



**UNIVERSITATEA
BABEŞ-BOLYAI**



Facultatea de Chimie si Inginerie Chimica

Departmentu de Chimie

Centrul de chimie supramoleculară, organică și organometalică

Rezumatul tezei de doctorat

**TRIORGANOPNICTOGEN(V) DI[(ISO)NICOTINAȚI] ȘI IMPLICAȚIILE LOR ÎN
CHIMIA POLIMERILOR DE COORDINARE**

Ahmad Ben Kiran

Conducător științific:

Acad. Cristian SILVESTRU

Cluj-Napoca

2024

Comisia de evaluare

PREȘEDINTE

Prof. Dr. habil. ing. Tiberiu FRENȚIU

Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca, România

CONSILIER ȘTIINȚIFIC

Acad. Cristian SILVESTRU

Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca, România

REFERENȚI

Conf. Dr. Vlad CHIRIAC

Universitatea de Vest din Timișoara, Timișoara, România

Conf. Dr. Augustin MĂDĂLAN

Universitatea din București, București, România

Conf. Dr. ing. Monica VENTER

Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca, România

Cuprinsul rezumatului

1. Scopul acestor studii	7
2. Carboxilați de triorganopnictogen(V)	7
2.1. Introducere generală	7
2.2. Literatură	8
2.3. Contribuții originale	9
3. Polimeri de coordinare	25
3.1. Introducere generală	25
3.2. Difracție cu raze X pe monocristal	25
Reacție cu AgClO_4	25
Reacție cu AgOTf	27
Reacție cu $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}(\text{ClO}_4)$:	30
Reacție cu $\text{Hg}(\text{SCN})_2$:	31
Reacție cu $\text{Hg}(\text{CN})_2$:	33
Reacție cu $1,4\text{-I}_2\text{C}_6\text{F}_4$:	34

Cuvinte cheie: Polimeri de coordinare, dicarboxilați de triorganobismut(V), dicarboxilați de triorganoantimoniu(V), spacer organometalic, interacțiuni secundare, deplasare chimică dependentă de concentrație, constantă de cuplare dependentă de concentrație, ingineria cristalelor.

1. Scopul acestor studii

3,3'-bipiridină și 4,4'-bipiridină (Figură 1) expun site donatoare terminale N,N' ditopici divergenți permițând formarea catene de coordinare cu topologii lineare și sunt utilizate pe scară largă în chimia supramoleculară.



Figură 1. 3,3'-bipiridină (stânga) și 4,4'-bipiridină (dreaptă).

Scopul principal al acestei lucrări este sinteza dicarboxilați de triorganostibiu(V) și triorganobismut(V) cunoscuți și noi care prezintă situri donatoare similare cu cele ale tectonilor arhetip supramoleculari pentru a imita comportamentul lor de complexare. Ceea ce, la rândul lor, le va permite să acționeze ca spaceri organometaloliganzi ditopici (μ_2) în polimeri de coordinare, astfel au fost alese grupurile de nicotinat și izonicotinat (Figură 2).



Figură 2. Grupul izonicotinat (stânga) și grupul nicotinat (dreaptă).

2. Carboxilați de triorganopnictogen(V)

2.1. Introducere generală

Stibiul este prezent în viața noastră încă din antichitate, așa cum a fost dovedit de arheologi. Prin datarea radioactivă a mai multor artefacte, s-a arătat că stibiul era folosit în Egiptul antic ca pigment de sticlă sub formă de antimonat de plumb ($Pb_2Sb_2O_7$).¹ Istoricii au găsit, de asemenea, dovezi că acest metal a fost izolat pentru prima dată în forma sa elementară în secolul al XVI-lea de către metalurgistul italian Vannoccio Biringuccio.² Este al treilea element al grupului 15 „grupul pnictogen” din cadrul principalelor elemente ale grupului din tabelul periodic (blocul p). Acest element are două stări de oxidare stabile: +3

¹ A. J. Shortland, *Archeometry*, **2006**, 48(4), 657-669.

² V. Biringuccio, *De la pirotechnia*, **1540**, 2, 3.

(trivalent) și +5 (pentavalent) datorită configurației sale electronice [Kr] 4d¹⁰ 5s² 5p³ și are doi izotopi naturali naturali principali 121Sb (57,21%) și 123Sb (42,79%). Stibiul se găsește în cea mai mare parte sub formă de minereuri stibinite (Sb₂S₃), principala sursă a acestui metal și, rareori, în forma sa elementară Sb (0) în gangue silicioase purtătoare de metal de-a lungul altor minereuri de stibiu, aur și argint.³ În ceea ce privește aplicațiile sale, până în anul 2000, aproape 60% din utilizarea produselor antimonice a fost îndreptată către materiale ignifuge, 10% ca catalizator și stabilizator plastic și 9% a fost utilizat în pigmenți.⁴ Compușii pe bază de stibiu sunt, de asemenea, utilizați în medicină, predominant în tratamentul leishmaniozei. Ingredientele active din astfel de medicamente includ stibogluconatul de sodiu (Pentostam) și antimonatul de meglumină (Glucantime).⁵

Acest element aparține grupului pnictogen (grupul 15) și are o configurație electronică de bază [Xe] 4f¹⁴ 5d¹⁰ 6s² 6p³ care generează două stări de oxidare stabile: +3 (trivalent) și +5 (pentavalent). În natură, bismutinite (Bi₂S₃) și bismut (Bi₂O₃) sunt minereurile principale ale bismutului cu un izotop stabil ²⁰⁹Bi natural (100%); acest element are, de asemenea, mai mulți izotopi sintetici stabili cu un timp de înjumătățire lung, cum ar fi ²⁰⁷Bi, ²⁰⁸Bi și ²¹⁰Bi. În ciuda faptului că este un metal greu și elementul cu cel mai metalic caracter din grupul său, acesta are, de asemenea, un comportament și proprietăți similare cu izolatorii și semiconductorii altor elemente principale ale grupului.⁶ Acest element principal de grup este, de asemenea, apreciat în industria medicamentelor datorită capacităților sale eficiente de vindecare și prevenire împotriva ulcerului gastric și duodenal prin subcitrât de bismut coloidal (De-Nol) și subsalicilat de bismut (Pepto-Bismol).⁵

În starea de oxidare +3, stibiul și bismutul au nevoie, de obicei, de orbitalele lor de 6p pentru legare, în timp ce perechea de electroni care nu leagă este lăsată în starea 6s. Compușii SbX₃ și BiX₃ adoptă o geometrie piramidală trigonală cu valoarea unghiului X–E–X variind între 90 ° și 100 ° (E = Sb, Bi). În cazul stării de oxidare +5, centrele metalice sunt hibridizate sp³d adoptând o geometrie bipiramidală trigonală.

2.2. Literatură

Compușii dicarboxilați de trifenil pnictogen(V) sunt cunoscuți încă din anii '20 ai secolului trecut, scopul lor de pregătire de către grupul Challenger a fost studiul stabilității și descompunerii lor.⁷ În timp ce dicarboxilatul de trimetilstibiu(V) a fost obținut pentru prima dată în 1966 de către grupul Shindo

³ S. C. Grund, K. Hanusch, H. J. Breunig, H. U. Wolf, *Antimony and Antimony Compounds*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.

⁴ W. C. Buttermann, J. F. Carlin, Jr., *Mineral Commodity Profiles: Antimony*, **2004**, 03-019.

⁵ E. R. T. Tiekink, *Crit. Rev. Oncol. Hematol.*, **2002**, 42, 217-224.

⁶ H. Suzuki, N. Komatsu, T. Ogawa, T. Murafuji, T. Ikegami, Y. Matano, *Organobismuth Chemistry*, Elsevier, Kyoto, **1999**

⁷ F. Challenger, V. K. Wilson, *J. Chem. Soc.*, **1927**, 209-213.

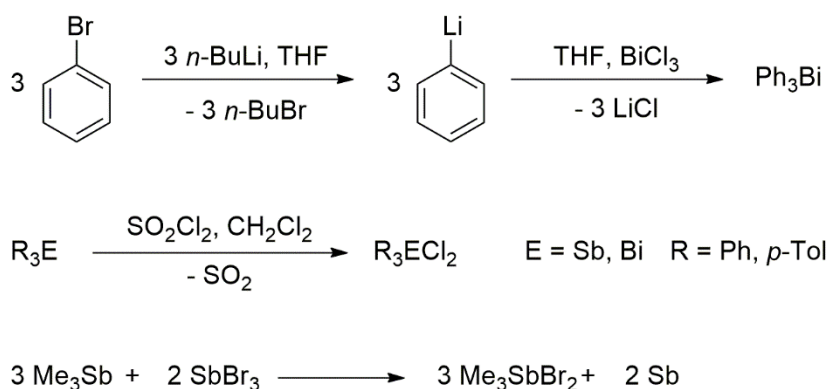
pentru a elucida natura legăturii Sb-O prin spectroscopie IR,⁸ deși prima structură raportată pentru orice $R_3Sb(O_2R')_2$ a venit ulterior pentru $Ph_3Sb(O_2CMe)_2$ de către grupul Sowerby,⁹ în timp ce prima structură a unui dicarboxilat de triorganobismut(V) nu a fost raportată până la sfârșitul anilor '80.¹⁰

Primul capitol al tezei acoperă literatura bogată a compușilor $R_3E(O_2R')_2$ (E = Sb, Bi) și au fost discutați în special cei care au situri donatoare de azot.

2.3. Contribuții originale

Compușii $R_3E(O_2R')_2$ sunt bine cunoscuți și studiați, dar nici unul nu este folosit ca spacer pentru generarea de polimeri de coordinare. Materia primă Ph_3ECl_2 a fost obținută prin tratarea Ph_3E cu un echivalent de SO_2Cl_2 în CH_2Cl_2 , așa cum este descris în Schema 2 de mai jos. În timp ce Me_3SbBr_2 a fost obținut după o reacție de dismutație între Me_3Sb și $SbBr_3$ într-un raport molar 3:2 în atmosferă inertă, în conformitate cu procedurile din literatură.¹¹

Dicarboxilații de triorganopnictogen(V) au fost obținuți urmând o cale sintetică modificată găsită în literatură prin reacția diclorurii de triorganobismut, diclorură de trifenilstibiu și dibromură de trimetilstibiu cu sarea respectivă a carboxilatului de metal alcalin în EtOH așa cum se arată în Schemele 1 - 5 de mai jos.



Schemă 1. Calea sintetică urmată pentru a obține trifenilbismut, diclorură de trifenilbismut, diclorură de trifenilstibiu și Me_3SbBr_2 .

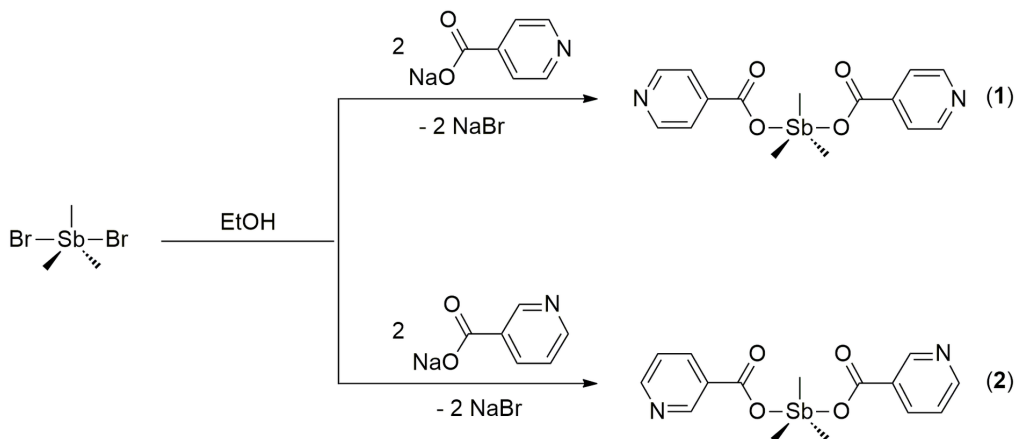
⁸ M. Shindo, R. Okawara, *J. Organomet. Chem.*, **1966**, 5(6), 537-544.

⁹ D. B. Sowerby, *J. Chem. Res.*, **1979**, 80, 1001.

¹⁰ M. Domagala, H. Preut, F. Huber, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.*, **1988**, C44, 830-832.

¹¹ M. Ateş, H. J. Breunig, S. Güles, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, 364(1-2), 67-71.

Compușii **1-2**, care au fost deja raportați în literatură,¹² au fost identificați utilizând spectroscopia ¹H RMN. În timp ce compusul **3** este cunoscut,¹³ nu a fost raportată nicio analiză RMN, prin urmare spectrele sale sunt prezentate în lucrarea noastră. În cazul compușilor nou sintetizați **4-7**, aceștia au fost caracterizați prin RMN multinucleară (¹H și ¹³C) asistată de RMN bidimensională (COZY, HSQC și HMBC) pentru a atribui rezonanțele respective. Toate măsurătorile au fost efectuate în CDCl₃ la temperatura camerei.



Schemă 2. Sinteza diisonicotinat de trimetilstibi (1) și dinicotinat de trimetilstibi.

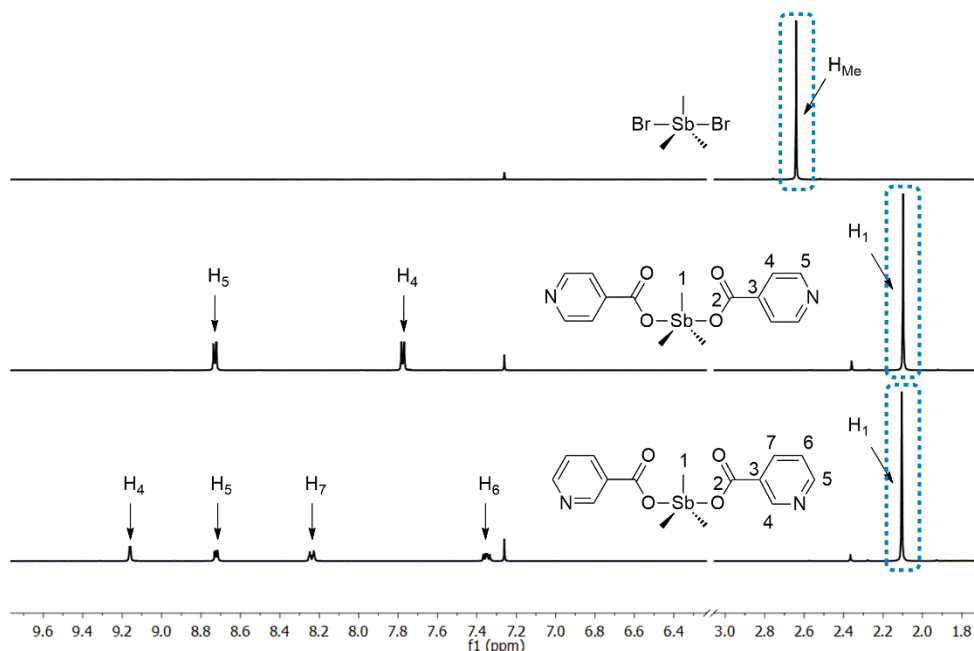
Pentru compușii **1** și **2**, regiunea alifatică a spectrului ¹H RMN a arătat că s-a produs o modificare a deplasării chimice a protonilor grupării metil cu $\delta_{\text{Me}} = 2,09$ (compus **1**) și $\delta_{\text{Me}} = 2,1$ ppm (compus **2**) care se deplasează în jos de la $\delta_{\text{Me}} = 2,63$ ppm (Me₃SbBr₂) indicând consumul întregului materia primă, așa cum este descris în Figură 3 de mai jos. Această diferență de valoare se datorează schimbării anionului stibiului, provocând o modificare a densității electronilor din jurul nucleului protonilor.

Apariția a două deplasări chimice în regiunea aromatică: H₄ ($\delta_{\text{H}_4} = 7,77-7,78$ ppm) și H₅ ($\delta_{\text{H}_5} = 8,72-8,74$ ppm) pentru compusul **1** și patru deplasări chimice în regiunea aromatică: H₄₋₇ ($\delta_{\text{H}_4} = 9,16$, $\delta_{\text{H}_5} = 8,71-8,73$, $\delta_{\text{H}_6} = 7,33-7,37$ și $\delta_{\text{H}_7} = 8,23-8,25$ ppm) pentru compusul **2** cu raportul de integrare 4:9 și respectiv 2:9 relativ la gruparea metil, indică prezența compușilor țintă la sfârșit a reacțiilor. Merită menționat faptul că acidul nicotinic, izonicotinic și sărurile lor alcaline sunt insolubile în CDCl₃, analiza lor RMN este de obicei efectuată în D₂O, astfel apariția celor patru semnale așteptate ale grupului nicotinat și a două semnale

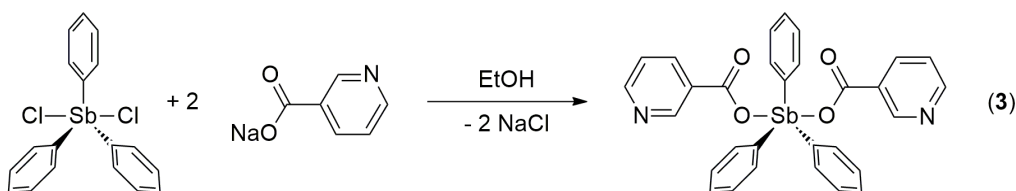
¹² N. S. Tóth, Organoantimony(V) carboxylates – spacers for coordination polymers. B.Sc. Thesis, Babeș-Bolyai University, 2015.

¹³ V. V. Sharutin, O. K. Sharutina, A. P. Pakusina, T. P. Platonova, V. V. Zhidkov, M. A. Pushilin, A. V. Gerasimenko, *Russ. J. Coord. Chem.*, **2003**, 29(10), 694-702.

pentru fragmentul izonicotinat în regiunea aromatică a ^1H RMN în CDCl_3 , adaugă dovezi prezenței compuşilor țintă.

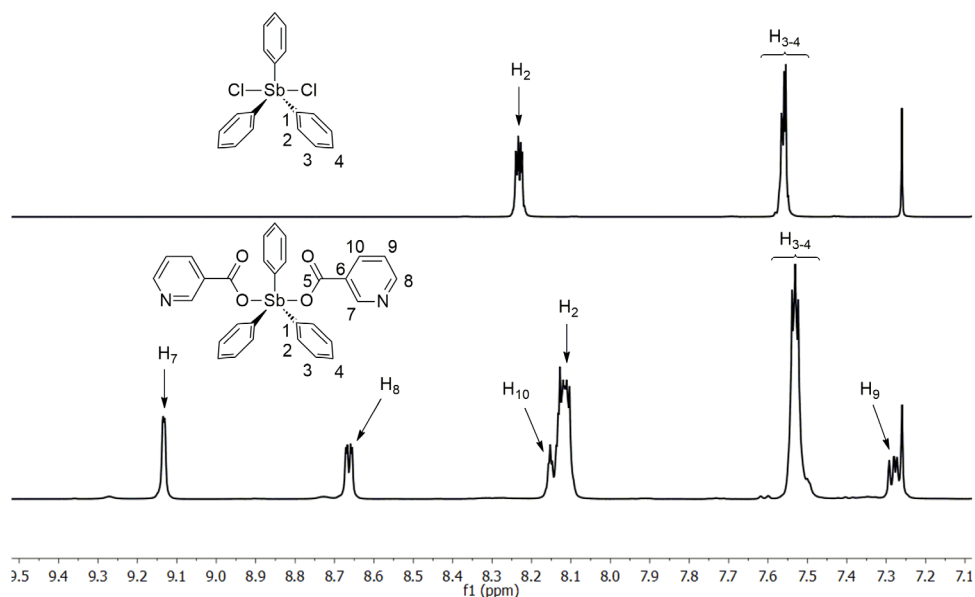


Figură 3. Detalii despre spectrele suprapuse ^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz) ale materiei prime (sus), compuşii **1** (mijloc) și **2** (jos).

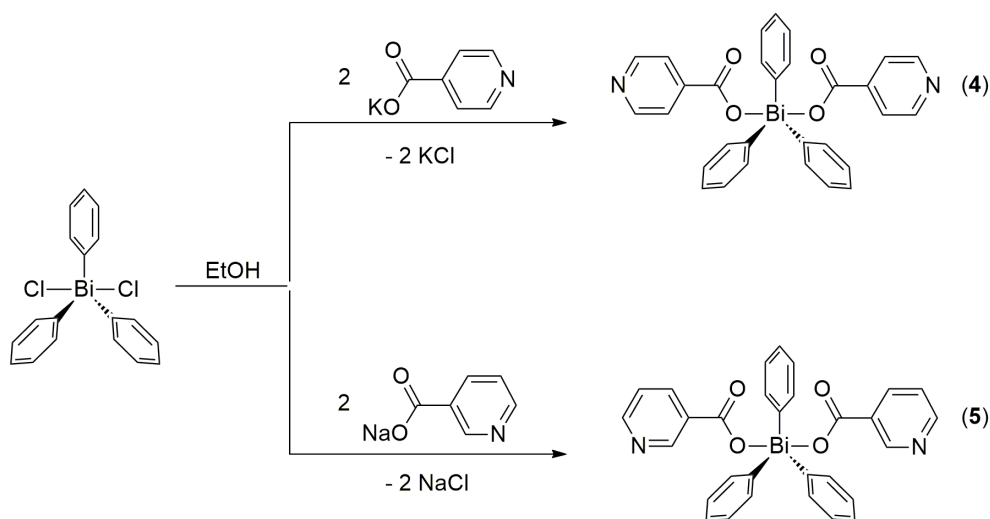


Schemă 3. Sinteza dinicotinat de trifenilstibiu (**3**).

Analiza RMN ^1H înregistrată pentru compusul **3** prezintă șase semnale în zona aromatică (Figură 4), unde deplasările chimice ale atomilor de hidrogen din fragmentul fenil atribuit H_{3-4} sunt suprapuse la 7,53 ppm, iar deplasarea chimică a H_2 aproape eclipsează H_8 la 8.10-8.15 ppm. Atribuirea deplasărilor chimice ale atomilor de hidrogen și carbon ai inelului heteroaromatic a urmat o corelație similară utilizată cu compuşii **4** și **5** așa cum se va menționa mai târziu.



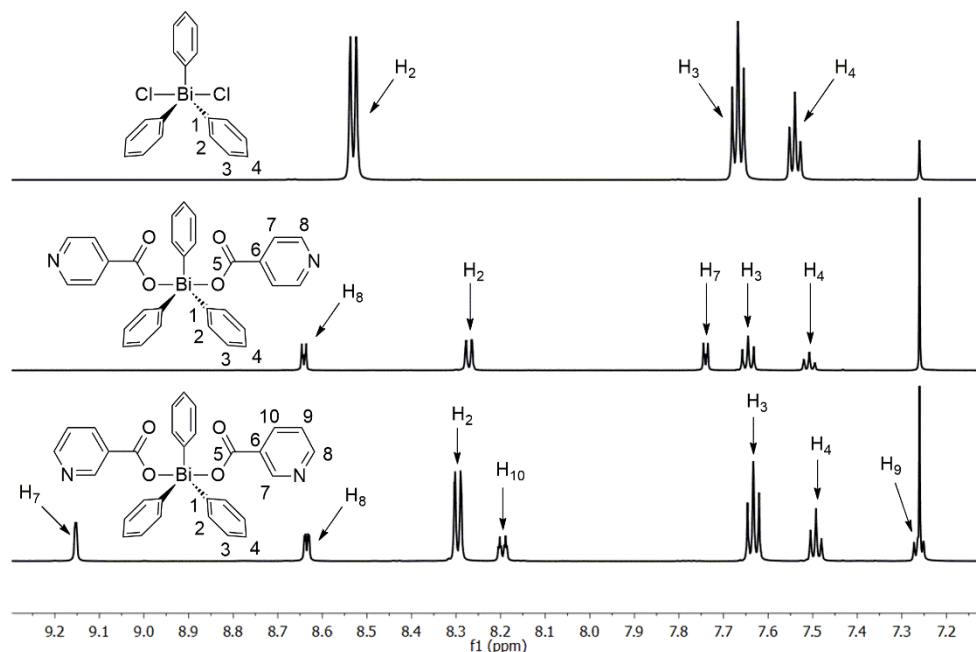
Figură 4. Spectre ^1H RMN suprapuse (CDCl_3 , 400 MHz) ale regiunii aromatice a materiei prime (sus) și compusului **3** (jos).



Schemă 4. Sinteza diisonicotinat de trifenilbismut (**4**) și dinicotinat de trifenilbismut (**5**).

Pentru compușii **4** și **5**, spectrele ^1H RMN înregistrate au dezvăluit numărul așteptat de semnale: cinci deplasări chimice în regiunea aromatică pentru compusul **4** cu $\delta_{\text{H}4} = 7,51$ ppm, $\delta_{\text{H}3} = 7,64$ ppm, $\delta_{\text{H}2} = 8,27$ ppm pentru gruparea fenil și $\delta_{\text{H}7} = 7,74$ ppm, $\delta_{\text{H}8} = 8,64$ ppm pentru inelul heteroaromatic, în timp ce șapte deplasări chimice pentru **5** cu $\delta_{\text{H}4} = 7,49$ ppm, $\delta_{\text{H}3} = 7,63$ ppm, $\delta_{\text{H}2} = 8,3$ ppm pentru fragmentul fenil și $\delta_{\text{H}9} = 7,26$ ppm, $\delta_{\text{H}10} = 8,2$ ppm, $\delta_{\text{H}8} = 8,63$ ppm, $\delta_{\text{H}7} = 9,15$ ppm pentru grupul nicotinic (Figură 5). S-au observat doar ușoare modificări ale deplasărilor chimice ale atomilor *para* și *meta* hidrogen de la inelele fenilice

dintre reactiv și produse, cu excepția celor în poziție *orto*, trecând de la $\delta_{H_2} = 7,49$ ppm (Ph_3BiCl_2) la $\delta_{H_2} = 8,27$ ppm (compusul **4**) și $\delta_{H_2} = 8,2$ ppm (compusul **5**). Acest lucru se datorează schimbării electronegativității și a mediului înconjurător părților fenil de la diclorură la dicarboxilat. Este clar că apare un model de rezonanță în spectrele 1H RMN cu privire la inelele heteroaromatice pentru compuși carboxilați similari, prin urmare atribuirea lor va fi discutată exclusiv pentru compușii **4** și **5**.



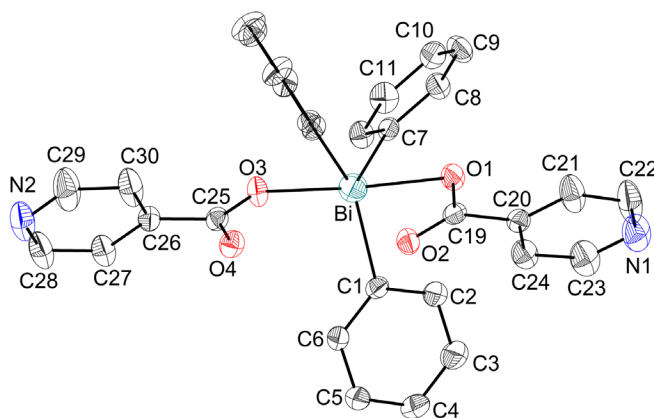
Figură 5. Spectre 1H RMN suprapuse ($CDCl_3$, 400 MHz) din regiunea aromatică a materiei prime (sus), compușii **4** (mijloc) și **5** (jos).

Structurile de raze X de la **2** și **3** au fost raportate și arată că nucleele de stibiu adoptă o geometrie tipică bipiramidală trigonală,^{12,13} unde atomii de oxigen ai grupărilor carboxilice dețin pozițiile axiale în timp ce atomii de carbon ai grupărilor alifaticе sau aromatice dețin pozițiile ecuatoriale.

Studiile de difracție cu raze X pe cristalele adecvate obținute atât din compușii **4**, cât și din **5** arată că nucleul lor de bismut adoptă o geometrie bipiramidală trigonală așteptată, cu atomii de carbon ai grupărilor fenil care umple cele trei poziții ecuatoriale și atomii de oxigen din fragmentele carboxilate care ocupă cele două poziții apicale. Liniaritatea siturilor donatoare divergente este atribuită poziției axiale a grupelor carboxilate în sfera de coordinare a stibiului și a bismutului. Toți carboxilații organopnictogeni(V) preparați au o axa rigidă cu porțiuni de piridil care prezintă un grad de libertate în raport cu conformația adoptată. Un alt aspect structural comun este faptul că, în cazul celor **4** și **5**, ambele inele aromatice și

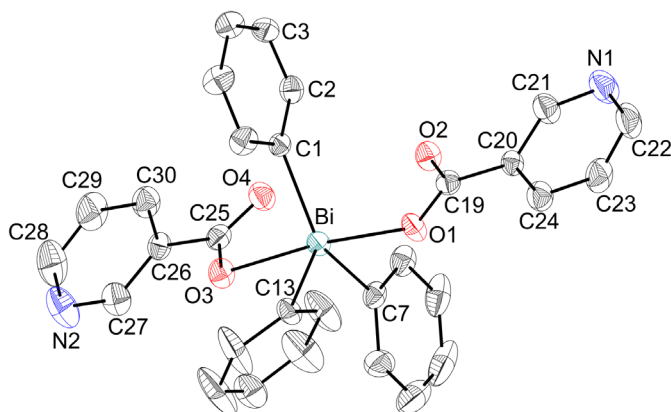
heteroaromate sunt angajate în legături de hidrogen și π - π stack pentru a susține arhitectura supramoleculară. Diagramele asemănătoare ORTEP sunt prezentate în figurile 6 și 7.

Compusul **4** cristalizează în grupul spațial ortorombic P 2/n. Cristalele adecvate pentru măsurarea razelor X au fost obținute prin difuzie lentă a vaporilor de apă pe o soluție de **4** în DMSO și nu s-a găsit solvent în structura finală.

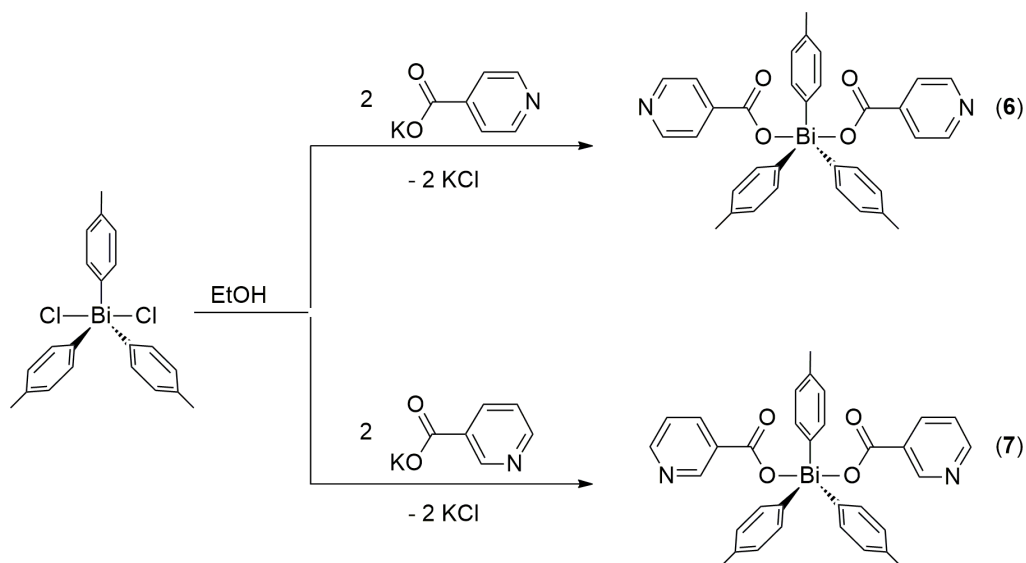


Figură 6. Reprezentarea ORTEP a structurii moleculare a $(C_6H_5)_3Bi(O_2CC_5H_4N-4)_2$ (**4**) care prezintă 30% elipsoizi de deplasare a probabilității și schema de numerotare a atomilor (atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate).

Compusul **5** cristalizează în grupul spațial triclinic p-1. Cristale adecvate pentru măsurarea razelor X au fost obținute prin difuzie lentă a hexanului pe o soluție de **5** în $CHCl_3$ și nu s-a găsit solvent care să ia parte la structura supramoleculară finală.

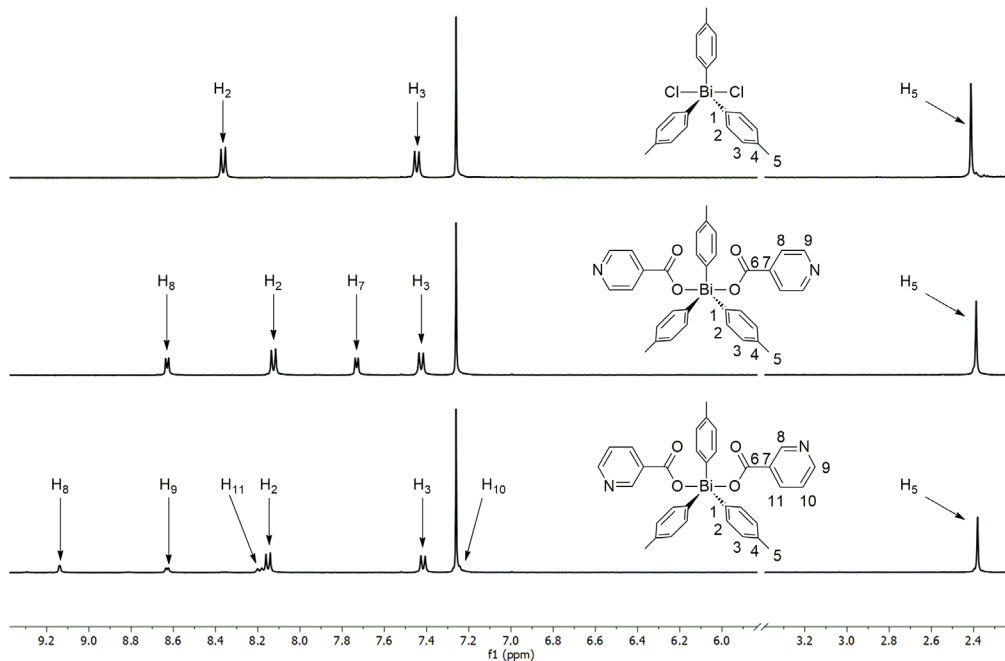


Figură 7. Reprezentarea ORTEP a structurii moleculare a $(C_6H_5)_3Bi(O_2CC_5H_4N-3)_2$ (**5**) care prezintă 30% elipsoizi de deplasare a probabilității și schema de numerotare a atomilor.



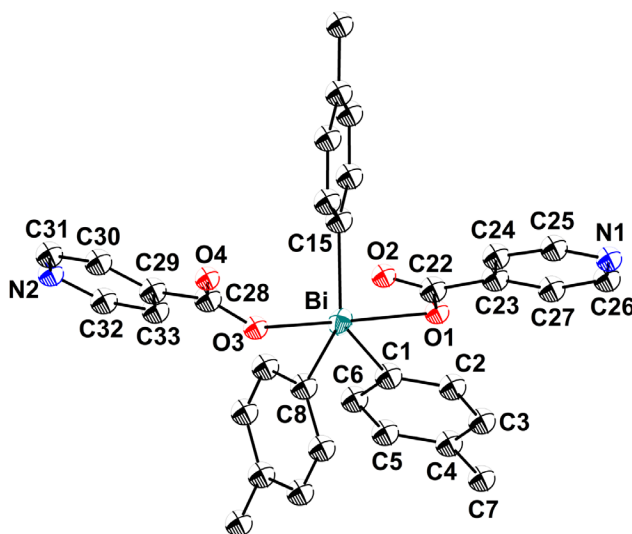
Schemă 5. Synthesis of tri-*p*-tolylbismuth diisonicotinate (**6**) and tri-*p*-tolylbismuth dinicotinate (**7**).

Pentru compușii **6** și **7**, s-a observat o ușoară deplasare descendentă în regiunea alifatică pentru atomii de hidrogen ai grupărilor metilice ale grupării *p*-tolil de la $\delta_{\text{Me}} = 2,41$ ppm ($\text{p-tol}_3\text{BiCl}_2$) la $\delta_{\text{Me}} = 2,39$ ppm (compus **6**) și $\delta_{\text{Me}} = 2,38$ ppm (compusul **7**). În regiunea aromatică, cele patru vârfuri așteptate au apărut pentru **6**: două vârfuri pentru grupul *p*-tolil la $\delta_{\text{H}_3} = 7,43$ ppm și $\delta_{\text{H}_2} = 8,12$ ppm și două vârfuri pentru fragmentul heteroaromatic la $\delta_{\text{H}_7} = 7,73$ ppm și $\delta_{\text{H}_8} = 8,63$ ppm, în timp ce au fost înregistrate șase vârfuri pentru **7**: două vârfuri pentru grupul *p*-tolil la $\delta_{\text{H}_3} = 7,42$ ppm și $\delta_{\text{H}_2} = 8,15$ ppm cu patru vârfuri pentru inelul heteroaromatic la $\delta_{\text{H}_{10}} = 7,26$ ppm (umbrirea vârfului CDCl_3), $\delta_{\text{H}_{11}} = 8,19$ ppm, $\delta_{\text{H}_9} = 8,63$ ppm și $\delta_{\text{H}_8} = 9,14$ ppm, așa cum este prezentat în Figură 8.

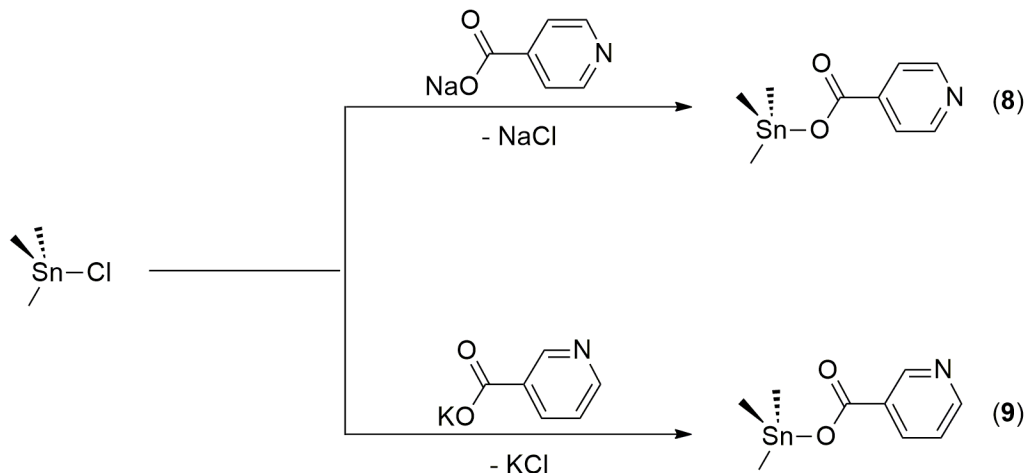


Figură 8. Detalii despre spectrele suprapuse ^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz) ale materiei prime (sus), compuşilor **6** (mijloc) și **7** (jos).

Compusul **6** cristalizează în grupul spațial P-1 și monocristale adecvate pentru analiza difracției cu raze X au fost obținute din soluția de spălare cu hexan. Nu s-a găsit niciun solvent care să ia parte la structura finală (Figură 9).

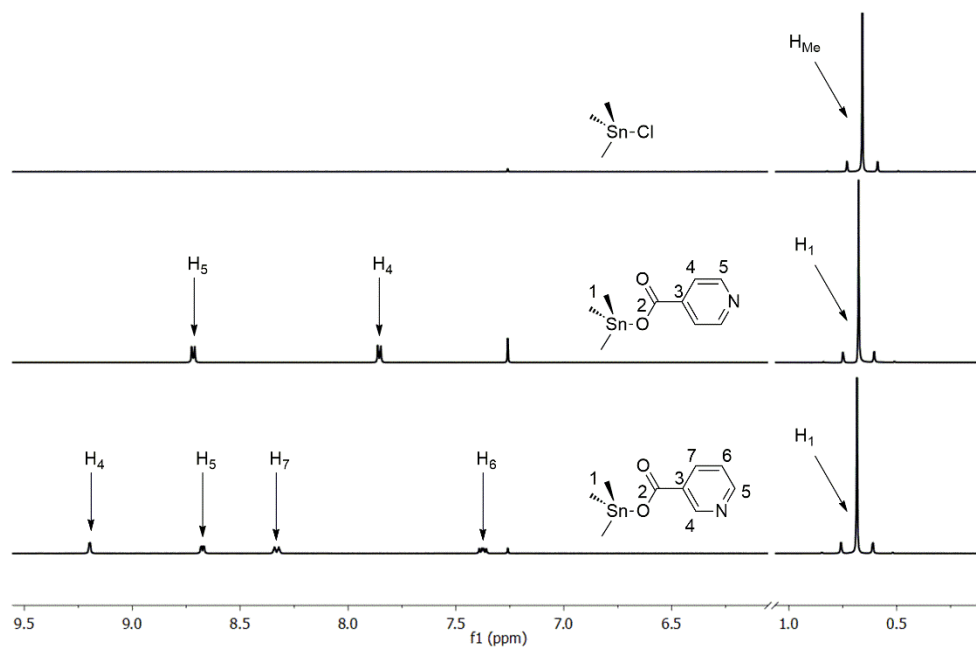


Figură 9. Reprezentarea ORTEP a structurii moleculare a $[\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{-}4]_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CC}_5\text{H}_4\text{N-}3)_2$ (**6**) care prezintă 30% elipsoizi de deplasare a probabilității și schema de numerotare a atomilor.



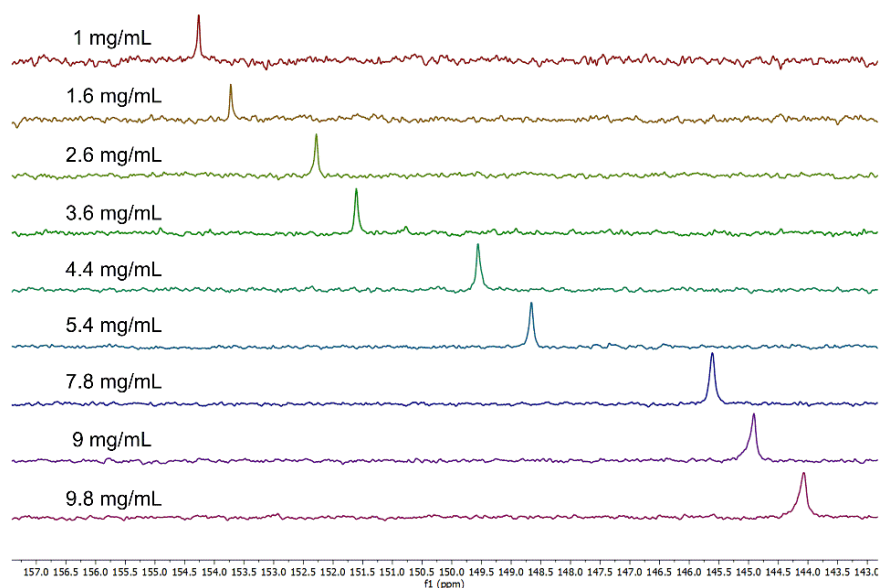
Schemă 6. Sinteza izonicotinat de trimetilstaniu (**8**) și nicotinat de trimetilstaniu (**9**).

Spectrul ^1H RMN, Figură 10 de mai jos, a confirmat formarea produselor țintă **8** și **9**. În regiunea alifatică, se observă o modificare minoră a deplasării chimice a atomilor de hidrogen ai grupărilor metil în compușii **8** și **9** ($\delta_{\text{H}1} = 0,67$ și respectiv $\delta_{\text{H}1} = 0,67$ ppm) în comparație cu materialul de pornire ($\delta_{\text{H}1} = 0.65$ ppm). Nu s-a găsit niciun semnal pentru protonii grupului metil al Me_3SnCl , indicând un consum total de materia primă. Ca și în cazul compușilor triorganopnictogeni anteriori care au aceleași grupe carboxilice, semnalele din regiunea aromatică au confirmat prezența compușilor țintă: două semnale detectate pentru compus **8** ($\delta_{\text{H}4} = 7.85\text{-}7.86$ și $\delta_{\text{H}5} = 8.71\text{-}8.73$ ppm) și patru semnale înregistrate pentru **9** ($\delta_{\text{H}4} = 9.21$, $\delta_{\text{H}5} = 8.69\text{-}8.71$, $\delta_{\text{H}6} = 7.36\text{-}7.38$ și $\delta_{\text{H}7} = 8.31\text{-}8.33$ ppm).



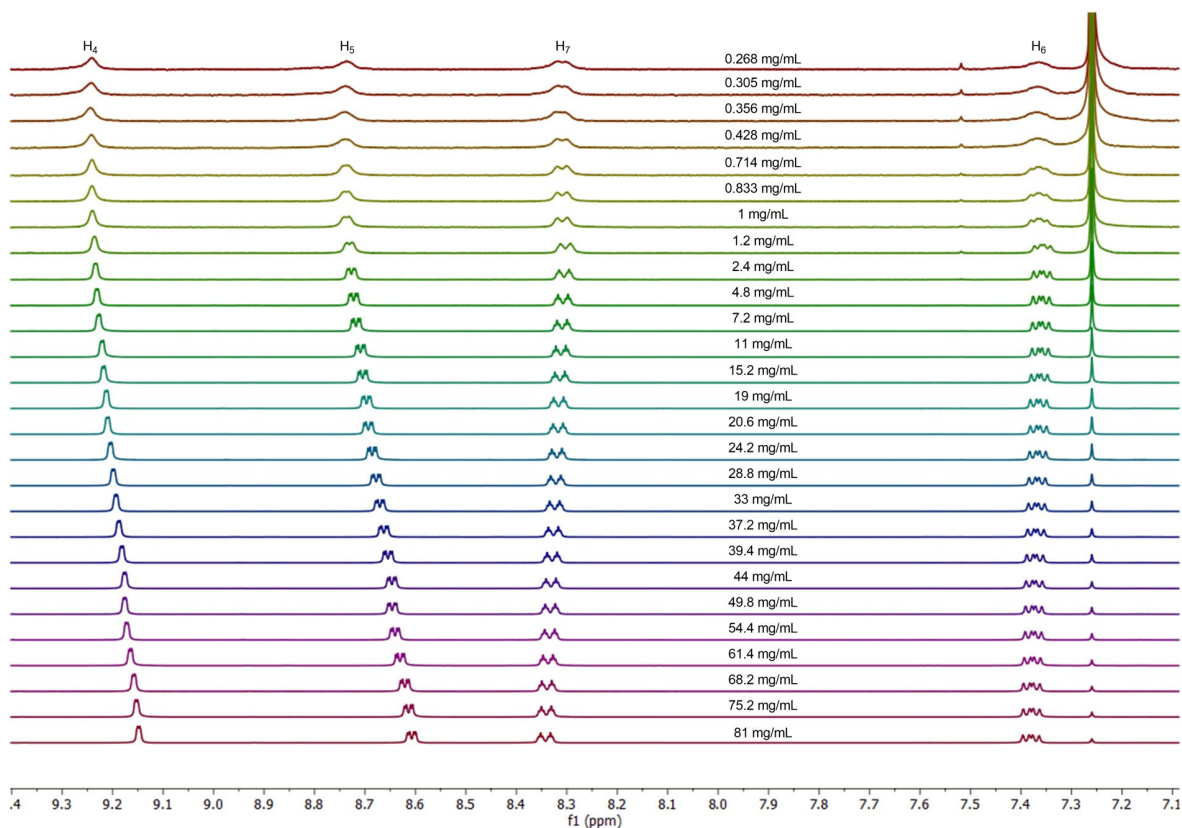
Figură 10. Detalii despre spectrele suprapuse ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) ale materiei prime (sus), compușilor **8** (mijloc) și **9** (jos).

În spectrul RMN ^{119}Sn , a fost găsit un singur semnal atât pentru compușii **8**, cât și pentru **9**, confirmând că a fost consumat toată materia primă. După mai multe măsurători, s-a observat un comportament neașteptat pentru ambii compuși: deplasările chimice de **8** și **9** sunt dependente de concentrație, acest comportament a fost mai evident în RMN ^{119}Sn decât în orice alt nucleu (Figurii 11 and 12). Acest efect este bine cunoscut și studiat pentru mai multe nuclee din RMN, inclusiv ^{119}Sn .



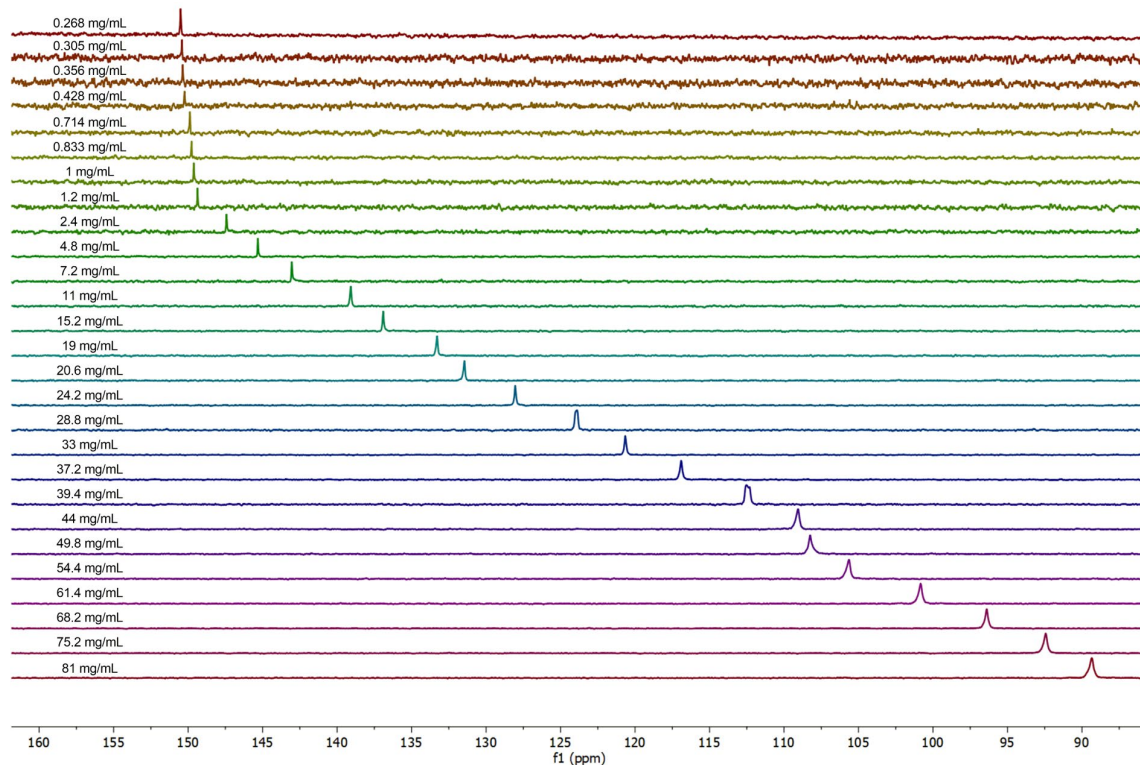
Figură 11. Spectre RMN ^{119}Sn suprapuse (149,2 MHz, CDCl_3) ale compusului **8** la concentrații diferite.

În RMN ^1H , variația deplasărilor chimice a fost cea mai vizibilă în zona aromatică a spectrelor RMN ^1H (Figură 12). La 0.268 mg/mL: $\delta_{\text{H}4} = 9.24$ ppm, $\delta_{\text{H}5} = 8.74$ ppm, $\delta_{\text{H}6} = 7.36$ ppm și $\delta_{\text{H}7} = 8.31$ ppm, în timp ce la 81 mg/mL: $\delta_{\text{H}4} = 9.15$ ppm, $\delta_{\text{H}5} = 8.61$ ppm, $\delta_{\text{H}6} = 7.38$ ppm și $\delta_{\text{H}7} = 8.34$ ppm.



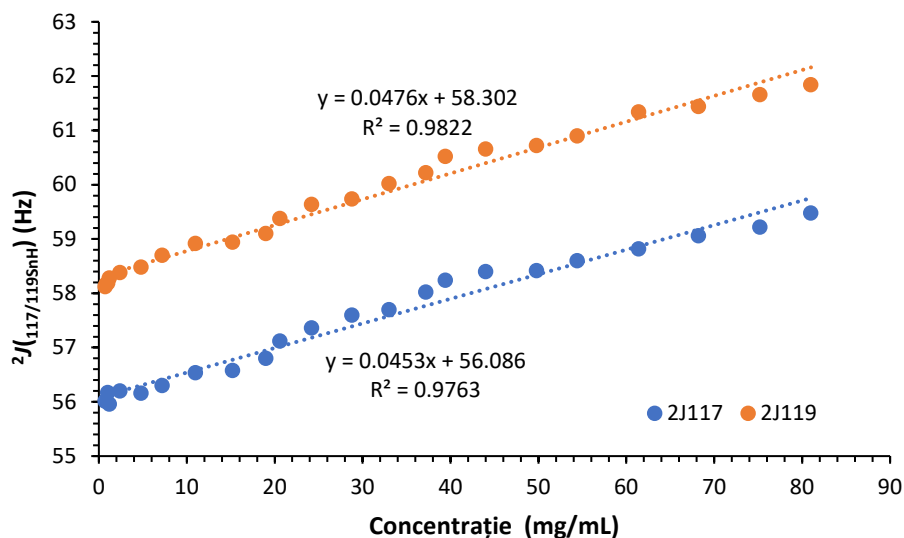
Figură 12. Spectre ¹H RMN suprapuse (400 MHz, CDCl₃) ale regiunii aromatice a compusului 9 la concentrații diferite.

În spectrele ¹¹⁹Sn RMN, așa cum s-a arătat în Figură 13 de mai jos, prin creșterea cantității de la 0,134 mg la 40,5 mg, în 0,5 mL de CDCl₃, δ_{119Sn} s-a deplasat de la 150,51 ppm la 89,3 ppm (toate măsurătorile efectuate la aceeași temperatură). Aceste variații arată o relație liniară puternică între deplasarea chimică și concentrație.

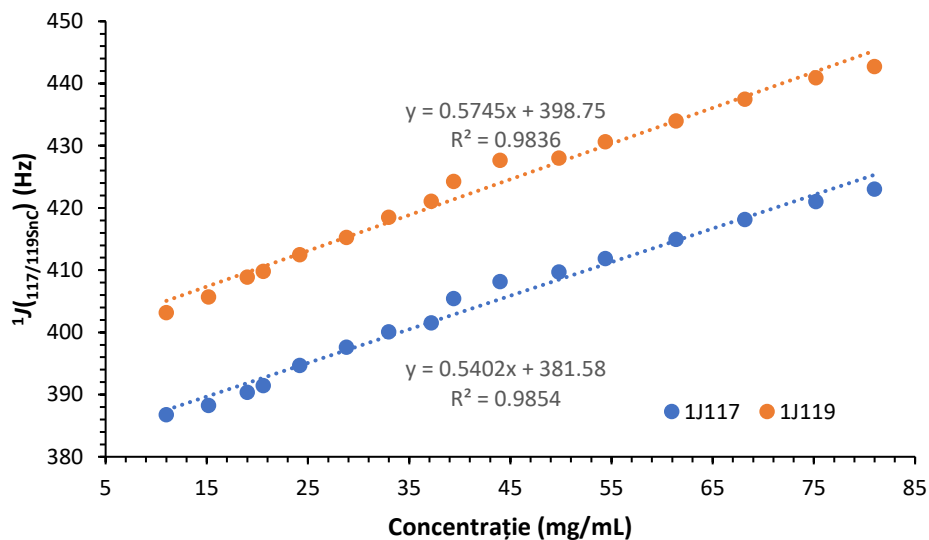


Figură 13. Spectrele suprapuse ^{119}Sn RMN (149,2 MHz, CDCl_3) ale compusului **9** la concentrații diferite.

Pe lângă variația observată a deplasărilor chimice în ^{119}Sn RMN ($\delta_{^{119}\text{Sn}}$), constantele de cuplaj în spectrele ^1H și ^{13}C RMN $^2J_{^{117}/^{119}\text{SnH}}$ și, respectiv, $^1J_{^{117}/^{119}\text{SnC}}$ s-au modificat în funcție de concentrație, cu modificări mai mari pentru acesta din urmă. Se constată că aceste modificări urmează o relație relativ liniară între $^1J_{^{117}/^{119}\text{SnC}}$, $^2J_{^{117}/^{119}\text{SnH}}$ și concentrație așa cum se arată în graficele 14 și 15 de mai jos.

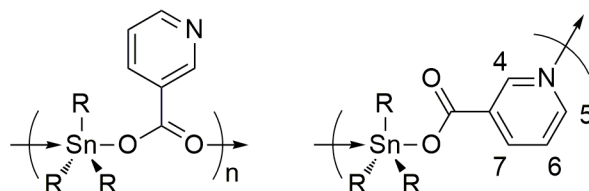


Figură 14. $^2J_{^{119}\text{SnH}}$ și $^2J_{^{117}\text{SnH}}$ în funcție de concentrare.



Figură 15. $^1J_{119SnC}$ și $^1J_{117SnC}$ în funcție de concentrație.

Efectele dinamice în soluție pentru carboxilatul de triorganostaniu(IV) discutate în această lucrare ridică o incertitudine structurală. Însemnând că ar putea apărea două modalități posibile de oligomerizare, fie oligomerizarea prin formarea de legături de coordonare între atomul de azot de la inelul heteroaromatic până la centrul de staniu, fie printr-o punte carboxilică anionică, așa cum se arată în Figură 16 de mai jos. Ambele tipuri de asociații se găsesc în literatură pentru carboxilații de triorganostaniu(IV), ca formă de dimeri stabili,¹⁴ oligomeri^{15,16,17} sau chiar polimeri.^{18,19} Ambele tipuri de asociații nu sunt prezente în aceeași soluție, deoarece doar un singur semnal este prezent în spectrul RMN ^{119}Sn .



Figură 16. Posibilă asociere a lanțului carboxilat de triorganostaniu(IV).

Pentru a elucidă ce tip de asociere are loc în soluție, este important să subliniem că atomii de hidrogen de lângă situl de azot al inelului heteroaromatic suferă cea mai mare schimbare în deplasare

¹⁴ R. Zhang, Y. Ren, Q. Wang, C. Ma, *Inorg. Chim. Acta*, **2010**, 363(7), 1597-1600.

¹⁵ H. D. Yin, M. Hong, M. L. Yang, J. C. Cui, *J. Mol. Struct.*, **2010**, 984(1-3), 383-388.

¹⁶ X. X. Gan, L. F. Tang, *J. Coord. Chem.*, **2011**, 64(14), 2458-2465.

¹⁷ Y. F. Xie, Y. Yu, Z. J. Fan, L. Ma, N. Mi, L. F. Tang, *Appl. Organomet. Chem.*, **2010**, 24(1), 1-7.

¹⁸ Y. F. Win, C. S. Choong, S. G. Teoh, C. K. Quah, H. K. Fun, *Acta Cryst.*, **2011**, E67(9), m1276-m1277.

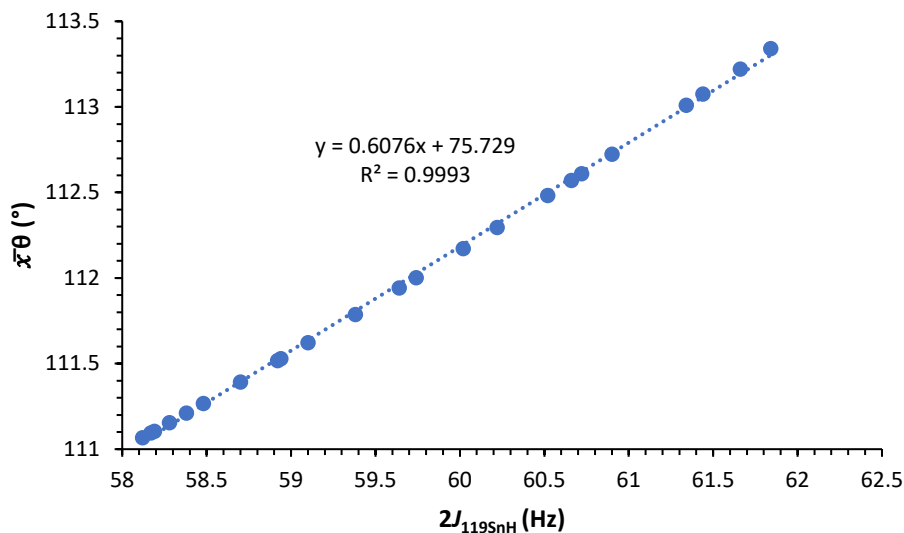
¹⁹ T. D. Li, H. Y. You, *Acta Cryst.*, **2007**, E63(7), m1870.

chimică a compusului **9** în RMN de ^1H ($\Delta\delta_{\text{H}_4} = -0,09$ ppm și $\Delta\delta_{\text{H}_5} = -0,13$ ppm) și ambele se deplasează în sus. Un comportament similar a fost observat în RMN ^{13}C pentru C_4 și C_5 unde $\Delta\delta_{\text{C}_4} = -0,68$ ppm (între 1,2 mg / ml și 49,8 mg / ml) și $\Delta\delta_{\text{C}_5} = -1$ ppm (între 2,4 mg / ml și 49,8 mg / ml). Aceste schimbări ascendente ar putea fi atribuite unei protecții mai mari generate pentru H_4 și H_5 prin înmuierea electronegativității azotului, indicând faptul că acest sit donator este probabil implicat în interacțiunea intermoleculară $\text{N}\rightarrow\text{Sn}$. De asemenea, difracția cu raze X pe monocristalele ale acestor compuși a dezvăluit că sunt de natură polimerică prin legături de coordinare $\text{Sn}-\text{N}$ (în stare solidă) și că atomul de hidrogen în poziția *para* (H_5) este implicat în interacțiuni supramoleculare, ca va fi discutat mai târziu, ceea ce ar putea explica motivul care stă la baza celei mai mari valori $\Delta\delta_{\text{H}}$ observate.

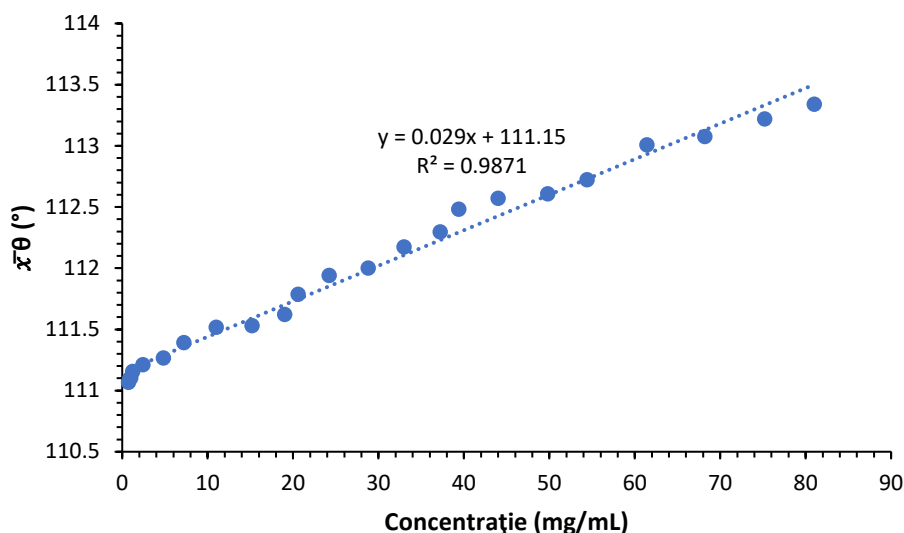
S-au efectuat o serie de studii RMN cu soluție și stare solidă pentru a corela constanta de cuplaj (J) și unghiul $\text{Me}-\text{Sn}-\text{Me}$ (θ) conducând la multe ecuații propuse și utilizate care descriu relația dintre ele. Lockhart și colegii săi au propus următoarea ecuație: $\theta = 0.0161 |^2J|^2 - 1.32 |^2J| + 133.4$, $^2J_{119\text{SnH}}$, pentru compușii în soluție,²⁰ în timp ce propune următoarea ecuație: $|^1J_{119\text{SnC}}| = 11.4(\theta) - 875$ pentru compuși în stare solidă.²¹ Odată cu creșterea concentrației, atomii de staniu într-o stare oligomerică cresc, crescând populația de atomi de staniu având un unghi $\text{C}-\text{Sn}-\text{C}$ de 120° (geometrie bipiramidală trigonală) față de un precedent de 109° (geometrie tetraedrică). Fosta ecuație ne permite să calculăm unghiul mediu $\text{C}-\text{Sn}-\text{C}$ ($\bar{x}\theta$) al populației atomului de staniu pentru compusul **9** într-o concentrație dată: de la $111,06^\circ$ la 11 mg/ml până la $113,34^\circ$ la 81 mg/ml. Reprezentările grafice ale variației valorilor sunt prezentate în figurile 17 și 18 de mai jos. În timp ce se utilizează aceeași ecuație pentru unghiul $\text{C}-\text{Sn}-\text{C}$ în DMSO: $\theta = 120,19^\circ$, care este un indicator al adoptării unei geometrii bipiramidale trigonale aproape perfecte considerând unghiul $\text{O}_{\text{carbox}}-\text{Sn}-\text{N}$ drept un 180° perfect ($\tau_5 \approx 1$).

²⁰ T. P. Lockhart, W. F. Manders, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25(7), 892-895.

²¹ T. P. Lockhart, W. F. Manders, J. J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107(15), 4546-4547.



Figură 17. C–Sn–C unghiul $\bar{\alpha}\theta$ în funcție de ${}^2J_{119\text{SnH}}$.

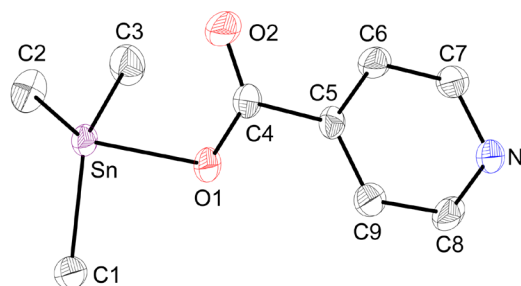


Figură 18. Unghiul C–Sn–C $\bar{\alpha}\theta$ în funcție de concentrație (mg/mL).

Prin urmare, este sigur să presupunem că tipul de asociere în soluție este unul polimeric prin coordinare Sn–N, mai degrabă decât unul anionic. De asemenea, odată cu modificările concentrației, modificarea schimbărilor chimice (δ) și a constantelor de cuplaj (${}^2J_{117/119\text{SnH}}$ și ${}^1J_{117/119\text{SnC}}$) găsite în spectrele ${}^1\text{H}$, ${}^{13}\text{C}$ și ${}^{119}\text{Sn}$ RMN se datorează modificării treptate a populației a două tipuri diferite de centre de staniu. Caracterul polimeric al compusului crește, de asemenea, (masă moleculară mai mare) la concentrații mai mari, ceea ce îl face mai susceptibil la precipitare, justificând limita acestui studiu la 81 mg / ml.

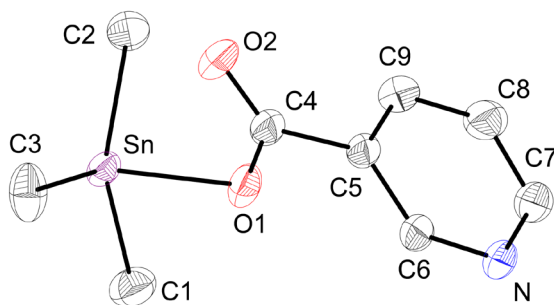
Ca și alți nicotinați și izonicotinați de triorganostaniu(IV),^{22,23} se constată că ambii compuși **8** și **9** există în stare solidă ca polimeri de coordinare prin legături de coordinare N–Sn legate repetitiv.²⁴

Atomul de staniu din compusul **8** se găsește pentacoordinat și adoptă o geometrie bipiramidală trigonală, cu un indice de geometrie $\tau_5 = 0,879$, unde atomii de carbon ai grupărilor metil ocupă pozițiile ecuatoriale în timp ce un atom de oxigen din grupul carboxilic ocupă o poziție apicală iar un atom de azot dintr-un monomer vecin ocupă poziția apicală opusă. Diagramele asemănătoare ORTEP sunt prezentate respectiv în figurile 19 și 20.



Figură 19. Reprezentarea ORTEP a structurii moleculare a $(\text{CH}_3)_3\text{SnO}_2\text{CC}_5\text{H}_4\text{N}$ -4 (**8**) care prezintă 30% elipsoizi de deplasare a probabilității și schema de numerotare a atomilor.

Pentru compusul **9**, indicele de geometrie al centrului de staniu ($\tau_5 = 0,797$) indică o geometrie bipiramidală trigonală, în care atomii de carbon ai grupărilor metil dețin pozițiile ecuatoriale în timp ce un atom de oxigen din grupul carboxilic deține o poziție apicală și un atom de azot din un monomer vecin deține poziția apicală opusă.



²² S. W. Ng, V. G. K. Das, F. van Meurs, J. D. Schagen, L. H. Straver, *Acta Crystallogr. Sect. C: Struct. Chem.*, **1989**, 45(4), 570-572.

²³ H. D. Yin, C. H. Wang, Q. J. Xing, *Polyhedron*, **2004**, 23(10), 1805-1810.

²⁴ S. H. Etawi, T. A. Fayed, M. M. El-bendary, H. Marie, *Appl. Organometal. Chem.*, **2018**, 32(2), e4066.

Figură 20. Reprezentarea ORTEP a structurii moleculare a $(\text{CH}_3)_3\text{SnO}_2\text{CC}_5\text{H}_4\text{N-3}$ (**9**) care prezintă 30% elipsoizi de deplasare a probabilității și schema de numerotare a atomilor.

3. Polimeri de coordinare

3.1. Introducere generală

Polimerii de coordinare sunt macromolecule care, așa cum indică numele lor, încorporează atât aspecte ale polimerului, cât și chimia coordinării; având unități repetitive constituționale legate între ele prin legături de coordinare.

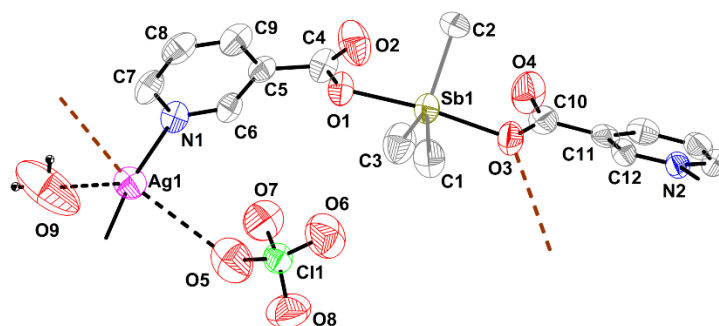
Un studiu mai aprofundat și o înțelegere a tipurilor de interacțiuni supramoleculare între sintoni duc la o mai bună înțelegere a modului în care se formează rețelele polimoleculare, ceea ce la rândul său îmbunătățește sinteza și pionieratul rețelilor de coordinare.

3.2. Difracție cu raze X pe monocristal

Reacție cu AgClO_4

a. $[\text{Ag}\{\text{Me}_3\text{Sb}[\text{O}(\text{O})\text{CC}_5\text{H}_4\text{N-3}]_2\}(\text{ClO}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**10**· H_2O)

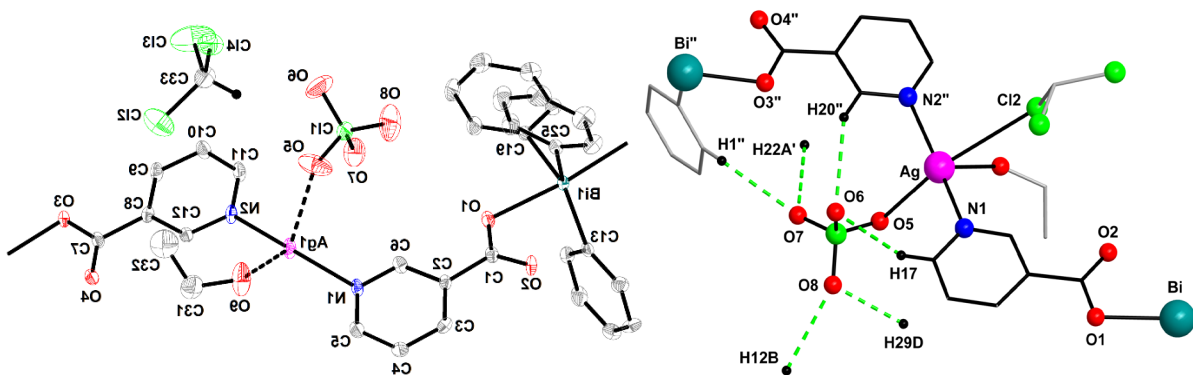
Dintr-o soluție de compus **2** în CHCl_3 a reacționat cu o soluție de AgClO_4 în EtOH în absența luminii, monocristale de $[\text{Ag}\{\text{Me}_3\text{Sb}[\text{O}(\text{O})\text{CC}_5\text{H}_4\text{N-3}]_2\}(\text{ClO}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ adecvate pentru măsurarea razelor X au fost izolate. Compusul **10**· H_2O cristalizează în grupul spațial monoclinic $P2_1/c$. Trebuie remarcat faptul că, deși niciuna dintre moleculele solvenților nu participă la structura supramoleculară și nici la sfera de coordinare a argintului, o moleculă de apă fie din umiditatea atmosferei, fie din EtOH se găsește coordonată cu centrul de argint. Aplicarea indicelui de geometrie pentru nucleul de argint pentacoordinat: $\tau_5 = 0.06$, indicând adoptarea unei geometrii piramidale pătrate. Cu atomi de azot din grupările piridil care umple pozițiile izomerilor *trans* în bază [N1-Ag 2.169 Å, N2'-Ag 2.176 Å] și atomii de oxigen din anionul perclorat și grupul carboxilat care ocupă celelalte două poziții [O5-Ag 3.146 Å, O1A-Ag 3.285 Å], în timp ce atomul de oxigen din apă coordonată umple locul apical [O9-Ag 2.629 Å]. În stare solidă, se constată că legăturile de hidrogen intra-unitate repetitivă au loc între spacer-ul de organostibiu și anionul perclorat, unde doi atomi de oxigen din legătura anionului ClO_4^- la doi atomi de hidrogen din două grupări metil diferite ale spacer-ului organometalic [$\text{O6}\cdots\text{H1}$ 2.547 Å, $\text{O7}\cdots\text{H4}$ 2.650 Å]. Contranionul formează, de asemenea, o legătură de hidrogen între un atom de oxigen și un atom de hidrogen *orto* din fragmentul nicotinat [$\text{O7}\cdots\text{H10}$ 2.478 Å, $\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{H},\text{O})$ 2.72 Å], așa cum se arată mai jos în Figură 21.



Figură 21. Reprezentarea ORTEP a structurii moleculare a unitatea constituțională repetitivă a compusului **10** care prezintă 30% elipsoizi de deplasare a probabilității și schema de numerotare a atomilor.

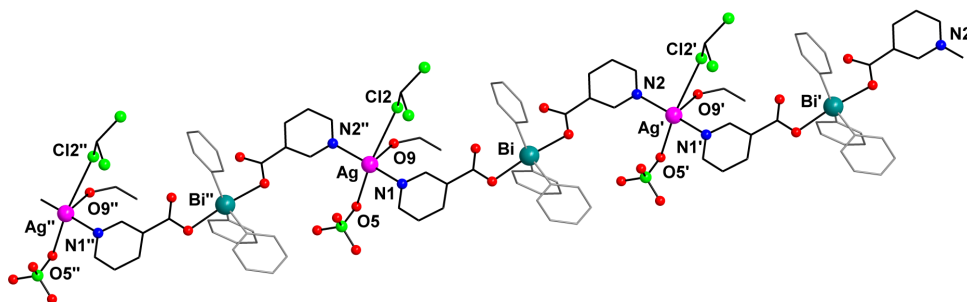
b. $[\text{Ag}\{\text{Ph}_3\text{Bi}[\text{O}(\text{O})\text{CC}_5\text{H}_4\text{N}-3]_2\}(\text{ClO}_4)] \cdot \text{CHCl}_3 \cdot \text{EtOH}$ (**11**·CHCl₃·EtOH)

Polimerul de coordinare 1-D $[\{\text{Ph}_3\text{Bi}[\text{O}(\text{O})\text{CC}_5\text{H}_4\text{N}-3]_2\}\{\text{AgClO}_4\} \cdot \text{CHCl}_3 \cdot \text{EtOH}]_n$ a fost obținut ca urmare a reacției dintre o soluție de compus **5** în CHCl₃ și o soluție de AgClO₄ în EtOH în absența luminii. Polimerul **11** cristalizează în grupul spațial triclinic p-1. Centrul de argint se găsește pentacoordinat și adoptă o geometrie piramidală pătrată conform indicelui de geometrie τ_5 (0.13). Baza pătrată este formată dintr-un atom de oxigen din grupul perclorat [O5–Ag 2.745 Å] și un atom de clor din cloroform [Cl1–Ag 3.262 Å] cu doi atomi de azot coordinați din grupări piridil [N1–Ag 2.196 Å, N2–Ag 2.181 Å] adoptând o poziție de izomer *trans*, cu atomul de oxigen din etanolul coordinat [O9–Ag 2.575 Å] ocupând poziția apicală. Anionul perclorat este o componentă importantă pentru blocul de construcție al nodului, deoarece joacă un rol primordial în susținerea rețelei. Pe lângă legătura sa coordinativă cu centrul de argint, se constată că formează șase legături de hidrogen: o legătură fiind o intra-unitate repetitivă cu un atom de hidrogen *para* dintr-o grupare piridil [O6···H17 2.606 Å], două legături inter-unitați repetitive cu un atom de hidrogen *orto* dintr-o grupare fenil [O6···H20'' 2.614 Å] și un atom de hidrogen *orto* dintr-un fragment piridil [O7···H1'' 2.606 Å $\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{H},\text{O})$ 2.72 Å] (Figură 22). Ultimele trei legături se formează între atomii de hidrogen din lanțurile învecinate care permit interacțiuni supramoleculare suplimentare, așa cum se va discuta mai târziu.



Figură 22. Reprezentarea ORTEP a structurii moleculare a unitatea constituțională repetitivă a compusului **11** care prezintă 30% elipsoizi de deplasare a probabilității și schema de numerotare a atomilor. (stânga) și interacțiunile perchlorat (dreapta).

Topologia șuviței este descrisă ca un polimer de coordinare 1-D ca dinte de ferăstrău datorită spacer-ului bidentat (μ_2) care adoptă o conformație antiperiplanară cu un unghi diedru între inelele heteroaromate = 169.9° , unde siturile donatoare ale fragmentelor de piridină sunt orientate în direcții opuse (Figură 23).

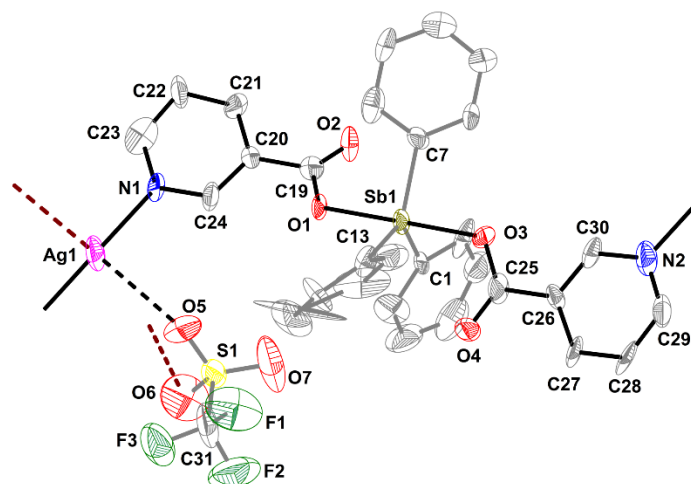


Figură 23. Lanț de coordinare 1-D, atomii echivalenți cu simetrie sunt desemnați cu semne ' și ''.

Reacție cu AgOTf

a. $[\text{Ag}\{\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{nic})_2\}\{\text{OTf}\}]$ (**12**)

Polimerul de coordinare 2-D de tip figure a fost obținut prin reacția unei soluții de **3** în CHCl_3 și a unei soluții de AgOTf în acetonă în absența luminii. Centrul de argint adoptă o geometrie mai apropiată de o formă plană pătrată cu un indice de geometrie $\tau_4 = 0.203$, unde doi atomi de azot din inelele piridil ale linkerului [N1–Ag 2.103 Å, N2''–Ag 2.142 Å] și doi atomi de oxigen de la anionii de punte triflat [O2–Ag 2.865 Å, O6A–Ag 3.165 Å] adoptați o configurație *trans* în baza pătrată, așa cum este prezentat în Figură 24 de mai jos.



Figură 24. Reprezentarea ORTEP a structurii moleculare a unitatea constituțională repetitivă a compusului **12** care prezintă 30% elipsoizi de deplasare a probabilității și schema de numerotare a atomilor..

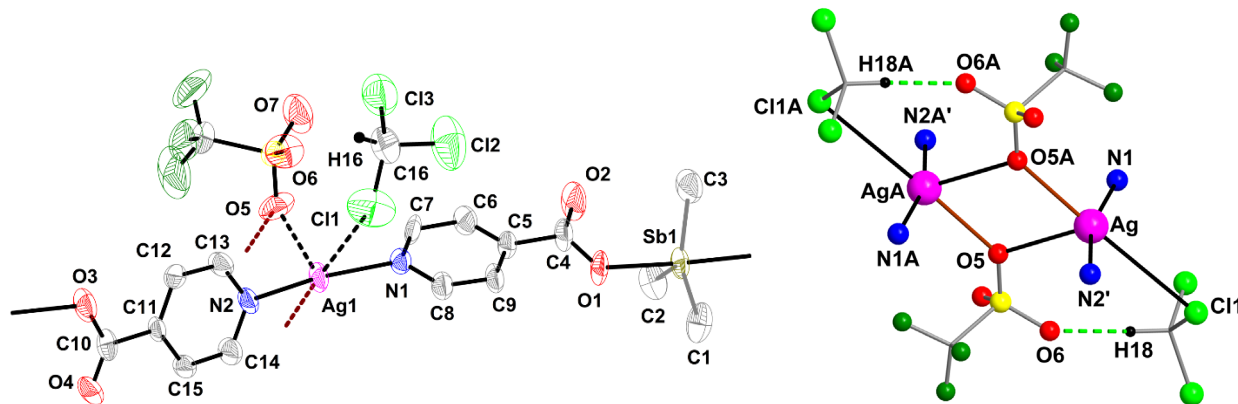
S-au făcut mai multe încercări de a obține cristale adecvate pentru măsurători de raze X, obținând cristale de calitate slabă, ducând la nereguli structurale, cum ar fi: grupări fenil și piridil neplanare. Tulburările substituționale și moleculele de solvent dezordonate au fost prezente în structura cristalului măsurat.

În acest caz, un lanț unic de coordinare adoptă o topologie triunghiulară asemănătoare undelor. S-a constatat că linkerii adoptă o conformație antiperiplanară cu un unghi diedru de 164.1°.

b. $[\text{Ag}\{\text{Me}_3\text{Sb}[\text{O}(\text{O})\text{CC}_5\text{H}_4\text{N}-4\}_2](\text{OTf})\cdot\text{CHCl}_3$ (13**· CHCl_3)**

Acest polimer de coordinare 1-D a fost obținut prin reacția unei soluții de $\text{Me}_3\text{Sb}[\text{O}(\text{O})\text{CC}_5\text{H}_4\text{N}-4]_2$ în CHCl_3 cu o soluție de AgOTf în acetonă în absența luminii. Conform indicelui de geometrie, Pentru $\text{Hg}1$ și $\text{Hg}3$, $\tau_5 = 0,351$ care indică adoptarea unei geometrii piramidale pătrate distorsionate, ambii centri adoptă aceeași geometrie și au aceeași lungime de legătură cu atomi în sferile lor de coordinare. = 0.242, centrul de argint pentacoordinat adoptă o geometrie piramidală pătrată distorsionată. Baza pătrată este formată din atomi de azot din inelele piridilice [$\text{N}1-\text{Ag}$ 2.174 Å, $\text{N}2''-\text{Ag}$ 2.179 Å] într-o configurație *trans* în timp ce atomul de clor din solventul CHCl_3 [$\text{Cl}1-\text{Ag}$ 3.607 Å] iar atomul de oxigen din triflatul de punte [$\text{O}5\text{A}-\text{Ag}$ 2.632 Å] umplând cele două poziții rămase și atomul de oxigen din triflatul de argint [$\text{O}5-\text{Ag}$ 2.628 Å] deține vârful piramidei.

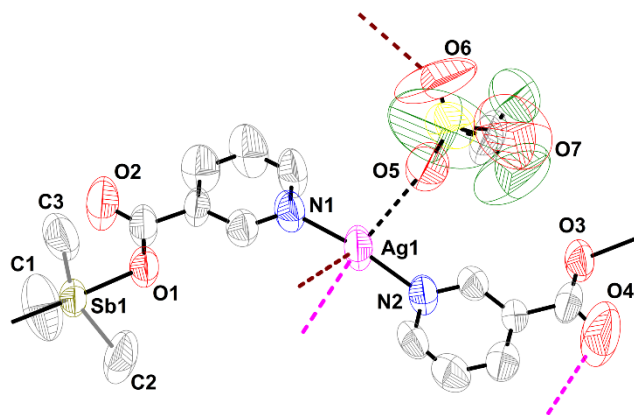
Se constată că cristalizarea cloroformului formează o intra-unitate repetitivă legătură de hidrogen cu un atom de oxigen din anionul triflat $[O6 \cdots H18 \ 2.266 \text{ \AA}]$. Așa cum era de așteptat, grupul triflat este o entitate de legare importantă, unde leagă mai multe lanțuri prin trei legături de hidrogen și o punte anionică (Figură 25). Deși unghiul diedru dintre planul piridinei = 67.6° , acest lucru nu afectează liniaritatea polimerului datorită donatorilor de azot sunt prezenți în poziția *para* a inelului, acest unghi ar putea fi rezultatul interacțiunilor secundare cu lanțurile învecinate care permit pentru o structură mai stabilă.



Figură 25. Reprezentarea ORTEP a structurii moleculare a unitate constituțională repetitivă a compusului **13** care prezintă 30% elipsoizi de deplasare a probabilității și schema de numerotare a atomilor. (stânga) și punerea anionului nodului (dreapta).

c. $[Ag\{Me_3Sb[O(O)CC_5H_4N-3]_2\}](OTf)$ (**14**)

Rețeaua de coordonare **14** a fost obținută prin reacția unei soluții de $Me_3Sb[O(O)CC_5H_4N-3]_2$ în $CHCl_3$ și o soluție de $AgOTf$ în acetonă în absența luminii. Indicele de geometrie pentru centrul de argint pentacoordinat este $\tau_5 = 0.501$ indicând faptul că o geometrie distorsionată adoptată între piramidă pătrată și bipiramidă trigonală. Doi atomi de azot din grupările piridil umple pozițiile axiale $[N1-Ag \ 2.144 \text{ \AA}, N2'-Ag \ 2.165 \text{ \AA}]$ în timp ce trei atomi de oxigen de la anionii triflați de punte $[O5-Ag \ 2.79 \text{ \AA}, O6A''-Ag \ 3.007 \text{ \AA}, O4C-Ag \ 3.351 \text{ \AA}]$. Spacerul adoptă o conformație antiperiplanară cu unghi diedru = 164.7° , unde siturile donatoare sunt orientate în direcții opuse. În ciuda complexității acestui compus, nu au fost găsite interacțiuni secundare intra-unitate repetitivă.



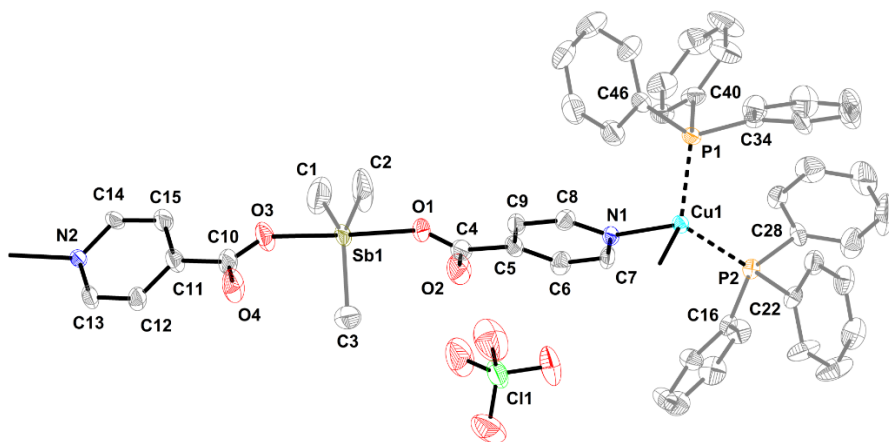
Figură 26. Reprezentarea ORTEP a structurii moleculare a unitatea constituțională repetitivă a compusului **14** care prezintă 30% elipsoizi de deplasare a probabilității și schema de numerotare a atomilor.

Lanțul principal 1-D constă dintr-o secvență de spacer repetitiv și nod care adoptă o formă asemănătoare dinților de ferăstrău, unde se găsesc două tipuri de interacțiuni secundare inter-unitați repetitive: două legături de hidrogen formate între un atom *orto* de hidrogen din inelul heteroaromatic și un atom de oxigen din anionul triflat [$\text{H14}\cdots\text{O5}''$ 2.646 Å] în timp ce s-a găsit că se leagă un atom de hidrogen din gruparea metil și un atom de fluor din contranionul triflat [$\text{H1}\cdots\text{F1}''$ 2.506 Å Σr_{vdW} (H,F) 2.67 Å]. Legătura C16-F1 este cea mai scurtă din fragmentul trifluormetil, o caracteristică care contrazice caracteristica structurală generală întâlnită atunci când se găsește o legătură halogenată.²⁵

Reacție cu $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}(\text{ClO}_4)$:

Polimerul de coordinare **15** a fost obținut prin reacția unei soluții de $\text{Me}_3\text{Sb}[\text{O}(\text{O})\text{CC}_5\text{H}_4\text{-N-4}]_2$ în CHCl_3 și o soluție de $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}(\text{ClO}_4)$ în acetonă. Indicii geometriei pentru centrul cu tetracoordinat: $\tau_4 = 0.896$ și $\tau'_4 = 0.898$, indicând adoptarea unei geometrii tetraedrice (Figură 27).

²⁵ D. M. P. Mingos, P. Metrangolo, G. Resnati, *Halogen Bonding: Fundamentals and Applications*, Springer, Milan, **2007**.



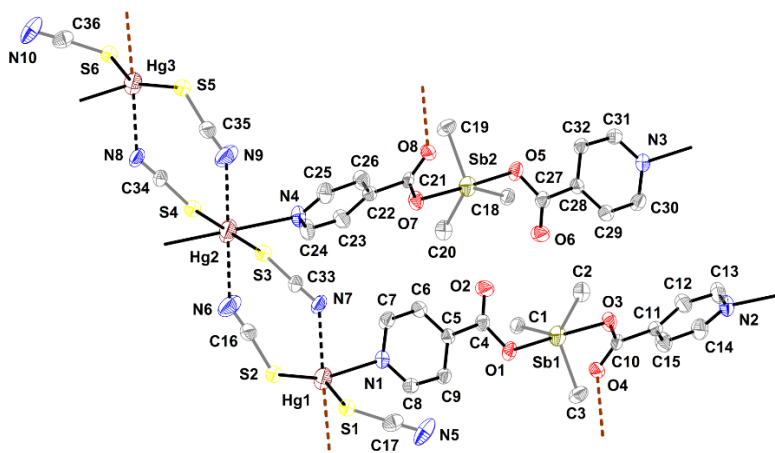
Figură 27. Reprezentarea ORTEP a structurii moleculare a unitatea constituțională repetitivă a compusului **15** care prezintă 30% elipsoizi de deplasare a probabilității și schema de numerotare a atomilor.

Acest tip de geometrie împreună cu natura liniară a spacer-ului dau naștere unui polimer de coordinare 1-D cu o structură asemănătoare undelor triunghiulare (în zig-zag). Cele două PPh₃ sunt coordonate către centrul metalic prin centrele lor de fosfor [P1–Cu 2.25 Å, P2–Cu 2.25 Å] în timp ce anionul a fost expulzat din sfera de coordinare a metalului datorită atomilor de azot coordinatori din inelele heteroaromatice [N1–Cu 2.099 Å, N2–Cu 2.102 Å]. Unghiul diedru dintre planurile inelelor de piridină = 81.2°, acest lucru nu a afectat topologia generală a rețelei, deoarece orientarea elementelor donatoare este aceeași.

Reacție cu Hg(SCN)₂:

a. [Hg₃{Me₃Sb[O(O)CC₅H₄N-4]}₂](SCN)₆ (**16**)

Compusul **16** a fost obținut ca rețea de coordinare prin reacția unei soluții de Me₃Sb(izonicotinat)₂ în CHCl₃ cu o soluție de Hg(SCN)₂ în MeOH. Deși reactivii au fost amestecați într-o stoichiometrie 1:1, s-a obținut un polimer de coordinare cu un raport 2:3 de spacer:nod. În cadrul unei unități repetitive, doi spaceri organometalici sunt conectați printr-o pereche de legături reciproce de hidrogen între atomii de hidrogen din grupul metil și atomii de oxigen din fragmente carboxilice [H1···O6 and H18···O2 2.3 Å]. Nodul este constituit din trei săruri Hg(SCN)₂ legate între ele printr-o punte anionică tiocianat formând două cicluri atomice hexa legate într-o formă asemănătoare spiro-ului cu atomul central de mercur care acționează ca un singur atom comun definitor și fiecare dintre inele adoptă o conformație de scaun distorsionat (Figură 28).



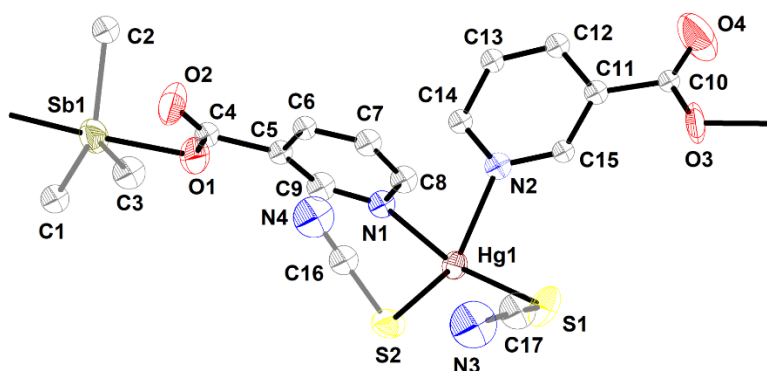
Figură 28. Reprezentarea ORTEP a structurii moleculare a unitatea constituțională repetitivă a compusului **16** care prezintă 30% elipsoizi de deplasare a probabilității și schema de numerotare a atomilor.

Din aceste trei centre de mercur, primul este coordinat exclusiv la primul spacer de homo-unitatea repetitivă, al doilea centru de mercur este legat atât de al doilea spacer de homo-unitatea repetitivă, cât și de următorul prim spacer de hetero-unitatea repetitivă, în timp ce al treilea centru este coordinat exclusiv cu următorul al doilea spacer de hetero-unitatea repetitivă. Pentru Hg1 și Hg3, $\tau_5 = 0,351$ care indică adoptarea unei geometrii piramidale pătrate distorsionate, ambii centri adoptă aceeași geometrie și au aceeași lungime de legătură cu atomi în sferile lor de coordinare. Baza pătrată este formată dintr-un atom de azot din anionul tiocianat [N7–Hg1 și N8–Hg3 2.569 Å] și un atom de oxigen din grupul carboxilic al lanțului vecin [O8A–Hg1 și O4B–Hg3 2.847 Å] și doi atomi de sulf din anionii tiocianat [S1–Hg1 și S3–Hg3 2.402 Å, S2–Hg1 și S5–Hg3 2.4 Å] adoptând o configurație *trans* în timp ce un atom de azot din inelul heteroaromatic coordinat [N1–Hg1 și N3–Hg3 2.422 Å] ocupă poziția apicală. Între timp, Hg2 adoptă o geometrie octaedrică aproape perfectă (exemplară), cu doi atomi de sulf din anionul tiocianat [S3–Hg2 2.429 Å, S4–Hg2 2.429 Å] și doi atomi de azot din grupurile piridină [N4–Hg2 2.629 Å, N2–Hg2 2.629 Å] într-o configurație *trans* în timp ce atomii de azot coordinați din tiocianatul de punte vecin [N6–Hg2 2.728 Å, N9–Hg2 2.728 Å] ocupând pozițiile axiale. Unghiul diedru dintre inelele heteroaromatice ale spacerilor de organostibiu = 67.3°, nu se constată că acest unghi afectează topologia rețelei.

b. [Hg{Me₃Sb[O(O)CC₅H₄N-3]}₂](SCN)₂ (17)

Prin reacția unei soluții de Me₃Sb(nicotinat)₂ în CHCl₃ cu o soluție de Hg(SCN)₂ în MeOH, a fost obținut un polimer de coordinare sub formă de monocristale adecvate pentru analiza difracției cu raze X. Un

aspect particular este observat la nivelul unității repetitive, unde centrele de mercur consecutive au indici de geometrie diferiți: primul având $\tau_4 = 0.799$ și $\tau'_4 = 0.87$ în timp ce al doilea centru are un $\tau_4 = 0.838$ și $\tau'_4 = 0.896$, indicând faptul că ambele adoptă o geometrie tetraedrică cu un grad mai mare pentru aceasta din urmă. În ambii noduri, atomii de sulf ai anionilor tiocianat [S1–Hg 2.447 Å și 2.421 Å (pentru primul centru), S2'–Hg 2.429 Å și 2.429 Å (pentru al doilea centru)] și atomii de azot ai spacer-ilor [N1–Hg 2.475 Å și 2.32 Å (pentru al doilea centru), N2'–Hg 2.424 Å și 2.329 Å (pentru al doilea centru)] ocupă pozițiile de colț, așa cum este descris în Figură 29.

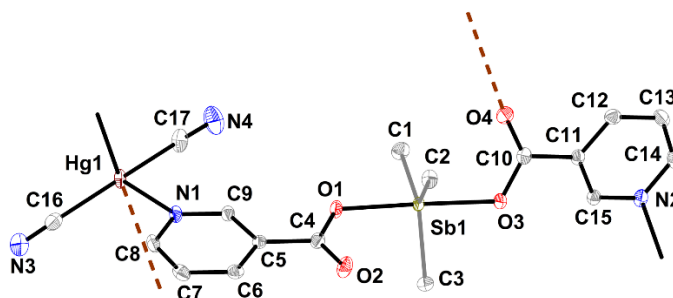


Figură 29. Reprezentarea ORTEP a structurii moleculare a unitatea constituțională repetitivă a compusului **17** care prezintă 30% elipsoizi de deplasare a probabilității și schema de numerotare a atomilor.

Reacție cu $\text{Hg}(\text{CN})_2$:

a. $[\text{Hg}\{\text{Me}_3\text{Sb}[\text{O}(\text{O})\text{CC}_5\text{H}_4\text{N}-3]\}_2](\text{CN})_2$ (**18**)

Cristale adecvate pentru difracția cu raze X a compusului **18** au fost obținute prin reacția unei soluții de $\text{Me}_3\text{Sb}(\text{nicotinat})_2$ în CHCl_3 și a unei soluții de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ în MeOH . Se constată că polimerul cristalizează în grupul spațial P-1. Nodul Hg este pentacoordinat și conform indicelui de geometrie, $\tau_5 = 0.297$, centrul mercurului adoptă o geometrie piramidală pătrată distorsionată. Doi atomi de carbon de la anionii cianuri [C16–Hg 2.062 Å, C17–Hg 2.077 Å] sunt într-o configurație *trans* în planul pătrat și pozițiile rămase sunt umplute cu doi atomi de azot din fragmentele piridil [N1–Hg 2.489 Å, N2'–Hg 2.543 Å] în timp ce un oxigen aparținând grupului carboxilat [O4A–Hg 3.262 Å] de la spacer-ul lanțului vecin mențin poziția apicală, așa cum este depictat în Figură 30 de mai jos.



Figură 30. Reprezentarea ORTEP a structurii moleculare a unitatea constituțională repetitivă a compusului **18** care prezintă 30% elipsoizi de deplasare a probabilității și schema de numerotare a atomilor.

Reacție cu 1,4-I₂C₆F₄:

a. $[\{\text{Me}_3\text{Sb}[\text{O}(\text{O})\text{CC}_5\text{H}_4\text{N}-3\}]_2 \cdot (1,4\text{-I}_2\text{C}_6\text{F}_4)]$ (**19**)

Cristale adecvate pentru difracția cu raze X a compusului **19** au fost obținute după câteva zile de reacție a unei soluții de Me₃Sb(nicotinat)₂ în EtOH cu o soluție de 1,4-I₂C₆F₄ în CH₂Cl₂. Polimerul se cristalizează în grupul spațial P-1. Ambii atomi de iod dintr-o unitate repetitivă adoptă o geometrie liniară, așa cum se vede în Figura 31 de mai jos, cu C19-I1-N2' = 179,21° și N1-I2-C16 = 176,49°. Nu s-au găsit alte interacțiuni intra-unitatea repetitivă, iar solvenții nu contribuie la structura supramoleculară a produsului final.

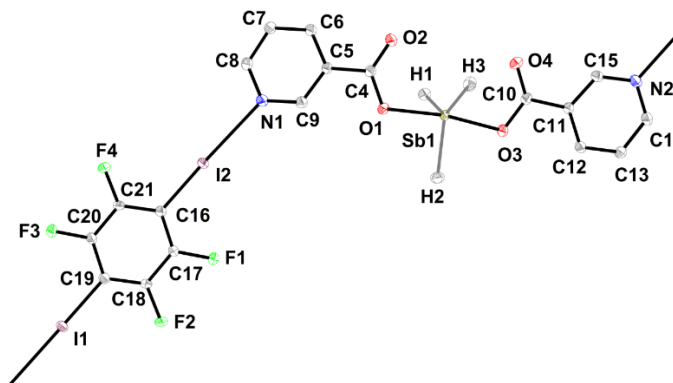


Figura 31. Reprezentarea ORTEP a structurii moleculare a unitatea constituțională repetitivă a compusului **19** care prezintă 30% elipsoizi de deplasare a probabilității și schema de numerotare a atomilor.

4. Concluzie

Testarea triorganopnictogenului(V) dicarboxilaților preparați anterior cu sărurilor care conțin metale din blocurile *d* și *p* a dat nouă polimeri heterobimetalici de coordinare **10** - **18**: doi polimeri **10** și **11** au fost obținuți cu AgClO₄, trei polimeri **12** - **14** cu AgOTf. Polimerul **15** cu [(Ph₃P)₂Cu(ClO₄)], doi polimeri **16** și **17**

cu $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ și un polimer **18** cu $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Cel mai eficient organopnictogen testat ca spacer a fost $\text{Me}_3\text{Sb}[\text{O}(\text{O})\text{CC}_5\text{H}_4\text{N}-3]_2$ (**2**), rezultând patru polimeri de coordinare.

Deși compușii organopnictogeni au fost proiectați să acționeze ca spacer bidentati, în multe cazuri s-a constatat că aceștia pot acționa într-un mod polidentat. Aceasta proprietate a polimerilor este influențată în mod direct de denticitatea spacer-ilor și a anionilor de legătură a nodurilor. Dintre compușii de coordinare obținuți, patru specii sunt polimeri de coordinare 1-D (11, 13, 15, 17), patru sunt polimeri de coordinare 2-D (10, 12, 16, 18) și una este un polimer de coordinare 3-D (14). Au fost descrise efectul contraanionilor, solvenților și orientarea elementele donoare în fragmentul piridil.

Testele a arătat, de asemenea, că poate apărea o reacție de metateză între spacer candidați propuși și mai multe săruri care conțin metale din blocurile *d* și *p*. Reacțiile dintre spacer-ele **4** și **5** și Me_3SnCl au produs în mod întâmplător compușii **8** și **9** și precursorul Ph_3BiCl_2 care au fost identificați prin spectroscopie RMN multinucleară și analiză de difracție cu raze X. Reacția dintre spacer-ele **3-5** și $\text{Ni}[\text{S}_2\text{P}(\text{OiPr})_2]_2$ a suferit, de asemenea, calea reacției metatezei, urmată de reacția redox care dă trifenilpnictogeni și respectivul compus disulfură care au fost identificați prin spectroscopie RMN multinucleară. Reacțiile dintre **4** și **5** și sărurile $[\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2]$, $\text{Co}[(\text{OCCF}_3)_2\text{CH}]_2$ și AgBF_4 au produs subproduși de reacție de schimb de ligand care au fost identificați exclusiv prin analiza de difracție cu raze X.

Am observat și studiat o varietate de interacțiuni secundare când spacer-ul **2** a reacționat cu $1,4\text{-I}_2\text{C}_6\text{F}_4$, obținând un nou polimer care confirmă capacitatea spacer-ului de a forma lanțuri σ -hole. Cu toate acestea, este de așteptat ca toți acești spacer triorganopnictogen(V) dicarboxilați să poată realiza un tip similar de polimerizare.

Toate reacțiile, indiferent dacă urmează căile de reacție dorite sau nu, arată că compușii **1 - 5** pot fi utilizați ca blocuri de construcție pentru chimia polimerului de coordinare, dar pot apărea reacții secundare. Sugerând o reactivitate versatilă a unor astfel de compuși, punând în evidență că o selecție mai precaută a nodului este un factor cheie în determinarea și succesul produsului rezultat. Datorită oxofilității relativ scăzute a elementelor Sb și Bi, rezultatele indică faptul că utilizarea unor metale mai puțin oxofile în noduri sunt alegerile principale pentru a evita o reacție de metateză (reacție nedorită). Alegerea metalului nodului ar putea să nu fie singurul factor care influențează comportamentul chimic; după cum sa observat, variația anionului ar putea da, de asemenea, reacții diferite (Figurile 107 și 108).

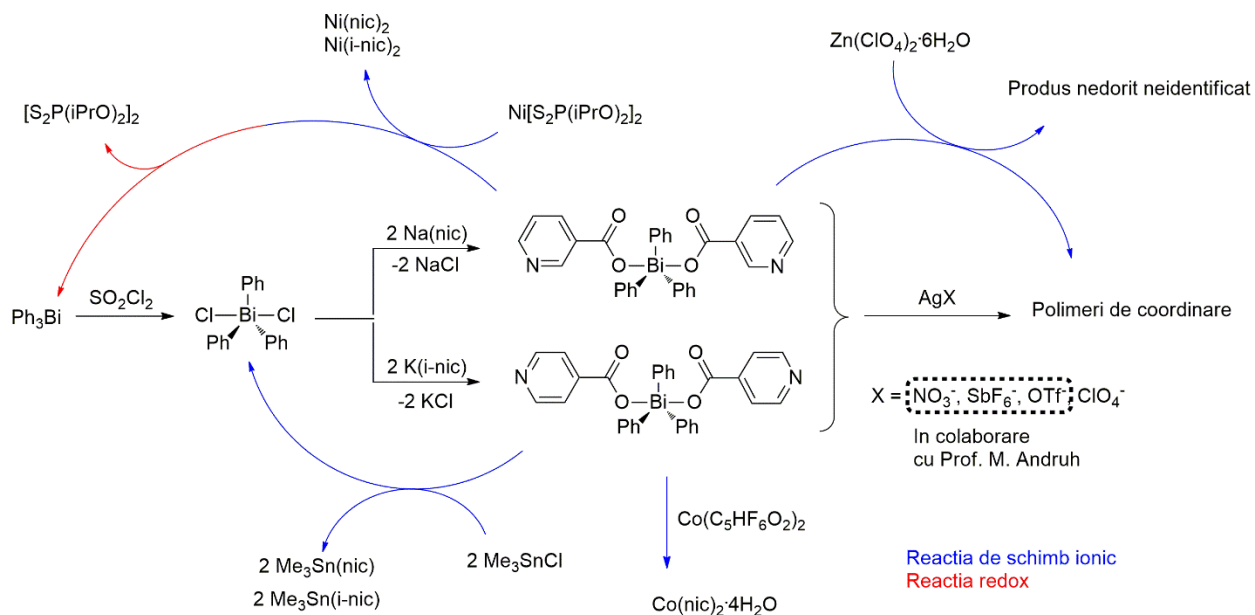


Figura 107. Diagrama de reactivitate care indică comportamentul chimic al lui **4** și **5**.

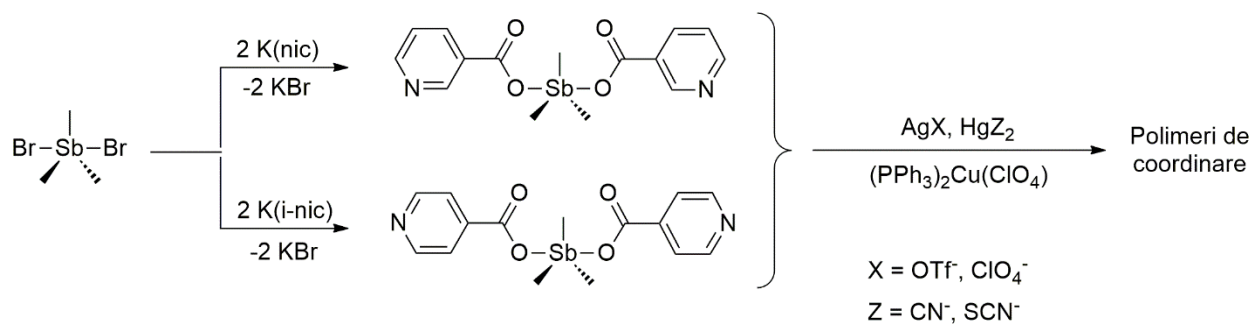


Figura 108. Diagrama de reactivitate care indică comportamentul chimic al lui **6** și **7**.