



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

Tradiție și Excelență prin
Cultură - Știință - Inovație din 1581



UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI
FACULTATEA DE CHIMIE ȘI INGINERIE CHIMICĂ

Rezumatul tezei de doctorat

**Rolul fosfavinil(calcogenoxo)fosforanilor în stabilizarea de noi
specii cu metale din blocul *d* și *p***

Coordonator științific

Prof. dr. Gabriela-Nicoleta NEMEȘ

Doctorand

Iulia-Andreea AGHION

CLUJ-NAPOCA
2025

Cuprins

Introducere Generală.....	3
PART I. STUDIU BIBLIOGRAFIC	3
PART II. CONTRIBUȚII ORIGINALE	4
Capitolul 1. Sinteza derivaților bogați în electroni de tipul $P=C-P$ și $P=C-P(=X)$ ($X = O, S, Se$).....	4
1.1. Introducere	4
1.2. Sinteza derivaților fosfavinil(oxo)fosforani care conțin unitatea $P=C-P(=O)$	4
1.3. Sinteza derivaților fosfavinil(tioxo)fosforani care conțin unitatea $P=C-P(=S)$	5
1.4. Sinteza unui fosfavinil(selenoxo)fosforan care conține unitatea $P=C-P(=Se)$	5
1.5. Caracterizare fizico-chimică și structurală.....	6
1.6. Studiu DFT.....	8
Capitolul 2. Studiul capacității de coordinare al fosfavinil(calcogenoxo)fosforanilor ($P=C-P(=X)$; $X= O, S, Se$) la metale tanziționale	9
2.1. Introducere	9
2.2. Abilitățile de coordinare ale derivaților 5 , 11 , 12 și 13 la fragmente de aur.....	9
2.3. Abilitățile de coordinare ale derivaților 5 și 11 față de fragmente de wolfram.....	11
2.4. Abilitățile de coordinare ale derivaților 5 , 7 , 9 , 11 , 12 și 13 față de fragmente care conțin paladiu.....	12
Capitolul 3. Noi tetrilene stabilizate cu derivați de tipul fosfavinil(calcogenoxo)fosforanilor.....	18
3.1. Introducere	18
3.2. Studiu teoretic referitor la stabilizarea speciilor $E(II)$ cu derivați de tipul fosfavinil(calcogenoxo)fosforanilor.....	18
3.3. Studiu de reactivitate al derivaților de tipul fosfavinil(calcogenoxo)fosforanilor față de compuși organolitiați	18
3.4. Noi tetrilene stabilizate cu liganzi ce conțin unitatea $P=C-P$ sau $P=C-P(=X)$ ($X = S, Se$)	20
Concluzii generale	24
Derivați noi obținuți.....	26
Referințe bibliografice	29

Cuvinte cheie: fosfavinil(calcogenoxo)fosforani, complecși metalici, germilene

Introducere Generală

Teza de doctorat conține un studiu bibliografic și unul experimental referitor la sinteza și caracterizarea unor derivați de tip fosfavinil(calcogenoxo)fosforani utilizați ca liganzi în sinteza de noi compuși coordinativi și organometalici dar și în stabilizarea speciilor de tip E(II) în stare de valență joasă.

Lucrarea este structurată în două părți principale: partea I care conține un studiu bibliografic și partea II care prezintă rezultatele originale obținute. Principalele obiective ale tezei și anume sinteza și caracterizarea de derivați bogați în electroni de tipul fosfavinilfosforanilor $P=C-P$ și respectiv fosfavinil(calcogenoxo)fosforanilor $P=C-P(=X)$ ($X=O, S, Se$), sinteza și caracterizarea de noi compuși coordinativi ai derivaților mai sus menționați cu metale tranziționale și sinteza și caracterizarea primelor tetrilene stabilizate cu derivați care conțin unitatea $P=C-P$ și $P=C-P(=X)$ sunt detaliate în cele trei capitole din partea de contribuții originale.

PART I. STUDIU BIBLIOGRAFIC

Chimia compușilor care conțin unitatea $P=C-P$ sau $P=C-P(=X)$ ($X = \text{calcogen}$) reprezintă un subiect interesat de cercetare datorită posibilității utilizării acestora ca “building blocks” în chimia compușilor coordinativi și organometalici. Stabilitatea acestor sisteme chimice a fost realizată prin utilizarea de substituenți voluminoși cu efecte sterice pronunțate și/sau prin utilizarea de substituenți cu efecte electronice la nivelul ambilor atomi de fosfor. Având în vedere faptul că derivații de tip $P=C-P(=X)$ au cei doi atomi de fosfor în stări de oxidare diferite, P(III) și P(V), aceștia se pot comporta ca și excelenți liganzi în obținerea derivaților coordinativi cu numeroase metale de tip *d*. Mai mult decât atât, datorită posibilităților multiple de coordinare (perechea de electroni neparticipantă a atomului de fosfor sp^2 , respectiv perechea de electroni de la atomul de calcogen și legătura dublă $P=C$) derivații de tip fosfavinil(calcogenoxo)fosforani pot fi utilizați ca “building blocks” atât în sinteza compușilor organometalici cât și în cea a celor coordinativi sau în stabilizarea speciilor E(II) ($E = Si, Ge, Sn, Pb$).

În primele două părți ale studiului bibliografic este descrisă sinteza și caracterizarea derivaților care conțin unitatea $P=C-P$ sau $P=C-P(=X)$ ($X = O, S$) împreună cu sinteza și caracterizarea complexelor acestora cu diferite metale din blocul *d* precum Au, W, Pd și Pt. În literatura de specialitate a fost raportat un singur complex cu aur spre deosebire de un număr mai mare de complexe cu wolfram și paladiu.

În ultima parte a studiului bibliografic este prezentată o introducere scurtă despre tertrilene împreună cu sinteza unor specii de tip E(II) stabilizate cu carbene N-heterociclice. În plus este descrisă sinteza și caracterizarea primelor germilene și stanilene stabilizate cu derivați care conțin unitatea $P=C$. Un studiu de reactivitate al acestora față de calcogeni și câteva metale tranziționale este de asemenea prezentat.

PART II. CONTRIBUȚII ORIGINALE

Capitolul 1. Sinteza derivaților bogați în electroni de tipul P=C-P și P=C-P(=X) (X = O, S, Se)

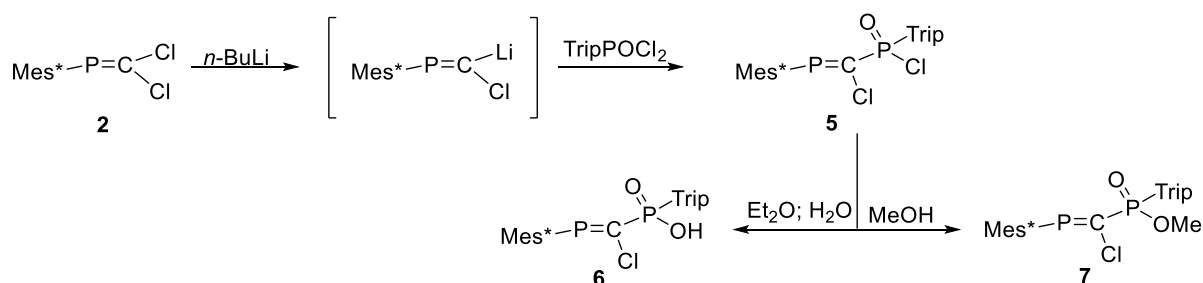
1.1. Introducere

Chimia compușilor care conțin unitatea P=C-P sau unitatea P=C-P(=X) (X = calcogen) beneficiază de un mare interes datorită utilizării acestora ca liganzi în sinteza de noi compuși coordinativi și organometalici.¹ Stabilitatea acestor sisteme poate fi mărită prin utilizarea de substituenți organici voluminoși cu efecte sterice și/sau prin utilizarea de substituenți cu efecte electronice.

În acest capitol este prezentată sinteza și caracterizarea fizico-chimică și structurală a derivaților care conțin fragmente de tipul P=C-P sau P=C-P(=X) (X= O, S, Se) care vor fi folosiți în continuare ca liganzi în vederea obținerii de noi compuși coordinativi și organometalici. Studiul experimental a fost completat de un studiu teoretic realizat prin metode DFT care se axează pe influența pe care o poate avea utilizarea de diferiți substituenți atașați atomilor de fosfor în preferințele de coordinare ale acestor tipuri de sisteme la diferite metale din blocul *d*.

1.2. Sinteza derivaților fosfavinil(oxo)fosforani care conțin unitatea P=C-P(=O)

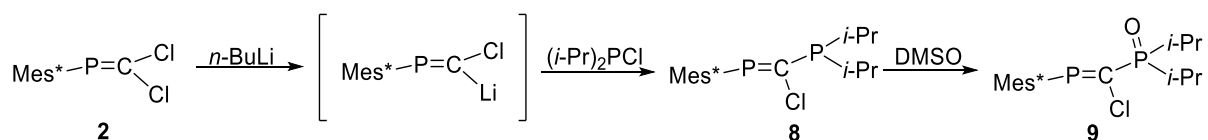
Adăugarea unui echivalent de *n*-BuLi peste o soluție de Mes*P=CCl₂^{2,3} **2** în THF, la temperatura scăzută a dus la formarea unui intermediar litiat, Mes*P=C(Cl)Li, care reacționează mai departe cu derivatul **4** (TripPOCl₂)⁴ rezultând compusul Mes*P=C(Cl)-P(=O)(Cl)Trip **5** cu un randament bun (Schema 1).



Schema 1. Sinteza derivaților Mes*P=C(Cl)-P(=O)(Cl)Trip (**5**), Mes*P=C(Cl)-P(=O)(OH)Trip (**6**) și a Mes*P=C(Cl)-P(=O)(OMe)Trip (**7**)

În încercarea de a obține cristale pentru un studiu de difracție pe raze X, compusul **5** a fost recristalizat în dietil eter obținându-se astfel, după câteva zile, compusul de hidroliză **6** sub formă de cristale albe. Mai mult decât atât, în urma reacției dintre compusul **5** și metanol s-a obținut, după câteva zile, un nou derivat $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{P}(=\text{O})(\text{Trip})(\text{OMe})$ **7** (Schema 1).

Compusul $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{P}(=\text{O})(i\text{-Pr})_2$ **9** a fost obținut în două etape de sinteză conform Schemei 2. În prima etapă, o soluție de $(i\text{-Pr})_2\text{PCl}$ în THF a fost adăugată peste intermediarul litiat al compusului **2**, la temperatură scăzută. Derivatul **8** a fost obținut sub forma unui ulei galben deschis și a fost folosit ulterior fără purificare prealabilă.

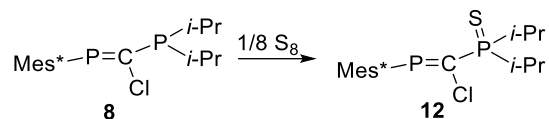


Schema 2. Sinteza derivatului $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{P}(=\text{O})(i\text{-Pr})_2$ (**9**)

În continuare, compusul **8** a fost reacționat cu DMSO în toluen sub reflux, obținându-se astfel derivatul **9** care a fost separat sub forma unor cristale incolore din pentan, la temperatură scăzută.

1.3. Sinteza derivaților fosfavinil(tioxo)fosforani care conțin unitatea $\text{P}=\text{C}-\text{P}(=\text{S})$

Compusul $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{P}(=\text{S})(i\text{-Pr})_2$ **12** a fost sintetizat printr-o metodă similară cu cea descrisă în cazul derivatului **9**. Astfel, compusul **8** a fost oxidat cu 100% exces de sulf, conform Schemei 3.

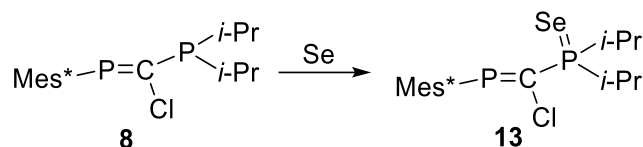


Schema 3. Sinteza derivatului $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{P}(=\text{S})(i\text{-Pr})_2$ (**12**)

După purificare, compusul $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{P}(=\text{S})(i\text{-Pr})_2$ **12** a fost obținut sub forma unor cristale galbene obținute prin recristalizare din pentan, la temperatura camerei.

1.4. Sinteza unui fosfavinil(selenoxo)fosforan care conține unitatea $\text{P}=\text{C}-\text{P}(=\text{Se})$

Compusul $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{P}(=\text{Se})(i\text{-Pr})_2$ **13** a fost sintetizat în mod similar cu analogul său cu sulf conform Schemei 4.



Schema 4. Sinteza derivatului $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{P}(\text{=Se})(\text{i-Pr})_2$ (**13**)

După purificare, prin recristalizare din pentan și toluen la temperatură scăzută, derivatul **13** a fost obținut sub forma unor cristale galbene.

1.5. Caracterizare fizico-chimică și structurală

1.5.1. Investigare prin spectroscopie RMN

Toți derivații obținuți **5-9**, **12** și **13** au fost caracterizați în soluție prin spectroscopie de rezonanță magnetică nucleară (^1H , ^{13}C , ^{31}P , HSQC, HMBC, COSY). Toate spectrele RMN au fost înregistrate în CDCl_3 . În Tabelul 1 sunt prezentate datele din spectrele de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN ale compușilor **5**, **6**, **7**, **9**, **12** și **13**.

Tabel 1. Date $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3) ale compușilor **5**, **6**, **7**, **9**, **12** și **13**.

Compus	$\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}(\text{ppm})$		$^2J_{\text{P,P}} (\text{Hz})$
	P=C	P-C	
$\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{P}(\text{=O})(\text{Cl})\text{Trip}$ 5	309,1	41,0	139,2
$\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{P}(\text{=O})(\text{OH})\text{Trip}$ 6	297,2	34,1	130,3
$\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{P}(\text{=O})(\text{OMe})\text{Trip}$ 7	301,4	32,0	117,4
$\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{P}(\text{=O})(\text{i-Pr})_2$ 9	321,1	56,8	58,4
$\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{P}(\text{=S})(\text{i-Pr})_2$ 12	330,7	74,4	85,8
$\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{P}(\text{=Se})(\text{i-Pr})_2$ 13	336,1	69,8	95,4

În cazul derivaților **5**, **6**, **7**, **9**, **12** și **13**, semnalele atribuite atomului de fosfor implicat în legătura dublă sunt dezecranate în comparație cu semnalul observat pentru materia de pornire Mes^*PCl_2 **2** pentru care semnalul specific atomului de P(III) se află la o deplasare chimică de 232,3 ppm. Toate semnalele din spectrele de fosfor rămân în domeniul specific pentru acest tip de derivați, cu valori cuprinse între 297 și 336 ppm (pentru atom de fosfor P(III) și între 32-75 ppm pentru atomul de fosfor P(V)).^{5,6,7,8}

Analiza RMN completă pentru toți acești derivați este redată în detaliu în teza de doctorat.

1.5.2. Studiul compușilor prin difracție de raze X

Structurile derivaților **6**, **9**, **12** și **13** în stare solidă au fost determinate prin difracție de raze X pe monocristal. Compusul **6** a fost obținut sub forma unor monocristale dintr-o soluție de dietil eter prin evaporare lentă, la temperatura camerei. În Figura 1 este prezentată structura moleculară a derivatului **6** care cristalizează cu două molecule independente asociate cu doi enantiomeri diferiți $R_{P(V)}$ and $S_{P(V)}$ în unitatea asimetrică. Prezența celor doi izomeri fiind datorată chiralității atomului de fosfor P(V).

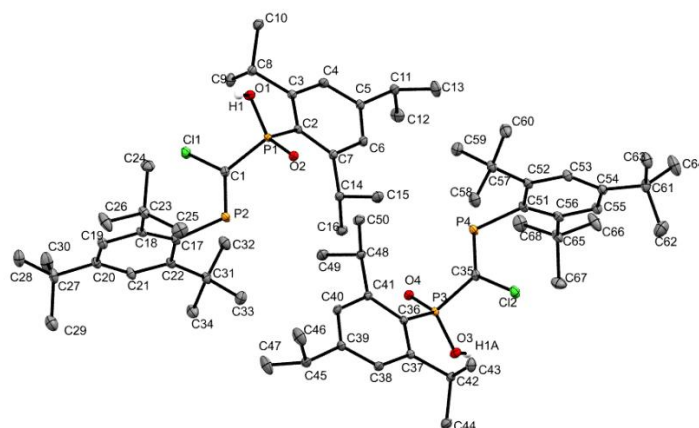


Figura 1. Structura moleculară a derivatului $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})\text{Trip}$ **6** prezentată cu elipsoizi la probabilitate de 40%; ($R_{P(V)}$) izomer (stânga) și ($S_{P(V)}$) izomer (dreapta). Atomii de hidrogen sunt omiși pentru claritate.

Lungimile legăturilor $\text{P}=\text{C}$ sunt 1,683(1) (molecula 1) și 1,682(1) Å (molecula 2), în timp ce lungimile legăturilor $\text{Mes}^*(\text{C})-\text{P}$ au aceeași valoare pentru ambii enantiomeri de 1,838(1) Å. De asemenea, unghiurile de legătură sunt de 117,5(1)° și 118,2(1)° aflându-se în domeniul specific așteptat pentru derivați similari.⁵

Cristalizarea, la temperatură scăzută, din pentan (pentru compușii **9** și **12**) și din pentan și toluen (pentru compusul **13**) a dus la obținerea de monocristale adecvate pentru un studiu de difracție de raze X. Derivații **9**, **12** și **13** cristalizează în grupuri spațiale monoclinice $P 2_1/c$ și $P 2_1/n$ cu o singură moleculă în unitatea asimetrică, conform Figurii 2.

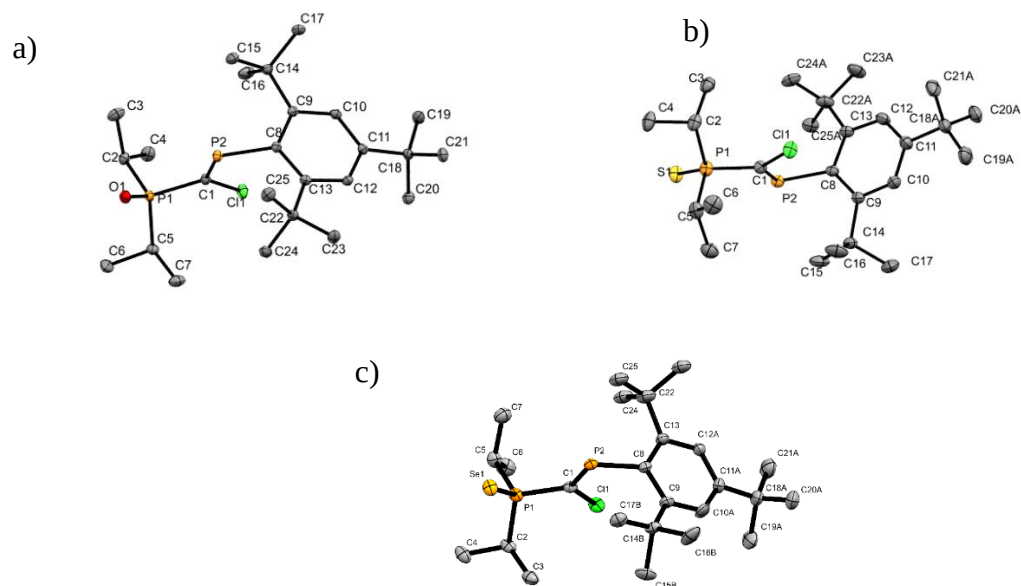


Figura 2. Structurile moleculare ale derivaților **9** (a), **12** (b) și **13** (c) prezentate cu elipsoizi la probabilitate de 40%. Atomii de hidrogen sunt omiși pentru claritate.

Lungimile și unghiurile de legătură relevante sunt, conform așteptărilor, foarte similare între cei trei compuși **9**, **12** și **13**. Astfel, lungimea legăturii P=C în cazul compușilor **9** și **12** este de 1,681(1) Å, în timp ce în cazul compusului **13** este de 1,680(2) Å. Aceste valori sunt similare cu cele observate pentru compusul **6** (1,683(1) Å).

1.5.3. Studiul compușilor prin spectrometrie de masă

Pentru toți compușii noi sintetizați **5-7**, **9**, **12** și **13** au fost înregistrate spectre de masă de înaltă rezoluție folosind ionizare electrospray (ESI). Datele din spectrele HRMS fiind prezentate în teza extinsă.

1.6. Studiu DFT

Completarea studiului asupra proprietăților structurale și electronice ale compușilor care conțin unitatea P=C-P(=X) (X = O, S) A fost realizată prin calculator DFT. Conform acestor investigații teoretice, atât volumul grupărilor R cât și electronegativitatea substituenților R' afectează doar într-o mică măsură lungimile legăturilor P=C, C-P și P=X, lungimile legăturilor crescând o dată cu creșterea volumului grupărilor R. Informațiile complete sunt redată în teza de doctorat.

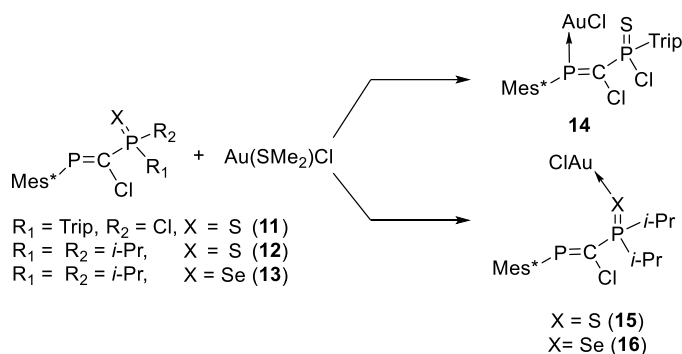
Capitolul 2. Studiul capacității de coordinare al fosfavinil(calcoogenoxo)fosforanilor ($P=C-P(=X)$; $X=O, S, Se$) la metale tranziționale

2.1. Introducere

În acest capitol este prezentat un studiu al capacității de coordinare al fosfavinil(calcoogenoxo)fosforanilor față de unele metale tranziționale (Au, W, Pd). Acest studiu își propune să aducă informații valoroase atât despre rolul pe care îl au grupările organice în stabilizarea derivaților de tipul $P=C-P(=X)$ cât și despre efectele induse de aceste grupări asupra capacității de coordinare ale acestor compuși la metalele din blocul *d*. Sinteza și caracterizarea tuturor compuşilor obținuți este rezumată în secțiunile următoare.

2.2. Abilitățile de coordinare ale derivaților **5**, **11**, **12** și **13** la fragmente de aur

În continuare este prezentată capacitatea de coordinare a $Mes^*P=C(Cl)-P(=S)(Cl)Trip$ **11**, $Mes^*P=C(Cl)-P(=S)(i-Pr)_2$ **12** și a $Mes^*P=C(Cl)-P(=Se)(i-Pr)_2$ **13** la fragmente de aur provenite din $Au(SMe_2)Cl$. Strategia de sinteză în vederea obținerii de noi complecși cu aur cu unitatea $P=C-P(=S)$ este expusă în Schema 5.



Schema 5. Sinteza derivaților $\{Mes^*P=C(Cl)-P(=S)(Cl)Trip\}AuCl$ (**14**) $\{Mes^*P=C(Cl)-P(=S)(i-Pr)_2\}AuCl$ (**15**) și a $\{Mes^*P=C(Cl)-P(=Se)(i-Pr)_2\}AuCl$ (**16**)

Astfel au fost sintetizați și complet caracterizați în soluție prin spectroscopie RMN și spectrometrie HRMS trei noi complecși cu aur **14-16**. Reacția dintre compusul **11** și un echivalent de $Au(SMe_2)Cl$ a dus la obținerea unui complex cu aur $\{Mes^*P=C(Cl)-P(=S)(Cl)Trip\}AuCl$ **14** care a fost pus în evidență, în soluție, prin spectroscopie multinucleară RMN. În spectrul $^{31}P\{^1H\}$ NMR al complexului obținut se observă două semnale de tip dublet: unul la o deplasare chimică de 251,1 ppm atribuit atomului de fosfor P(III) iar celălalt la o deplasare chimică de 70,1 ppm pentru atomul de fosfor P(V) cu o constantă de cuplaj de 81,5 Hz.

Complexul **15** a fost obținut prin reacția compusului **12** cu fragmentul de aur în diclorometan, la temperatura camerei, reacția fiind completă după 20 de minute. Conform spectrului $^{31}P\{^1H\}$ NMR al compusului **15**, un comportament diferit a fost observat: semnalele

de rezonanță atribuite celor doi atomi de fosfor (327,3 și 73,8 ppm pentru P(III) și P(V)) se deplasează foarte puțin comparativ cu semnalele ligandului **12** (330,7 ppm pentru P(III) și 74,4 ppm pentru P(V)). Cu toate acestea, diferența mare între constantele de cuplaj de 68,7 Hz în cazul complexului cu aur **15** și 85,8 Hz pentru compusul **12** susținută de analizele RMN și HRMS sugerează formarea unui nou complex cu aur $\{\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{P}(=\text{S})(i\text{-Pr})_2\}\text{AuCl}$ **15**. Structura în stare solidă a compusului **15** a fost determinată prin difracție de raze X pe monocristal (Figura 3).

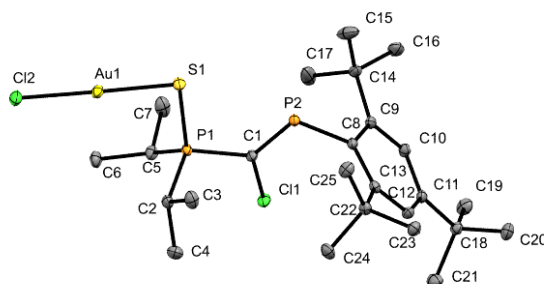


Figura 3. Structura moleculară a derivatului **15** prezentată prin elipsoizi la probabilitate de 40%. Atomii de hidrogen sunt omiși pentru claritate.

Lungimile legăturilor P=C și P=S sunt de 1,686(1) Å și de 2.024(1) Å, ușor alungite în comparație cu cele înregistrate în cazul ligandului **12** spre deosebire de lungimea legăturii P-C care este ușor micșorată.

Chiar dacă în stare solidă coordinarea compusului **12** la aur este realizată prin atomul de sulf, în soluție complexul **15** prezintă fluxionalitate. Conform calculelor DFT, o diferență de energie foarte mică ($<0,5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) a fost observată între complexii cu aur formați prin $\text{S} \rightarrow \text{Au}$ sau prin $\text{P(III)} \rightarrow \text{Au}$.

Reacția dintre derivatul $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{P}(=\text{Se})(i\text{-Pr})_2$ **13** și un echivalent de $\text{Au}(\text{SMe}_2)\text{Cl}$, în CH_2Cl_2 , a dus la obținerea complexului **16** care a fost complet caracterizat în soluție prin spectroscopie RMN și spectrometrie HRMS, iar în stare solidă prin difracție de raze X pe monocristal. În spectrul $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN al compusului **16** se observă două semnale de rezonanță de tip dublet unul la o deplasare chimică de 331,4 ppm atribuit atomului de fosfor P(III) și unul la 64,1 ppm pentru atomul de fosfor P(V) cu o constantă de cuplaj de 92.0 Hz. De asemenea, au fost observați sateliți în cazul ambelor semnale de rezonanță, cu o constantă de cuplaj P-Se de 71,6 Hz pentru semnalul mai dezecranat, cealaltă constantă de cuplaj P-Se fiind de 664,2 Hz.

Compusul **16** a fost obținut sub forma cristalină, dar datorită stabilității scăzute a acestuia în soluție la temperatura camerei precum și a solubilității scăzute în diferiți solvenți organici s-au putut obține doar cristale de calitate redusă. Chiar dacă rafinarea completă a structurii nu a fost posibilă, datele obținute indică faptul că ligandul coordinează la centrul metalic prin atomul de seleniu (Figura 4).

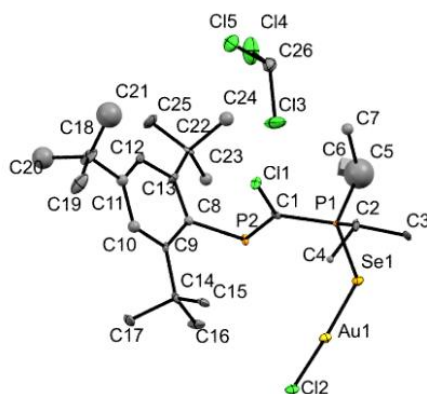
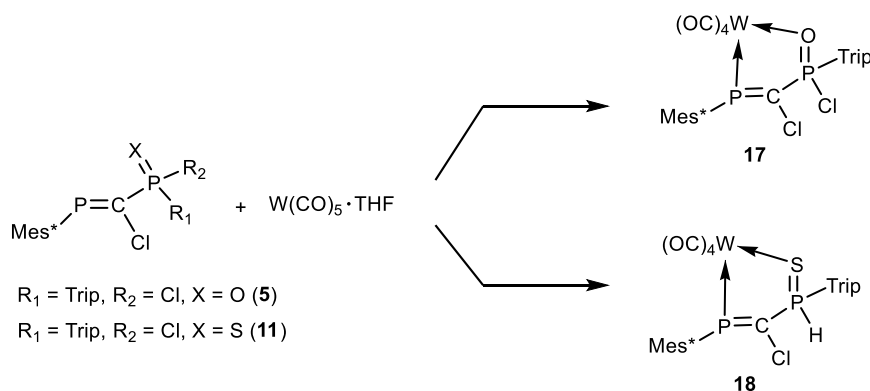


Figura 4. Structura moleculară a derivatului **16** prezentată prin elipsoizi la probabilitate de 40%. Atomii de hidrogen sunt omiși pentru claritate.

Preferințele de coordonare în cazul complexului **16** au fost de asemenea investigate prin calcule DFT, unde s-a observat că derivatul format prin coordonarea atomului de seleniu la aur este cu aproximativ 2,5 kcal·mol⁻¹ mai stabil decât cel format printr-o coordonare P(III)→Au.

2.3. Abilitățile de coordonare ale derivaților **5** și **11** față de fragmente de wolfram

În completarea studiului privind capacitatea de coordonare a derivaților de tipul P=C-P(=X) (X = O, S) la unele metale din blocul *d*, au fost efectuate reacțiile dintre compușii **5** și **11** cu W(CO)₅·THF conform Schemei 6.



Schema 6. Sinteza derivaților {Mes*P=C(Cl)-P(=O)(Cl)Trip}W(CO)₄ (**17**) și a {Mes*P=C(Cl)-P(=S)(Trip)H}W(CO)₄ (**18**)

În urma reacției dintre derivatul Mes*P=C(Cl)-P(=O)(Cl)Trip **5** și o soluție proaspăt preparată de W(CO)₅·THF, s-a obținut complexul chelat corespunzător, {Mes*P=C(Cl)-P(=O)(Cl)Trip}W(CO)₄ **17**. Compusul **17** a fost obținut sub forma unor cristale roșii închis și

a fost complet caracterizat în soluție prin spectroscopie RMN și spectrometrie HRMS, și în stare solidă prin difracție de raze X pe monocristal. În spectrul $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ al derivatului **17** s-au observat două semnale de tip dublet: unul la o deplasare chimică de 332,4 ppm pentru atomul de fosfor P(III) iar celălalt la o deplasare chimică de 73,0 ppm atribuit atomului de fosfor P(V) cu o constantă de cuplaj de 104.1 Hz. De asemenea, în cazul atomului de fosfor implicat în legătura dublă au fost observați sateliți datorită coordinării directe a acestuia la fragmentul metalic.

Structura în stare solidă a derivatului **17** a fost determinată prin difracție de raze X pe monocristal (Figura 5).

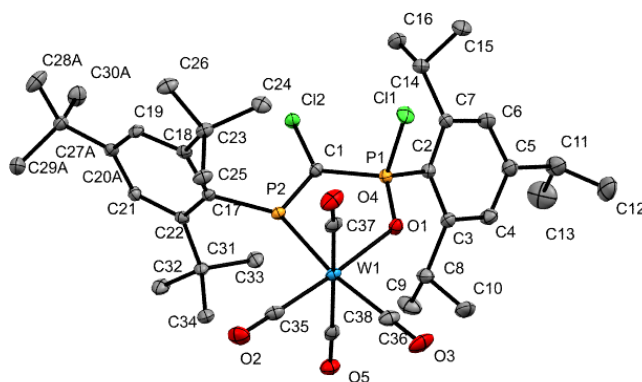


Figura 5. Structura moleculară a derivatului **17** prezentată prin elipsoizi la probabilitate de 40%. Atomii de hidrogen sunt omiși pentru claritate.

Coordinarea ligandului **5** la fragmentul metalic este realizată prin atomul de fosfor P(III) și prin atomul de oxigen, obținându-se astfel complexul chelat **17** unde se poate observa geometria atomului de wolfram ca fiind una de octaedru distorsionat.

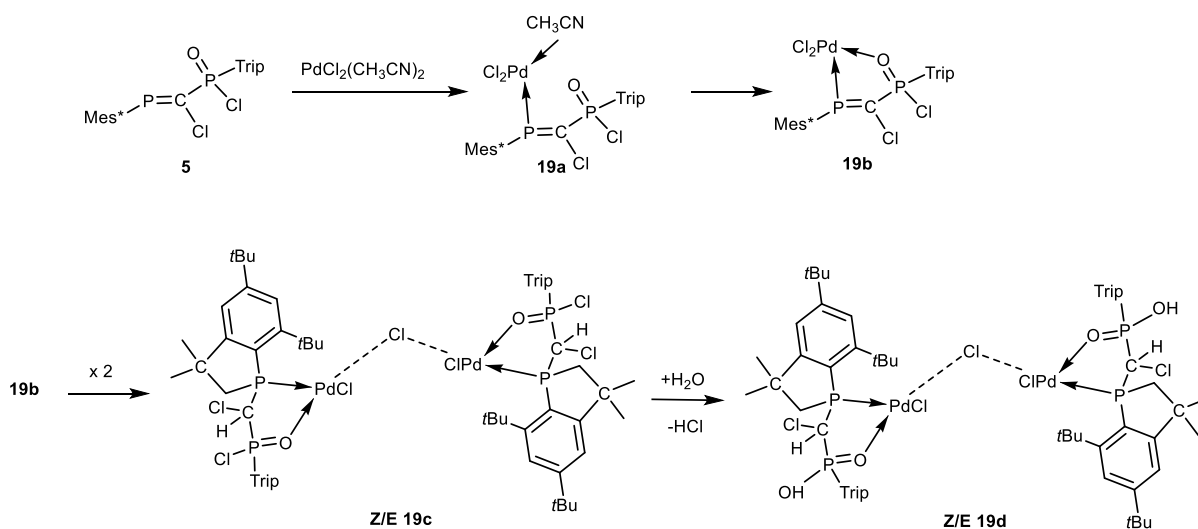
În încercarea de a obține complexul chelat cu sulf, compusul $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{P}(=\text{S})(\text{Trip})$ **11** a fost lăsat să reacționeze cu $\text{W}(\text{CO})_5 \cdot \text{THF}$ în aceleași condiții ca derivatul **5**, dar, în acest caz, complexul dorit nu a fost obținut. Prin urmare a fost abordată o alta strategie de sinteză: o soluție formată din compusul **11** și $\text{W}(\text{CO})_6$ în THF a fost iradiată cu o lampa de imersie de Hg timp de 6 ore, obținându-se astfel complexul chelat $\{\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{P}(=\text{S})(\text{Trip})\text{H}\}\text{W}(\text{CO})_4$ **18** sub forma unei pulberi maro. Compusul **18** a fost complet caracterizat în soluție prin spectroscopie RMN. Astfel, în spectrul $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN se remarcă prezența a două semnale de rezonanță de tip dublet unul la o deplasare chimică de 299,2 ppm atribuit atomului de fosfor P(III) iar celălalt la o deplasare chimică de 10,3 ppm pentru atomul de fosfor P(V) având o constantă de cuplaj de 128,3 Hz.

2.4. Abilitățile de coordinare ale derivaților **5**, **7**, **9**, **11**, **12** și **13** față de fragmente care conțin paladiu

În încercarea de a înțelege modalitatea în care substituenții atașați atomului de fosfor P(V) din derivații de tip $\text{P}=\text{C}-\text{P}(=\text{X})$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$), poate influența coordinarea acestora la

diferite metale tranzitionale, au fost efectuate reacțiile dintre Mes*P=C(Cl)-P(=O)(Trip)Cl **5**, Mes*P=C(Cl)-P(=O)(OMe)Trip **7**, Mes*P=C(Cl)-P(=O)(i-Pr)₂ **9**, Mes*P=C(Cl)-P(=S)(Cl)Trip **11**, Mes*P=C(Cl)-P(=S)(i-Pr)₂ **12** și Mes*P=C(Cl)-P(=Se)(i-Pr)₂ **13** cu fragmente de paladiu.

Derivatul **5** a fost reacționat cu PdCl₂(CH₃CN)₂ în diclorometan, la temperatura camerei conform Schemei 7. După o oră, în spectrul ³¹P{¹H} RMN înregistrat se observă două semnale de tip dublet: unul la o deplasare chimică de 255,6 ppm atribuit atomului de fosfor P(III) iar celălalt la 71,6 ppm pentru atomul de fosfor P(V) cu o constantă de cuplaj de 99,4 Hz, sugerând formarea compusului **19a**. Complexul nou format a fost caracterizat doar în soluție prin spectroscopie RMN.



Schema 7. Sinteza complexșilor cu paladiu (**19a**)-(19d)

Derivatul **19a** evoluează, peste noapte, într-un nou complex care conține paladiu (**19b** Schema 7) care a fost complet separat datorită solubilității scăzute a acestuia în pentan și complet caracterizat în soluție. Astfel, în spectrul ³¹P{¹H} RMN se observă două semnale de tip dublet: unul la o deplasare chimică de 219,2 ppm atribuit atomului de fosfor P(III) iar celălalt la 42,5 ppm pentru atomul de fosfor P(V) având o constantă de cuplaj de 79,5 Hz. În încercarea de a obține cristale adecvate pentru un studiu de difracție de raze X, am observat evoluția derivatului **19b**, în soluție, într-un complex dimeric de paladiu format dintr-un amestec de izomeri Z/E care conține un atom de clor în punte **19c** (Schema 7). Compusul **19c** hidrolizează formându-se astfel derivatul **19d** care a fost complet caracterizat în soluție. Astfel, prezența în spectrul ³¹P{¹H} RMN a două semnale de rezonanță la deplasările chimice de 47,6 ppm și 51,3 ppm cu o constantă de cuplaj de 20,1 Hz sugerează formarea unui nou compus.

Structura în stare solidă a compusului **19d** a fost determinată prin difracție de raze X pe monocristal și este prezentată în Figura 6.

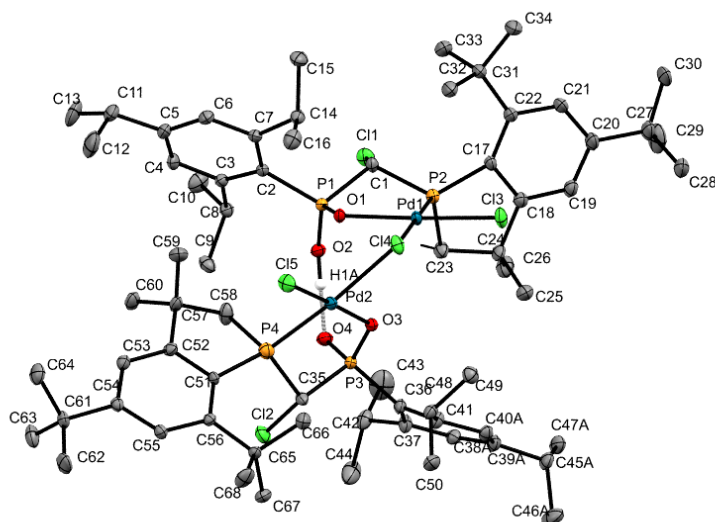
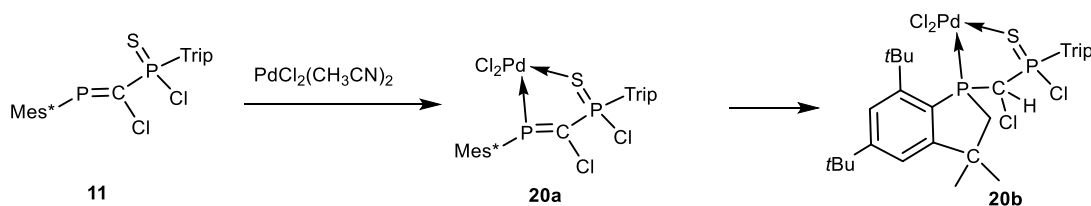


Figura 6. Structura moleculară a derivatului **19d** prezentată prin elipsoizi la probabilitate de 40%. Atomii de hidrogen sunt omiși pentru claritate.

În structura compusului **19d** se evidențiază doi atomi de paladiu interconectați printr-o punte de clor. De asemenea, se observă prezența unui heterociclu de cinci atomi format datorită activării unei legături $C_{sp^3}-H$ a unei grupări *o*-metil din Mes* urmată de o adiție *trans* la legătura dublă.

În mod similar, reacția compusului $Mes^*P=C(Cl)-P(=S)(Cl)Trip$ **11** cu $PdCl_2(CH_3CN)_2$, duce la formarea a doi noi complecși cu paladiu conform Schemei 8.



Schema 8. Sinteza complecșilor cu paladiu (**20a**) și (**20b**)

Complexul **20a** a fost obținut ca specie intermediară, din amestecului de reacție după 30 de minute, la temperatura camerei și a fost pus în evidență prin spectroscopie RMN. Astfel, prezența în spectrul $^{31}P\{^1H\}$ RMN a două semnale de rezonanță de tip dublet unul la o deplasare chimică de 267, 5 ppm atribuit atomului de fosfor P(III) iar celălalt la o deplasare chimică de 89,7 ppm pentru atomul de fosfor P(V) având o constantă de cuplaj de 127,2 Hz sugerează formarea unui compus care conține o legătură dublă $P=C$. Amestecul de reacție evoluează în scurt timp într-un compus mai stabil $\{CyMes^*P-CH(Cl)-P(=S)(Cl)Trip\}PdCl_2$ **20b** care a fost complet caracterizat în soluție prin spectroscopie RMN și prin spectrometrie HRMS. În spectrul $^{31}P\{^1H\}$ RMN se observă două semnale de tip dublet unul la o deplasare

chimică de 102,6 ppm pentru atom de fosfor cy-Mes*P iar celălalt la o deplasare chimică de 69,2 ppm pentru atomul de fosfor P(V) având o constantă de cuplaj de 46,8 Hz.

Compusul **20b** a fost obținut sub forma unor cristale galbene prin recristalizare din pentan la temperatură scăzută. Structura în stare solidă a complexului cu paladiu **20b** a fost determinată prin difracție de raze X pe monocristal și este prezentată în Figura 7.

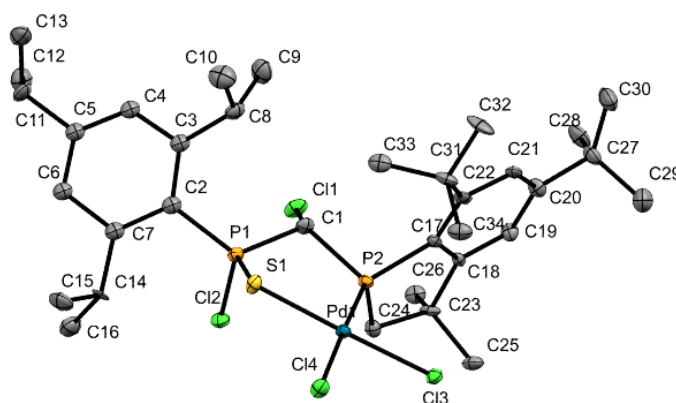
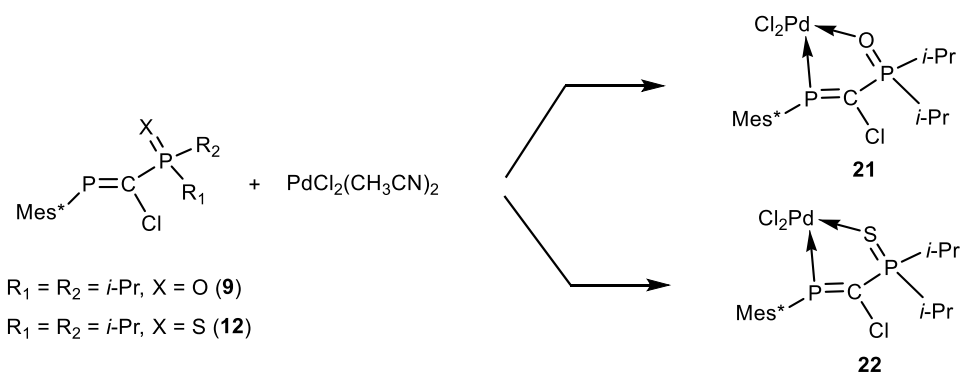


Figura 7. Structura moleculară a derivatului **20b** prezentată prin elipsoizi la probabilitate de 40%. Doar izomerul ($R_{P(V)}$, $R_{P(III)}$) este prezentat. Atomii de hidrogen sunt omiși pentru claritate.

Lungimile legăturilor (Mes*)P-C sunt de 1,90(1) și 1,89(1) Å în bună corelație cu cele raportate în cazul compusului **19b**.

Pentru a verifica dacă într-adevăr în cazul complexșilor cu paladiu prezența unui nucleofil atașat atomului de fosfor P(V) duce la formarea unui heterociclu format din cinci atomi, s-au efectuat reacțiile compușilor Mes*P=C(Cl)-P(=O)(i-Pr)₂ **9**, Mes*P=C(Cl)-P(=S)(i-Pr)₂ **12** și Mes*P=C(Cl)-P(=Se)(i-Pr)₂ **13** cu PdCl₂(CH₃CN)₂ (pentru **9** și **12**) și cu PdCl₂(COD) (pentru **13**) în CH₂Cl₂. În urma reacțiilor dintre compușii **9** și **12** cu un fragment de paladiu se obțin complexșii chelați corespunzători **21** și **22** conform Schemei 9.



Schema 9. Sinteza derivaților {Mes*P=C(Cl)-P(=O)(i-Pr)₂}PdCl₂ (**21**) și a {Mes*P=C(Cl)-P(=S)(i-Pr)₂}PdCl₂ (**22**)

Ambii complecși de paladiu **21** și **22** au fost complet caracterizați în soluție prin metodele spectroscopice și spectrometrice uzuale iar în cazul compusului **22** și prin difracție de raze X pe monocristal. Spectrul $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN al compusului **21** prezintă două semnale de rezonanță la 262,0 ppm pentru atomul P(III) și la 89,1 ppm pentru atomul P(V) cu o constantă de cuplaj de 47,9 Hz. Valori similare au fost observate și în cazul complexului **22**: 283,6 ppm pentru atomul P(III) și 79,2 ppm pentru atomul P(V) ($^2J_{\text{P,P}} = 68.8$ Hz).

Compusul **22** a fost obținut sub formă de cristale din diclorometan, la temperatura camerei. Structura în stare solidă a derivatului **22** determinată prin difracție de raze X pe monocristal prezentată în Figura 8.

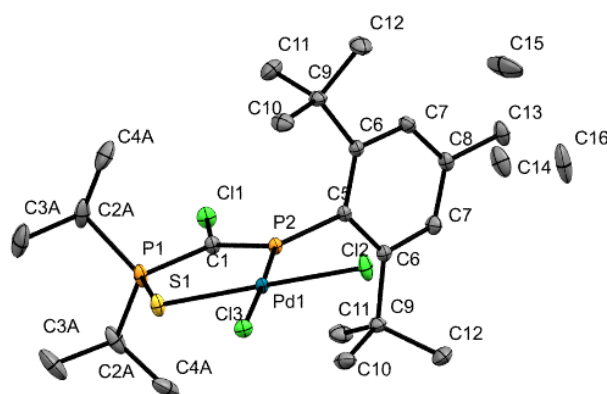
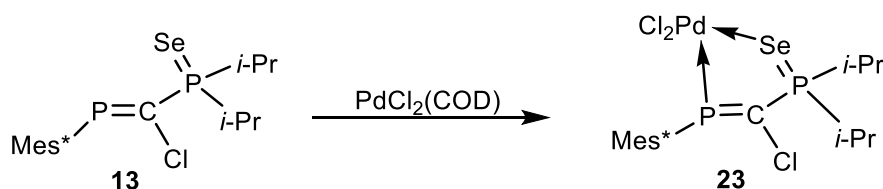


Figura 8. Structura moleculară a derivatului **22** prezentată prin elipsoizi la probabilitate de 40%. Atomii de hidrogen sunt omiși pentru claritate.

Geometria din jurul centrului metalic este plan pătrată, cu mici abateri de la idealitate, ceilalți parametrii geometrici aflându-se în domeniul specific pentru compușii de acest tip.

În plus, derivatul $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{P}(=\text{Se})(i\text{-Pr})_2$ **13** a fost reacționat cu $\text{PdCl}_2(\text{COD})$ folosind aceeași strategie de sinteză utilizată în cazul analogilor săi cu sulf și oxigen, obținându-se complexul chelat corespunzător **23** (Schema 10).



Schema 10. Sinteza derivatului $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{P}(=\text{Se})(i\text{-Pr})_2\text{PdCl}_2$ (**23**)

Complexul **23** a fost obținut sub forma unor cristale portocalii dintr-un amestec de toluen și hexan la temperatură scăzută și a fost complet caracterizat în soluție. În spectrul $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN se observă două semnale de tip dublet: unul la o deplasare chimică de 284,0

ppm atribuit atomului de fosfor P(III) ($^2J_{P,P} = 76,3$ Hz) iar celălalt la 64,1 ppm pentru atomul de fosfor P(V) ($^2J_{P,P} = 76,3$ Hz, $^1J_{P,Se} = 526,2$ Hz). Mai mult decât atât, prezența unui dublet de dublete, în spectrul ^{77}Se RMN, la o deplasare chimică de -103,2 ppm ($^1J_{P,Se} = 526,2$ Hz și $^3J_{P,Se} = 21,9$ Hz) sugerează formarea unui nou compus **23**.

În Figura 9 este prezentată structura în stare solidă a derivatului **23** determinată prin difracție de raze X pe monocristal.

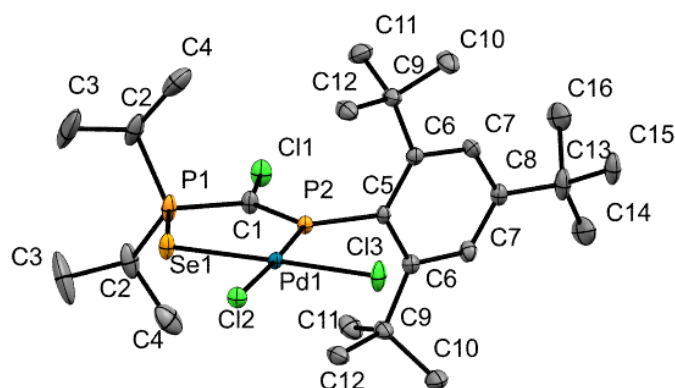


Figura 9. Structura moleculară a derivatului **23** reprezentată prin elipsoizi la probabilitate de 40%. Atomii de hidrogen sunt omiși pentru claritate.

Și în acest caz geometria din jurul atomului de paladiu este aproape plan pătrată, similară cu cea observată anterior în cazul complexului **22**. Lungimile legăturilor P=C și C-P sunt 1,670(3) Å și 1,796(3) Å având valori similare cu cele raportate în cazul compusului **22**.

Capitolul 3. Noi tetrilene stabilizate cu derivați de tipul fosfavinil(calcogenoxo)fosforanilor

3.1. Introducere

În acest capitol este prezentat un studiu referitor la stabilizarea speciilor E(II) cu derivați de tipul fosfavinil(calcogenoxo)fosforanilor. Calculele teoretice care au avut ca rol determinarea parametrilor sterici care contribuie la stabilizarea acestor derivați s-au realizat prin metode DFT, QTAİM și NBO. Cercetarea continuă cu studiile experimentale privind reactivitatea fosfavinil(calcogenoxo)fosforanilor față de derivați organolitiați și continuă cu studii privind sinteza și caracterizarea primelor tetrilene stabilizate cu derivați de tipul fosfavinil(calcogeno)fosforanilor.

3.2. Studiu teoretic referitor la stabilizarea speciilor E(II) cu derivați de tipul fosfavinil(calcogenoxo)fosforanilor

În prima parte a acestui capitol sunt prezentate rezultatele studiului teoretic prin metode DFT, NBO și QTAİM realizat pentru a evalua stabilizarea speciilor E(II) cu derivați de tipul fosfavinil(calcogenoxo)fosforanilor.

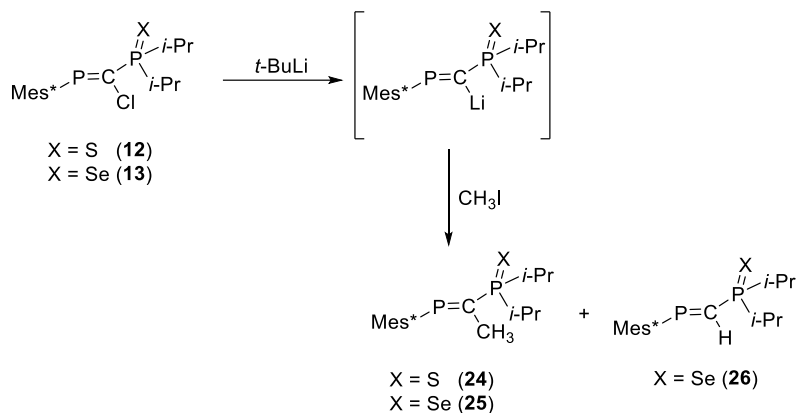
Conform investigațiilor teoretice, cele mai stabile tetrilene ce conțin liganzi cu unitatea $P=C-P(=E)$ sunt sililenele, datorită efectului chelat al acestora în timp ce cea mai mică stabilitate a fost observată în cazul stanilenelor și al plumbilenelor. De asemenea, volumul sau electronegativitatea substituenților prezenți la nivelul atomilor de fosfor afectează doar într-o mică măsură stabilizarea sistemelor studiate.

3.3. Studiu de reactivitate al derivaților de tipul fosfavinil(calcogenoxo)fosforanilor față de compuși organolitiați

A fost efectuat un studiu de reactivitate al compușilor $Mes^*P=C(Cl)-P(=O)(Cl)Trip$ **5**, $Mes^*P=C(Cl)-P(=S)(Cl)Trip$ **11**, $Mes^*P=C(Cl)-P(=O)(i-Pr)_2$ **9**, $Mes^*P=C(Cl)-P(=S)(i-Pr)_2$ **12** și $Mes^*P=C(Cl)-P(=Se)(i-Pr)_2$ **13** față de derivați organolitii precum *n*-BuLi și *t*-BuLi, cele mai bune rezultate fiind obținute în cazul derivatului *t*-BuLi. În urma rezultatelor obținute, am considerat că derivații **9**, **12** și **13** sunt cei mai potriviți pentru a fi utilizați ca "building blocks" în stabilizarea speciilor E(II) datorită prezenței unui singur atom de clor ce poate fi implicat într-o reacție de schimb halogen/litiu. Astfel, cele mai promițătoare rezultate au fost obținute când litierea derivaților care conțin fragmentul $P=C-P(=X)$ a fost realizată cu *t*-BuLi în raport de 1:2.

Compusul $Mes^*P=C(Cl)-P(=S)(i-Pr)_2$ **12** a fost reacționat cu *t*-BuLi în toluen la $-80^{\circ}C$. După 30 de minute, peste amestecul de reacție roșu închis rezultat s-a adăugat CH_3I . După filtrarea sărurilor anorganice de litiu, compusul **24** a fost obținut sub forma unei pulberi galbene

deschis (Schema 11). Derivatul **24** a fost complet caracterizat în soluție prin experimente RMN și HRMS.



Schema 11. Sinteza derivaților $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-P}(=\text{S})(i\text{-Pr})_2$ (**24**) și $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-P}(=\text{Se})(i\text{-Pr})_2$ (**25**)

Spectrul $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN al compusului **24** prezintă două semnale de rezonanță la 316,3 ppm pentru atomul P(III) și la 72,6 ppm pentru atomul P(V) cu o constantă de cuplaj de 85,8 Hz. Mai mult decât atât, prezența unui semnal de tip dublet de cvartete, în spectrul ^{31}P RMN, atribuit atomului de fosfor P(III) sugerează prezența unei grupări CH_3 la nivelul atomului de carbon central.

În aceleași condiții a fost realizată și sinteza derivatului **13** cu CH_3I (Schema 11). În spectrul $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN se observă două semnale de tip dublet: unul la o deplasare chimică de 307,2 ppm atribuit atomului de fosfor P(III) iar celălalt la 69,3 ppm pentru atomul de fosfor P(V) având o constantă de cuplaj de 74,6 Hz. În acest caz, în spectrul $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN au fost observate și două semnale de tip dublet la deplasările chimice de 348,7 ppm (pentru atomul P(III)) și de 56,1 ppm (pentru atomul P(V)) corespunzătoare derivatului protonat **26**.

În plus, structura în stare solidă a compusului **25** a fost determinată prin difracție de raze X pe monocristal (Figura 10).

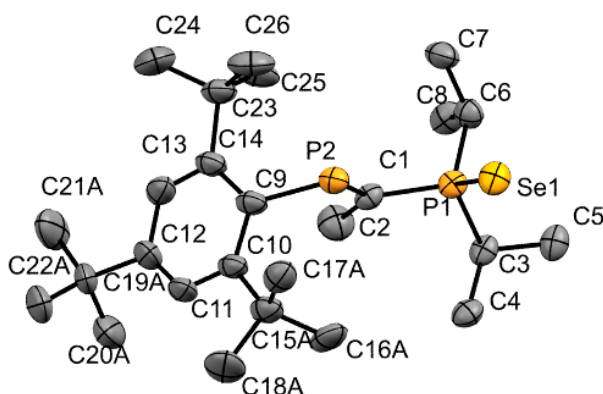
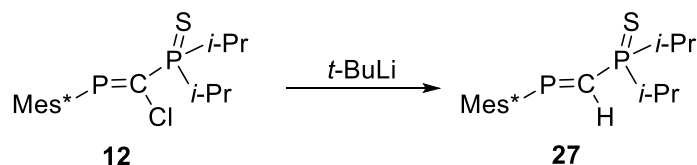


Figura 10. Structura moleculară a derivatului **25** reprezentată prin elipsoizi la probabilitate de 40%. Atomii de hidrogen sunt omiși pentru claritate.

Conform Schemei 12, când compusul **12** a fost lăsat să reacționeze cu *t*-BuLi, derivatul protonat corespunzător **27** a fost obținut. Compusul **27** a fost separat sub forma unui solid galben deschis din toluen și a fost complet caracterizat în soluție prin spectroscopie RMN și spectrometrie de masă.



Schema 12. Sinteza derivatului Mes*P=C(H)-P(=S)(*i*-Pr)₂ (**27**)

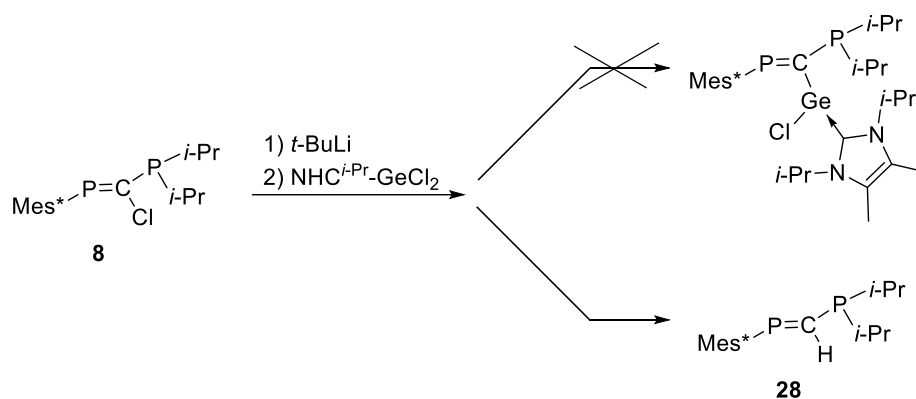
În spectrul ³¹P{¹H} NMR au fost observate două semnale de tip dublet unul la o deplasare chimică de 354,5 ppm (pentru atomul P(III)) și celălalt la o deplasare chimică de 63,6 ppm (pentru atomul P(V)) având o constantă de cuplaj de 73,0 Hz. În plus, prezența unui semnal de tip dublet de dublete, în spectrul ³¹P NMR, sugerează formarea unei legături C-H.

3.4. Noi tetrilene stabilizate cu liganzi ce conțin unitatea P=C-P sau P=C-P(=X) (X = S, Se)

3.4.1. Reacțiile derivatului Mes*P=C(Cl)-P(*i*-Pr)₂ (**8**) cu NHC^{*i*-Pr}-GeCl₂ și cu GeCl₂·dioxan

Pentru a evalua capacitatea de conectare a derivaților care conțin o unitate P=C-P la speciile de Ge(II), au fost efectuate reacțiile dintre compusul litiat Mes*P=C(Li)-P(*i*-Pr)₂ și două specii de Ge(II), NHC^{*i*-Pr}-GeCl₂⁹ și respectiv GeCl₂·dioxan.

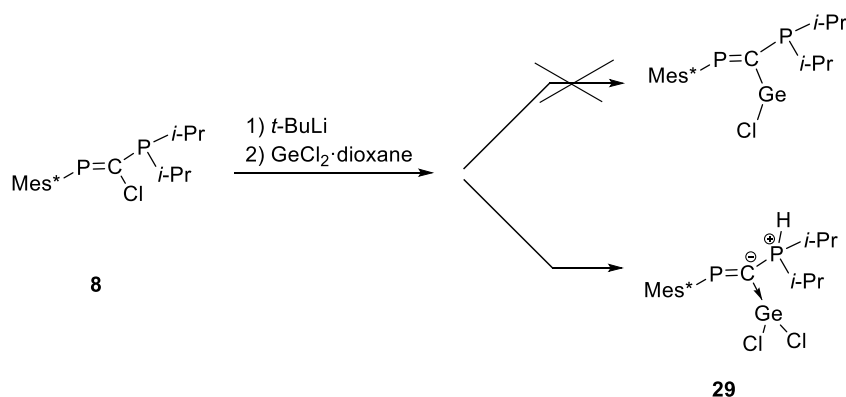
Conform Schemei 13, derivatul litiat al compusului **8** a fost reacționat cu NHC^{*i*-Pr}-GeCl₂, în scopul obținerii germilenei corespunzătoare. Însă, în urma reacției, s-a format doar compusul protonat **28**.



Schema 13. Reacția derivatului $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Li})\text{-P}(\text{i-Pr})_2$ cu $\text{NHC}^{\text{i-Pr}}\text{-GeCl}_2$

În spectrul $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR au fost observate două semnale de tip dublet unul la o deplasare chimică de 306,1 ppm atribuit atomului de fosfor sp^2 și celălalt la o deplasare chimică de 16,1 ppm pentru atomul de fosfor care nu este implicat în legătura dublă, având o constantă de cuplaj de 154,8 Hz. În plus, prezența unui semnal de tip dublet de dublete, în spectrul ^{31}P NMR, atribuit atomului de fosfor din unitatea $\text{P}=\text{C}$ sugerează formarea compusului **28**.

Atunci când același derivat litiat $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Li})\text{-P}(\text{i-Pr})_2$ a fost reacționat cu $\text{GeCl}_2\cdot\text{dioxan}$, s-a obținut compusul **29** care a fost complet caracterizat atât în soluție prin spectroscopie RMN și spectrometrie HRMS cât și în stare solidă prin difracție de raze X pe monocristal. Astfel, în spectrul $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR au fost observate două semnale de rezonanță de tip dublet unul la o deplasare chimică de 402,4 ppm aflat în domeniul specific pentru un atom de fosfor implicat într-o legătură dublă și celălalt semnal la o deplasare chimică de 24,7 ppm atribuit atomului de fosfor C-P ($^2J_{\text{P,P}} = 90,0$ Hz). Valoarea mare a constantei de cuplaj ($^1J_{\text{P,H}} = 493,6$ Hz) pentru semnalul corespunzător atomului de fosfor $\text{P}=\text{C-P}$, observată în spectrul ^{31}P RMN, sugerează prezența unui atom de hidrogen conectat la acest atom de fosfor. Astfel, singura structura plauzibilă a compusului **29** este prezentată în Schema 14.



Schema 14. Reacția derivatului $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Li})\text{-P}(\text{i-Pr})_2$ cu $\text{GeCl}_2\cdot\text{dioxan}$

Structura propusă pentru derivatul **29** a fost confirmată prin difracție de raze X pe monocristal (Figura 11).

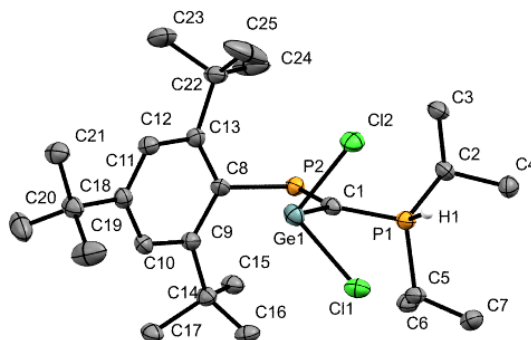
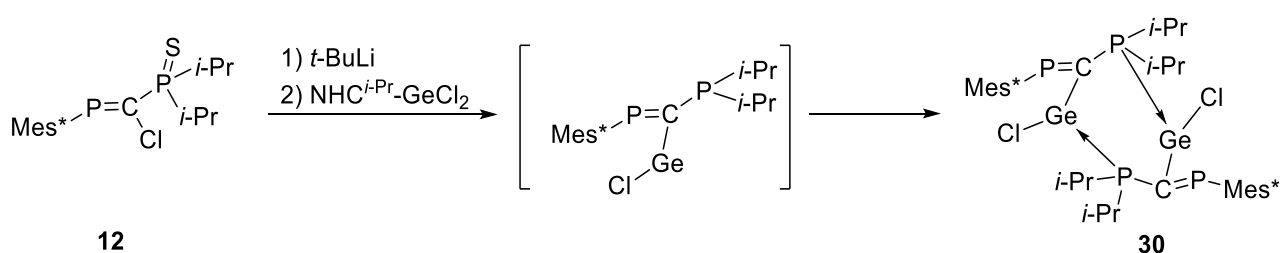


Figura 11. Structura moleculară a derivatului **29** reprezentată prin elipsoizi la probabilitate de 40%. Atomii de hidrogen sunt omiși pentru claritate.

Compusul **29** cristalizează în grupul spațial *Pbca*, geometria din jurul atomului de germaniu fiind una de piramidă trigonală distorsionată având unghiurile Cl1-Ge1-Cl2 de 93,87(5)°, Cl1-Ge1-C1 de 93,3(1)° și Cl2-Ge1-C1 de 90,2(1)°.

3.4.2. Reacțiile derivatului $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})\text{-P}(=\text{S})(i\text{-Pr})_2$ (**12**) cu $\text{NHC}^{i\text{-Pr}}\text{-GeCl}_2$ și cu $\text{GeCl}_2\cdot\text{dioxan}$

Conform Schemei 15, derivatul $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Li})\text{-P}(=\text{S})(i\text{-Pr})_2$ a fost lăsat să reacționeze cu $\text{NHC}^{i\text{-Pr}}\text{-GeCl}_2$. În urma reacției, conform analizelor ^{31}P RMN, s-a obținut un amestec de compuși printre care și derivatul protonat **27**.



Schema 15. Reacția derivatului $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Li})\text{-P}(=\text{S})(i\text{-Pr})_2$ cu $\text{NHC}^{i\text{-Pr}}\text{-GeCl}_2$

În încercarea de a separa compușii obținuți din amestecul de reacție prin cristalizare din diferiți solvenți, compusului **30** a fost obținut sub forma unor monocristale adecvate pentru un studiu de difracție de raze X (Figura 12).

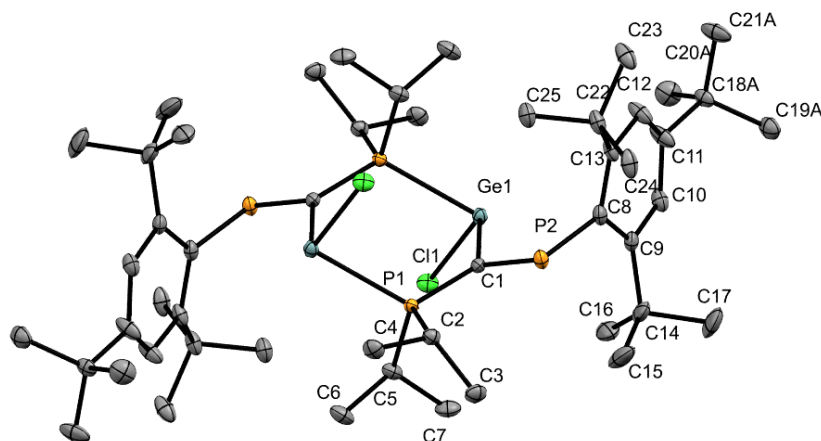
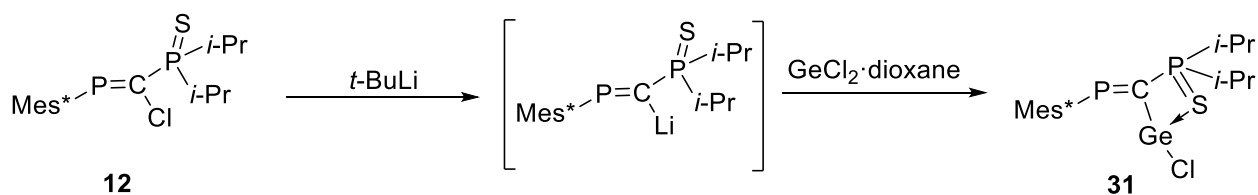


Figura 12. Structura moleculară a derivatului **30** reprezentată prin elipsoizi la probabilitate de 40%. Atomii de hidrogen sunt omiși pentru claritate.

Așa cum este prezentat în Schema 16, compusul $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Li})-\text{P}(=\text{S})(i\text{-Pr})_2$ a fost lăsat să reacționeze cu $\text{GeCl}_2 \cdot \text{dioxan}$, în aceleași condiții ca derivații descriși anterior, obținându-se astfel derivatul chelat **31** care a fost complet caracterizat în soluție prin experimente RMN și HRMS.



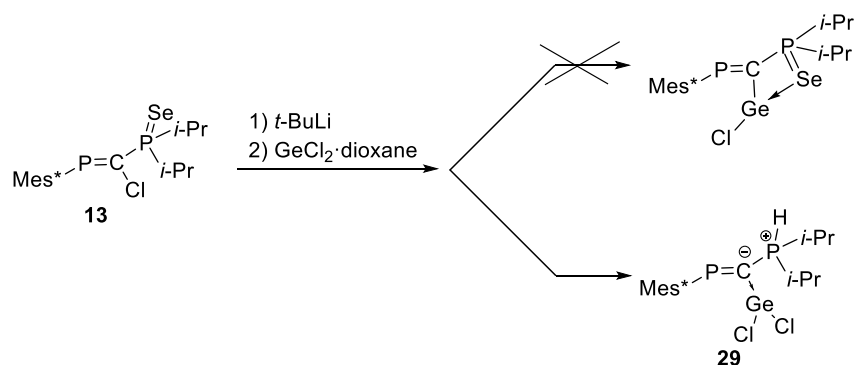
Schema 16. Reacția derivatului $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Li})-\text{P}(=\text{S})(i\text{-Pr})_2$ cu $\text{GeCl}_2 \cdot \text{dioxan}$

În spectrul $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN se observă două semnale de tip dublet: unul la o deplasare chimică de 379,3 ppm atribuit atomului de fosfor P(III) iar celălalt la 78,4 ppm pentru atomul de fosfor P(V) având o constantă de cuplaj de 78,5 Hz. Valorile obținute aflându-se în bună concordanță cu cele raportate în cazul ligandului **12**.

3.4.3. Reacțiile derivatului $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{P}(=\text{Se})(i\text{-Pr})_2$ (**13**) cu $\text{NHC}^{i\text{-Pr}}\text{-GeCl}_2$, $\text{GeCl}_2 \cdot \text{dioxan}$ și cu SnCl_2

Reacția dintre $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Li})-\text{P}(=\text{Se})(i\text{-Pr})_2$ și $\text{NHC}^{i\text{-Pr}}\text{-GeCl}_2$ duce la obținerea, conform spectrelor ^{31}P RMN înregistrate pe amestecul de reacție, a mai multor compuși care conțin unitatea $\text{P}=\text{C}-\text{P}$ și care nu au putut fi separați.

Când derivatul litiat $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Li})-\text{P}(=\text{Se})(i\text{-Pr})_2$ a fost lăsat să reacționeze cu $\text{GeCl}_2 \cdot \text{dioxan}$, conform Schemei 17, s-a obținut derivatul **29**. Același derivat a fost obținut și în cazul reacției dintre compusul **8** și $\text{GeCl}_2 \cdot \text{dioxan}$.



Schema 17. Reacția derivatului $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Li})\text{-P}(\text{=Se})(i\text{-Pr})_2$ cu $\text{GeCl}_2 \cdot \text{dioxan}$

Compusul **29** a fost complet caracterizat atât în soluție prin experimente RMN și HRMS cât și în stare solidă prin difracție de raze X pe monocristal. Astfel, în spectrul $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN se observă două semnale de tip dublet unul la o deplasare chimică de 402,3 ppm pentru atomul de fosfor P(III) și un dublet la o deplasare chimică de 24,7 ppm atribuit atomului de fosfor care nu este implicat în legătura dublă.

Concluzii generale

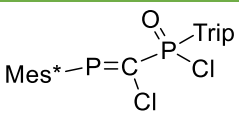
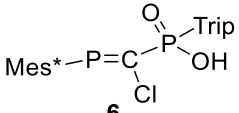
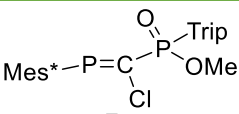
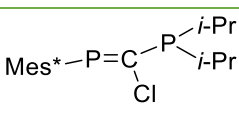
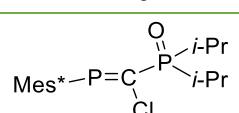
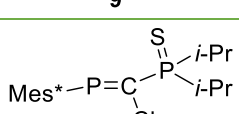
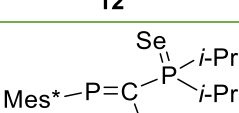
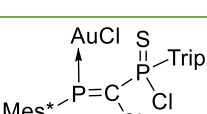
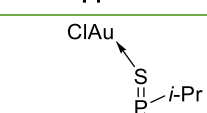
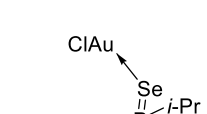
Teza de doctorat în variantă extinsă, structurată în două părți principale, își propune să ofere informații valoroase în domeniul derivaților de tipul fosfavinil(calcogenoxo)fosforanilor. În prima parte este prezentat un studiu bibliografic referitor la sinteza și caracterizarea fizico-chimică și structurală a compușilor care conțin o unitate $\text{P}=\text{C}-\text{P}$ sau una $\text{P}=\text{C}-\text{P}(\text{=X})$ ($\text{X} = \text{S}, \text{O}$). Chiar dacă există mai multe exemple de compuși care conțin unitatea $\text{P}=\text{C}-\text{P}(\text{=S})$, numărul celor care conțin un atom de oxigen este limitat. De asemenea este prezentată și capacitatea de coordinare a acestor sisteme față de diferite metale tranziționale precum Au, W, Pt și Pd. Doar un singur exemplu de complex cu aur a fost raportat până acum, spre deosebire de numeroasele exemple care există în cazul complexelor cu wolfram sau paladiu. În plus este prezentată o scurtă introducere despre tetrelene împreună cu sinteza unor specii de tip E(II) stabilizate cu carbene N-heterociclice sau cu derivați care conțin unitatea $\text{P}=\text{C}$. Un studiu de reactivitate al acestora față de calcogeni și câteva metale tranziționale este de asemenea prezentat.

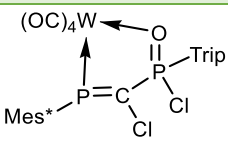
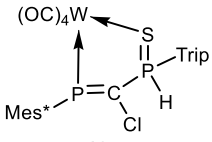
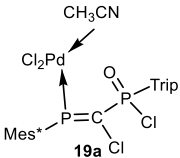
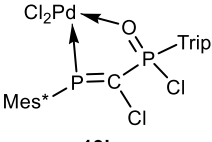
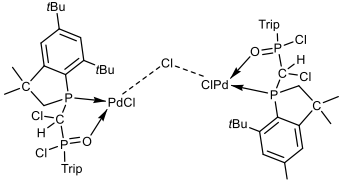
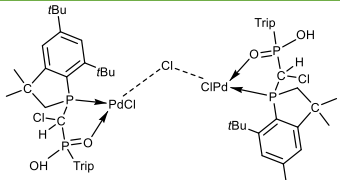
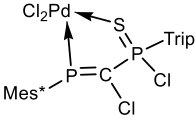
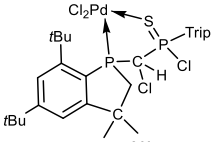
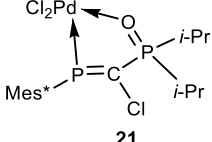
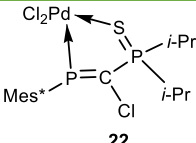
A doua parte principală a acestei teze conține contribuțiile originale fiind împărțită în trei capitole. În primul capitol este prezentată sinteza și caracterizarea fosfavinil(calcogenoxo)fosforanilor $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})\text{-P}(\text{=O})(\text{Cl})\text{Trip}$ **5**, $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})\text{-P}(\text{=O})(\text{OH})\text{Trip}$ **6**, $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})\text{-P}(\text{=O})(\text{OMe})\text{Trip}$ **7**, $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})\text{-P}(\text{=O})(i\text{-Pr})_2$ **9**, $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})\text{-P}(\text{=S})(i\text{-Pr})_2$ **12** și $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})\text{-P}(\text{=Se})(i\text{-Pr})_2$ **13**. Toți compușii s-au dovedit a fi stabili în aer singura excepție fiind în cazul compusului **5** care este stabil doar în atmosfera inertă. De asemenea stabilitatea fosfavinil(calcogenoxo)fosforanilor a fost investigată prin metode DFT. Conform calculelor teoretice, volumul și electronegativitatea substituenților atașați atomilor de fosfor afectează doar într-o mică măsură lungimile legăturilor $\text{P}=\text{C}$, $\text{C}-\text{P}$ și $\text{P}=\text{X}$.

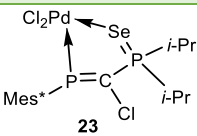
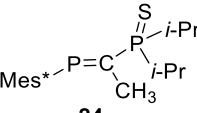
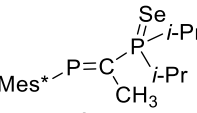
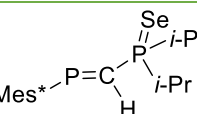
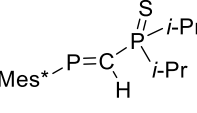
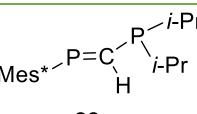
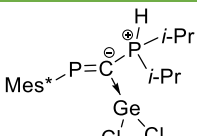
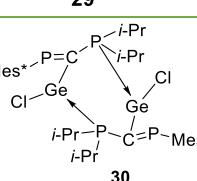
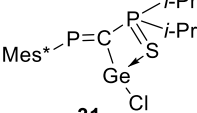
Al doilea capitol prezintă un studiu detaliat referitor la capacitatea de coordonare a fosfavinil(calcogenoxo)fosforanilor față de câteva metale din blocul *d* precum Au(I), W(0), Pd(II), Cu(II) și Zn(II). Atunci când metalul utilizat a fost aurul, trei noi compuși coordinativi au fost obținuți: $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{P}(=\text{S})(\text{Cl})\text{Trip}\}\text{AuCl}$ **14**, $\{\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{P}(=\text{S})(i\text{-Pr})_2\}\text{AuCl}$ **15** și $\{\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{P}(=\text{Se})(i\text{-Pr})_2\}\text{AuCl}$ **16**. În cazul complexului **14** coordonarea ligandului la centrul metalic este realizată prin perechea de electroni neparticipantă a atomului de fosfor P(III), în timp ce în cazul complexelor **15** și **16** coordonarea a fost realizată prin atomul de calcogen. Conform calculelor DFT, complexul **15** prezintă fluxionalitate în soluție deși în stare solidă complexul este format prin coordonarea atomului de sulf la aur. În cazul în care metalul folosit a fost wolframul, doi noi compuși coordinativi au fost obținuți $\{\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{P}(=\text{O})(\text{Cl})\text{Trip}\}\text{W}(\text{CO})_4$ **17** și $\{\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{P}(=\text{S})(\text{Trip})\text{H}\}\text{W}(\text{CO})_4$ **18**. În cazul ambilor complecși ligandul coordonează bidentat la centrul metalic. În cazul complexelor cu paladiu, capacitatea de coordonare a fosfavinil(calcogenoxo)fosforanilor la centrul metalic este puternic influențată de substituenții atașați la atomul de fosfor P(V). Astfel, atunci când substituentul este un atom de clor a fost observată formarea unui heterociclu format din cinci atomi datorită activării legăturii C-H. Atunci când două grupări organice identice sunt atașate atomului de fosfor P(V), au fost obținuți trei complecși chelați. Toți compușii au fost caracterizați în soluție prin metodele spectroscopice și spectrometrice uzuale și, în unele cazuri, prin difracție de raze X pe monocristal.

În prima parte a ultimului capitol este prezentat un studiu teoretic referitor la stabilizarea speciilor E(II) cu liganzi bogați în electroni care conțin o unitate $\text{P}=\text{C}-\text{P}(=\text{X})$. Conform calculelor teoretice, cea mai mare stabilitate o au sililenele în timp ce cea mai mică stabilitate a fost observată în cazul stanilenelor și a plumbilenelor. De asemenea este prezentat și un studiu de reactivitate al fosfavinil(calcogenoxo)fosforanilor față de derivați organolitiați. În acest caz, cele mai promițătoare rezultate au fost obținute atunci când litiera derivaților de tip $\text{P}=\text{C}-\text{P}(=\text{X})$ a fost realizată cu *t*-BuLi, în raport de 1:1, în dietil eter. Mai mult decât atât, cu scopul obținerii primelor specii E(II) stabilizate cu derivați de tipul fosfavinil(calcogenoxo)fosforanilor, au fost realizate reacțiile dintre $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{P}(i\text{-Pr})_2$ **8**, $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{P}(=\text{S})(i\text{-Pr})_2$ **12** and $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{P}(=\text{Se})(i\text{-Pr})_2$ **13** și *t*-BuLi, urmate de adiția $\text{NHC}^{i\text{-Pr}}\text{-GeCl}_2$, $\text{GeCl}_2\cdot\text{dioxan}$ și a SnCl_2 . Astfel, în urma reacției dintre $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Li})-\text{P}(i\text{-Pr})_2$ și $\text{NHC}^{i\text{-Pr}}\text{-GeCl}_2$ doar derivatul protonat a fost obținut, spre deosebire de reacția cu $\text{GeCl}_2\cdot\text{dioxan}$ care a dus la obținerea unei noi germilene $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\rightarrow\text{GeCl}_2)\text{-PH}(i\text{-Pr})_2$ **29**. Conform analizelor ^{31}P RMN, în cazul reacției dintre $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Li})-\text{P}(=\text{S})(i\text{-Pr})_2$ și $\text{NHC}^{i\text{-Pr}}\text{-GeCl}_2$, s-a obținut un amestec de mai mulți compuși care conțin unitatea $\text{P}=\text{C}-\text{P}$. În plus, derivatul $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Li})-\text{P}(=\text{S})(i\text{-Pr})_2$ a fost lăsat să reacționeze cu $\text{GeCl}_2\cdot\text{dioxan}$, obținându-se astfel compusul chelat **31**. Atunci când compusul $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Li})-\text{P}(=\text{Se})(i\text{-Pr})_2$ a fost reacționat cu $\text{GeCl}_2\cdot\text{dioxan}$, a fost observată obținerea germilenei **29**. Compușii noi sintetizați au fost caracterizați în soluție prin spectroscopie RMN și prin spectrometrie de masă, iar în unele cazuri și prin difracție de raze X pe monocristal.

Derivați noi obținuți

Compus	Analize RMN	Analize HRMS	Difracție de raze X pe monocristal
Capitol I			
 5	✓	✓	
 6	✓	✓	✓
 7	✓	✓	
 8	✓		
 9	✓	✓	✓
 12	✓	✓	✓
 13	✓	✓	✓
Capitol II			
 14	✓		
 15	✓	✓	✓
	✓	✓	✓
 16			

Compus	Analize RMN	Analize HRMS	Difracție de raze X pe monocristal
 17	✓		✓
 18	✓		
 19a	✓		
 19b	✓	✓	
 Z/E 19c		✓	
 Z/E 19d	✓		✓
 20a	✓		
 20b	✓	✓	✓
 21	✓	✓	
 22	✓	✓	✓

Compus	Analize RMN	Analize HRMS	Difracție de raze X pe monocristal
 23	✓	✓	✓
Capitol III			
 24	✓	✓	
 25	✓		✓
 26	✓		
 27	✓	✓	
 28	✓		
 29	✓	✓	✓
 30	✓		✓
 31	✓	✓	

Referințe bibliografice

- ¹ Ziółkowska, A.; Szyrkiewicz, N.; Ponikiewski, Ł. Overview of the Synthesis and Catalytic Reactivity of Transition Metal Complexes Based on C=P Bond Systems. *Organometallics* **2023**, *42*, 505-537.
- ² Yoshifuji, M.; Shima, I.; Inamoto, N.; Hirotsu, K.; Higuchi, T. Synthesis and structure of bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diphosphene: isolation of a true phosphobenzene. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103* (15), 4587-4589.
- ³ Goede, S. J.; Bickelhaupt, F. Synthesis and Reactions of *P*-Supermesityl-*C*-halophosphaalkenes. *Chem. Ber.* **1991**, *124* (12), 2677-2684.
- ⁴ Chandrasekhar, V.; Sasikumar, P.; Boomishankar, R.; Anantharaman, G. Assembly of Lipophilic Tetranuclear (Cu₄ and Zn₄) Molecular Metallophosphonates from 2,4,6-Triisopropylphenylphosphonic Acid and Pyrazole Ligands. *Inorg. Chem.* **2006**, *45* (8), 3344-3351.
- ⁵ Nishide, K.; Liang, H.; Ito, S.; Yoshifuji, M. Preparation and properties of palladium(II) complexes of 3-oxo-1-(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)-1,3-diphosphapropenes. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 4809-4815.
- ⁶ Ito, S.; Liang, H.; Yoshifuji, M. Preparation, structure, and some coordination properties of 2-chloro-3,3-diphenyl-3-thioxo-1-(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)-1,3-diphosphapropene. *Chem. Commun.* **2003**, 398-399.
- ⁷ Septelean, R.; Nemes, G.; Escudié, J.; Silaghi Dumitrescu, I.; Ranaivonjatovo, H.; Petrar, P.; Gornitzka, H.; Silaghi-Dumitrescu, L.; Saffon, N. vic-Dichlorodiphosphapropenes – Synthesis and Coordination Ability. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 628-634.
- ⁸ Septelean, R.; Muresan, A.; Soran, A.; Moraru, I.-T.; Nemes, G. New stable 2,3-dichloro, 1,3-diphosphapropenes; Synthesis and characterization. *Rev. Roum. Chim.* **2020**, *65* (6), 579-585.
- ⁹ Rugar, P. A.; Staroverov, V. N.; Ragogna, P. J.; Baines, K. M. A Germanium(II)-Centered Dication. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (49), 15138-15139.