



Facultatea de Chimie si Inginerie

Chimica

Departmentul de Chimie

Anorganica

Universitatea Babes-Bolyai

Cluj-Napoca, 400028



**Rezumatul tezei de doctorat**

**COMPUSI HOMO- Si HETERONUCLEARI**

**STIBIU-ORGANICI**

**Ana-Maria PREDA**

**Conducator stiintific:**

**Prof. Dr. Cristian SILVESTRU**

**Cluj-Napoca**

**2012**



**Comisie**

Președinte: Prof. Dr. Ion Grosu	Universitatea Babes-Bolyai
Conducător științific: Prof. Dr. Cristian Silvestru	Universitatea Babes-Bolyai
1. Referent: Prof. Dr. Vasile Pârvulescu	Universitatea Bucuresti
2. Referent: Prof. Dr. Michael Mehring	Universitatea Technica Chemnitz
3. Referent: Conf. Dr. Ing. Monica Venter	Universitatea Babes-Bolyai

Data sustinerii publice: 27 Ianuarie 2012

## CUPRINS

<b>ABREVIERI, ACRONIME SI SIMBOLURI.....</b>	<b>1</b>
<b>I. INTRODUCERE .....</b>	<b>1</b>
<i>I.1. Perspectiva istorica si caracterizarea chimica a stibiului .....</i>	<i>1</i>
<b>II. PRINCIALELE TIPURI STRUCTURALE ALE COMPLECSIILOR DE METALCARBONIL STIBIU-ORGANICI (date de literatura) .....</b>	<b>5</b>
<i>II.1. Complecsi de metalcarbonil stibiu(III)-di- si triorganici .....</i>	<i>7</i>
<i>II.1.a. Preparare .....</i>	<i>8</i>
<i>II.1.b. Caracterizarea spectroscopica.....</i>	<i>13</i>
<i>II.1.c. Difractie de raze X pe monocristal .....</i>	<i>15</i>
<i>II.2. Complecsi ai catena-polistibanilor si compusii lor stibiu-organici.....</i>	<i>18</i>
<i>II.2.a. Preparare .....</i>	<i>18</i>
<i>II.2.b. Caracterizarea spectroscopica.....</i>	<i>23</i>
<i>II.2.c. Difractie de raze X pe monocristal .....</i>	<i>25</i>
<b>III. CONTRIBUTII ORIGINALE.....</b>	<b>31</b>
<i>Obiectivele studiului prezentat .....</i>	<i>33</i>
<b>III.A. Halogenuri stibiu(III)-organice continand fragmentele 2-[(2',6'-<i>i</i>-Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)N=CH]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> si 2-[(2',4',6'-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)N=CH]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.....</b>	<b>34</b>
<i>III.A.1. Introducere .....</i>	<i>34</i>
<i>III.A.2. Preparare .....</i>	<i>35</i>
<i>III.A.3. Spectroscopie IR .....</i>	<i>37</i>
<i>III.A.4. Spectrometrie de masa .....</i>	<i>37</i>
<i>III.A.5. Spectroscopie RMN .....</i>	<i>38</i>
<i>III.A.6. Difractie de raze X pe monocristal .....</i>	<i>42</i>
<i>III.A.7. Concluzii .....</i>	<i>47</i>
<b>III.B. Calcogenuri stibiu(III)-organice continand fragmentele 2-[(2',6'-<i>i</i>-Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)N=CH]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> si 2-[(2',4',6'-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)N=CH]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> .....</b>	<b>48</b>
<i>III.B.1. Introducere .....</i>	<i>48</i>
<i>III.B.2. Preparare .....</i>	<i>50</i>
<i>III.B.3. Spectroscopie IR .....</i>	<i>52</i>
<i>III.B.4. Spectrometrie de masa .....</i>	<i>52</i>
<i>III.B.5. Spectroscopie RMN .....</i>	<i>53</i>
<i>III.B.6. Difractie de raze X pe monocristal .....</i>	<i>63</i>
<i>III.B.7. Concluzii .....</i>	<i>72</i>
<b>III.C. Derivati stibiu(III)-organici ionici continand liganzi cu brate pendante si fluorurile lor corespunzatoare .....</b>	<b>73</b>
<i>III.C.1. Introducere .....</i>	<i>73</i>
<i>III.C.2. Preparare .....</i>	<i>74</i>
<i>III.C.3. Spectroscopie IR .....</i>	<i>76</i>
<i>III.C.4. Spectrometrie de masa .....</i>	<i>76</i>
<i>III.C.5. Spectroscopie RMN .....</i>	<i>77</i>
<i>III.C.6. Difractie de raze X pe monocristal .....</i>	<i>84</i>
<i>III.C.7. Concluzii .....</i>	<i>91</i>
<b>III.D. Derivati stibiu(V)-organici ionici (Amonium difeniltetrahaloantimonati) .....</b>	<b>92</b>
<i>III.D.1. Introducere .....</i>	<i>92</i>
<i>III.D.2. Preparare .....</i>	<i>93</i>
<i>III.D.3. Spectrometrie de masa .....</i>	<i>94</i>
<i>III.D.4. Spectroscopie RMN .....</i>	<i>95</i>
<i>III.D.5. Difractie de raze X pe monocristal .....</i>	<i>96</i>
<i>III.D.6. Concluzii .....</i>	<i>102</i>
<b>IV. PARTEA EXPERIMENTALA .....</b>	<b>103</b>
<i>Sinteza 2-[(2',6'-<i>i</i>-Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)N=CH]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br (1) .....</i>	<i>108</i>
<i>Sinteza 2-[(2',4',6'-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)N=CH]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br (2).....</i>	<i>109</i>
<i>Sinteza [2-{(2',6'-<i>i</i>-Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)N=CH}C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sub>2</sub>SbBr (3) .....</i>	<i>110</i>

<i>Sinteza [2-{(2',6'-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)N=CH}C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]SbBr<sub>2</sub> (4) .....</i>	112
<i>Sinteza [2-{(2',4',6'-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)N=CH}C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]SbBr (5) .....</i>	114
<i>Sinteza [2-{(2',4',6'-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)N=CH}C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]SbBr<sub>2</sub> (6) .....</i>	115
<i>Sinteza [{2-{(2',6'-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)N=CH}C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>}<sub>2</sub>Sb]S (7) .....</i>	117
<i>Sinteza cyclo-[2-{(2',6'-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)N=CH}C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SbS]<sub>2</sub> (8) .....</i>	118
<i>Sinteza cyclo-[2-{(2',4',6'-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)N=CH}C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SbS]<sub>2</sub> (9) .....</i>	119
<i>Sinteza [2-{(2',6'-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)N=CH}C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SbO]<sub>3</sub> (10) .....</i>	121
<i>Sinteza cyclo-[2-{(2',6'-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)N=CH}C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SbS]<sub>2</sub>[W(CO)<sub>5</sub>] (11) .....</i>	122
<i>Sinteza cyclo-[2-{(2',4',6'-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)N=CH}C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SbS]<sub>2</sub>[W(CO)<sub>5</sub>] (12) .....</i>	123
<i>Sinteza [2-{(2',6'-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)N=CH}C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SbSe]<sub>3</sub> (13) .....</i>	124
<i>Sinteza [{2-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>}<sub>2</sub>Sb]<sub>2</sub>O (15) .....</i>	125
<i>Sinteza [{2-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>}<sub>2</sub>Sb]<sub>2</sub>Se (16) .....</i>	126
<i>Sinteza [{2-{(2',6'-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)N=CH}C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>}<sub>2</sub>Sb]<sup>+</sup>[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> (17) .....</i>	127
<i>Sinteza [{2-{(2',4',6'-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)N=CH}C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>}<sub>2</sub>Sb]<sup>+</sup>[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> (18) .....</i>	129
<i>Sinteza [{2-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>}PhSb(thf)]<sup>+</sup>[SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> (20) .....</i>	130
<i>Sinteza [2-{(2',6'-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)N=CH}C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>}<sub>2</sub>SbF (21) .....</i>	131
<i>Sinteza [2-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>}<sub>2</sub>SbF (22) .....</i>	133
<i>Sinteza [2-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>}PhSbF (23) .....</i>	134
<i>Sinteza [Et<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>[Ph<sub>2</sub>SbCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (24) .....</i>	135
<i>Reactia dintre Et<sub>4</sub>NBr si Ph<sub>2</sub>SbCl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (25 si 26) .....</i>	136
<i>Sinteza [Et<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>[Ph<sub>2</sub>SbBr<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (27) .....</i>	137
<i>Sinteza [Et<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>[Ph<sub>2</sub>SbF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (28) .....</i>	138
<b>Anexe Detaliile determinariilor structurii cristaline si rafinamentul .....</b>	<b>141</b>
<b>Multumiri .....</b>	<b>160</b>

**Cuvinte cheie:** Stibiu / Compuși hipervalenți / Calcogenuri / Derivați ionici / Diorganotetrahaloantimonati / Studii RMN / Difracție de raze X pe monocrystal.



## ***Obiectivele studiului prezentat***

Scopul lucrarii de fata a fost sinteza si caracterizarea structurala, atat in solutie cat si in stare solidă, a unor noi compusi stibiu(III)-organici continand liganzi cu posibilitatea de a coordina intramolecular si a unor noi derivati de stibiu(V)-organici ionici.

Halogenurile de stibiu mono- si diorganice reprezinta o clasa importanta de materii prime in chimia organometalica a stibiului. Un alt aspect al lucrarii de fata a fost acela de a dovedi reactivitatea halogenurilor stibiu(III)-organice la hidroliza, tioliza si investigarea potentialului noilor compusi hipervalenti de a coordina la fragmente de metal carbonili.

A fost realizata sinteza si investigarea unor noi compusi stibiu-organici ionici, stabilizati prin coordinare intramoleculara.

Deoarece reactiile dintre bromurile stibiu-organice si fluorura de potasiu nu au functionat, o noua ruta pentru obtinerea noilor fluoruri stibiu(III)-organice a fost stabilita.

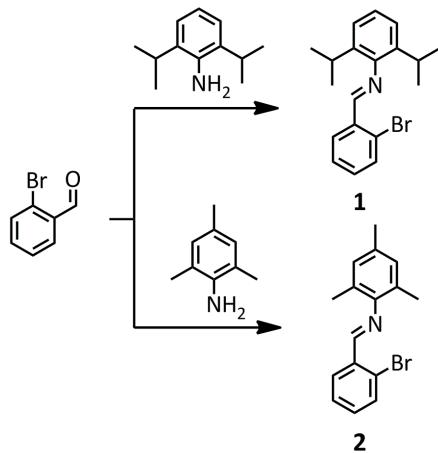
Un alt interes a fost acela de a investiga noi derivati de oniu diorganotetrafluoro-, -cloro- si –bromoantimonati; spre exemplu structura cationilor tetraedrici si a anionilor octaedrici cu gruparile organice situate in pozitii *trans*.

### **III.A. Halogenuri stibiu(III)-organice continand fragmentele 2-[(2',6'- iPr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)N=CH]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> si 2-[(2',4',6'-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)N=CH]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>**

#### **III.A.2. Preparare**

Scopul lucrarii de fata a fost sinteza si caracterizarea structurala, atat in solutie cat si in stare solidă a unor noi compusi stibiu-organici continand grupari organice voluminoase, avand deasemenea posibilitatea de a coordina intramolecular. Interesul nostru a fost acela de a studia comportamentul acestor noi compusi stibiu-organici.

Liganzii iminici organici au fost sintetizati cu randamente crescute, utilizand procedurile relatate<sup>68</sup> si anume prin condensarea 2-bromobenzaldehidei cu amina corespunzatoare in toluen, utilizand a Dean-Stark aparat (**Schema 1**). Identitatea liganzilor organici a fost confirmata prin spectroscopie RMN.

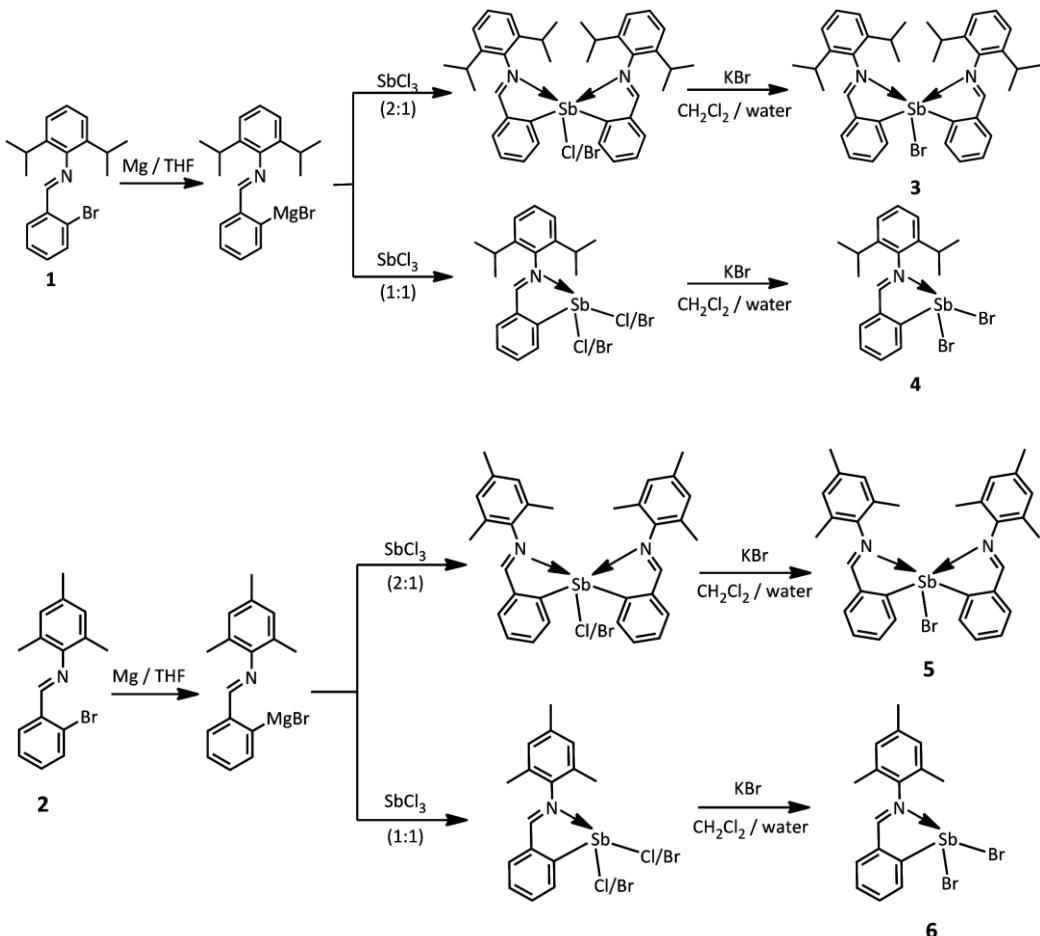


**Schema 1.**

La obtinerea noilor halogenuri stibiu(III)-organice de tipul [2-{(2',6'-  
iPr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)N=CH}C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sub>2</sub>SbCl<sub>n</sub>Br<sub>m</sub>, [2-{(2',4',6'-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)N=CH}C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sub>2</sub>SbCl<sub>n</sub>Br<sub>m</sub> (n + m = 1), si [2-{(2',6'-  
iPr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)N=CH}C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]SbCl<sub>n</sub>Br<sub>m</sub>, [2-{(2',4',6'-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)N=CH}C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]SbCl<sub>n</sub>Br<sub>m</sub> (n + m = 2) au fost utilizati reactivi Grignard. Urmatoarele reactii au fost cele prin schimb de halogen, la temperatura camerei dintre amestecuri de cloro / bromo derivati si KBr folosind un amestec de apa / toluen (**Schema 2**).<sup>61</sup>

Reactiile Grignard au fost efectuate in atmosfera inerta (argon), iar solventii au fost uscati si proaspăt distilati inainte de utilizare. Bromurile stibiu(III)-organice R<sub>2</sub>SbBr (3), RSbBr<sub>2</sub> (4) [R = 2-(2',6'-  
iPr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N=CH)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>] si R'SbBr (5) si R'SbBr<sub>2</sub> (6) [R' = 2-(2',4',6'-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>N=CH)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>] au fost obtinute sub forma de produsi cristalini, stabili termic si care topesc fara descompunere.

Identitatea compusilor **3-6** a fost confirmata prin spectroscopie RMN si IR, analiza elementală, spectrometrie de masa si structurile lor moleculare au fost determinate prin difractie de raze X pe monocristal.

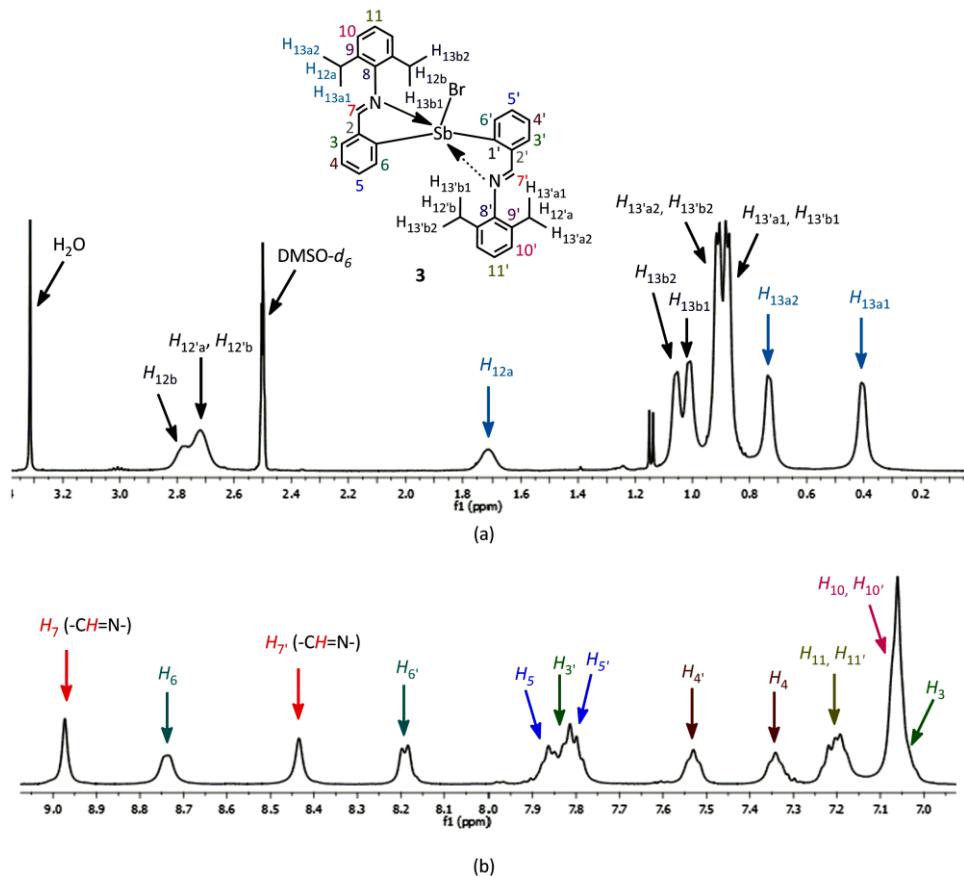


**Schema 2.** Prepararea bromurilor stibiu(III)-organice **3–6**.

### III.A.5. Spectroscopie RMN

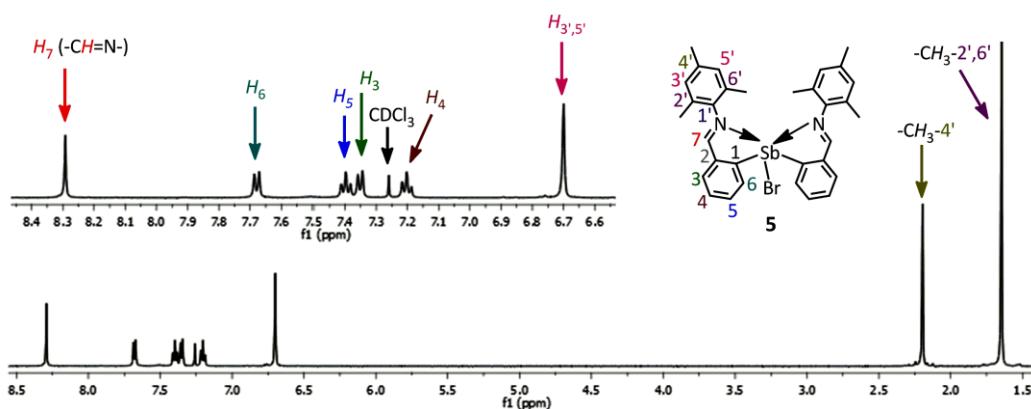
Comportamentul monobromurii  $\text{R}_2\text{SbBr}$  (**3**) a fost investigat în soluție prin spectroscopie RMN. Spectrul RMN  $^1\text{H}$  a fost măsurat la temperatura camerei în  $\text{CDCl}_3$  și  $\text{DMSO-d}_6$ . În spectrul RMN  $^1\text{H}$  măsurat în  $\text{DMSO-d}_6$ , (Figura 1), în zona alifatică s-a observat săse semnale de tip dublet care corespund protonilor  $-\text{CH}_3$  ai grupării izopropil și trei semnale nerezolvate sub forma de heptet, care au fost atribuite protonilor  $-\text{CH}-$  ai grupărilor izopropil. Deasemenea și zona aromatică conține două tipuri de semnale pentru protonii aromati. Acest rezultat indică faptul că, grupările organice nu sunt echivalente. Neechivalenta grupărilor organice este data de către prezența interacțiunii intramoleculare  $\text{N}\rightarrow\text{Sb}$  în soluție, la temperatura camerei, interacțiune care este prezentă și în stare solidă.

Intr-o din grupările organice, rotația liberă în jurul legăturii  $\text{Sb-C}$  este blocată de către coordinarea puternică a atomului de azot din bratul pendant la atomul de stibiu, în timp ce în cealaltă grupare organică prezentă unei coordinări mai slabe a atomului de azot la atomul de stibiu nu blochează liberă rotație a grupării  $2-(2',6'-\text{iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{CH})\text{C}_6\text{H}_4$ .



**Figura 1.** Spectrul RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ , 500 MHz, r.t.) al compusului  $\text{R}_2\text{SbBr}$  (**3**); (a) zona alifatica; (b) zona aromatica.

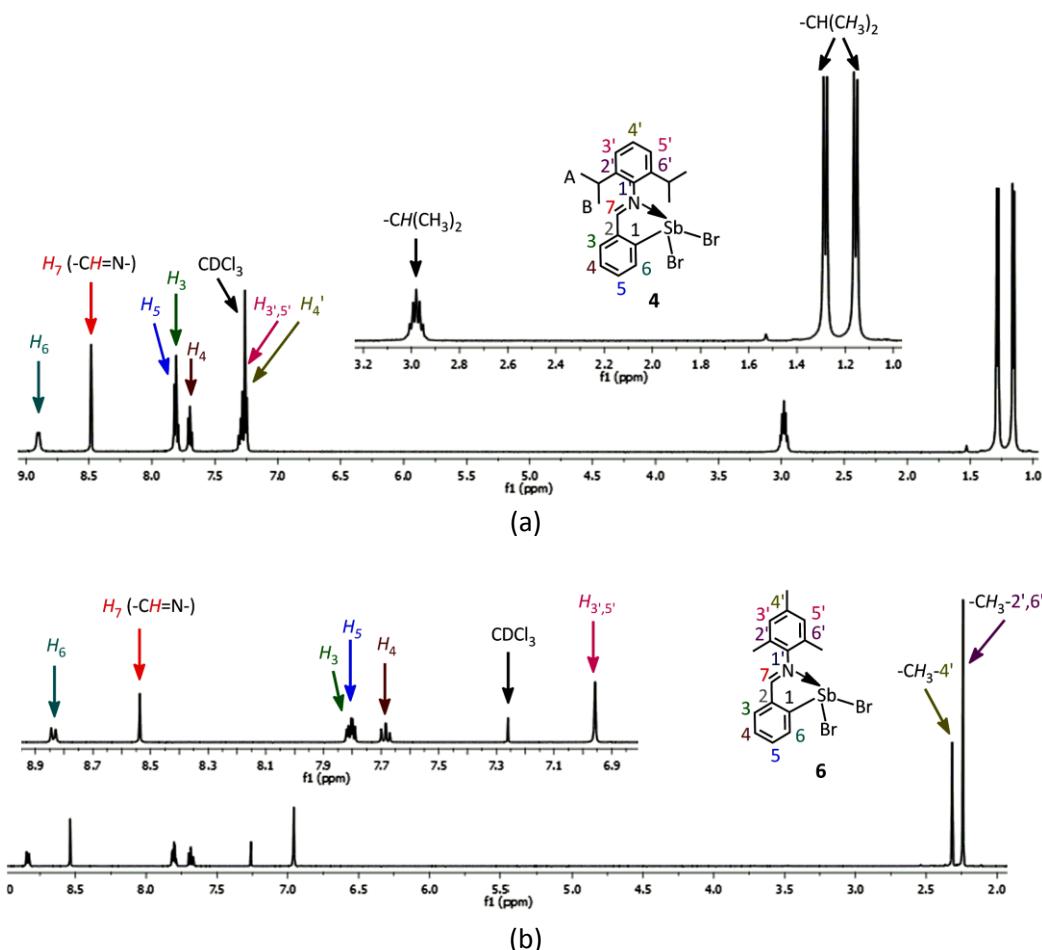
Spectrul RMN  $^1\text{H}$  al monobromurii  $\text{R}'_2\text{SbBr}$  (**5**) a fost masurat in  $\text{CDCl}_3$  si arata in zona alifatica doua semnale de tip singlet pentru protonii metilici care apartin gruparii mesitil, situate in pozitia *ortho* ( $\delta$  1.65 ppm) si respectiv *para* ( $\delta$  2.20 ppm). Deasemenea, si zona aromatica a compusului **5** contine semnalele corespunzatoare protonilor aromatici. Pentru gruparea  $-\text{CH}=\text{N}-$  a fost observat un semnal de tip singlet la  $\delta$  8.29 ppm (vezi **Figura 2**).



**Figura 2.** Spectrul RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz, r.t.) al compusului  $\text{R}'_2\text{SbBr}$  (**5**).

Spectrele RMN  $^1\text{H}$  si  $^{13}\text{C}$  ale dibromurilor **4** si **6** au fost masurate la temperatura camerei, intr-o solutie de  $\text{CDCl}_3$ .

Spectrul RMN  $^1\text{H}$  al dibromurii **4** arata in zona alifatica doua semnale de tip dublet care apartin protonilor metilici  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  ai grupariilor izopropil ( $\delta$  1.16 ppm, 1.28 ppm) din cauza diastereotopicitatii si un semnal de tip heptet pentru protonii metinici,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  care apartin gruparilor izopropil ( $\delta$  2.98 ppm). In cazul dibromurii **6**, spectrul RMN  $^1\text{H}$  contine in zona alifatica doua semnale de tip singlet pentru protonii metilici care apartin gruparilor mesitil situate in pozitia *ortho* ( $\delta$  2.24 ppm) si respectiv *para* ( $\delta$  2.32 ppm). Zonele aromaticice ale spectrelor RMN  $^1\text{H}$  pentru compusii **4** si **6** contin fiecare trei semnale pentru patru protoni diferiti ai gruparii  $\text{C}_6\text{H}_4$ , un semnal de tip multiplet pentru protonii care apartin gruparii  $2',6'\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$  in cazul lui **4** ( $\delta$  7.28 ppm) si gruparii  $2',4',6'\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$  in cazul lui **6** ( $\delta$  6.96 ppm), si un semnal de tip singlet pentru gruparea  $-\text{CH=N-}$  ( $\delta$  8.48 ppm pentru **4** si  $\delta$  8.54 ppm pentru **6**). Cel mai dezecranat semnal a fost observat in cazul protonului care se afla pozitionat in *ortho* fata de atomul de stibiu ( $\delta$  8.90 ppm pentru **4** si  $\delta$  8.84 ppm pentru **6**), (Figura 3).



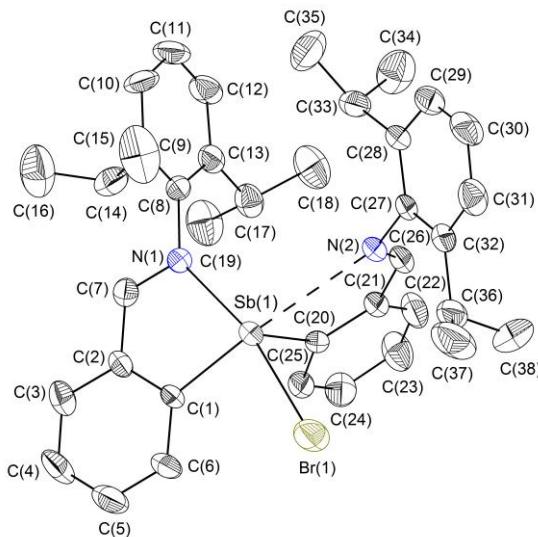
**Figura 3.** Spectrele RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz, r.t.) ale compusilor **4** (a) si **6** (b).

### III.A.6. Difractie de raze X pe monocrystal

Structurile moleculare ale compusilor  $[2\text{-}\{(2',6'\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{N=CH}\}\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{SbBr}$  (**3**),  $[2\text{-}\{(2',6'\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{N=CH}\}\text{C}_6\text{H}_4]\text{SbBr}_2$  (**4**) si  $[2\text{-}\{(2',4',6'\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{N=CH}\}\text{C}_6\text{H}_4]\text{SbBr}_2$  (**6**) au fost determinate prin difractie de raze X pe monocrystal. In cazul compusului  $[2\text{-}\{(2',4',6'\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{N=CH}\}\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{SbBr}$  (**5**) nu au putut fi obtinute cristale.

Cristalul monobromurii  $[2\text{-}\{(2',6'\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{N=CH}\}\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{SbBr}$  (**3**), **Figura 4** contine molecule discrete. Molecula afiseaza in jurul atomului de stibiu o geometrie de coordinare de bipiramida patrata distorsionata, in care atomii de azot ai celor doua grupari organice sunt coordinati la stibiu. Atomii de azot sunt situati in pozitiile ecuatoriale, cu atomul N(1) *trans* fata de atomul de halogen [N(1)-Sb(1)-Br(1) 165.43(10) $^\circ$ ].

Atomul de azot N(1) este puternic coordinat la stibiu [Sb(1)-N(1) 2.498(4) Å] in timp ce atomul de azot N(2) al unitatii moleculare prezinta o interacțiune intramoleculara mai slaba [Sb(1)-N(2) 2.996(7) Å], vectorul situat aproape *trans* fata de un atom de carbon. Ciclurile obtinute SbC<sub>3</sub>N sunt practic planare. Daca ambele interacțiuni intramoleculare N $\rightarrow$ Sb / metal sunt luate in considerare, atunci geometria de coordinare la stibiu devine piramida patrata distorsionata [(C,N)<sub>2</sub>SbBr; 12-Sb-5 specii hipervalente<sup>70,71</sup>], cu atomul C(20) in pozitie apicala.

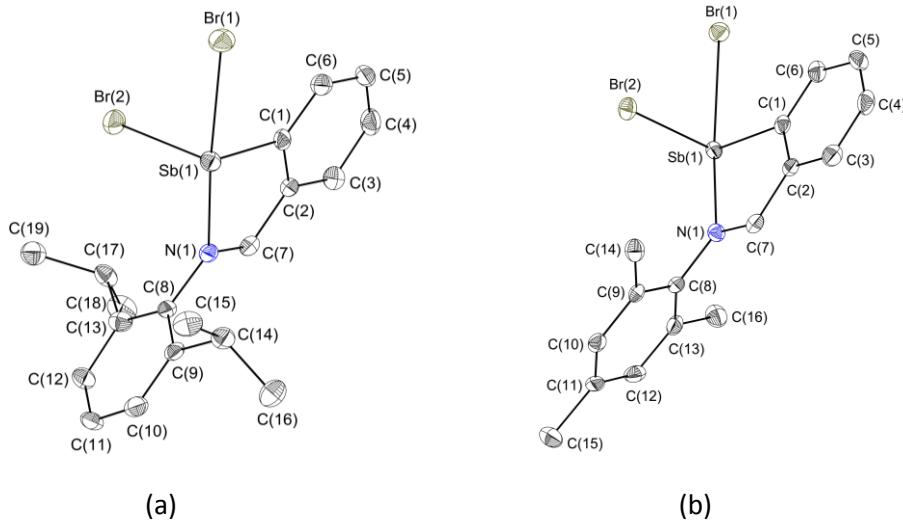


**Figura 4.** Reprezentare ORTEP de elipsoizi la probabilitate de 30% a structurii moleculare a izomerului (C<sub>sb</sub>)-3, aratand schema atomica de numerotare. Atomii de hidrogen sunt omisi pentru claritate.

Liganzii organici sunt neechivalenți (ciclurile aromatice sunt situate in pozitii apicale si respectiv ecuatoriale, al intregului nucleu de coordinare)<sup>62</sup> si prin urmare chiralitatea la atomul de stibiu poate fi descrisa in termenii de izomeri C<sub>sb</sub> (clockwise = sensul acelor de ceasornic) si A<sub>sb</sub> (anticlockwise = in sens antiorar).<sup>69</sup> Intradevar cristalul compusului **3** contine un amestec de izomeri (C<sub>sb</sub>) si (A<sub>sb</sub>) in raport de 1:1.

Structurile moleculare ale dihalogenurilor  $[2\text{-}\{(2',6'\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{N=CH}\}\text{C}_6\text{H}_4]\text{SbBr}_2$  (**4**) si  $[2\text{-}\{(2',4',6'\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{N=CH}\}\text{C}_6\text{H}_4]\text{SbBr}_2$  (**6**), (**Figura 5**) arata ca atomul de azot din bratul pendant este coordinat la atomul de stibiu [Sb(1)-N(1) 2.395(3) Å pentru **4**; 2.346(3) Å pentru **6**] in *trans* fata de un atom de

brom [N(1)-Sb(1)-Br(1) 164.82(5) $^{\circ}$  pentru **4**; 163.60(7) $^{\circ}$  pentru **6**]. Geometria rezultata in jurul atomului de stibiu este *pseudo*-bipiramida trigonală distorsionată [(C,N)SbBr<sub>2</sub>], cu un ciclu SbC<sub>3</sub>N planar.



**Figura 5.** Reprezentare ORTEP de elipsoizi la probabilitate de 50% a structurii moleculare si schema atomica de numerotare pentru izomerii (a) (C<sub>Sb</sub>)-**4**, si (b) (A<sub>Sb</sub>)-**6**. Atomii de hidrogen sunt omisi pentru claritate.

Dihalogenurile [2-{(2',6'-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)N=CH}C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]SbBr<sub>2</sub> (**4**) si [2-{(2',4',6'-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)N=CH}C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]SbBr<sub>2</sub> (**6**) prezinta chiralitate la atomul de stibiu datorita naturii chelatrice a liganzilor organici si cristalizeaza ca si amestecuri racemice, *i.e.* amestecuri de izomeri (C<sub>Sb</sub>) si (A<sub>Sb</sub>) in raport de 1:1 pentru **4** si respectiv **6**. Cristalele compusilor **4** si **6** contin asociatii dimerice construite prin intermediul izomerilor (C<sub>Sb</sub>) si (A<sub>Sb</sub>), prin interactiuni in punte, implicand atomul de Br(1) situat in pozitia *trans* fata de atomul de azot al unitatii moleculare.

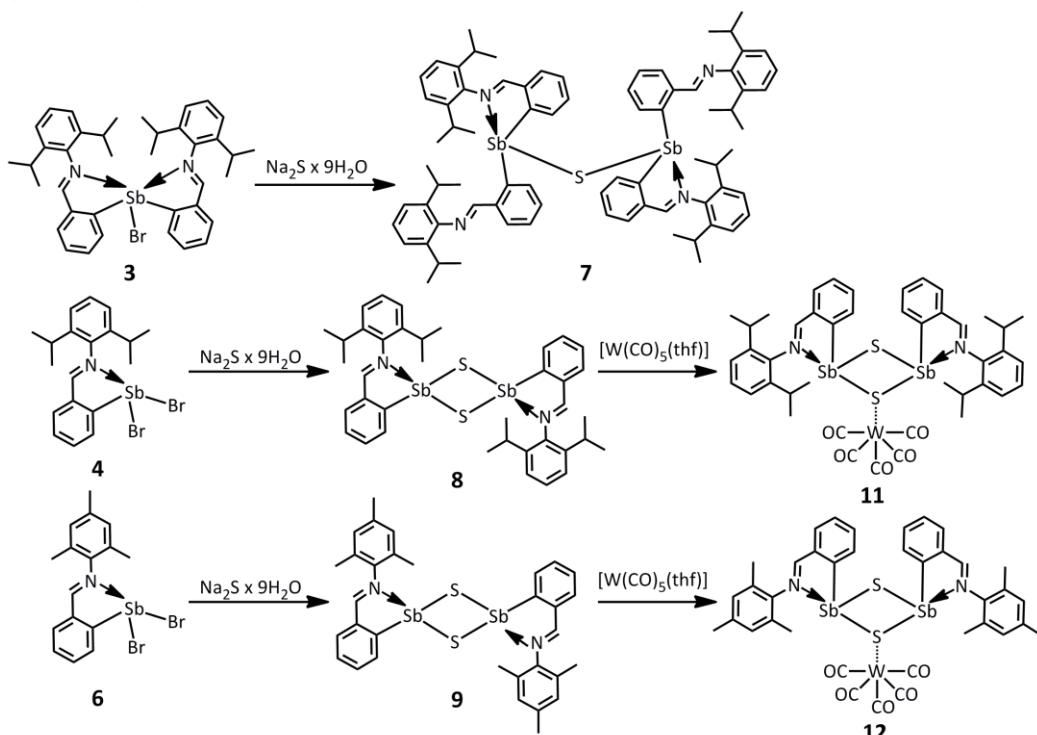
### III.A.7. Concluzii

- Au fost obtinute si structural caracterizate in solutie si in stare solida noi bromuri stibiu(III)-organice care contin liganzi organici iminici, capabili sa coordineze intramolecular la atomul de stibiu.
- Pentru monobromura [2-{(2',6'-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)N=CH}C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sub>2</sub>SbBr (**3**) a fost observata neechivalenta liganzilor organici atat in solutie cat si in stare solida. Libera rotatie a gruparii organice atasata de atomul de azot al bratului pendant este blocata din cauza prezentei unei coordinari puternice a atomului de azot al bratului pendant la atomul de stibiu.
- In stare solida, coordinarea intramoleculara a atomilor de azot la atomul de stibiu induce chiralitate la atomul de stibiu.
- Datorita naturii chelatrice a ligandului organic halogenurile **4** si **6** cristalizeaza ca si amestecuri racemice, izomeri (C<sub>Sb</sub>) si (A<sub>Sb</sub>) in raport de 1:1.
- Dimerii **4** si **6** sunt formati din izomerii (C<sub>Sb</sub>) si (A<sub>Sb</sub>), fiind formati prin asociatii in punte in care este implicat atomul de brom, cu geometria de coordinare de piramida patrata distorsionata(C,N)SbBr<sub>3</sub>(12-Sb-5).

**III.B. Calcogenuri stibiu(III)-organice continand fragmentele 2-[{(2',6'-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)N=CH]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> si 2-[(2',4',6'-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)N=CH]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>**

**III.B.2. Preparare**

In studiul nostru, sulfurile [{2-((2',6'-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)N=CH)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>}<sub>2</sub>Sb]<sub>2</sub>S (**7**), cyclo-[{2-((2',6'-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)N=CH)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>}SbS]<sub>2</sub> (**8**) si cyclo-[{2-((2',4',6'-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)N=CH)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>}SbS]<sub>2</sub> (**9**) au fost preparate prin reactia dintre R<sub>2</sub>SbBr (**3**) cu Na<sub>2</sub>S (pentru **7**), sau RSbBr<sub>2</sub> (**4**) si R'SbBr<sub>2</sub> (**6**) cu Na<sub>2</sub>S (pentru **8** si respectiv **9**) intr-un amestec de apa / toluen (**Schema 3**). Oxidul cyclo-[{2-((2',6'-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)N=CH)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>}SbO]<sub>3</sub> (**10**) a fost obtinut prin reactia dintre **4** si KOH intr-un amestec de apa / toluen (**Schema 4**).



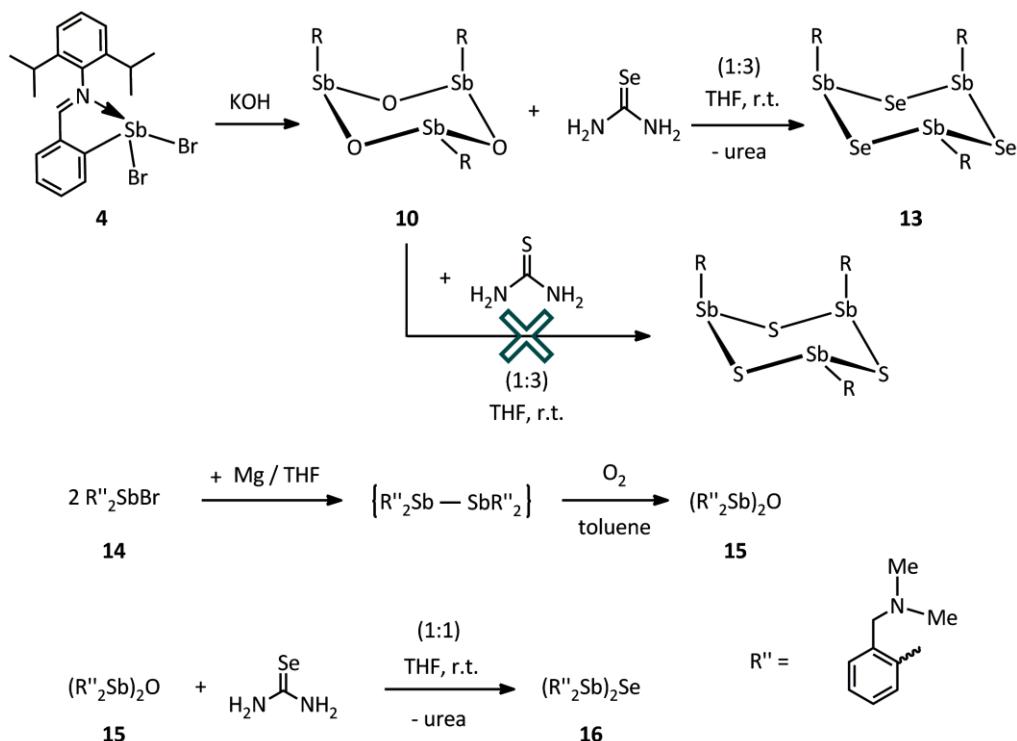
**Schema 3.**

Complecsii de metalcarbonil *cis-cyclo*-[({2-((2',6'-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)N=CH)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>}SbS)<sub>2</sub>W(CO)<sub>5</sub>] (**11**) si *cis-cyclo*-[({2-((2',4',6'-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)N=CH)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>}SbS)<sub>2</sub>W(CO)<sub>5</sub>] (**12**) au fost obtinuti prin reactia dintre sulfurile heterociclice cyclo-[RSbS]<sub>2</sub> (**8**) si cyclo-[R'SbS]<sub>2</sub> (**9**) cu [W(CO)<sub>5</sub>(thf)]. Reactiile au fost efectuate in solutie de THF la temperatura camerei, in raport molar de 1:1 (**Schema 3**).

Tratamentul oxidului *cyclo*-[RSbO]<sub>3</sub> (**10**) cu selenourea duce la obtinerea seleniurii corespunzatoare *cyclo*-[{2-((2',6'-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)N=CH)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>}SbSe]<sub>3</sub> (**13**) si a produsului secundar, urea. Cand oxidul **10** a fost reactionat cu tiourea, schimbul de calogen nu a avut loc. Acest lucru a fost confirmat prin spectroscopie RMN, spectrul RMN <sup>1</sup>H fiind identic cu cel al oxidului **10**.

Monobromura R''<sub>2</sub>SbBr (**14**) [R'' = 2-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>] a fost redusa cu Mg in THF obtinand astfel distibanul R''<sub>2</sub>Sb-SbR''<sub>2</sub>, care a fost convertit *in situ* prin oxidare in oxidul [{2-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>}<sub>2</sub>Sb]<sub>2</sub>O

(15).<sup>63</sup> Deasemenea oxidul  $(R''_2Sb)_2O$  (15) a fost tratat cu selenourea in THF, la temperatură camerei, rezultând astfel seleniura corespunzătoare  $[(2-(Me_2NCH_2)C_6H_4)_2Sb]_2Se$  (16) (**Schemă 4**).



**Schemă 4.**

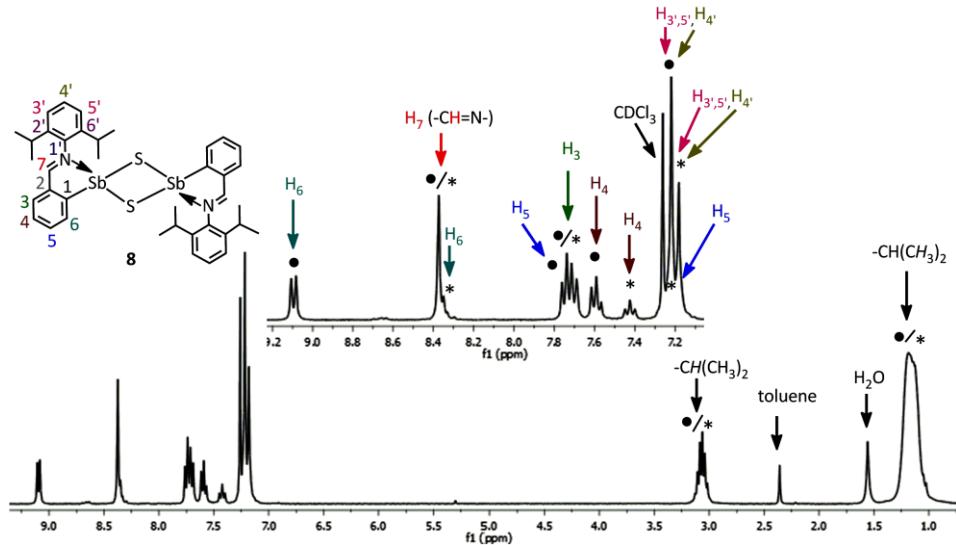
Tratamentul oxizilor corespunzători cu selenourea este o nouă metodă pentru obținerea de noi compuși stibiu(III)-organici cu legătura stibiu-seleniu.

Totii compusii au fost caracterizați prin spectroscopie RMN, IR, spectrometrie de masă, analiza elementala, și la majoritatea compusilor le-a fost determinata structura moleculară prin difracție de raze X pe monocrystal. Cristale corespunzătoare difracției de raze X pe monocrystal au fost obținute prin difuzia usoara a hexanului într-o soluție de  $CH_2Cl_2$  (3:1 v/v) (pentru compusii 7–9, 11, 16) și o soluție de  $CHCl_3$  (3:1 v/v) (pentru 15).

### III.B.5. Spectroscopie RMN

In cazul calcogenurilor  $R_2Sb]_2S$  (7), *cyclo*-[RSbS]<sub>2</sub> (8) și *cyclo*-[R'SbS]<sub>2</sub> (9) datele RMN au fost înregistrate în  $CDCl_3$ . Pentru 7 și 9 aceste date sugerează un proces dinamic în ceea ce privește coordinarea atomului de azot la stibiu, care este foarte rapidă la temperatură camerei.

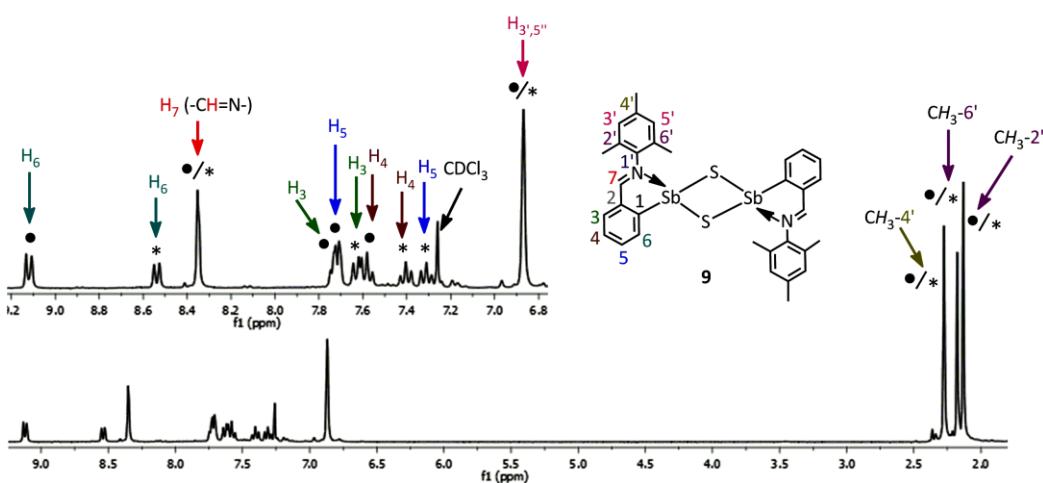
Spectrul RMN  $^1H$  la temperatură camerei al compusului *cyclo*-[RSbS]<sub>2</sub> (8) (**Figura 8**) arată în zona alifatică un semnal larg și un heptet pentru protonii metilici și respectiv metinici ai gruparilor izopropil.



**Figura 8.** Spectrul RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz, r.t.) al compusului *cyclo*-[RSbS]<sub>2</sub> (**8**); izomerul A (●), izomerul B (\*).

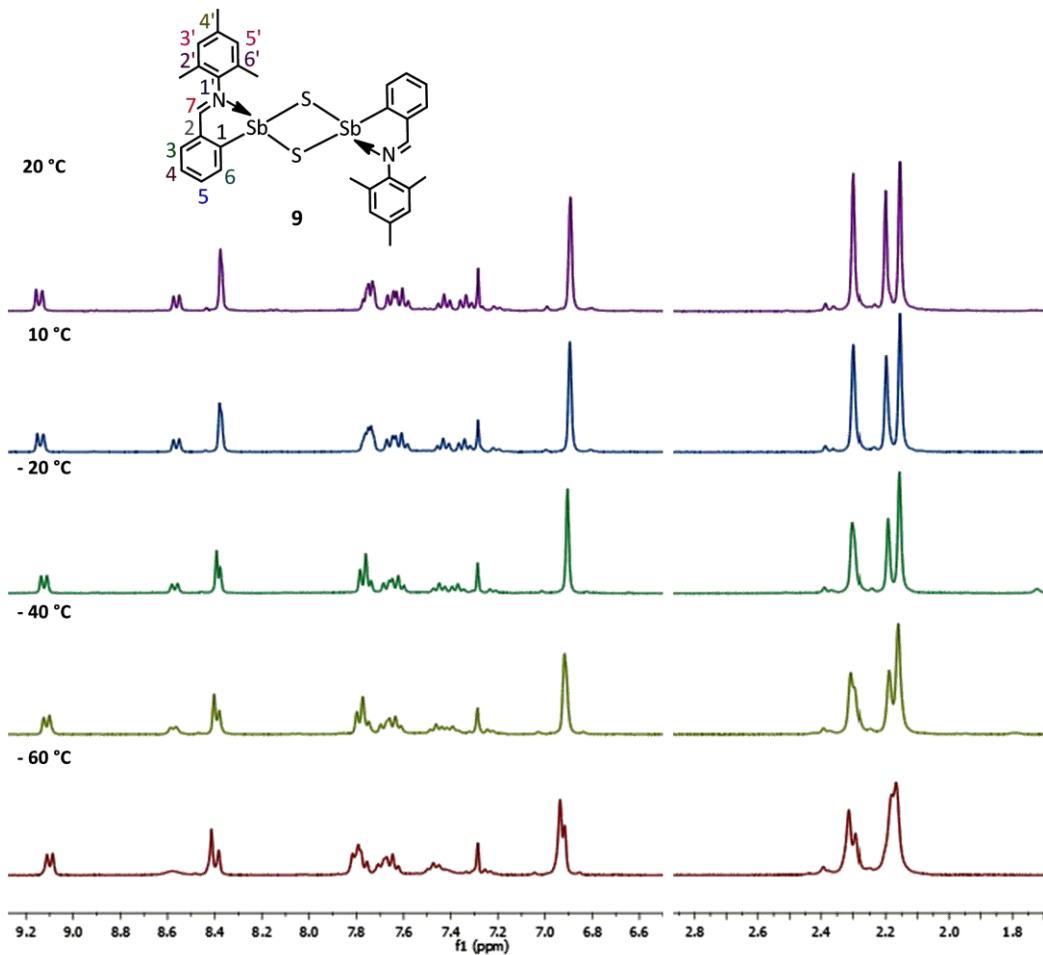
Zona aromatica a *cyclo*-[RSbS]<sub>2</sub> (**8**) arata doua seturi de semnale cu raportul integralelor de 1.8:1 pentru protonii aromatici, un comportament care sugereaza prezenta in solutie a ambilor izomeri *cis* si *trans*. Semnalul cel mai dezecranat este semnalul care corespunde protonului pozitionat in pozitia *ortho* fata de atomul de stibiu a unuia dintre izomeri ( $\delta$  9.09 ppm). In cazul ambilor izomeri semnalul corespunzator gruparii  $-\text{CH}=\text{N}-$  a fost observat la  $\delta$  8.35 ppm.

Spectrul RMN  $^1\text{H}$ , la temperatura camerei al sulfurii *cyclo*-[R'SbS]<sub>2</sub> (**9**) (Figura 10) a fost masurat in  $\text{CDCl}_3$  si contine deasemenea cei doi izomeri *cis* si *trans* cu un raport al integralelor de 1.4:1. Zona alifatica contine trei semnale de tip singlet. Cel mai ecranat semnal a fost atribuit pentru protonii metilici situati in pozitiile 2' si 6' apartinand unei gruparii mesitil ai celor doi izomeri. Al treilea semnal, cel mai dezecranat este rezultatul suprapunerii protonilor gruparii metil din pozitia 4' a ligandului din ambii izomeri. Acest aspect a fost demonstrat de catre studiul RMN  $^1\text{H}$  la temperatura variabila (Figura 11).



**Figura 10.** Spectrul RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz, r.t.) al compusului *cyclo*-[R'SbS]<sub>2</sub> (**9**); izomerul A (●), izomerul B (\*).

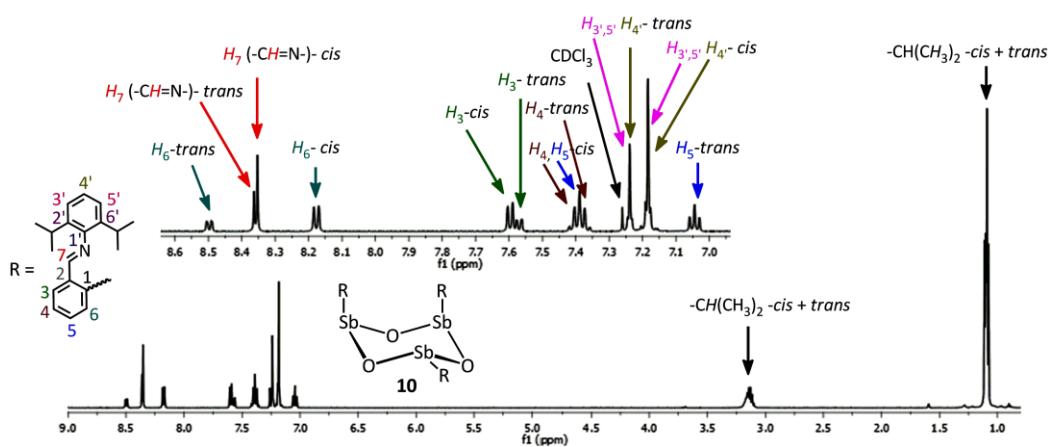
In spectrul RMN  $^1\text{H}$  al compusului **9** la  $-60^\circ\text{C}$  a putut fi observat faptul, ca semnalele care apartin protonilor gruparii metil situata in pozitia 4' a ligandului organic, in cei doi izomeri sunt acumbine separati.



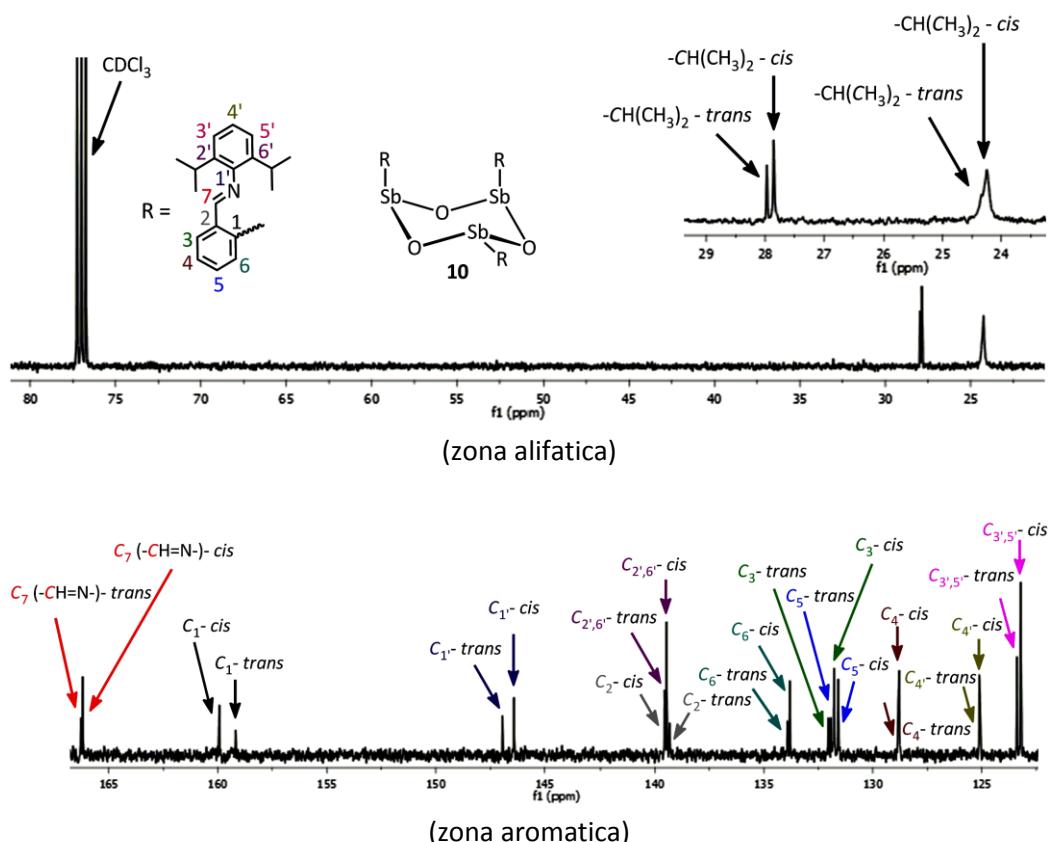
**Figura 11.** Temperatura-variabila a spectrelor RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) ale compusului **9**.

Spectrul RMN  $^1\text{H}$  al compusului *cyclo-[RSbO]<sub>3</sub>* (**10**) a fost inregistrat la temperatura camerei, in  $\text{CDCl}_3$ . Zona alifatica arata doua semnale de tip multiplet pentru protonii metilici si respectiv pentru protonii metinici ai gruparilor izopropil, apartinand liganzilor organici situati in pozitiile *trans* si *cis* cu privire la ciclul de sase atomi  $\text{Sb}_3\text{O}_3$  a conformatiei scaun. Zona aril a spectrului RMN  $^1\text{H}$  contine doua seturi de semnale cu un raport al integralelor de 2:1 pentru protonii aromatici (**Figura 12**). Spectrul RMN  $^{13}\text{C}$  al oxidului **10** prezinta deasemenea doua seturi de semnale aromatice pentru liganzii situati in pozitiile *trans* si *cis* (**Figura 13**).

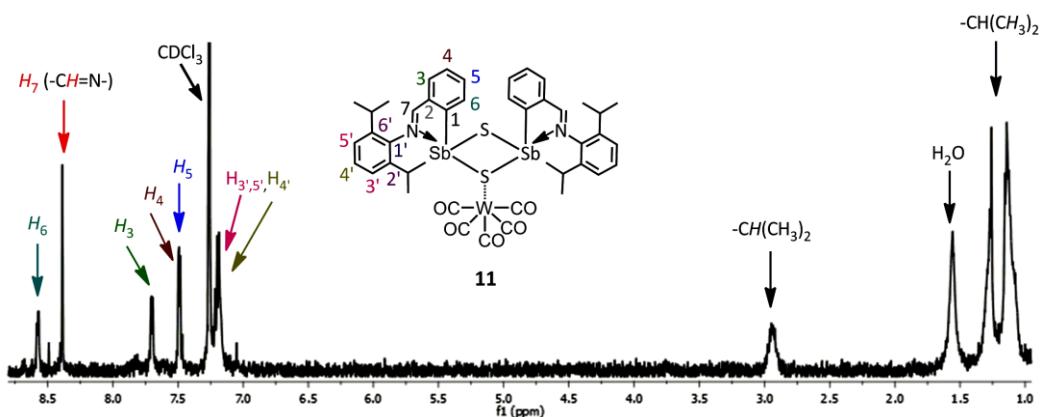
Pentru complexul *cis*-*cyclo-[RSbS]<sub>2</sub>W(CO)<sub>5</sub>* (**11**), spectrul RMN  $^1\text{H}$  contine numai un singur set de semnale, *i.e.* doua semnale de tip multiplet in zona alifatica, care au fost atribuite protonilor metilici si metinici apartinand gruparilor izopropil, si deasemenea si semnalele corespunzatoare zonei aromatice.



**Figura 12.** Spectrul RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz, r.t.) al compusului **10**.

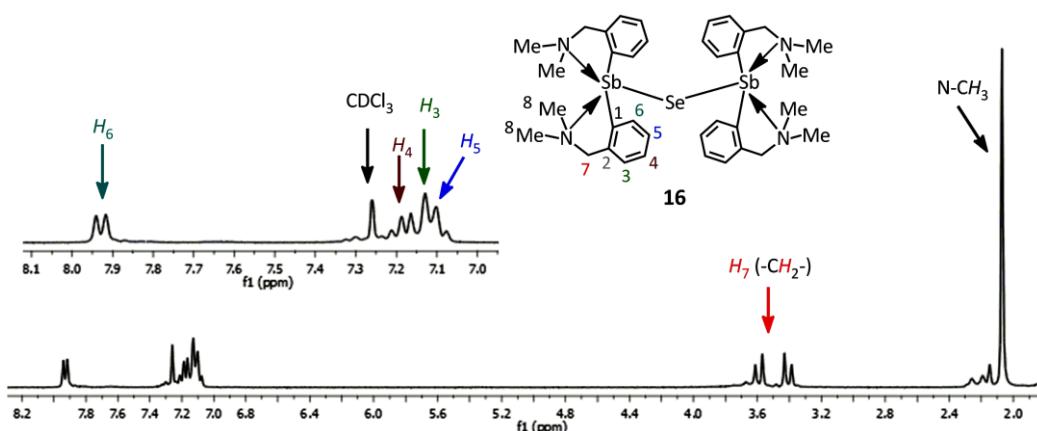


**Figura 13.** Spectrul RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz, r.t.) al compusului **10**.



**Figura 14.** Spectrul RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, r.t.) al compusului *cis*-*cyclo*-[ $(\text{RSbS})_2\text{W}(\text{CO})_5$ ] (**11**).

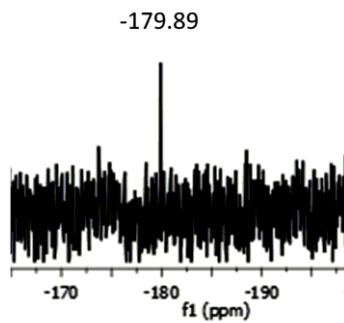
Spectrul RMN  $^1\text{H}$  la temperatura camerei al compusului **16** (Figura 17) prezinta in zona alifatica un semnal de tip singlet, care corespunde protonilor metilici ( $\delta$  2.07 ppm), si un sistem AB cu A la 3.40 si B la 3.95 ppm. La fel ca si materia prima **15**, prezenta unui singur set de semnale indica echivalenta in solutie a liganzilor organici ca urmare a unui comportament dinamic rapid.



**Figura 17.** Spectrul RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, r.t.) al compusului  $(\text{R''Sb})_2\text{Se}$  (**16**).

Prezinta unui singur semnal in spectrul RMN  $^{77}\text{Se}$  ( $\delta$  -179.89 ppm) (Figura 19) este in concordanta cu prezenta unui singur seleniu continand in solutie specii, i.e. seleniura bis(diorganostibiu) **16**.

Atribuirea semnalelor pentru spectrele  $^1\text{H}$  si  $^{13}\text{C}$  RMN a fost facuta pe baza experimentelor bidimensionale H-H (COSY) si H-C (HSQC, HMBC).



**Figura 19.** Spectrul RMN  $^{77}\text{Se}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 57.26 MHz, r.t.) al compusului  $(\text{R}''_2\text{Sb})_2\text{Se}$  (**16**).

### III.B.6. Difractie de raze X pe monocristal

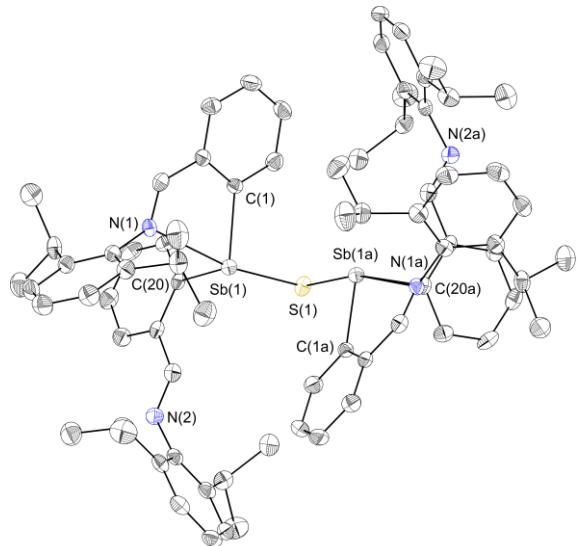
Calcogenurile  $\{2-\{(2',6'\text{-Pr}_2^i\text{C}_6\text{H}_3)\text{N=CH}\}\text{C}_6\text{H}_4\}_2\text{Sb}_2\text{S}$  (**7**),  $\{\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\}_2\text{Sb}\}_2\text{O}$  (**15**)<sup>63</sup> si  $\{\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\}_2\text{Sb}\}_2\text{Se}$  (**16**) cristalizeaza in grupul spatial monoclinic  $C2/c$ . In cazul oxidul **15**, o prima determinare a structurii moleculare a fost deja raportata.<sup>76</sup> In toate situatiile cristalele contin molecule discrete, cu distantele dintre atomii "grei" mai mari decat suma razelor van der Waals.

In molecula sulfurii **7** (Figura 20) numai una din grupariile organice a unui atom de metal se comporta ca si ligand bidentat chelatic, atomul de azot fiind coordinat la stibiu *trans* fata de legatura  $\text{Sb}(1)\text{-S}(1)$ ,  $[\text{N}(1)\text{-Sb}(1)\text{-S}(1)]$   $166.14(3)^\circ$ .

In compusul **7** taria interactiunii intramoleculare a atomului de azot la stibiu, *trans* fata de calcogen  $[\text{Sb}(1)\text{-N}(1)]$   $2.6162(17)$  Å este mai puternica decat cea gasita in oxidul **15**  $[\text{Sb}(1)\text{-N}(1)]$   $2.775(5)$  Å sau in seleniura **16**  $[\text{Sb}(1)\text{-N}(1)]$   $2.8333(36)$  Å. Distanta legaturii  $[\text{Sb}(1)\text{-N}(1)]$  in **7** este deasemenea tot mai scurta decat cea prezentata in sulfura  $\{\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\}_2\text{Sb}\}_2\text{S}$   $[\text{Sb}(1)\text{-N}(1)]$   $2.855(3)$  Å.<sup>63</sup>

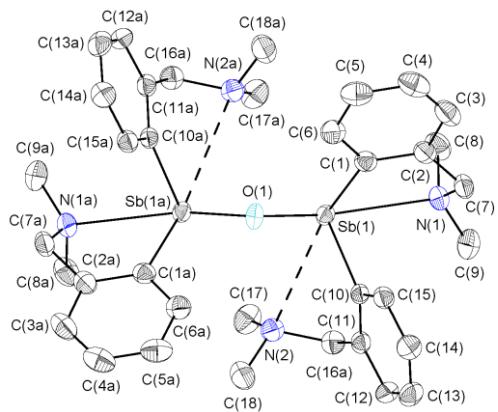
In moleculele clacogenurilor **15** (Figura 21) si **16** (Figura 22) toate gruparile  $2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4$  se comporta ca si liganzi bidentati  $C,N$ -chelatici cu interactiuniile intramoleculare  $\text{N}\rightarrow\text{Sb}$  *trans* fata de legaturile  $\text{Sb}(1)\text{-O}(1)$  si  $\text{Sb}(1)\text{-C}(1)$   $[\text{N}(1)\text{-Sb}(1)\text{-O}(1)]$   $161.32(12)^\circ$ ;  $[\text{C}(1)\text{-Sb}(1)\text{-N}(2)]$   $157.85(17)^\circ$ ] (pentru **15**) si  $[\text{Sb}(1)\text{-Se}(1)]$  si respectiv legaturile  $\text{Sb}(1)\text{-C}(1)$   $[\text{N}(1)\text{-Sb}(1)\text{-Se}(1)]$   $160.23(8)^\circ$ ;  $[\text{C}(1)\text{-Sb}(1)\text{-N}(2)]$   $163.61(12)^\circ$ ] (pentru **16**).

Interactiunile  $\text{N}(2)\rightarrow\text{Sb}(1)$  *trans* fata de atomul  $\text{C}(1)$  sunt considerabil mai lungi  $[\text{Sb}(1)\text{-N}(2)]$   $3.240(4)$  Å in **15**;<sup>63</sup> decat interactiunile  $\text{N}(1)\rightarrow\text{Sb}(1)$ , dar se incadreaza intre suma razelor covalente si suma razelor van der Waals  $[\sum r_{\text{vdw}}(\text{Sb},\text{N})]$   $3.74$  Å coresponzatoare.<sup>28</sup>

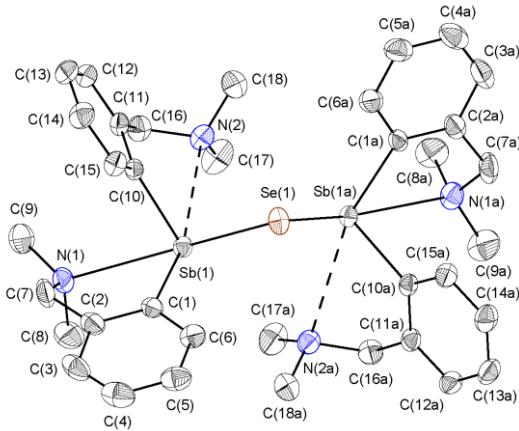


**Figura 20.** Reprezentare ORTEP de elipsoizi la probabilitate de 50% a structurii moleculare si schema atomica de numerotare pentru izomerul  $(C_{8b1}/C_{8b1a})\text{-}7$  [simetria atomilor echivalenti ( $-x, y, 0.5 - z$ ) este etichetata cu "a"]. Atomii de hidrogen sunt omisi pentru claritate.

In cazul compusilor **15** si **16**, daca ambele interactiuni intramoleculare  $\text{N}\rightarrow\text{Sb}$  la fiecare atom de metal sunt luate in considerare, geometria de coordinare in jurul fiecarui atom de stibiu este piramida patrata distorsionata  $[(C,N)_2\text{SbE}$ ; specii hipervalente 12-Sb-5<sup>70,71</sup>], cu atomul C(10) in pozitie apicala si C(1), calcogenul si cei doi atomi de azot formand planul bazal.

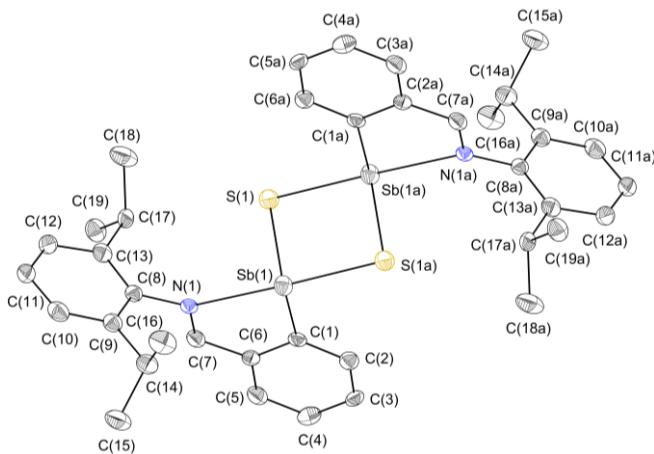


**Figura 21.** Reprezentare ORTEP de elipsoizi la probabilitate de 30% a structurii moleculare si schema atomica de numerotare pentru izomerul  $(S_{1a}, R_{2a}, A_{8b1}/S_{1a}, R_{2a}, A_{8b1a})\text{-}15$  [simetria atomilor echivalenti ( $-x, y, 0.5 - z$ ) este etichetata cu "a"]. Atomii de hidrogen sunt omisi pentru claritate.



**Figura 22.** Reprezentare ORTEP de elipsoizi la probabilitate de 30% a structurii moleculare si schema atomica de numerotare pentru izomerul  $(S_{N1},R_{N2},A_{Sb1}/S_{N1a},R_{N2a},A_{Sb1a})\text{-}16$  [simetria atomilor echivalenti ( $-x, y, 0.5 - z$ ) este etichetata cu "a"]. Atomii de hidrogen sunt omisi pentru claritate.

Cristalele sulfurilor ciclice **8** si **9** contin un amestec racemic in raport de 1:1 a unei unitati dinucleare a izomerilor *trans-cyclo-(C<sub>Sb1</sub>/A<sub>Sb1a</sub>)* si *trans-cyclo-(A<sub>Sb1</sub>/C<sub>Sb1a</sub>)*. In **Figura 23** si **Figura 24** sunt ilustrate structurile moleculare ale izomerilor *trans-cyclo-(C<sub>Sb1</sub>/A<sub>Sb1a</sub>)*-**8** si respectiv *trans-cyclo-(C<sub>Sb1</sub>/A<sub>Sb1a</sub>)*-**9**

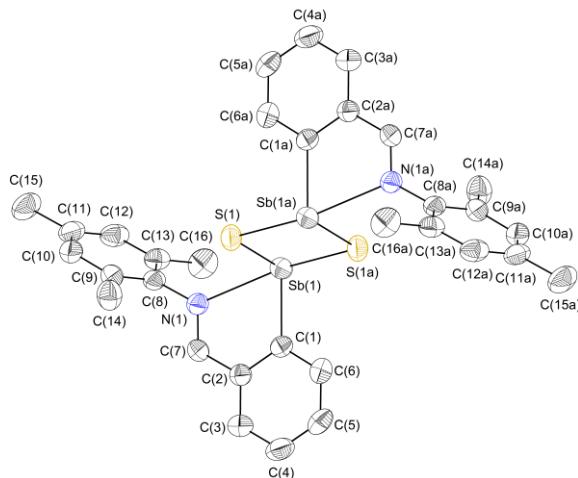


**Figura 23.** Reprezentare ORTEP de elipsoizi la probabilitate de 50% a structurii moleculare si schema atomica de numerotare pentru izomerul *trans-cyclo-(C<sub>Sb1</sub>/A<sub>Sb1a</sub>)*-**8** [simetria atomilor echivalenti ( $-x, -y, 2 - z$ ) este etichetata cu "a"]. Atomii de hidrogen sunt omisi pentru claritate.

In ciclul  $\text{Sb}_2\text{S}_2$  legaturile stibiu-sulf sunt diferite, *i.e.* distanta legaturii  $\text{Sb}(1)\text{-S}(1\text{a})$  [2.527(9) Å in **8** si 2.553(10) Å in **9**] este mai lunga in comparatie cu distanta legaturii  $\text{Sb}(1)\text{-S}(1)$  [2.417(10) Å in **8** si 2.402(9) Å in **9**]. In ambii compusi exista o puternica coordinare intramoleculara a atomului de azot din bratul pendant la fiecare atom de stibiu [ $\text{Sb}(1)\text{-N}(1)$  2.558(2) Å in **8**, si 2.553(2) Å in **9**] *trans* fata de atomul de sulf [ $\text{N}(1)\text{-Sb}(1)\text{-S}(1\text{a})$  161.56(6)° in **8**, si 161.88(6)° in **9**]. Ciclul  $\text{SbC}_3\text{N}$  rezultat este planar cu deviatia mai mica de 0.1 Å pentru atomul de azot de la planul ramas  $\text{SbC}_3$ .

Substituentii aril ocupă pozitiile *trans* în ceea ce privește ciclul central, planar de patru atomi Sb<sub>2</sub>S<sub>2</sub> în care unghiurile endociclice la stibiu și sulf sunt apropiate de 90° [Sb(1)-S(1)-Sb(1a) 90.92(3) și S(1)-Sb(1)-S(1a) 89.08(3)° pentru **8**; Sb(1)-S(1)-Sb(1a) 91.31(3) și S(1)-Sb(1)-S(1a) 88.69(3)° pentru **9**].

Distantele non-legaturii Sb(1)…Sb(1a) sunt [3.525(4) Å în **8**; 3.530(4) Å în **9**] și sunt aproape similare cu cele gasite în compusul *trans-cyclo-[{2-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>}SbS]<sub>2</sub>* [Sb(1)…Sb(1a) 3.549(5) Å].<sup>43</sup>



**Figura 24.** ORTEP Reprezentare ORTEP de elipsoizi la probabilitate de 50% a structurii moleculare și schema atomica de numerotare pentru izomerul *trans-cyclo-(C<sub>Sb1</sub>/A<sub>Sb1a</sub>)-9* [simetria atomilor echivalenți (1-x, 1-y, -z) este etichetată cu “a”]. Atomii de hidrogen sunt omisi pentru claritate.

### III.B.7. Concluzii

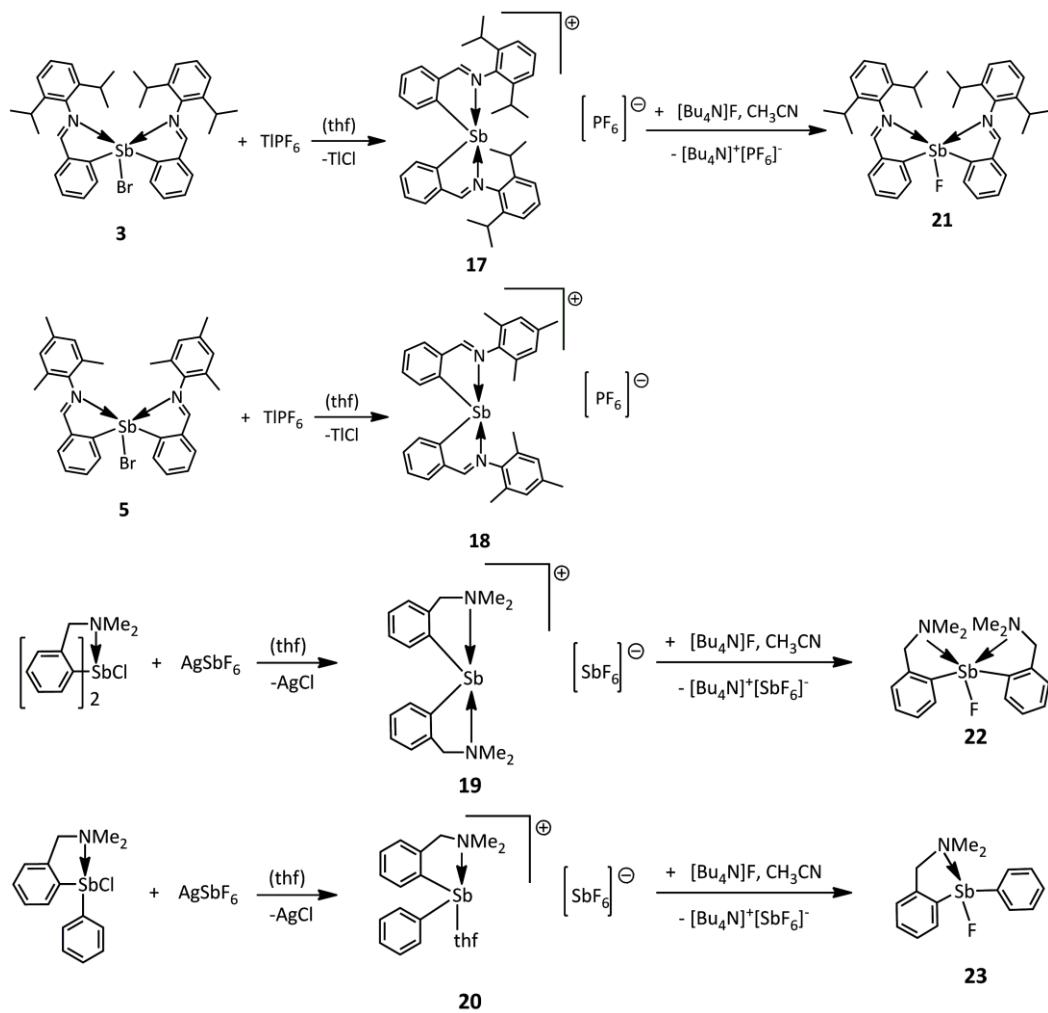
- Au fost obținute și structural caracterizate atât în soluție cât și în stare solidă noi sulfuri stibiu(III)-organice și cativa complecsi de metalcarbonil corespunzători, cu liganzi care contin atomi de azot capabili să coordineze intramolecular prin N→Sb.
- Coordinarea intramoleculară induce chirialitate la atomul de stibiu.
- Prezenta unui semnal larg pentru protonii metilici ai grupelor izopropil, în cazul calcogenurile **7**, **8** și **13** sugerează un comportament fluxional în soluție la temperatura camerei, *i.e.* disociere – re-coordinare a atomului de azot la atomul de stibiu.
- În cazul oxidului **10** și seleniurii **13** datele RMN indic prezenta a două seturi de semnale cu un raport al integralelor de 2:1, sugerând formarea unui trimer, *cis-trans*-(RSbE)<sub>3</sub>. În cazul disulfurilor **8** și **9** a fost observată în soluție prezenta ambilor izomeri *cis* și *trans*.

### III.C. Derivati stibiu(III)-organici ionici continand liganzi cu brate pendante si fluorurile lor corespunzatoare

#### III.C.2. Preparare

Monobromurile  $R_2SbBr$  (**3**) si  $R'SbBr$  (**5**) [ $R = 2\{-\{2',6'\text{-Pr}_2C_6H_3\}N=CH\}C_6H_4$ ;  $R' = 2\{-\{(2',4',6'\text{-Me}_3C_6H_2)N=CH\}C_6H_4\}$ ] reacționează cu  $Tl[PF_6]$  în THF, la temperatură camerei, pentru a obține specii cationice de diorganostibiu  $[\{2-\{(2',6'\text{-Pr}_2C_6H_3)N=CH\}C_6H_4\}_2Sb]^+[PF_6]^-$  (**17**) și  $[\{2-\{(2',4',6'\text{-Me}_3C_6H_2)N=CH\}C_6H_4\}_2Sb]^+[PF_6]^-$  (**18**). Deasemenea și monochlorurile  $R''_2SbCl$  și  $R''PhSbCl$  [ $R'' = 2-(Me_2NCH_2)C_6H_4$ ] au fost reacționate cu  $Ag[SbF_6]$  pentru a obține  $[\{2-(Me_2NCH_2)C_6H_4\}_2Sb]^+[SbF_6]^-$  (**19**) și  $[\{2-(Me_2NCH_2)C_6H_4\}PhSb]^+[SbF_6]^-$  (**20**) după cum este prezentat în **Schema 5**. Cationul diorganostibiu(III)  $[\{2-(Me_2NCH_2)C_6H_4\}_2Sb]^+$  a fost deja raportat în literatură.<sup>82</sup>

Tratamentul compusilor ionici **17**, **19** și **20** cu  $[Bu_4N]F \cdot 3H_2O$  în acetonitril, la temperatură camerei, conduce la formarea fluorurilor stibiu(III)-organice corespunzătoare,  $[2-\{(2',6'\text{-Pr}_2C_6H_3)N=CH\}C_6H_4]_2SbF$  (**21**),  $[2-(Me_2NCH_2)C_6H_4]_2SbF$  (**22**) și  $[2-(Me_2NCH_2)C_6H_4]PhSbF$  (**23**).

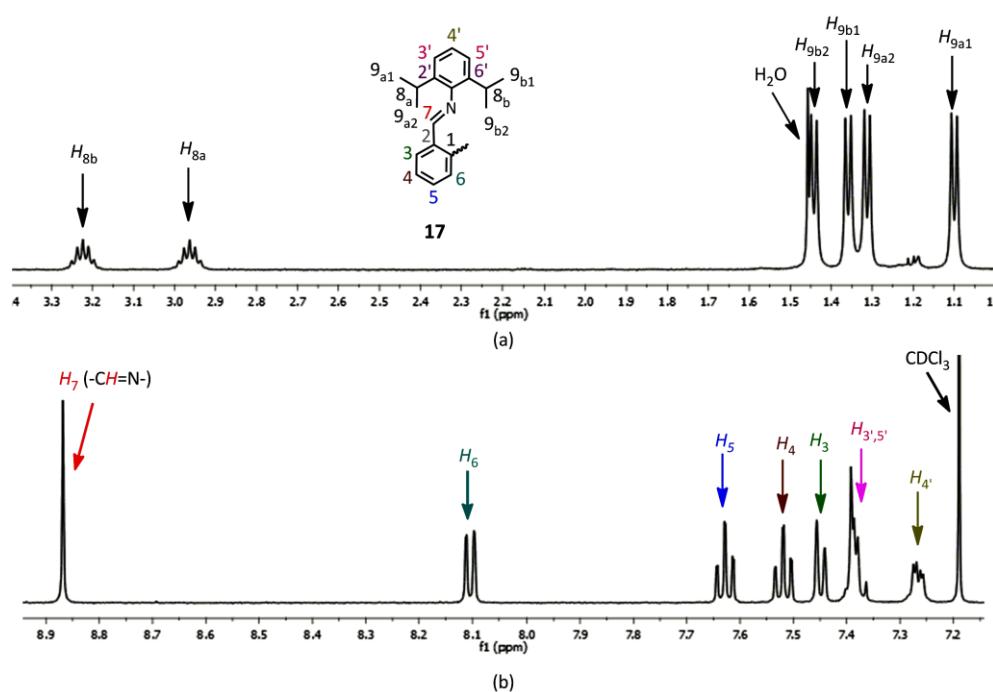


**Schema 5.** Prepararea complexelor stibiu(III)-organice ionice și a fluorurilor corespunzătoare.

### III.C.5. Spectroscopie RMN

Comportamentul in solutie al noilor compusi ionici stibiu(III)-organici **17**, **18**, **20**, si al fluorurilor **21–23** a fost investigat prin spectroscopie RMN.

Spectrul RMN  $^1\text{H}$  al compusului **17** (Figura 26), masurat la temperatura camerei, in  $\text{CDCl}_3$ , contine in zona alifatica patru semnale de tip dublet care au fost atribuite protonilor metilici ai gruparilor izopropil ( $\delta$  1.17, 1.38, 1.42, 1.51 ppm) si doua semnale de tip heptet pentru protonii metinici ai gruparilor izopropil ( $\delta$  3.03 si 3.29 ppm). Acest lucru este in concordanță cu neechivalența gruparilor izopropil si comportamentul lor diastereotopic. Zona aromatică contine semnalele corespunzătoare pentru protonii aromati si deasemenea a mai putut fi observat si semnalul corespunzător gruparii iminice,  $-\text{CH}=\text{N}-$ , care este semnificativ dezecranat ( $\delta$  8.93 ppm).

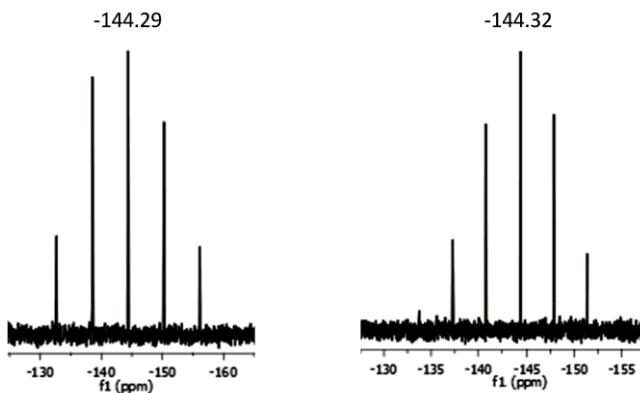


**Figura 26.** Spectrul RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz, r.t.) al complexului **17**: zona alifatica (a) si zona aromatica (b).

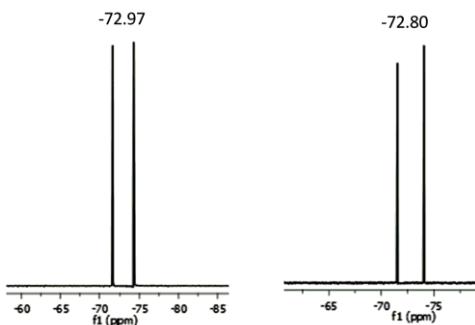
Spectrul RMN  $^1\text{H}$  al compusului **18** arata in zona alifatica doua semnale de tip singlet care corespund protonilor din gruparile metil situate in pozitia *ortho* ( $\delta$  2.44 ppm) si *para* ( $\delta$  2.37 ppm) ai gruparii mesitil. Deasemenea si zona aromatica arata semnalele corespunzătoare pentru protonii aromati. Cel mai dezecranat semnal a fost observat in cazul protonilor iminici  $-\text{CH}=\text{N}-$  ( $\delta$  8.93 ppm).

Spectrele RMN  $^{31}\text{P}$  (Figura 28) corespunzătoare compusilor ionici prezentati anterior, arata un semnal de tip heptet, datorita cuplajului cu atomul de fluor la  $\delta$  –144.29 ppm ( $^1J_{\text{P},\text{F}} = 713.3$  Hz) pentru **17**, si  $\delta$  –144.32 ppm ( $^1J_{\text{P},\text{F}} = 713.0$  Hz) pentru **18**.

In spectrele RMN  $^{19}\text{F}$  ale compusilor **17** si **18** (Figura 29) se poate observa echivalenta celor sase atomi de fluor si a cuplajului lor cu fosforul, acest lucru fiind evidentiat prin prezenta unui semnal de tip dublet la  $\delta = -72.97$  ppm ( $^1J_{\text{F},\text{P}} = 713.0$  Hz) pentru **17**, si  $\delta = -72.80$  ppm ( $^1J_{\text{F},\text{P}} = 713.1$  Hz) pentru **18**.



**Figura 28.** Spectrele RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 202 MHz, r.t.) ale complexelor **17** (stanga) si **18** (dreapta).

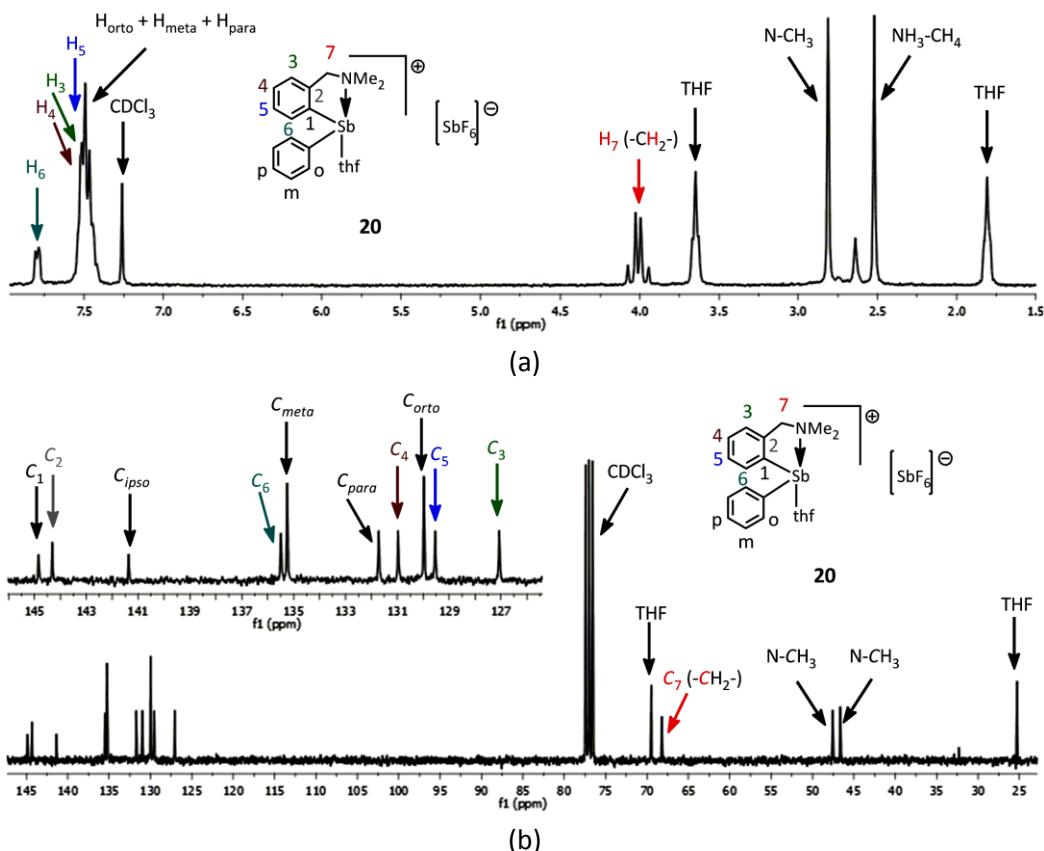


**Figura 29.** Spectrele RMN  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 282.2 MHz, r.t.) ale complexelor **17** (stanga) si **18** (dreapta).

Spectrul RMN  $^1\text{H}$ , la temperatura camerei al compusului **20** [Figura 30 (a)] contine doua semnale de tip singlet atribuite pentru protonii gruparilor metil ( $\delta = 2.52$  si  $2.81$  ppm) si un sistem AB cu A la  $3.96$  si B la  $4.05$  ppm apartinand protonilor metilenici. Acest lucru este in concordanta cu coordinarea azotului la stibiu in solutie,coordinare care a fost observata si in stare solida.

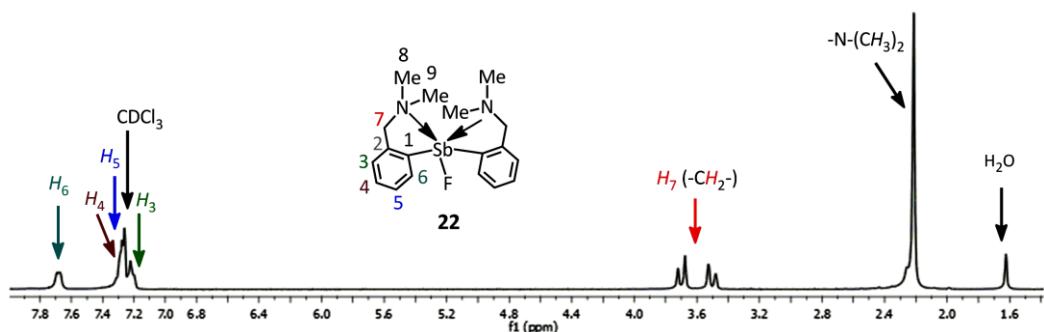
Prezena celor doua semnale de tip multiplet atribuite protonilor care apartin unei grupari (THF) indica coordinarea unei molecule de THF la atomul de stibiu.

Spectrul RMN  $^{13}\text{C}$  al compusului **20** [Figura 30 (b)] prezinta numarul asteptat de semnale pentru atomii de carbon alifatici si aromatici, i.e. trei semnale care apartin gruparilor metil (doua semnale) si metilen (un semnal) si zece semnale de tip singlet pentru atomii de carbon aromatici. Spectrul RMN  $^{19}\text{F}$  al compusului **20**, contine un semnal ascutit de tip singlet la valoarea  $\delta = -125.00$  ppm.



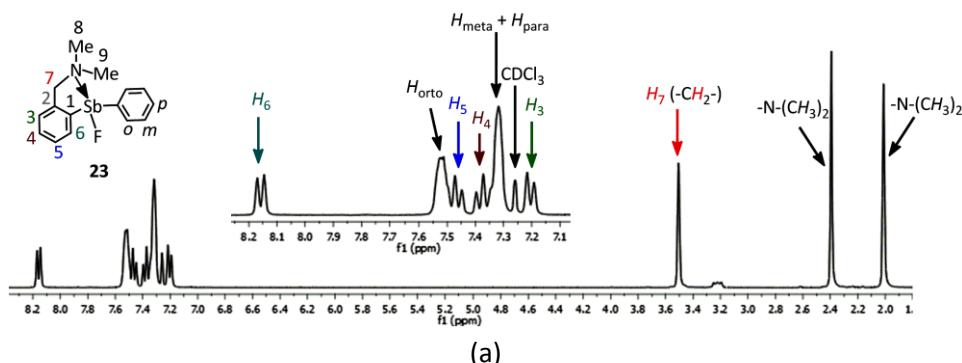
**Figura 30.** Spectrele RMN (a)  $^1\text{H}$  și (b)  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, r.t.) ale compusului **20**.

In cazul fluorurii **22**, in spectrul RMN  $^1\text{H}$  (in  $\text{CDCl}_3$ ), in zona alifatica se poate observa un semnal de tip singlet pentru protonii  $\text{NMe}_2$  ( $\delta$  2.21 ppm) si un sistem AB cu A la  $\delta$  3.50 si B la  $\delta$  3.69 ppm, pentru protonii  $\text{CH}_2$ . Zona aromatica prezinta semnalele asteptate pentru protonii aromatici (Figura 32). In spectrul RMN  $^{13}\text{C}$  s-a putut observa toate semnalele de tip singlet corespunzatoare atomilor de carbon, *i.e.* doua semnale de tip singlet care apartin carbonilor alifatici si sase semnale de tip singlet pentru carbonii aromatici. Cuplajul atomului de fluor cu  $C_6$  duce la prezenta unui semnal de tip dublet la valoarea  $\delta$  135.08 ( $^3J_{\text{CF}} = 3.9$  Hz).



**Figura 32.** Spectrul RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, r.t.) al compusului  $\text{R''}_2\text{SbF}$  (**22**).

Spectrul RMN  $^1\text{H}$  la temperatura camerei al fluorurii **23** [Figura 33 (a)] prezinta in zona alifatica doua semnale ascutite de tip singlet care au fost atribuite protonilor neechivalenti  $\text{NMe}_2$  ( $\delta$  2.01 si 2.39 ppm) si un semnal ascutit de tip singlet pentru protonii  $\text{CH}_2$  ( $\delta$  3.50 ppm). Zona aromatica arata semnalele corespunzatoare protonilor gruparii  $\text{C}_6\text{H}_4$  si respectiv gruparii fenil.



**Figura 33.** Spectrul RMN  $^1\text{H}$  (a) ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, r.t.) al compusului  $\text{R}''\text{PhSbF}$  (**23**).

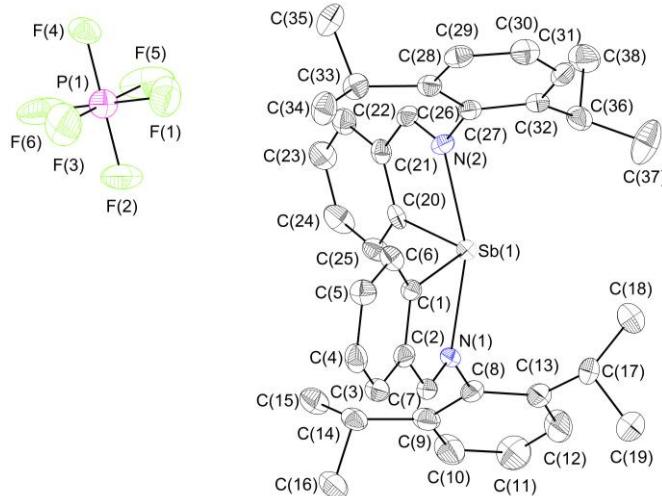
In spectrul RMN  $^{13}\text{C}$  al fluorurii **23** s-a putut observa toate semnalele de carbon pentru ambele zone, alifatica si aromatica. Au fost observate semnale de tip dublet datorita cuplajului carbon-fluor in cazul  $C_1$  ( $\delta$  148.14 ppm,  $^2J_{\text{CF}} = 7.7$  Hz) si  $C_6$  ( $\delta$  135.07 ppm,  $^3J_{\text{CF}} = 6.9$  Hz) din bratul pendant al ligandului organic si deasemenea si pentru  $C_{ipso}$  ( $\delta$  146.92 ppm,  $^2J_{\text{CF}} = 10.1$  Hz) al gruparii fenil.

Spectrele RMN  $^{19}\text{F}$  ale fluorurilor **22** si **23** contin un semnal ascutit de tip singlet la  $\delta = -176.90$  ppm pentru **22**, si  $\delta = -169.17$  ppm pentru **23**.

### III.C.6. DifRACTIE DE RAZE X PE MONOCRISTAL

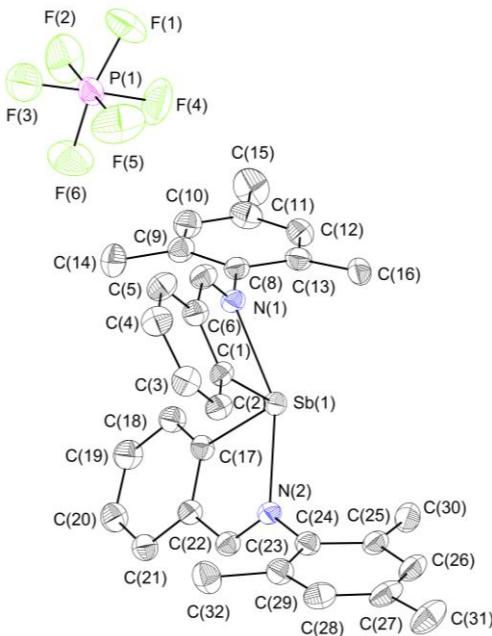
Mocristalele corespunzatoare difractie de raze X, au fost obtinute prin difuzia *n*-hexanului intr-o solutie de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3:1 v/v) la  $-28^\circ\text{C}$  pentru  $[\{2-\{(2',6'\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{N}=\text{CH}\}\text{C}_6\text{H}_4\}_2\text{Sb}]^+[\text{PF}_6]^-$  (**17**), si prin evaporarea solutiei de cloroform in cazul compusului  $[\{2-\{(2',4',6'\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{N}=\text{CH}\}\text{C}_6\text{H}_4\}\text{Sb}]^+[\text{PF}_6]^-$  (**18**). Compusii ionici **17** si **18** cristalizeaza in grupul spatial monoclinic  $P2_1/c$  si respectiv triclinic  $P-1$ . Cristalele contin cationii stibiu(III)-diorganici si anioni hexafluorofosfat corespunzatori. Structurile moleculare ale compusilor **17** si **18** sunt prezentate in Figura 35 si respectiv Figura 36,

In cation, ambii atomi de azot sunt coordinati la stibiu, intr-un aranjament aproape *trans* [ $\text{N}(1)\text{-Sb}(1)\text{-N}(2)$   $159.69(11)^\circ$  pentru **17**;  $155.02(16)^\circ$  pentru **18**] cu distantele legaturii azot-stibiu [ $\text{N}(1)\text{-Sb}(1)$   $2.351(3)$  Å pentru **17**;  $2.365(4)$  Å pentru **18**, si  $\text{N}(2)\text{-Sb}(1)$   $2.365(3)$  Å pentru **17**;  $2.394(4)$  Å pentru **18**], mai scurte decat distantele observate in cazul derivatului  $[\text{2}-\{(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\}_2\text{Sb}]^+[\text{PF}_6]^-$  [ $\text{Sb-N}$   $2.414(4)$  Å]<sup>82</sup>, sau in cazul bromurii  $[\text{2}-\{(2',6'\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{N}=\text{CH}\}\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{SbBr}$  (**3**) [ $\text{Sb-N}$   $2.498(4)$  /  $2.996(7)$  Å], datorita naturii mai electrofilice a atomului de stibiu in cation.



**Figura 35.** Reprezentare ORTEP la probabilitate de 50% a structurii moleculare și schema atomică de numerotare pentru izomerul  $\Lambda_{\text{Sb}}\text{-17}$ . Atomii de hidrogen sunt omisi pentru claritate.

Geometria de coordinare la atomul de stibiu este *pseudo*-bipiramida trigonală distorsionată cu cei doi atomi de carbon *ipso* situați în poziții ecuatoriale; [C(1)-Sb(1)-C(20) 105.00(14) $^{\circ}$  pentru **17**, și C(1)-Sb(1)-C(17) 102.8(2) $^{\circ}$  pentru **18**].

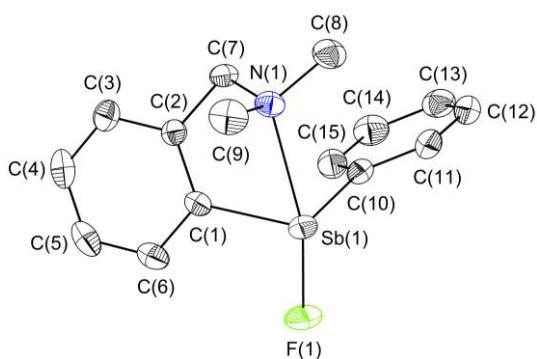


**Figura 36.** Reprezentare ORTEP la probabilitate de 50% a structurii moleculare și schema atomică de numerotare pentru izomerul  $\Delta_{\text{Sb}}\text{-18}$ . Atomii de hidrogen sunt omisi pentru claritate.

Structura moleculară a florurii chirale  $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]\text{PhSbF}$  (**23**) a fost deasemenea determinată prin difracție de raze X pe monocrystal și arată prezența unui monomer (Figura 39).

Atomul de azot al bratului pendant este puternic coordinat la atomul de stibiu *trans* fata de atomul de halogen [N(1)–Sb(1)–F(1) 161.48(9) $\text{\AA}$ ]. Valoarea distantei interactiunii intramoleculare [Sb(1)–N(1) 2.526(3)  $\text{\AA}$ ] se incadreaza in suma razelor covalente [ $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Sb},\text{N})$  2.11  $\text{\AA}$ ] si a razelor van der Waals [ $\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{Sb},\text{N})$  3.74  $\text{\AA}$ ]<sup>28</sup> corespunzatoare si este mai lunga decat distanta legaturii Sb(1)–N(1) observata in halogenurile respective [2-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]PhSbX [Sb(1)–N(1) 2.453(4)  $\text{\AA}$  (X = Cl); 2.443(4)  $\text{\AA}$  (X = Br); 2.425(3)  $\text{\AA}$  (X = I)].<sup>62</sup>

Geometria de coordinare la stibiu este *pseudo*-bipiramida trigonala distorsionata, (C,N)SbCX, cu cei doi atomi de carbon situati in pozitii ecuatoriale, in timp ce atomul de halogen si atomii de azot sunt situatii in pozitii axiale. Compusul poate fi descris ca specie hipervalenta 10-Sb-4.<sup>70,71</sup>



**Figura 39.** Reprezentarea ORTEP la probabilitate de 30% a structurii moleculare si schema atomica de numerotare pentru izomerul (R<sub>N</sub>,A<sub>Sb</sub>)-23. Atomii de hidrogen sunt omisi pentru claritate.

Ca o consecinta a ciclului planar chelatic SbC<sub>3</sub>N si datorita chiralitatii induse la atomul de stibiu, compusul **23** cristalizeaza ca si amestec racemic, *i.e.* amestec de izomeri (R<sub>N</sub>,A<sub>Sb</sub>) si (S<sub>N</sub>,C<sub>Sb</sub>) in raport de 1:1

### III.C.7. Concluzii

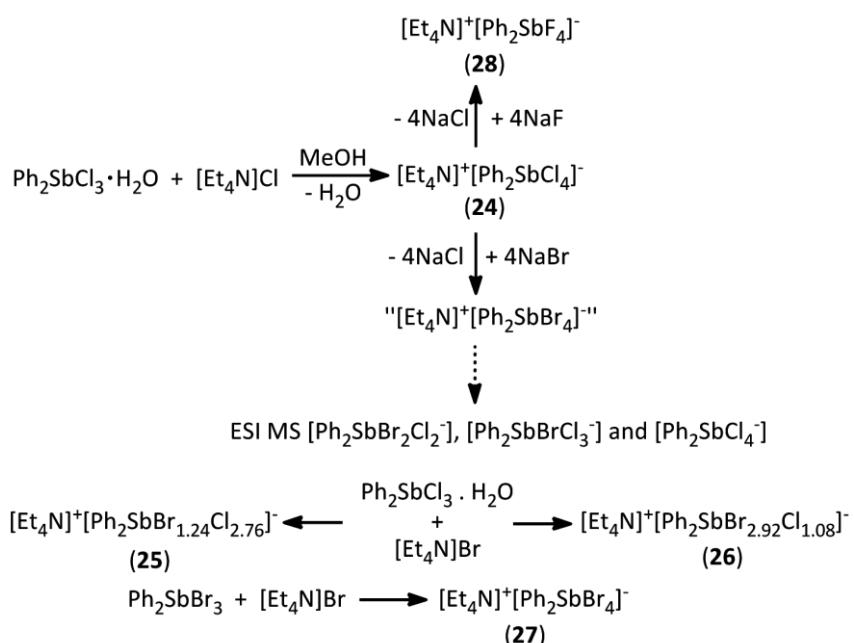
- Pentru prepararea noilor fluoruri stibiu(III)-organice o noua metoda de sinteza a fost stabilita. Este bazata pe derivatii ionici, *i.e.* cationi stibiu(III)-organici stabilizati prin interactiuni intramoleculare N→Sb.
- Cationi stibiu(III)-organici prezinta chiralitate helix, datorita interactiunii intramoleculare N→Sb.
- Interactiunea intramoleculara N→Sb induce chiralitate la metal in cazul monofluorurilor **21**–**23**.
- In cazul fluorurile chirale prezinta interactiuni intramoleculare in solutie, la temperatura camerei a fost demonstrata prin studii de RMN

### III.D. Derivati stibiu(V)-organici ionici (Amonium difeniltetrahaloantimonati)

#### III.D.2. Preparare

Compusul  $[Et_4N]^+[Ph_2SbCl_4]^-$  (24) a fost preparat prin reactia dintre triclorura de difenilstibiu cu  $[Et_4N]Cl$ , in metanol. Atunci cand reactia dintre bromura de oniu si  $Ph_2SbCl_3$ , in acetonitil a fost efectuata, amestecuri de compusi cloro / bromo au fost obtinute. Aceste amestecuri au fost obtinute datorita schimbului de halogen in solutie. Pentru aceste tipuri de amestecuri, cristalele compusilor  $[Et_4N]^+[Ph_2SbBr_{1.24}Cl_{2.76}]^-$  (25) si  $[Et_4N]^+[Ph_2SbBr_{2.92}Cl_{1.08}]^-$  (26) au fost izolate. Incercarile de a completa schimbul de halogen reactionand produsul  $[Et_4N]^+[Ph_2SbBr_nCl_{4-n}]^-$  ( $n = 0 - 4$ ) cu  $NaBr$  nu au avut succes. Compusul  $[Et_4N]^+[Ph_2SbBr_4]^-$  (27) a fost obtinut in urma reatiei dintre  $[Et_4N]Br$  cu  $Ph_2SbBr_3$ , in acetonitril.<sup>107</sup>

Cu toate acestea schimbul total de halogen avut loc atunci cand, compusul  $[Et_4N]^+[Ph_2SbCl_4]^-$  (24) a fost reactionat cu  $NaF$  si astfel s-a obtinut compusul  $[Et_4N]^+[Ph_2SbF_4]^-$  (28). Reactiile dintre  $Et_4ECl$  si  $R_2SbCl_3$  sunt potrivite pentru transferul ionului clorura in cazul compusilor de amoniu la acidul Lewis al triclorurii de diorganostibiu(V) (Schema 6).<sup>107</sup>



**Schema 6.** Prepararea compusilor ionici stibiu(V)-organici.

Compusii puri 24, 27 si 28 au fost obtinuti sub forma de solide cristaline, care sunt stabili termic si topesc fara descompunere. Datorita naturii lor ionice compusii au fost solubili in DMSO si in stare solida sunt stabili la hidroliza si oxidare. Toti compusii au fost caracterizati prin metode spectroscopice (RMN, MS) si structurile lor moleculeare au fost determinate prin difractie de raze X pe monocristal.

### III.D.3. Spectrometrie de masa

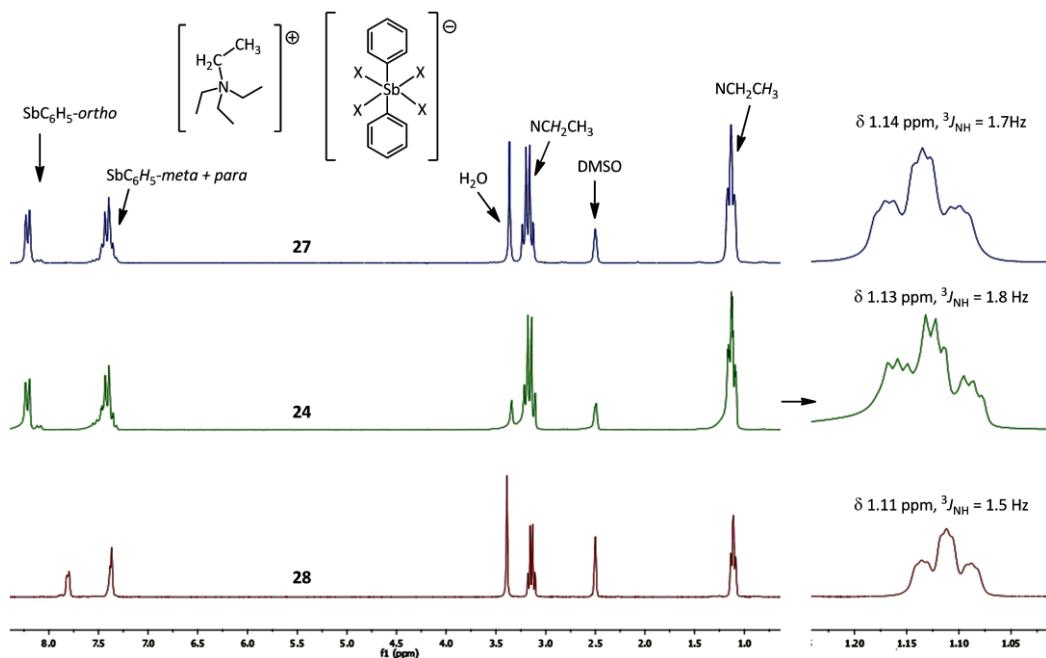
Spectrele de masa, obtinute prin techica (ESI) prezinta cationul si anionul specifici pentru acesti tip de compusi. In specrele de masa ESI(+) ale compusilor **24–28** a fost observat peak-ul corespunzator cationului molecular  $[\text{Et}_4\text{N}^+]$  ( $m/z$  130). In specrele de masa ESI(-) ale compusilor **24**, **27** si **28** au fost observe peakurile corespunzatoare anionilor la valoarea ( $m/z$  417) atribuita anionului  $[\text{Ph}_2\text{SbCl}_4^-]$  (pentru **24**), ( $m/z$  595) atribuita anionului  $[\text{Ph}_2\text{SbBr}_4^-]$  (pentru **27**) si ( $m/z$  351) atribuita anionului  $[\text{Ph}_2\text{SbF}_4^-]$  (pentru **28**). Pentru produsul izolat in urma reactiei dintre  $\text{Et}_4\text{NBr}$  cu  $\text{Ph}_2\text{SbCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , datele spectrelor de masa ESI(-) contin amestecuri de derivati cloro / bromo, astfel putand fi observati mai multi anioni, e.g.  $[\text{Ph}_2\text{SbBr}_2\text{Cl}_2^-]$ ,  $[\text{Ph}_2\text{SbBrCl}_3^-]$  si  $[\text{Ph}_2\text{SbCl}_4^-]$ .

### III.D.4. Spectroscopie RMN

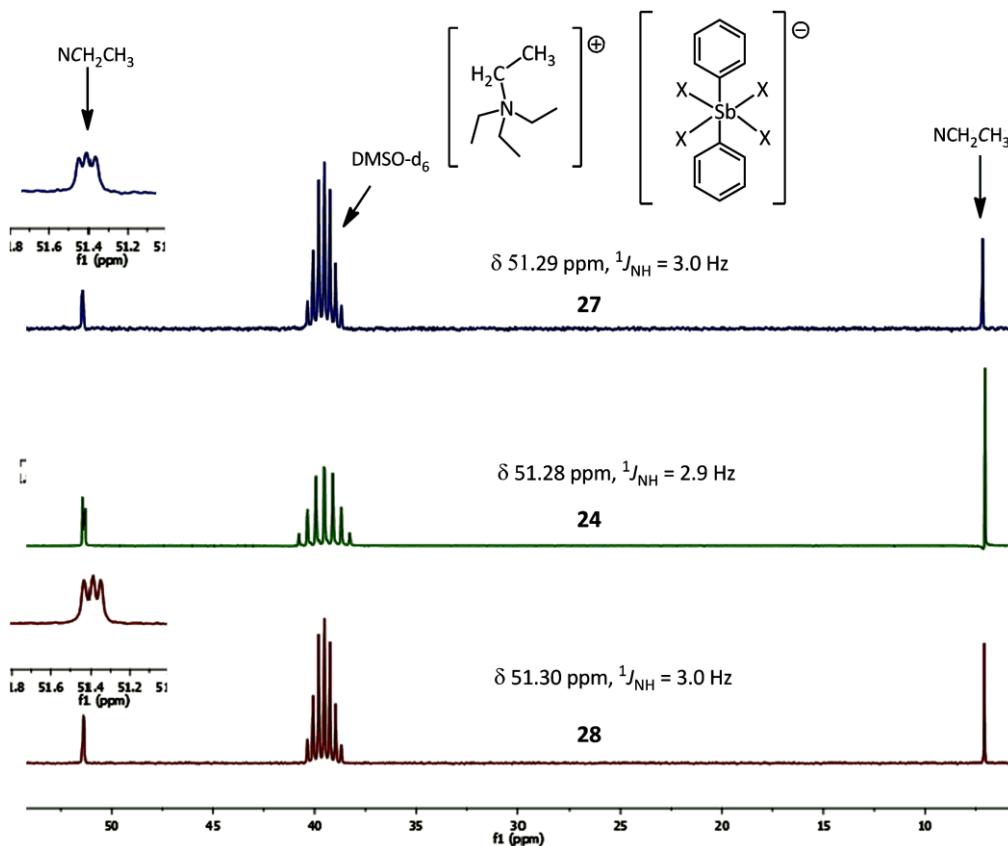
Spectrele RMN  $^1\text{H}$ - si  $^{13}\text{C}$  ale compusilor **24–28** si spectrul RMN  $^{19}\text{F}$  al compusului **28** au fost masurate la temperature camerei, in DMSO. Spectrele arata semnalele asteptate pentru cationi si anioni, in conformitate cu modelul *trans*- $\text{R}_2\text{SbCl}_4$  pentru anioni, care implica echivalenta gruparilor R. Izotopul  $^{14}\text{N}$  are un nucleu cuadrupol cu  $I = 1$ .<sup>108</sup> Ca rezultat, sunt astfel trei stari de spin pentru acest nucleu si cuplajul cu  $^{14}\text{N}$  va despica un semnal a unui alt atom intr-un triplet.<sup>109</sup> Spectrele RMN ale tuturor sarurilor de oniu prezinta in zona alifatica un semnal sub forma de triplet de triplete (**Figura 40**) care a fost atribuit protonilor metilici din gruparea etil ( $\delta$  1.13 ppm,  $^3J_{\text{NH}} = 1.8$  Hz pentru **24**;  $\delta$  1.14 ppm,  $^3J_{\text{NH}} = 1.7$  Hz pentru **27**;  $\delta$  1.11 ppm,  $^3J_{\text{NH}} = 1.5$  Hz pentru **28**) si un cvartet care corespunde protonilor metilenici ai gruparii etil ( $\delta$  3.15 ppm,  $^3J_{\text{NH}} = 7.1$  Hz pentru **24**;  $\delta$  3.20 ppm,  $^3J_{\text{NH}} = 7.3$  Hz pentru **27**;  $\delta$  3.14 ppm,  $^3J_{\text{NH}} = 7.2$  Hz pentru **28**). Zona aromatica contine numarul asteptat de semnale pentru protonii aromatici.

In spectrele RMN a unor saruri cuaternare de amoniu, incluzand o serie de cationi heterociclici, a fost deasemenea observat cuplajul spin-spin dintre  $^{14}\text{N}$  si  $^{13}\text{C}$ . Valorile  $^1J_{\text{NC}}$  au fost gasite in interval 2.2–3.4 Hz.<sup>110</sup> In spectrul RMN  $^{13}\text{C}$  semnalul corespunzator atomului de carbon legat de atomul de azot din cationul  $[\text{Et}_4\text{N}]^+$  apare bine rezolvat, sub forma unui triplet, datorita cuplajului cu nucleul  $^{14}\text{N}$ . Zona alifatica prezinta un semnal de tip singlet pentru carbonii metilici si un semnal de tip triplet pentru carbonii metilenici ( $\delta$  51.28 ppm,  $^1J_{\text{NC}} = 2.9$  Hz pentru **24**;  $\delta$  51.29 ppm,  $^1J_{\text{NC}} = 3.0$  Hz pentru **27**;  $\delta$  51.30 ppm,  $^1J_{\text{NC}} = 3.0$  Hz pentru **28**), vezi **Figura 41**. Zona aromatica prezinta toate semnalele asteptate pentru carbonii corespunzatori gruparii fenil.

Spectrul RMN  $^{19}\text{F}$  al fluorurii **28** contine un semnal ascutit sub forma de singlet pentru anionul  $[\text{Ph}_2\text{SbF}_4]^-$  la  $\delta$  –103.16 ppm.



**Figura 40.** Spectrele RMN  $^1\text{H}$  (DMSO, 200 MHz, r.t.) ale compusilor  $[\text{Et}_4\text{N}]^+[\text{Ph}_2\text{SbF}_4]^-$  (28),  $[\text{Et}_4\text{N}]^+[\text{Ph}_2\text{SbCl}_4]^-$  (24) si  $[\text{Et}_4\text{N}]^+[\text{Ph}_2\text{SbBr}_4]^-$  (27).



**Figura 41.** Spectrele RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO, 200 MHz, r.t.) (zona alifatica) ale compusilor  $[\text{Et}_4\text{N}]^+[\text{Ph}_2\text{SbF}_4]^-$  (28),  $[\text{Et}_4\text{N}]^+[\text{Ph}_2\text{SbCl}_4]^-$  (24) si  $[\text{Et}_4\text{N}]^+[\text{Ph}_2\text{SbBr}_4]^-$  (27).

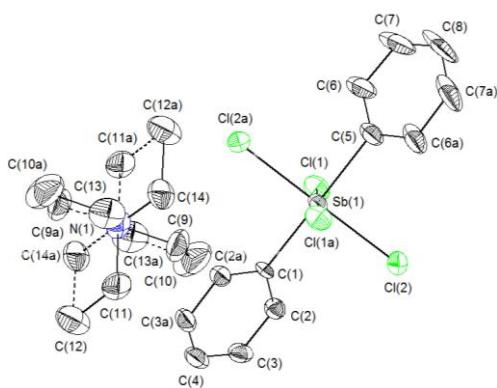
### III.D.5. Difractie de raze X pe monocristal

Monocristalele compusilor **24–28** corespunzatoare pentru difractia de raze X pe monocristal au fost obtinute prin evaporarea usoara a unei solutii de acetonitril, la temperatura camerei.

Ca si exemple reprezentative structurile compusilor  $[\text{Et}_4\text{N}]^+[\text{Ph}_2\text{SbCl}_4]^-$  (**24**) si  $[\text{Et}_4\text{N}]^+[\text{Ph}_2\text{SbF}_4]^-$  (**28**) sunt prezentate in **Figurile 43** si respectiv **45**. Importantele distante interatomice si unghiuri de legatura sunt prezentate in **Tabelul 10** (pentru compusii **25** si **26**). Pentru compusii, i.e.  $[\text{Et}_4\text{N}]^+[\text{Ph}_2\text{SbBr}_{1.24}\text{Cl}_{2.76}]^-$  (**25**) si  $[\text{Et}_4\text{N}]^+[\text{Ph}_2\text{SbBr}_{2.92}\text{Cl}_{1.08}]^-$  (**26**), a fost observata o dezordine inclusand atomii de clor sau de brom. Cea mai buna solutie a fost aceea cu atomii Br/Cl ocupand 0.31/0.69 pentru **25** si respectiv 0.73/0.27 pentru **26**. Si in cazul sarurilor corespunzatoare **24–28** a fost observat fenomenul de dezordine pentru cationul  $[\text{Et}_4\text{N}]^+$ .

Toate sarurile de oniu sunt compuse din cationi tetraedrici si anioni octaedrici. In toate cazurile, cu privire la natura halogenului, in anionii  $[\text{R}_2\text{SbX}_4]^-$  gruparile fenil sunt situate in pozitiile *trans*. Diferenta majora in anionii care contin grupari fenil este preocupata de orientarea relativa a celor doua cicluri aromatice. In toti compusii ciclurile fenil intersecteaza defapt unghiurile X–Sb–X ale planului patrat planar. In cazul compusilor **24–28**, care contin cationul  $[\text{Et}_4\text{N}]^+$ , ciclurile fenil sunt ortogonale.

Cristalele compusului **24** apartin grupului spatial monoclinic *C2/c*. In tetrachloroantimonantul **24** (Figura 43) prezentat aici, distantele legaturii Sb–Cl se gasesc in intervalul 2.456(1)–2.503(3) Å, fiind de lungime intermediara intre legaturile stibiu-halogen terminale si in punte, ca si in cazul dimerilor  $(\text{Ph}_2\text{SbCl}_3)_2$  [2.346(4), 2.388(4) Å vs. 2.620(4), 2.839(4) Å]<sup>111</sup> sau  $(\text{Me}_2\text{SbCl}_3)_2$  [2.353(2), 2.356(2) Å vs. 2.798(2), 2.801(2) Å]<sup>112</sup> si de aceeasi magnitudine gasita pentru legaturile ecuatoriale Sb–Cl in *trans* una fata de cealalta in monomerul  $\text{Ph}_2\text{SbCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [2.462(2) Å].<sup>113</sup>

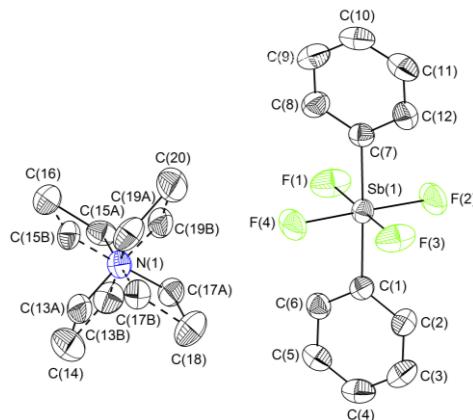


**Figura 43.** Reprezentarea ORTEP la probabilitate de 30% a structurii moleculare si schema atomica de numerotare pentru **24** [simetria pozitiilor echivalente ( $-x, 1 - y, 1 - z$ ) si ( $-x, y, 0.5 - z$ ) este etichetata cu "a" pentru anion si cation]. Atomii de hidrogen sunt omisi pentru claritate.

Cristalele compusului **28** apartin grupului spatial monoclinic *P2<sub>1</sub>/n*. In compusul  $[\text{Et}_4\text{N}]^+[\text{Ph}_2\text{SbF}_4]^-$  (**28**) ciclurile fenil sunt usor deviate de la coplanaritate (unghiul dihedral 11.3° comparabil cu cel al compusului  $[\text{Me}_4\text{Sb}]^+[\text{Ph}_2\text{SbCl}_4]^-$ , in care gruparile fenil sunt coplanare).<sup>107</sup>

Valorile lungimii legaturii Sb–F in **28** [1.957(2), 1.960(3) Å] sunt mai scurte decat cele gasite in compusul monomeric  $\text{Me}_3\text{SbF}_2$  [1.993(4), 2.004(4) Å].<sup>90</sup>

Valorile lungimilor de legatura Sb–C in anioni  $[\text{R}_2\text{SbX}_4]^-$  sunt comparabile cu valorile gasite in materiile prime, i.e.  $(\text{Ph}_2\text{SbCl}_3)_2$  [2.125(9) Å]<sup>111</sup>,  $\text{Ph}_2\text{SbCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [2.1218(8) Å]<sup>113</sup> sau  $\text{Ph}_2\text{SbBr}_3$  [2.149(12) Å].<sup>114</sup>



**Figura 45.** Reprezentarea ORTEP la probabilitate de 30% a structurii moleculare si schema atomica de numerotare pentru **28**. Atomii de hidrogen sunt omisi pentru claritate.

**Tabelul 10.** Importantele distante interatomice (Å) si unghiuri (°) pentru compusii  $[\text{Et}_4\text{N}]^+[\text{Ph}_2\text{SbBr}_{1.24}\text{Cl}_{2.76}]^-$  (**25**) si  $[\text{Et}_4\text{N}]^+[\text{Ph}_2\text{SbBr}_{2.92}\text{Cl}_{1.08}]^-$  (**26**).

	<b>25</b>	<b>26</b>	
Sb(1)-C(1)	2.139(10)	Sb(1)-C(1)	2.143(9)
Sb(1)-C(5)	2.124(15)	Sb(1)-C(5)	2.152(7)
Sb(1)-X(1) <sup>a</sup>	2.5498(15)	Sb(1)-X(1) <sup>b</sup>	2.6164(7)
C(1)-Sb(1)-C(5)	180.000(2)	C(1)-Sb(1)-C(5)	180.000(1)
C(1)-Sb(1)-X(1)	89.78(3)	C(1)-Sb(1)-X(1)	90.170(15)
C(5)-Sb(1)-X(1)	90.22(3)	C(5)-Sb(1)-X(1)	89.830(15)
X(1)-Sb(1)-X(1b)	179.56(7)	X(1)-Sb(1)-X(1b)	179.66(3)
X(1)-Sb(1)-X(1a)	90.04(7)	X(1)-Sb(1)-X(1a)	90.20(3)
X(1)-Sb(1)-X(1c)	89.96(7)	X(1)-Sb(1)-X(1c)	89.80(3)

<sup>a</sup> X(1) este Br(1)/Cl(1) in raport de 0.31/0.69.

<sup>b</sup> X(1) este Br(1)/Cl(1) in raport de 0.73/0.27.

### III.D.6. Concluzii

- Onii diorganotetrafluoro-, -cloro- si -bromoantimonati prezentati aici reprezinta o familie accesibila de compusi stibiu(V)-organici.
- Natura ionica si aproapea structura uniforma a cationilor tetraedrici si anionilor octaedrici de stibiu(V), cu grupurile organice situate in pozitiile *trans* au fost clar demonstreate.

- Aplicatiile acestei clase de compusi in sintezele stibiu-organice, e.g. prepararea acizilor stibinici are o traditie indelungata. Antimonatii sunt cu siguranta utilizati la prepararea sarurilor cu o varietate de cationi anorganici si organici.

**Referinte:**

1. <http://www.feenindia.com/symbol.htm>
2. R. E. Krebs in *The History and Use of Our Earth's Chemical Elements: A Reference Guide*, Greenwood, 2<sup>nd</sup> edn., 2006, pp 219.
3. T. Thomson in *The History of Chemistry*, London, 1830, Vol. 1, pp.74.
4. V. Biringuccio in *The Pirotechnia*, Dover Publications, 1990, pp.201.
5. <http://www.muzeuminbm.ro/exponate.php>
6. M. M. Kumbar in *Chemistry in a Day of Student's Life*, iUniverse, 2003, pp. 179.
7. C. Yu Wagn in *Antimony*, Charles Griffin and Co. Ltd, 1919, pp. 10.
8. [http://tw.strahlen.org/fotoatlas1/antimony\\_foto.html](http://tw.strahlen.org/fotoatlas1/antimony_foto.html)
9. G. S. Brady, H. R. Clauser, J. A. Vaccari in *Materials Handbook*, McGraw Hill Professional, 2002, pp. 74.
10. M. J. Aroney, I. E. Buys, M. S. Davies, T. W. Hambley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 2827.
11. A. M. Hill, N. J. Holmes, A. R. J. Genge, W. Levason, M. Webster, S. Rutschow, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 825.
12. H. J. Breunig, T. Borrmann, E. Lork, C. I. Raț, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 2593.
13. H. J. Breunig , E. Lork, C. I. Raț, R. P. Wagner, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 3430.
14. H. J. Breunig, T. Borrmann , E. Lork, O. Moldovan , C. I. Raț, R. P. Wagner, *J. Organomet. Chem.*, **2009**, 694, 427.
15. W. Levason, M. L. Matthews, G. Reid, M. Webster, *Dalton Trans.*, **2004**, 51.
16. W. Kutzelnigg, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1984**, 23, 272.
17. N. R. Champness, W. Levason, *Coord. Chem. Rev.*, **1994**, 133, 115.
18. E. W. Abel, I. S. Butler, J. G. Reid, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 2068.
19. M. D. Brown, W. Levason, J. M. Manning, G. Reid, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 1540.
20. E. Shewchuk, S. B. Wild, *J. Organomet. Chem.*, **1977**, 128, 115.
21. T. Fukumoto, Y. Matsumura, R. Okawara, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **1973**, 9, 711.
22. L. R. Martin, F. W. B. Einstein and R. K. Pomeroy, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 2777.
23. J. Chatt and F. A. Hart, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 1378.
24. A. M. Hill, W. Levason, M. Webster, I. Albers, *Organometallics*, **1997**, 16, 5641.
25. A. F. Chiffey, J. Evans, W. Levason, M. Webster, *Organometallics*, **1996**, 15, 1280.
26. W. Buchner, W. A. Schenk, *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 132.
27. (a) D. J. Thornhill, A. R. Manning, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1973**, 2086; (b) J. Ellermann, *J. Organomet. Chem.*, **1975**, 94, 201.
28. J. Emsley, *Die Elemente*, Walter de Gruyter, Berlin, **1994**.

29. (a) N. J. Holmes, W. Levason and M. Webster, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 4223; (b) G. Becker, O. Mundt, M. Sachs, H. J. Breunig, E. Lork, J. Probst, A. Silvestru, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2001**, 627, 699.
30. (a) H. Schmidt, *Liebigs Ann. Chem.*, **1920**, 421, 174. (b) M. Wieber, *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, Sb Organoantimony Compounds, Part 2; Springer-Verlag: Berlin, **1981**. (c) H. J. Breunig, R. Rösler, *Coord. Chem. Rev.*, **1997**, 163, 33. (d) H. J. Breunig, R. Rösler, *Chem. Soc. Rev.*, **2000**, 6, 403.
31. H. J. Breunig, I. Ghesner, E. Lork, *Organometallics*, **2001**, 20, 1360.
32. M. Baudler, G. Reuschenbach, D. Koch, B. Carlsohn, *Chem. Ber.*, **1980**, 113, 1264.
33. E. Urnezius, K.-Ch. Lam, A.L. Rheingold, J. D. Protasiewicz, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 630, 193.
34. G. Johannes, O. Stelzer, E. Unger, *Chem. Ber.*, **1975**, 108, 1259.
35. O. Stelzer, E. Unger, V. Wray, *Chem. Ber.*, **1977**, 110, 3430.
36. H. J. Breunig, I. Ghesner, M. E. Ghesner, E. Lork, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 677, 15.
37. H. J. Breunig, W. Fichtner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1979**, 454, 167.
38. I.-P Lorenz, S. Rudolph, H. Piotrowski, K. Polborn, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 82.
39. H. J. Breunig, E. Lork, O. Moldovan, C. I. Raț, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2010**, 636, 1090
40. H. J. Breunig, E. Lork, O. Moldovan, C. I. Raț, U. Rosenthal, C. Silvestru, *Dalton Trans.*, **2009**, 5065.
41. H. J. Breunig, I. Ghesner, E. Lork, *Appl. Organomet. Chem.*, **2002**, 16, 547.
42. H. J. Breunig, I. Ghesner, E. Lork, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 664, 130.
43. L. M. Opriș, A. Silvestru, C. Silvestru, H. J. Breunig, E. Lork, *Dalton Trans.*, **2004**, 3575.
44. H. J. Breunig, W. Fichtner, T. P. Knobloch, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1981**, 477, 126.
45. A. F. Clifford, A. K. Mukherjee, *Inorg. Synth.*, **1966**, 8, 185.
46. H. J. Breunig, M. Jönsson, R. Rösler, E. Lork, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1999**, 625, 2120.
47. E. J. Corey, J. C. Bailar, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 81, 2620.
48. H. J. Breunig, E. Lork, R. Rösler, G. Becker, O. Mundt, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2000**, 626, 1595.
49. G. Balázs, H. J. Breunig, E. Lork, S. A. Mason, *Organometallics*, **2003**, 22, 576.
50. L. Balázs, H. J. Breunig, E. Lork, C. Silvestru, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 7, 1361.
51. G. Huttner, in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, ed. M. Regitz and O. J. Scherer, Thieme, Stuttgart, **1990**.
52. J. von Seyerl, G. Huttner, *Angew. Chem.*, **1978**, 90, 911; J. von Seyerl, G. Huttner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1978**, 17, 843.
53. U. Weber, L. Zsolnai, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, **1984**, 260, 281.
54. A. H. Cowley, N. C. Norman, M. Pakulsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 6844.
55. A. M. Arif, A. H. Cowley, N. C. Norman, M. Pakulsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 1062.
56. A. H. Cowley, N. C. Norman, M. Pakulsky, D. L. Bricker, D. H. Russell, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 8211.
57. M. Arif, A. H. Cowley, N. C. Norman, M. Pakulsky, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 4836.
58. G. Balazs, H. J. Breunig, E. Lork, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2003**, 629, 1937.
59. H. J. Breunig, J. Pawlik, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1995**, 621, 817.
60. C. J. Carmalt, A. H. Cowley, R. Culp, R. A. Jones, S. Kamepalli, N. C. Norman, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 2770.

61. L. M. Oprîș, A. Silvestru, C. Silvestru, H. J. Breunig, E. Lork, *Dalton Trans.*, **2003**, 4367.
62. D. Copolovici, V. R. Bojan, C. I. Raț, A. Silvestru, H. J. Breunig, C. Silvestru, *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 6410.
63. L. M. Oprîș, A. M. Preda, R. A. Varga, H. J. Breunig, C. Silvestru, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 1187.
64. T. Tokunaga, H. Seki, S. Yasuike, M. Ikoma, J. Kurita, K. Yamaguchi, *Tetrahedron Lett.*, **2000**, 41, 1031.
65. T. Tokunaga, H. Seki, S. Yasuike, M. Ikoma, J. Kurita, K. Yamaguchi, *Tetrahedron*, **2000**, 56, 8833.
66. H. J. Breunig, I. Ghesner, M. E. Ghesner, E. Lork, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 1751.
67. L. Dostal, R. Jambor, A. Ruzicka, Petr Simon, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, 2380.
68. C. Comsa, Studies of the Chemistry of Organotin compounds containing Metal-Chalcogen Bonds, Ph.D. Thesis, Babes-Bolyai University, Cluj-Napoca, **2009**.
69. N. G. Connelly, T. Damhus, R. M. Hartshorn, A. T. Hutton (Eds.), *Nomenclature of Inorganic Chemistry—IUPAC Recommendations 2005*, RSC Publishing, Cambridge, 2005.
70. K. Akiba (Ed.), *Chemistry of Hypervalent Compounds*, Wiley-VCH, New York, **1999**.
71. The *N-X-L* nomenclature system has been described previously: *N* valence shell electrons about a central atom X with *L* ligands: C. W. Perkins, J. C. Martin, A. J. Arduengo III, W. Lau, A. Alegria, K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 7753.
72. J. Hasenbäumer, *Ber. Deut. Chem. Ges.*, **1898**, 31, 2910.
73. M. A. Mohammed, K. H. Ebert, H. J. Breunig, *Z. Naturforsch.*, **1996**, 51b, 149.
74. L. Dostal, R. Jambor, A. Ruzicka, J. Holecek, *Organometallics*, **2008**, 27, 2169.
75. L. Dostal, R. Jambor, A. Ruzicka, A. Lycka, J. Brus, F. de Proft, *Organometallics*, **2008**, 27, 6059.
76. L. M. Opris, New Organoantimony Compounds with Intramolecular N→Sb Coordination, Ph. D. Thesis, Babes-Bolyai University, Cluj-Napoca, **2006**.
77. H. J. Breunig, T. Krüger, E. Lork, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 648, 209.
78. J. Rigau, S. P. Klesney (Eds.), *Nomenclature of Organic Chemistry – The Blue Book*, Pergamon Press, Oxford, **1979**.
79. A. Neuhaus, G. Frenzen, J. Pebler, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1992**, 618, 93.
80. F. Huber, H. Preut, G. Alonso, N. Bertazzi, *Inorg. Chim. Acta*, **1985**, 102, 181.
81. G. R. Willey, M. P. Spry, M. G. Drew, *Polyhedron*, **1996**, 15, 4497.
82. C. J. Carmalt, D. Walsh, A. H. Cowley, N. C. Norman, *Organometallics*, **1997**, 16, 3597.
83. Y. Mourad, Y. Mugnier, H. J. Breunig, M. Ates, *J. Organomet. Chem.*, **1990**, 388, C9.
84. L. Dostal, R. Jambor, A. Ruzicka, R. Jirasko, I. Cisarova, J. Holecek, *J. Fluorine Chem.*, **2008**, 129, 167.
85. S. P. Bone, D. B. Sowerby, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1979**, 1430.
86. K. Ohkata, S. Takemoto, M. Ohnishi, K. Akiba, *Tetrahedron Lett.*, **1989**, 30, 4841.
87. S. P. Bone, M. J. Begley, D. B. Sowerby, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1992**, 2085.
88. M. J. Begley, S. P. Bone, D. B. Sowerby, *J. Organomet. Chem.*, **1979**, 165, C47.
89. P. J. Cox, R. A. Howie, J. N. Low, J. L. Wardell, *Inorg. Chem. Commun.*, **1998**, 1, 463.
90. W. Schwarz, H. J. Guder, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1978**, 444, 105.
91. A. Herzog, F. Q. Lin, H. W. Roesky, A. Demsar, K. Keller, M. Noltemeyer, F. Pauer, *Organometallics*, **1994**, 13, 1251.

92. J. Bares, P. Novak, M. Nadvornik, R. Jambor, T. Lebl, I. Cisarova, A. Ruzicka, J. Holecek, *Organometallics*, **2004**, 23, 2967.
93. P. Novak, J. Brus, I. Cisarova ,A. Ruzicka, J. Holecek, *J. Fluorine Chem.*, **2005**, 126, 1531.
94. P. Novak, Z. Padelkova, I. Cisarova, L. Kolarova, A. Ruzicka, J. Holecek, *Appl. Organomet. Chem.*, **2006**, 20, 226.
95. P. Svec, P. Novak, M. Nadvornik, Z. Pade Lkova ,I. Cisarova ,A. Ruzicka, J. Holecek, *J. Fluorine Chem.*, **2007**, 128, 1390.
96. (b) H. Schmidt, *Liebigs Ann. Chem.*, **1922**, 429, 123.
97. M. Mirbach, M. Wieber, Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Sb Organoantimony Compounds, Part 5, Springer-Verlag, Berlin, **1990**.
98. S. Samaan, in: H. Kropf (Ed.), *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)*, vol. 13, Metallorganische Verbindungen, Thieme, Stuttgart, **1978**.
99. G. O. Doak, L. D. Freedman, S. M. Efland, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74830.
100. N. Bertazzi, T. C. Gibb, N. N. Greenwood, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1976**, 1153.
101. N. Bertazzi, *Atti Accad. Sci. Lett., Arti Palermo I*, **1973**, 33, 483.
102. N. Bertazzi, *J. Organomet. Chem.*, **1976**, 110, 175.
103. M. Nunn, M. J. Begley, D. B. Sowerby, I. Haiduc, *Polyhedron*, **1996**, 15, 3167.
104. E. G. Zaitseva, S. V. Medvedov, L. A. Aslanov, Zh. Strukt. Khim. J. Struct. Chem., **1990**, 31, 133.
105. P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2000**, 39, 3772.
106. R. Bentley, T. G. Chasteen, *Microbiol. Mol. Biol. Rev.*, **2002**, 66, 250.
107. H. J. Breunig, T. Koehne, O. Moldovan, A. M. Preda, A. Silvestru, C. Silvestru, R. A. Varga, L. F. Piedra-Garza, U. Kortz, *J. Organomet. Chem.*, **2010**, 695, 1307.
108. J. Mason, in J. Mason (Ed.), *M multinuclear NMR*, Plenum Press, New York, **1987**, 335; *Chem. Rev.*, **1981**, 81, 205.
109. K. M. Harmon, T. E. Nelson and M. S. Janos, *Journal of Molecular Structure*, **1989**, 213, 185.
110. M. J. Taylor, D. J. Calvert, C. M. Hobbs, *Magnetic Resonance in Chemistry*, **1988**, Vol 26, 619.
111. J. Bordner, G. O. Doak, J. R. Peters Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 6763.
112. W. Schwarz, H. J. Guder, *Z. Naturforsch.*, **1978**, 33b, 485.
113. T. T. Bamgbose, M. J. Begley, D. B. Sowerby, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, 362, 77.
114. S. P. Bone, D. B. Sowerby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1979**, 718.