sb1...F7 3,846(7) Å, cf.  $\Sigma r_{vdw}(Sb, F) = 3,93 \text{ Å}^{67}$ ], F...H [F6...H9C 2,547(6) Å, F8...H9A 2,528(6) Å, cf.  $\Sigma r_{vdw}(F, H) = 2,66 \text{ Å}^{67}$ ] și  $\pi \cdots \pi$  (3,686(5) Å, stabilite între grupările pentafluorofenoxo C10-C15, care conduc la formarea unei structuri supramoleculare 3D.



**Figura 28.** Reprezentare utilizând elipsoizi termali (probabilitate 30 %) a structurii moleculare a compusului 2-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Sb(OC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (**32**). Atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate.

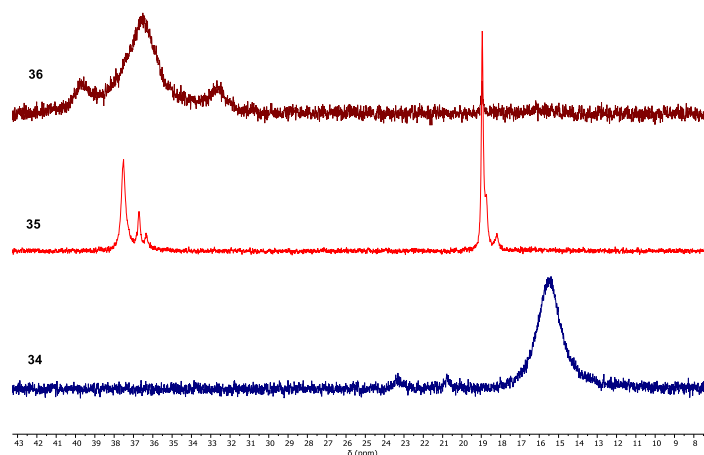
### III.2.2.3. Reacții ale [2-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SbO]<sub>3</sub> cu acizi tetrafenildicalcogenoimidodifosfinici

Au fost efectuate reacții între compusul ciclic [2-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SbO]<sub>3</sub> și diferiți acizi tetrafenildicalcogenoimidodifosfinici, respectiv [(Ph<sub>2</sub>PO)<sub>2</sub>N]H, (Ph<sub>2</sub>PO)(Ph<sub>2</sub>PS)NH și (Ph<sub>2</sub>PS)<sub>2</sub>NH, care au dus la formarea compușilor **34**, **35** și **36**. Reacțiile au fost efectuate în diclormetan, la temperatura camerei, utilizând un raport molar 1 : 3 în fiecare caz (**Schema 9**).

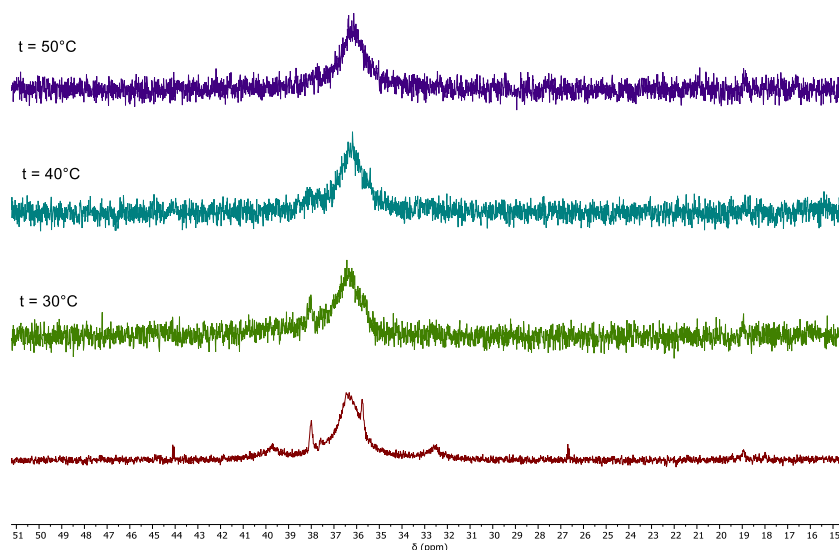


**Schema 9**

Formarea compușilor **34**, **35** și **36** a fost monitorizată prin spectroscopie RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ). Înregistrarea spectrelor  $^1\text{H}$  și  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN s-a efectuat atât la temperatura camerei, cât și la temperatură variabilă (**Figura 29** și **Figura 30**).



**Figura 29.** Spectrele  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 161,97 MHz) ale compușilor [2-( $\text{Me}_2\text{NCH}_2$ ) $\text{C}_6\text{H}_4\text{Sb}\{\text{OPh}_2\text{NP}(\text{O})\text{Ph}_2\}\}_2\text{O}$  (**34**), [2-( $\text{Me}_2\text{NCH}_2$ ) $\text{C}_6\text{H}_4\text{Sb}\{\text{OPh}_2\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\}\}_2\text{O}$  (**35**) și [2-( $\text{Me}_2\text{NCH}_2$ ) $\text{C}_6\text{H}_4\text{Sb}\{\text{SPh}_2\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\}\}_2\text{O}$  (**36**).



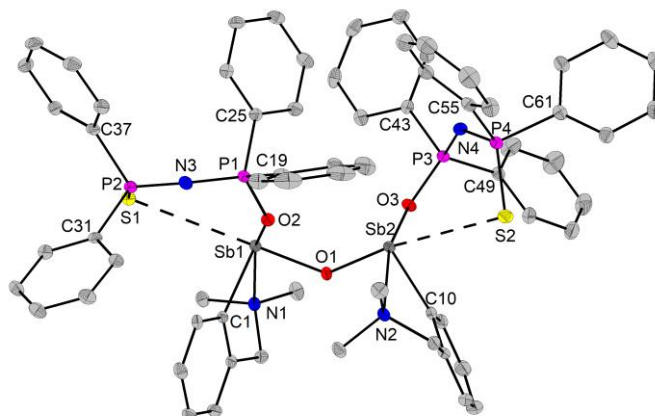
**Figura 30.** Spectrele  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 161,97 MHz) ale compusului [2-( $\text{Me}_2\text{NCH}_2$ ) $\text{C}_6\text{H}_4\text{Sb}\{\text{SPh}_2\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\}\}_2\text{O}$  (**36**) la temperatură variabilă.

Spectrele RMN sugerează existența unui amestec de specii în soluție, determinate mai degrabă de un comportament fluxional decât de descompunere.

Monocristale ale compusului **35** au fost obținute prin difuzie, dintr-un amestec de solvenți, diclormetan/hexan (1 : 4, v : v). În structura moleculară (**Figura 31**) s-a observat că



atomii de azot ce provin din brațul pendent coordonează intramolecular la cei doi atomi de stibiu.

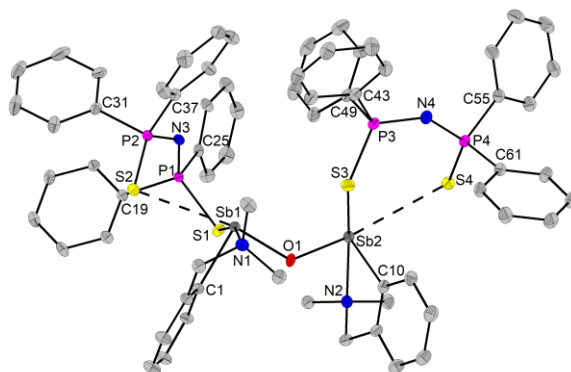


**Figura 31.** Reprezentare utilizând elipsoizi termali (probabilitate 30 %) a structurii moleculare a compusului  $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{Sb}\{\text{OPPh}_2\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\}]_2\text{O}$  (**35**). Atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate.

De asemenea, s-a observat că ligandul dicalcogenoimidodifosfinato,  $[(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}]^-$ , coordonează bidentat, *O,S*-chelatic, la cei doi atomi de stibiu. Numărul de coordinare al atomilor de metal este 5, iar compusul **35** poate fi descris ca un compus hipervalent  $12\text{-Sb-5}$ . Geometria de coordinare în jurul ambilor atomi de stibiu poate fi descrisă ca o piramidă pătrată ( $\tau_{5, \text{Sb}1} = 0,12$ ,  $\tau_{5, \text{Sb}2} = 0,13$ ),<sup>73,74</sup> cu atomii de carbon *ipso* în poziții apicale.

Ambii atomi de stibiu sunt centri chirali, cu patru substituenți diferiți în jurul fiecăruia dintre ei, respectiv un atom de azot din brațul pendent, doi atomi de oxigen și un atom de sulf. Fragmentele  $2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{Sb}$  prezintă chiralitate planară și, ca urmare, cristalul acestui compus conține izomeri  $C_{\text{Sb}1}R_{\text{N}1}C_{\text{Sb}2}R_{\text{N}2}$  și  $A_{\text{Sb}1}S_{\text{N}1}A_{\text{Sb}2}S_{\text{N}2}$ .

Structura moleculară a compusului **36** (**Figura 32**) a fost de asemenea stabilită prin difracție de raze X pe monocristal.



**Figura 32.** Reprezentare utilizând elipsoizi termali (probabilitate 30 %) a structurii moleculare a compusului  $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{Sb}\{\text{SPPH}_2\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\}]_2\text{O}$  (**36**). Atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate.

### III.3. Concluzii

S-au sintetizat patru compuși dinucleari diorganobismut(III) ce conțin fragmente *C,N,C*-Bi cu un schelet de tip fluture  $[\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Bi}]_2\text{O}$  (**21**),  $[\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Bi}]_2\text{S}$  (**22**),  $[\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Bi}]_2\text{Se}$  (**23**) și  $[\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Bi}]_2\text{Te}$  (**24**). În toți acești compuși s-a observat că în soluție atomul de azot coordonează la atomul de bismut.

Compusul dinuclear  $[\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Bi}]_2\text{Te}$  (**24**) a fost obținut în amestec cu specia ce conține fragmentul  $\text{R}_2\text{Te}=\text{O}$ , iar în timp acești doi compuși nu sunt stabili și se descompun.

Compusul  $[\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Bi}]_2\text{Se}$  (**23**) s-a oxidat în timp și a dus la formarea compusului  $[\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{BiO}]_2\text{SeO}$  (**23a**), pentru care structura moleculară a fost confirmată prin difracție de raze X pe monocristal. Compusul este o specie hipervalentă *12-Bi-5*. În cristal s-a observat formarea unei structuri supramoleculare 2D prin interacțiuni intermoleculare  $\text{O}\cdots\text{H}$ .

În spectrele de masă HRMS APCI+ peak-urile de bază pentru compușii **22** și **23** corespund la fragmentul  $[\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Bi}]^+$ .

Reacțiile dintre trimerul ciclic  $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{SbO}]_3$  cu diferiți acizi carboxilici respectiv acid acetic, acid monocloracetic, acid dicloracetic, acid tricloracetic și acid trifluoracetic, în raport molar 1 : 3 sau 1 : 6, au dus la formarea a șase compuși noi, și anume  $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{CH}_3]_2\text{O}$  (**25**),  $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{CCl}_3]_2\text{O}$  (**26**),  $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{SbOC}(\text{O})\text{CF}_3]_2\text{O}$  (**27**),  $2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{Cl}]_2$  (**28**),  $2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CHCl}_2]_2$  (**29**),  $2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{Sb}[\text{OC}(\text{O})\text{CCl}_3]_2$  (**30**).

Structurile moleculare ale compușilor **25-28** au fost determinate prin difracție de raze X pe monocristal. În toate aceste structuri s-a observat coordinarea intramoleculară a atomului de azot din brațul pendent la atomul de stibiu. În cristalele acestor compuși s-au observat interacțiuni intermoleculare de tip  $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ ,  $\text{O}\cdots\text{H}$  și/sau  $\text{Cl}\cdots\text{H}$ , care duc la formarea unor structuri supramoleculare.

Reacțiile trimerului ciclic  $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{SbO}]_3$  cu pentafluorofenol și, respectiv, cu acid trifluorometansulfonic, utilizând rapoarte molare 1 : 3 sau 1 : 6, au dus la formarea a trei compuși noi  $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{SbOC}_6\text{F}_5]_2\text{O}$  (**31**),  $2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{Sb}(\text{OC}_6\text{F}_5)_2$  (**32**) și  $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{SbO}_2\text{S}(\text{O})\text{CF}_3]_2\text{O}$  (**33**). Pentru compusul  $2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{Sb}(\text{OC}_6\text{F}_5)_2$  (**32**) s-a determinat structura moleculară prin difracție de raze X pe monocristal și s-a observat

că cele două grupări pentafluorofenol nu sunt echivalente, iar interacțiunile prezente  $\text{Sb}\cdots\text{F}$  și  $\text{F}\cdots\text{H}$  duc la formarea unei structuri supramoleculare 3D.

Reacțiile dintre compusul ciclic  $[\text{2}-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{SbO}]_3$  și acizii tetrafenildicalcogenoimidodifosfinici  $[(\text{Ph}_2\text{PO})_2\text{N}]\text{H}$ ,  $(\text{Ph}_2\text{PO})(\text{Ph}_2\text{PS})\text{NH}$  și  $(\text{Ph}_2\text{PS})_2\text{NH}$ , utilizând un raport molar 1 : 3, au dus la formarea compușilor  $[\text{2}-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{Sb}\{\text{OPPh}_2\text{NP}(\text{O})\text{Ph}_2\}]_2\text{O}$  (**34**),  $[\text{2}-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{Sb}\{\text{OPPh}_2\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\}]_2\text{O}$  (**35**) și  $[\text{2}-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{Sb}\{\text{SPPPh}_2\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\}]_2\text{O}$  (**36**).

Pentru compușii  $[\text{2}-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{Sb}\{\text{OPPh}_2\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\}]_2\text{O}$  (**35**) și  $[\text{2}-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{Sb}\{\text{SPPPh}_2\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\}]_2\text{O}$  (**36**) a fost determinată structura moleculară prin difracție de raze X pe monocristal. Atât compusul  $[\text{2}-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{Sb}\{\text{OPPh}_2\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\}]_2\text{O}$  (**35**) cât și  $[\text{2}-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{Sb}\{\text{SPPPh}_2\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\}]_2\text{O}$  (**36**) sunt specii hipervalente *12-Sb-5*.

Pentru compușii **34-36** sunt necesare studii suplimentare pentru elucidarea comportamentului în soluție.

## V. BIBLIOGRAFIE

- 1 J. R. Gispert, *Coordination Chemistry*, Wiley-VCH, New York, 2008.
- 2 U. B. Kim, D. J. Hyun, H. J. Jeon, K. Rathwell și S. Lee, *Chem. Rev.*, 2020, **120**, 13382–13433.
- 3 B. K. Keppler (Ed.), *Metal Complexes in Cancer Chemotherapy*, Wiley-VCH, New York, 1993.
- 4 A. Burini, R. Bravi, J. P. Fackler, R. Galassi, T. A. Grant, M. A. Omary, B. R. Pietroni și R. J. Staples, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 3158–3165.
- 5 M. Chiarucci și M. Bandini, *Beilstein J. Org. Chem.*, 2013, **9**, 2586–2614.
- 6 C. Silvestru, H. J. Breunig și H. Althaus, *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 3277–3327.
- 7 C. I. Raț, C. Silvestru și H. J. Breunig, *Coord. Chem. Rev.*, 2013, **257**, 818–879.
- 8 A. G. Davies, M. Gielen, K. H. Pannell și E. R. T. Tiekink (Eds.), *Tin Chemistry: Fundamentals, Frontiers, and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, 2008.
- 9 K. -ya Akiba (Ed), *Chemistry of Hypervalent Compounds*, Wiley-VCH, New York, 1999.
- 10 J. J. Li și W. M. Zhu, *Acta Crystallogr.*, 2012, **E68**, m845.
- 11 P. Pykkö, *Chem. Rev.*, 1997, **97**, 597–636.
- 12 C. P. Rây, N. Adhikari și H. Rây, *J. Indian Chem. Soc.*, 1931, **8**, 689.
- 13 J. K. Wrobel, R. Power și M. Toborek, *IUBMB Life*, 2016, **68**, 97–105.
- 14 J. H. Perras, S. M. J. Mezibroski, M. A. Wiebe și J. S. Ritch, *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 1471–1478.
- 15 J. B. T. Rocha, B. C. Piccoli și C. S. Oliveira, *Arkivoc*, 2017, **ii**, 457–491.
- 16 G. F. Combs și W. P. Gray, *Pharmacol. Ther.*, 1998, **79**, 179–192.
- 17 A. P. Fernandes și V. Gandin, *Biochim. Biophys. Acta, Gen. Subj.*, 2015, **1850**, 1642–1660.
- 18 I. Di Leo, F. Messina, V. Nascimento, F. G. Nacca, D. Pietrella, E. J. Lenardão, G. Perin și L. Sancineto, *Mini-Rev. Org. Chem.*, 2019, **16**, 589–601.
- 19 C. Santi (Ed.), *Organoselenium Chemistry. Between Synthesis and Biochemistry*, Bentham Books, 2014.
- 20 A. Müller, E. Cadenas, P. Graf și H. Sies, *Biochem. Pharmacol.*, 1984, **33**, 3235–3239.
- 21 P. L. Caradoc-Davies, L. R. Hanto și W. Henderson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2001, 2749–2755.
- 22 S. Mishra, D. Du, E. Jeanneau, F. Dappozze, C. Guillard, J. Zhang și S. Daniele, *Chem. Asian J.*, 2016, **11**, 1658–1663.
- 23 K. N. Sharma, A. K. Sharma, H. Joshi și A. K. Singh, *ChemistrySelect*, 2016, **1**, 3573–3579.

- 24 C. Wei, Z. Li și C. J. Li, *Org. Lett.*, 2003, **5**, 4473–4475.
- 25 P. T. Anastas și J. C. Warner, *Theory and Practice*, Oxford University Press, Oxford, 1998.
- 26 A. A. Lysova, R. D. Marchenko, D. G. Samsonenko, A. S. Potapov și V. P. Fedin, *Russ. Chem. Bull.*, 2020, **69**, 1122–1129.
- 27 R. D. Marchenko, A. A. Lysova, D. G. Samsonenko, D. N. Dybtsev și A. S. Potapov, *Polyhedron*, 2020, **177**, 114330.
- 28 R. Cargnelutti, A. Hagenbach, U. Abram, R. A. Burrow și E. S. Lang, *Polyhedron*, 2015, **96**, 33–37.
- 29 M. J. Poropudas, L. Vigo, R. Oilunkaniemi și R. S. Laitinen, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 16868–16877.
- 30 M. Risto, T. T. Takaluoma, T. Bajorek, R. Oilunkaniemi, R. S. Laitinen și T. Chiver, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 6271–6279.
- 31 M. Munakata, L. P. Wu, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, Y. Suenaga și S. Nakagawa, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1996, 1525–1530.
- 32 M. O. Awaleh, A. Badia și F. Brisse, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 7833–7845.
- 33 C. R. van den Brom, M. Wagner, V. Enkelmann, K. Landfester și C. K. Weiss, *Langmuir*, 2010, **26**, 15794–15801.
- 34 J. Fielden, D. Long, A. M. Z. Slawin, P. Kogerles și L. Cronin, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 9090–9097.
- 35 W. Levason, M. Nirwan, R. Ratnani, G. Reid, N. Tsoureas și M. Webster, *Dalton Trans.*, 2007, 439–448.
- 36 S. Ž. Đurić, M. Mojicevic, S. Vojnovic, H. Wadepohl, T. P. Andrejević, N. L. Stevanović, J. Nikodinovic-Runic, M. I. Djuran și B. Glišić, *Inorg. Chim. Acta*, 2020, **502**, 119357.
- 37 M. Q. Granato, T. P. Mello, R. S. Nascimento, M. D. Pereira, T. L. S. A. Rosa, M. C. V. Pessolani, M. McCann, M. Devereux, M. H. Branquinha, A. L. S. Santos și L. F. Kneipp, *Front. Microbiol.*, 2021, **12**, 1–12.
- 38 A. C. M. Galdino, L. Viganor, M. M. Pereira, M. Devereux, M. McCann, M. H. Branquinha, Z. Molphy, S. O’Carroll, C. Bain, G. Menounou, A. Kellett și A. L. S. dos Santos, *JBIC, J. Biol. Inorg. Chem.*, 2022, **27**, 201–213.
- 39 J. C. Mather, J. A. Wyllie, A. Hamilton, T. P. Soares da Costa și P. J. Barnard, *Dalton Trans.*, 2022, **51**, 12056–12070.
- 40 R. Rowan, T. Tallon, A. M. Sheahan, R. Curran, M. McCann, K. Kavanagh, M. Devereux și V. McKee, *Polyhedron*, 2006, **25**, 1771–1778.
- 41 M. E. K. Stathopoulou, C. N. Banti, N. Kourkoumelis, A. G. Hatzidimitriou, A. G. Kalampounias și S. K. Hadjikakou, *J. Inorg. Biochem.*, 2018, **181**, 41–55.
- 42 R. Cargnelutti, F. D. da Silva, U. Abram și E. S. Lang, *New J. Chem.*, 2015, **39**, 7948–7953.

- 43 G. Kedarnath și V. K. Jain, *Coord. Chem. Rev.*, 2013, **257**, 1409–1435.
- 44 R. Cargnelutti, E. S. Lang, P. Piquini și U. Abram, *Inorg. Chem. Commun.*, 2014, **45**, 48–50.
- 45 M. O. Awaleh, A. Badia și F. Brisse, *Cryst. Growth Des.*, 2005, **5**, 1897–1906.
- 46 M. O. Awaleh, A. Badia, F. Brisse și X. H. Bu, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 1560–1574.
- 47 Y. Zheng, J. R. Li, M. Du, R. Q. Zou și X. H. Bu, *Cryst. Growth Des.*, 2005, **5**, 215–222.
- 48 X. H. Bu, W. Chen, W. F. Hou, M. Du, R. H. Zhang și F. Brisse, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 3477–3482.
- 49 X. H. Bu, Y. B. Xie, J. R. Li și R. H. Zhang, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 7422–7430.
- 50 C. L. Chen, Z. Q. Yu, Q. Zhang, M. Pan, J. Y. Zhang, C. Y. Zhao și C. Y. Su, *Cryst. Growth Des.*, 2008, **8**, 897–905.
- 51 C. L. Chen, C. Y. Su, Y. P. Cai, H. X. Zhang, A. W. Xu, B. S. Kang și H. C. zur Loye, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 3738–3750.
- 52 J. R. Li, R. H. Zhang și X. H. Bu, *Cryst. Growth Des.*, 2003, **3**, 829–835.
- 53 R. A. Popa, M. David, E. Licarete, M. Banciu și A. Silvestru, *New J. Chem.*, 2022, **46**, 23019–23029.
- 54 M. David, R. Mitea și A. Silvestru, *J. Mol. Struct.*, 2021, **1246**, 131243.
- 55 M. De Franco, M. Saab, M. Porchia, C. Marzano, S. P. Nolan, F. Nahra, K. van Hecke și V. Gandin, *Chem. - Eur. J.*, 2022, **28**, e202201898.
- 56 M. Saab, D. J. Nelson, N. V. Tzouras, T. A. C. A. Bayrakdar, S. P. Nolan, F. Nahra și K. van Hecke, *Dalton Trans.*, 2020, **49**, 12068–12081.
- 57 R. A. Butuza, D. Dumitraș, C. Bohan și A. Pop, *New J. Chem.*, 2023, **47**, 2202–2210.
- 58 T. N. Srivastava, J. D. Singh și S. Srivastava, *Indian J. Chem., Sect. A: Inorg. Phys. Theor. Anal.*, 1989, **28**, 422–424.
- 59 I. Brito, M. López-Rodríguez, D. Vargas și A. Cárdenas, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online*, 2005, **61**, m2626–m2628.
- 60 H. Zhang, L. Chen, H. Song și G. Zi, *Inorg. Chim. Acta*, 2011, **366**, 320–336.
- 61 L. M. Chiang, C. W. Yeh, Z. K. Chan, K. M. Wang, Y. C. Chou, J. D. Chen, J. C. Wang și J. Y. Lai, *Cryst. Growth Des.*, 2008, **8**, 470–477.
- 62 A. J. Blake, N. R. Champness, P. A. Cooke, J. E. B. Nicolson și C. Wilson, *J. Chem. Soc, Dalton Trans.*, 2000, 3811–3819.
- 63 Y. Hiruta, T. Watanabe, E. Nakamura, N. Iwasawa, H. Sato, K. Hamada, D. Citterio și K. Suzuki, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 9791–9798.
- 64 J. C. DeMott, F. Basuli, U. J. Kilgore, B. M. Foxman, J. C. Huffman, O. V. Ozerov și D. J. Mindiola, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 6271–6276.
- 65 S. L. Benjamin, L. Karagiannidis, W. Levason, G. Reid și M. C. Rogers,

- Organometallics*, 2011, **30**, 895–904.
- 66 D. L. Klayman și T. S. Griffin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, **2**, 197–199.
- 67 S. Alvarez, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 8617–8636.
- 68 W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.*, 1971, **7**, 81–122.
- 69 I. Ali, W. A. Wani și K. Saleem, *Synth. React. Inorg., Met.-Org., Nano-Met. Chem.*, 2013, **43**, 1162–1170.
- 70 K. S. Eccles, C. J. Elcoate, S. E. Lawrence și A. R. Maguire, *Arkivoc*, 2010, **ix**, 216–228.
- 71 P. M. Dickson, M. A. D. McGowan, B. Yearwood, M. J. Heeg și J. P. Oliver, *J. Organomet. Chem.*, 1999, **588**, 42–50.
- 72 T. Otsubo, F. Ogura, H. Yamaguchi, H. Higuchi și S. Misumi, *Synth. Commun.*, 1980, **10**, 595–601.
- 73 A. W. Addison, N. T. Rao, J. Reedijk, J. Rijn van și G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1984, 1349–1356.
- 74 L. Yang, D. R. Powell și R. P. Houser, *Dalton Trans.*, 2007, 955–964.
- 75 S. S. Sadhu, S. Wang, R. K. Averineni, T. Seefeldt, Y. Yang și X. Guan, *Melanoma Res.*, 2016, **26**, 572–579.
- 76 M. Postel și E. Duñach, *Coord. Chem. Rev.*, 1996, **155**, 127–144.
- 77 N. M. Leonard, L. C. Wieland și R. S. Mohan, *Tetrahedron*, 2002, **58**, 8373–8397.
- 78 A. Picot, S. Répichet, C. Le Roux, J. Dubac și N. Roques, *J. Fluorine Chem.*, 2002, **116**, 129–134.
- 79 H. Gaspard-Iloughmane și C. Le Roux, *Eur. J. Org. Chem.*, 2004, 2517–2532.
- 80 H. Suzuki și M. Yoshihiro (Eds.), *Organobismuth chemistry*, Elsevier., Amsterdam, 2001.
- 81 P. Sharma, D. Perez, A. Cabrera, N. Rosas și J. L. Arias, *Acta Pharmacol. Sin.*, 2008, **29**, 881–890.
- 82 Y. Chen, K. Yu, N. Y. Tan, R. H. Qiu, W. Liu, N. L. Luo, L. Tong, C. T. Au, Z. Q. Luo și S. F. Yin, *Eur. J. Med. Chem.*, 2014, **79**, 391–398.
- 83 J. Lei, Y. Liu, Y. Ou, C. T. Au, Y. Chen și S. F. Yin, *Eur. J. Med. Chem.*, 2019, **177**, 350–361.
- 84 R. Kant, A. K. Chandrashekar și A. K. S. Kumar, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 2008, **183**, 1410–1419.
- 85 N. Kakusawa, Y. Tobiyasu, S. Yasuike, K. Yamaguchi, H. Seki și J. Kurita, *J. Organomet. Chem.*, 2006, **691**, 2953–2968.
- 86 N. Tan, T. Nie, C. T. Au, D. Lan, S. Wu și B. Yi, *Tetrahedron Lett.*, 2017, **58**, 2592–2595.
- 87 J. Xia, R. Qiu, S. Yin, X. Zhang, S. Luo, C. T. Au, K. Xia și W. Y. Wong, *J. Organomet.*

- Chem.*, 2010, **695**, 1487–1492.
- 88 C. Zhou, J. Lei, Y. Liu, C. T. Au, Y. Chen și S. F. Yin, *Appl. Organomet. Chem.*, 2020, **34**, e5881.
- 89 J. Lei, L. Peng, R. Qiu, Y. Liu, Y. Chen, C. T. Au și S. F. Yin, *Dalton Trans.*, 2019, **48**, 8478–8487.
- 90 N. Li, Q. Fan, L. Xu, R. Ma, S. Xu, J. Qiao, X. Xu, R. Guo și K. Yun, *Mol. Catal.*, 2021, **511**, 111727.
- 91 L. Dostal, R. Jambor, A. Ruzicka, M. Erben, R. Jirasko, E. Cernoskova și J. Holecek, *Organometallics*, 2009, **28**, 2633–2636.
- 92 G. Strîmb, A. Pöllnitz, C. I. Raț și C. Silvestru, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 9927–9942.
- 93 R. Qiu, Z. Meng, S. Yin, X. Song, N. Tan, Y. Zhou, K. Yu, X. Xu, S. Luo, C. T. Au și W. Y. Wong, *ChemPlusChem*, 2012, **77**, 404–410.
- 94 S. F. Yin, J. Maruyama, T. Yamashita și S. Shimada, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 6590–6593.
- 95 X. Zhang, W. Dai, S. Yin, S. Luo și C. T. Au, *Front. Environ. Sci. Eng. China*, 2009, **3**, 32–37.
- 96 S. F. Yin și S. Shimada, *Chem. Commun.*, 2009, 1136–1138.
- 97 D. R. Kindra, I. J. Casely, M. E. Fieser, J. W. Ziller, F. Furche și W. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 7777–7787.
- 98 A. Toma, C. I. Raț, A. Silvestru, T. Ruffer, H. Lang și M. Mehring, *J. Organomet. Chem.*, 2016, **806**, 5–11.
- 99 X. Zhang, S. Yin, R. Qiu, J. Xia, W. Dai, Z. Yu, C. T. Au și W. Y. Wong, *J. Organomet. Chem.*, 2009, **694**, 3559–3564.
- 100 R. Qiu, Y. Qiu, S. Yin, X. Xu, S. Luo, C. T. Au, W. Y. Wong și S. Shimada, *Adv. Synth. Catal.*, 2010, **352**, 153–162.
- 101 A. M. Toma, C. I. Raț, O. D. Pavel, C. Hardacre, T. Ruffer, H. Lang, M. Mehring, A. Silvestru și V. I. Pârvolescu, *Catal. Sci. Technol.*, 2017, **7**, 5343–5353.
- 102 R. Qiu, S. Yin, X. Zhang, J. Xia, X. Xu și S. Luo, *Chem. Commun.*, 2009, 4759–4761.
- 103 J. Ramler, I. Krummenacher și C. Lichtenberg, *Chem. - Eur. J.*, 2020, **26**, 14551–14555.
- 104 R. Qiu, S. Yin, X. Song, Z. Meng, Y. Qiu, N. Tan, X. Xu, S. Luo, F. R. Dai, C. T. Au și W. Y. Wong, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 9482–9489.
- 105 R. Qiu, Y. Qiu, S. Yin, X. Song, Z. Meng, X. Xu, X. Zhang, S. Luo, C. T. Au și W. Y. Wong, *Green Chem.*, 2010, **12**, 1767–1771.
- 106 X. Zhang, R. Qiu, N. Tan, S. Yin, J. Xia, S. Luo și C. T. Au, *Tetrahedron Lett.*, 2010, **51**, 153–156.
- 107 H. J. Breuning, L. Königsmann, E. Lork, M. Nema, N. Philipp, C. Silvestru, A. Soran, R. A. Varga și R. Wagner, *Dalton Trans.*, 2008, 1831–1842.
- 108 M. Bao, T. Hayashi și S. Shimada, *Organometallics*, 2007, **26**, 1816–1822.



- 109 C. W. Perkins, J. C. Martin, A. J. Arduengo, W. Lau, A. Alegría și J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 7753–7759.
- 110 M. S. Wickleder, *Acta Crystallogr.*, 2002, **58**, i103–i104.
- 111 A. M. Toma, A. Pop, A. Silvestru, T. Ruffer, H. Lang și M. Mehring, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 3953–3962.
- 112 L. M. Opris, A. Silvestru, C. Silvestru, H. J. Breunig și *Dalton Trans.*, 2003, **3**, 4367–4374.
- 113 L. M. Opris, A. Silvestru, C. Silvestru, J. Breunig și E. Lork, *Dalton Trans.*, 2004, 3575–3585.
- 114 F. T. Wang, J. Najdzionek, K. L. Leneker, H. Wasserman și D. M. Braitsch, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 1978, **8**, 119–125.
- 115 A. Schmidpeter și H. Groeger, *Chem Ber*, 1967, **100**, 3979–3991.
- 116 MestReNova, Mestrelab Research S.L., Feliciano Barrera 9B – Bajo, 15706 Santiago de Compostela, Spain, <https://mestrelab.com>.
- 117 A. L. Spek, *Acta Crystallogr.*, 2009, **65**, 148–155.
- 118 Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization, Crystal Impact, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Germany, <http://www.crystalimpact.com/diamond>.
- 119 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.*, 2015, **71**, 3–8.

## LISTA DE ARTICOLE ȘI CONFERINȚE

### Publicații:

1. Lavinia Corjuc, Anca Silvestru, Cristian Silvestru, New organobismut compounds based on a tetrahydrodibenzo[c,f][1,5]azabismocine heterocyclic framework, *Revue Roumaine de Chimie*, 2023, **68(5–6)**, 209–215. DOI: 10.33224/rrech.2023.68.5-6.02
2. Lavinia Corjuc, Alexandra Pop, Emilia Licarete, Manuela Banciu, Anca Silvestru, Silver(I) complexes with diorganochalcogen ligands of type (2-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>E (E = S, Se). Synthesis, structure and antiproliferative activity, *Inorganica Chimica Acta*, 2024, **565**, 121972. DOI: 10.1016/j.ica.2024.121972
3. Lavinia Corjuc, Levente Kiss, Anca Silvestru, Silver(I) complexes of the neutral ligands (2-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>E (E = S, Se) and PyCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br-2)<sub>2</sub> (Py = pyridine). Synthesis and characterization. *Polyhedron*, *manuscris în pregătire*.

### Conferințe:

1. Anamaria-Lavinia Corjuc, Ciprian Ionuț Raț, New Hypercoordinated Organoantimony(III) Compounds. Prezentare poster la *International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries*, ediția a 9-a, 8-11 May 2019, Târgoviște, România.
2. Anamaria-Lavinia Corjuc, Anca Silvestru, Silver Complexes with Diorganochalcogen Ligands of Type (2-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>E (E = S, Se). Prezentare orală la *Young Researchers' International Conference on Chemistry and Chemical Engineering*, ediția a 3-a, 4-5 Iunie 2021, Cluj-Napoca, România
3. Anamaria-Lavinia Corjuc, Anca Silvestru, Silver Complexes with Diorganochalcogen Ligands of Type (2-XC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>E (E = S, Se; X = Br, CH<sub>3</sub>). Prezentare orală la *Zilele Academice Clujene*, 21-22 Octombrie 2021, Cluj-Napoca, România.
4. Anamaria-Lavinia Corjuc, Anca Silvestru, Solution behaviour and solid state structure of organoantimony(III) compounds. Prezentare poster la *Conferința Națională de Chimie*, ediția a 36-a, 4-7 Octombrie 2022, Călimănești-Căciulata, România.
5. Anamaria-Lavinia Corjuc, Anca Silvestru, Structural aspects in silver complexes with diorganochalcogen ligands of type (2-XC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>E (E = S, Se; X = Br, CH<sub>3</sub>). Prezentare orală la *Young Researchers International Conference on Chemistry and Chemical Engineering*, ediția a 4-a, 1-3 Iunie 2023, Debrecen, Ungaria.