



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI ȘI
PROTECȚIEI SOCIALE
AMPOSDRU



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
CERCETĂRII
TINERETULUI
ȘI SPORTULUI

OIPOSDRU



UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI
CLUJ-NAPOCA

UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI
Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică

Rezumatul tezei de doctorat

**Compuși fosfaalchenil ai Ge(II) și Sn(II) stabilizați cu carbene
N-heterociclice: sinteză, reactivitate și calcule DFT**

Doctorand:

Tibor-Gabor KOCSOR

Conducători științifici:

Prof. Dr. Ioan SILAGHI-DUMITRESCU

Prof. Dr. Ionel HAIDUC

CLUJ-NAPOCA

- 2012 -

CUPRINS¹

ABREVIERI ȘI SIMBOLURI	1
INTRODUCERE GENERALĂ	3

CAPITOLUL 1

Studiul bibliographic al metalilenelor stabilizate cu carbene N-heterociclice

Introducere	5
1.1. Sililene, derivați NHC–Si ^{II} <.....	8
1.1.1. Sinteză	8
Reacții de dehidroclorurare	8
Reducerea halogenosilanilor	10
Coordinarea carbenelor la sililene.....	12
1.1.2. Proprietăți fizico-chimice	13
1.1.3. Reactivitate	15
Reacții de complexare	15
Reacții de cicloadiție	23
Precursori ai compușilor dublu legați.....	25
Precursori ai speciilor cationice	28
1.2. Germilene, derivați NHC–Ge ^{II} <	29
1.2.1. Sinteză	29
Coordinarea carbenelor la aducți divalenți ai GeX ₂	29
Sinteza prin specii de germaniu hipercoordonate	30
Sinteza plecând de la o digermenă	31
1.2.2. Proprietăți fizico-chimice	31
1.2.3. Reactivitate	32
Substituții nucleofile	33
Reacții de cicloadiție	37
Reacții de complexare	39
Formarea dicationului de Ge(II).....	40

¹ Cuprinsul tezei de doctorat

Reacții mixte	42
1.3. Stanilene, derivați NHC–Sn^{II}<	45
1.3.1. Sintează	45
Cordinarea carbenelor la diferiți derivați de Sn(II)	45
Sinteza aductului carbenă-diazastanilenă	46
Substituția liganzilor cu o carbenă	47
1.3.2. Proprietăți fizico-chimice	48
1.3.3. Reactivitate	49
1.4. Plumbilene, derivați NHC–Pb^{II}<	52
1.4.1. Sintează	52
1.4.2. Proprietăți	53
Concluzii	54
Bibliografie	55

CAPITOLUL 2

Compuși fosfaalchenilici ai Ge(II) și Sn(II) stabilizați cu carbene N-heterociclice: sinteză și proprietăți fizico-chimice

Introducere	59
2.1. Sintează	60
2.1.1. Sinteza precursorilor fosfaalchenici	60
2.1.2. Sinteza precursorilor organici și organometalici	61
2.1.3. Fosfaalchenil germilene și stanilene	63
2.2. Proprietăți fizico-chimice	68
2.2.1. Studiu RMN	68
2.2.2. Proprietăți structurale	78
Concluzii	82
Partea experimentală	83
Sinteza Mes*H 106	83
Sinteza Mes*Br 107	83
Sinteza Mes*PCl ₂ 108	84
Sinteza Mes*P=CCl ₂ 109	85
Sinteza Mes*P=CBr ₂ 110	86

Sinteza Mes*P=C(Cl)SiMe ₃ 111	86
Sinteza NHC ^{iPr} =S 113	87
Sinteza Cl ₂ Ge·1,4-dioxane 114	88
Sinteza NHC ^{iPr} 1b	88
Sinteza NHC ^{iPr} -GeCl ₂ 53b	89
Sinteza NHC ^{iPr} -SnCl ₂ 89b	89
Sinteza NHC ^{iPr} -Sn(Cl)[C(SiMe ₃)=PMes*] 115	90
Sinteza Ge[C(Cl)=PMes*] ₂ 116	92
Sinteza Sn[C(Cl)=PMes*] ₂ 117	92
Sinteza NHC ^{iPr} -Ge[C(Cl)=PMes*] ₂ 118	93
Sinteza NHC ^{iPr} -Sn[C(Cl)=PMes*] ₂ 119	94
Bibliografie	96

CAPITOLUL 3

Compuși fosfaalchenilici ai Ge(II) și Sn(II) stabilizați cu carbene N-heterociclice: studiu de reactivitate

Introducere	98
3.1. Reacții de oxidare	99
3.2. Reacții de complexare	112
Concluzii	127
Partea experimentală	128
Sinteza germanonei 120	128
Sinteza germaselenonei 121	128
Sinteza triselenadigermolan 122	130
Sinteza ditiadistanetan 123	131
Sinteza wolfram(difosfaalchenil)germilenei 124	133
Sinteza molibden(difosfaalchenil)germilenei 125	135
Sinteza dicloro(1,5-ciclooctadienă)platinei(II).....	137
Sinteza platin(difosfaalchenil)germilenei 126	137
Sinteza cloroaur(difosfaalchenil)germilenei 127	139
Sinteza iodoaur(difosfaalchenil)germilenei 128	140
Bibliografie	142

CAPITOLUL 4

Investigații teoretice ale sistemelor fosfaalchenil Ge(II) și Sn(II)

Introducere	145
4.1. Investigații teoretice asupra metalilenelor libere și stabilizate cu carbene NHC.....	148
4.2. Dimerizarea compușilor cu legături duble M=E.....	160
4.3. Complexarea metalilenelor la fragmente cu metale tranziționale.....	163
Concluzii.....	169
Bibliografie.....	170
CONCLUZII GENERALE	171

ANEXE

GENERALITĂȚI ȘI TEHNICI DE LUCRU	173
LISTA DE COMPUȘI	176
LISTA DE PUBLICAȚII.....	188

CUVINTE-CHEIE:

metalilene, carbene N-heterociclice, germilene, stanilene, complexare, calcule teoretice

INTRODUCERE GENERALĂ

Chimia metalilenelor (R_2Si ., R_2Ge ., R_2Sn . și R_2Pb .) a cunoscut o dezvoltare deosebită datorită proprietăților asemănătoare a acestor derivați cu carbenele. Acești compuși sunt foarte reactivi și au tendința de a polimeriza. Derivații menționați pot fi stabilizați cinetic prin încorporarea unor liganzi voluminoși, și/sau termodinamic prin utilizarea de substituenți donori de electroni la atomul central metalic, din grupa 14. Recent, coordinarea intermoleculară a căpătat un interes sporit mai ales prin utilizarea carbenelor N-heterociclice (NHC) ca și co-liganzi. Chiar și așa, nu există decât un număr surprinzător de mic de specii alchenil divalente stabile ale elementelor grupei 14 (obținute în general prin reacții de hidrometalare), deși literatura prezintă un număr relativ ridicat de compuși monomerici stabili ai Ge(II). Până la debutul prezentului studiu, nu se cunoșteau analogi cu staniu ai metalilenelor conținând unități fosfaalchenil. Interesul deosebit al grupului nostru față de derivații ce conțin unitatea fosfaalchenil $-P=C<$ se datorează atât accesului la noi compuși dar și posibilității lor de a participa la diferite reacții de complexare. Urmărind preocupările științifice față de speciile în stare de coordinare inferioară ale elementelor din grupa 14, s-au definitivat protocoalele de sinteză pentru obținerea unei noi clase de germilene și stanilene folosind atât unitățile fosfaalchenil $-P=C<$ ca liganzi precum și carbenele N-heterociclice ca și co-liganzi.

Prima parte a acestui studiu prezintă o trecere în revistă a literaturii existente în domeniul metalilenelor (sililene, germilene, stanilene și plumbilene) stabilizate cu carbene N-heterociclice. S-a urmărit aspecte legate de sinteza, caracterizarea fizico-chimică și structurală precum și reactivitatea acestora.

Al doilea capitol descrie sinteza primelor fosfaalchenilgermilene și -stanilene mono- și disubstituite. Sunt prezentate în mod detaliat datele fizico-chimice (RMN multinuclear, spectrometrie de masă) și studiile structurale de raze X ale speciilor obținute.

În al treilea capitol se prezintă diferite teste de reactivitate (ca de exemplu reacțiile de oxidare cu calcogeni: S, Se) și s-a urmărit evaluarea rolului carbenelor N-heterociclice în stabilizarea compușilor cu legături duble. Aceste fosfaalchenilmetalilene sunt interesante datorită posibilităților multiple de coordinare (prin centrul metalic M(II), perechea de electroni

neparticipanți localizați pe atomul de fosfor și legăturile duble P=C). S-a avut în vedere și un studiu privind evaluarea capacității de coordinare a acestor metalilene la metale tranziționale.

Al patrulea capitol este dedicat studiilor teoretice asupra derivaților bis(fosfaalchenil)germaniu(II) și -staniu(II). Efectul substituenților din pozițiile β și γ , reactivitatea ridicată a speciilor dublu legate M = E, capacitatea de dimerizare cu formarea M_2E_2 (M = Ge, Sn; E = S, Se) și posibilitățile de coordinare a germilenelor model la fragmentul pentacarbonilwolfram au fost explicate utilizând modelele DFT. Structurile germilenelor și stanilenelor libere sau stabilizate cu carbene N-heterociclice (deja obținute experimental) precum și a derivatului dicoordinat al (difosfaalchenil)germilenei cu wolfram au fost investigate prin metode teoretice. Rezultatele obținute în urma acestui studiu *in silico* sunt în bun acord cu rezultatele experimentale obținute.

CAPITOLUL 1

Studiu bibliografic al metalilenelor stabilizate cu carbene N-heterociclice

De la apariția primei carbene N-heterociclice, 1,3-di-1-adamantil-imidazol-2-ilidena (NHC^{Ad}), sintetizată de Arduengo în 1991,¹ aceste specii au fost bine investigate datorită stabilității lor remarcabile printr-un efect donator de tip π de la atomul de $N \rightarrow C_{\text{carbene}}$.² Datorită acestor efecte donoare, orbitalul $p(\pi)$ al atomului carbon din carbenă este în mare parte ocupat, determinând o stabilitate mai ridicată a carbenelor N-heterociclice. Carbenele conținând derivați de benzimidazol³ precum și reprezentanți aciclici⁴ au fost de asemenea investigate, dar carbenele de tip Arduengo bazate pe imidazol au devenit mult mai stabile și promițătoare decât reprezentații mai sus menționați.⁵

Carbenele sunt specii mai stabile în starea triplet (având hibridizarea sp^2 a atomului carbenic), în timp ce metalilenele (sililene, germilene și stanilene), compuși izovalenți ai carbenelor, se stabilizează energetic în stare singlet (*Figura 1*).⁶⁻¹⁰ Orbitalii moleculari de frontieră ai atomului central divalent consistă dintr-o pereche de electroni neparticipanți și un orbital p vacant. Prin urmare, în funcție de substituenți, aceste specii pot fi atât acizi Lewis cât și baze Lewis. Datorită proprietăților amfoterice, metalilenele sunt specii foarte reactive, cu durată de viață scurtă și prin urmare dificil de caracterizat fără a fi stabilizate cu diferite grupări cu efecte sterice sau electronice corespunzătoare.^{8,11-13}

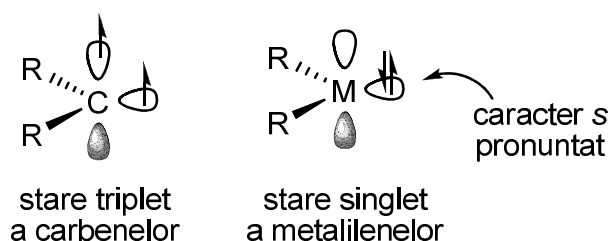


Figura 1: Stabilizarea metalilenelor în stare singlet

Carbenele N-heterociclice (NHC) au o largă utilizare ca baze Lewis în stabilizarea diferiților compuși care conțin elemente din grupele principale.¹⁴⁻¹⁹ Coordinarea lor la derivați divalenți reactivi cu siliciu(II), germaniu(II), staniu(II) sau plumb(II) permite izolarea și caracterizarea metalilenelor corespunzătoare. Când metalilenele acceptă o pereche de electroni de la o bază Lewis (care poate fi o carbenă N-heterociclică), acestea acționează ca derivați

π -acceptori rămânându-le posibilitatea de a dona electroni la un alt acceptor. Acest caracter σ -donor este bine reprezentat prin reacțiile metalilenelor grupei 14 cu diverse fragmente de metale tranziționale.²⁰⁻²²

În acest capitol sunt prezentate principalele rezultate raportate în literatura de specialitate privind utilizarea carbenelor de tip NHC ca și co-liganzi în stabilizarea metalilenelor respective (sinteză, caracterizare și reactivitate).

CAPITOLUL 2

Compuși fosfaalchenilici ai Ge(II) și Sn(II) stabilizați cu carbene

N-heterociclice: sinteză și proprietăți fizico-chimice

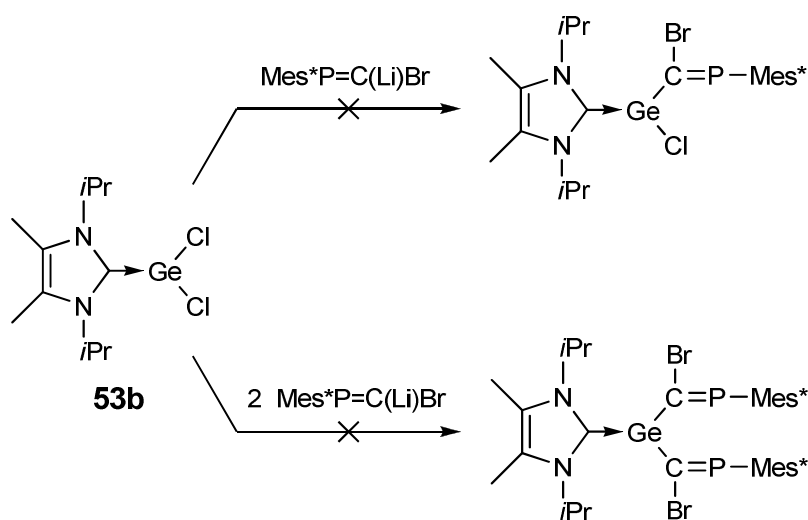
Datorită proprietăților și reactivității lor speciale,¹⁻⁴ analogii grei ai carbenelor conținând elemente din grupa 14-a prezintă un interes deosebit. Printre strategiile de stabilizare ale germilenelor sau stanilenelor, în ultima perioadă, un interes deosebit a fost acordat utilizării carbenelor N-heterociclice (NHC) ca și co-liganzi în stabilizarea metalilenelor. Cu toate acestea, în raport cu numărul mare de derivați stabili de germaniu(II) și staniu(II) raportat până în prezent,^{1,3,4} literatura de specialitate prezintă surprinzător de puține exemple de specii stabilizate prin coordonare.⁴⁻⁶

Grupul nostru de cercetare acordă un interes deosebit derivaților care conțin unități fosfaalchenilice de tipul $(-C(Y)=PAr)$, ca urmare a capacității lor de a fi utilizați ca și precursori în obținerea de noi compuși organometalici.^{7,8} Proprietățile lor speciale au dus la extinderea studiilor și asupra derivaților ce conțin unități fosfaalchenilice legate de un element din grupa 14, aflat în stare de oxidare inferioară.

În acest capitol se descrie sinteza, proprietățile fizico-chimice și structurale ale cloro(fosfaalchenil)stanilenei $NHC^{iPr}-Sn(Cl)[C(SiMe_3)=PMes^*]$, primul exemplu de NHC-stanilenă substituită cu grupări diferite și compuși disubstituiți ai bis(fosfaalchenil)germilenei $NHC^{iPr}-Ge[C(Cl)=PMes^*]_2$, și -stanilenei $NHC^{iPr}-Sn[C(Cl)=PMes^*]_2$, stabilizate prin complexare cu o unitate carbenică N-heterociclică.

Sinteza unor fosfaalchenil-germilene și -stanilene

Sinteza primei fosfaalchenil-germilene monosubstituite de tip $\text{NHC}^{i\text{Pr}}\text{-Ge}(\text{Cl})[\text{C}(\text{Br})=\text{PMes}^*]$, stabilizată cu o carbenă N-heterociclică, s-a încercat prin reacția $\text{NHC}^{i\text{Pr}}\text{-GeCl}_2$ **53b** cu un echivalent de derivat litiat al dibromofosfaalcheniei **110** (Schema 1). Adăugând picătură cu picătură *n*-BuLi, la o soluție de $\text{Mes}^*\text{P}=\text{CBr}_2$ în THF la $-100\text{ }^\circ\text{C}$, rezultă derivatul litiat $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Li})\text{Br}$ sub forma unei soluții portocalii. După adăugarea $\text{NHC}^{i\text{Pr}}\text{-GeCl}_2$ la temperatură scăzută, amestecul de reacție ia o colorație galbenă iar în spectrul ^{31}P RMN s-a observat prezența unui nou produs care are semnalul specific la 278 ppm. După evaporarea solventului și filtrarea din toluen, se obține un filtrat galben extrem de instabil în soluție și care în scurt timp se descompune în mai mulți produși neidentificabili. Izolarea și caracterizarea acestui compus nu a fost posibilă.



Schema 1: Metode de obținere a mono- $\text{NHC}^{i\text{Pr}}\text{-Ge}(\text{Cl})[\text{C}(\text{Br})=\text{PMes}^*]$ și di(fosfaalchenil)germilenei $\text{NHC}^{i\text{Pr}}\text{-Ge}[\text{C}(\text{Br})=\text{PMes}^*]_2$

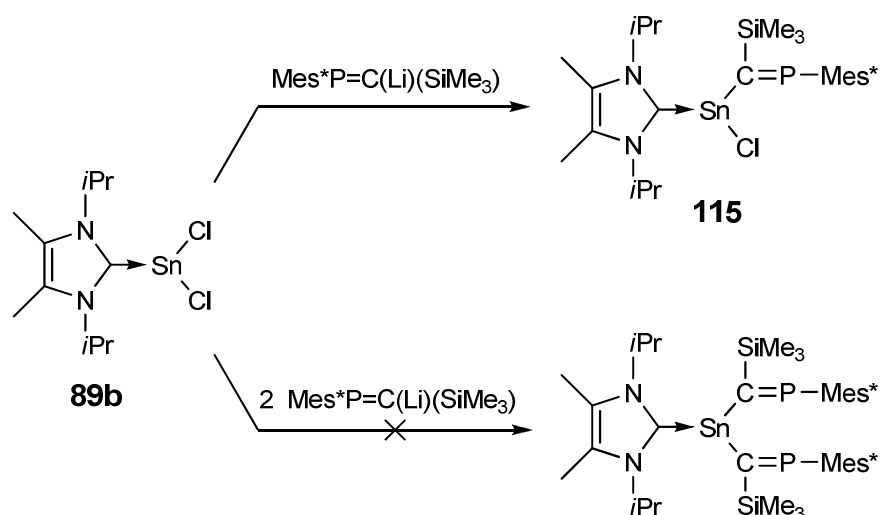
O altă metodă posibilă de stabilizare a acestor derivați constă în introducerea în moleculă a unei grupări voluminoase pe atomul de carbon. Utilizându-se gruparea SiMe_3 , s-a sintetizat compusul $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})\text{SiMe}_3$ **111**.

Reacția dintre $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Li})\text{SiMe}_3$ și $\text{NHC}^{i\text{Pr}}\text{-GeCl}_2$ nu a condus la germilena dorită, ci au fost identificați doar cei doi izomeri ai $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{H})\text{SiMe}_3$, cu randament scăzut, aceștia reprezentând de fapt produșii de hidroliză ai derivatului litiat. Acești compuși au fost identificați prin spectroscopie ^{31}P RMN.

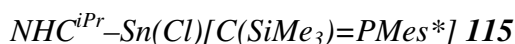
Dat fiind faptul că prin nici una din metodele mai sus menționate nu s-au pus în evidență derivați germilenici nesimetric substituiți, studiile s-au îndreptat spre obținerea analogilor cu staniu.

Adăugarea de $\text{NHC}^{i\text{Pr}}\text{-SnCl}_2$ în raport 1:1 la o soluție de $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Li})\text{SiMe}_3$ (obținut prin reacția între $t\text{-BuLi}$ și $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})\text{SiMe}_3$ **111** în THF, la temperatură scăzută), duce la formarea unui produs nou care prezintă în spectrul RMN de ^{31}P , un semnal dezecranat situat la 344.9 ppm (*Schema 2*). Pe lângă acest compus, în amestecul de reacție a rămas o cantitate mare de clorofosfaalchenă nereacționată și au fost identificați izomerii *E/Z* ai compusului de hidroliză $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{H})\text{SiMe}_3$.

Compusul **115** (*Schema 3*) a fost izolat sub formă de pulbere galbenă, cu un randament moderat, după tratarea amestecului de mai multe ori cu un amestec de solvenți format din toluen și pentan. Acest compus este extrem de sensibil la aer și la umiditate.



Schema 2: Sinteza mono-(fosfaalchenil)stanilenei



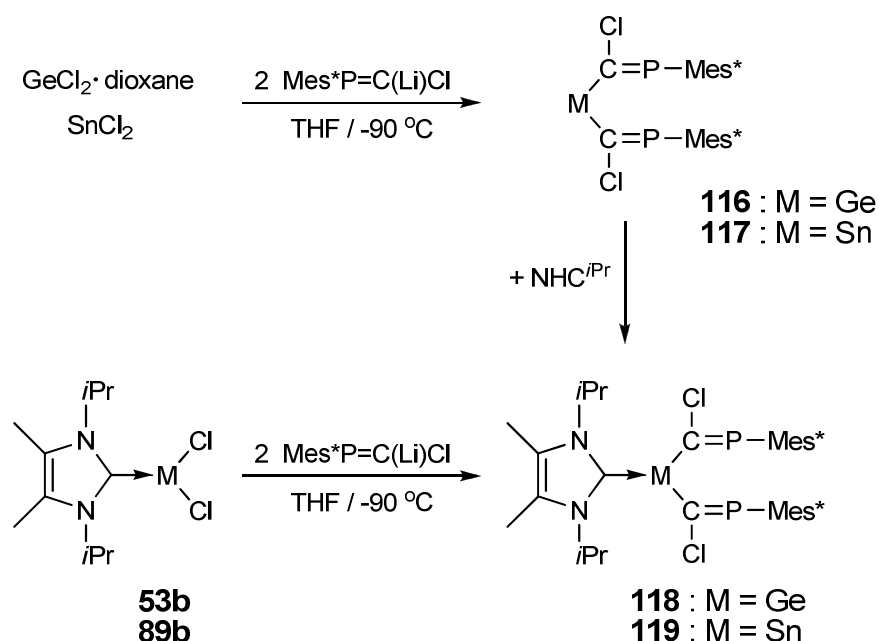
Stanilena **115** a fost caracterizată în soluție prin intermediul studiilor RMN, iar structura în stare solidă a fost confirmată prin analiza de difracție de raze X pe monocristal.

Dat fiind faptul că sinteza mono(fosfaalchenil)stanilenei s-a realizat cu succes, s-a încercat obținerea stanilenei disubstituite de tipul $\text{NHC}^{i\text{Pr}}\text{-Sn}[\text{C}(\text{SiMe}_3)=\text{PMes}^*]_2$ pornind de la 2 echivalenți de $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Li})\text{SiMe}_3$ (*Schema 2*). În final, doar produșii de descompunere au fost puși în evidență.

Pentru obținerea și caracterizării primei di(fosfaalchenil)germilene stabile s-au investigat și alte posibile căi de sinteză, pornind de la dichlorofosfaalchena $\text{Mes}^*\text{P}=\text{CCl}_2$ **109**.

În acest demers, în prima etapă are loc reacția între Cl_2Ge -dioxan și doi echivalenți de $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Li})\text{Cl}$ în THF la temperatură scăzută. Analiza spectrului ^{31}P RMN a amestecului rezultat a arătat prezența unui semnal larg la 297.0 ppm (în THF), care a dispărut după trei ore, la temperatura camerei. Acest semnal a fost atribuit di(fosfaalchenil)germilenei $\text{Ge}[\text{C}(\text{Cl})=\text{PMes}^*]_2$ **116**, care nu a putut fi izolată (Schema 3).

În etapa a doua, diclorogermilena stabilizată cu NHC a fost folosită ca material de pornire. Sinteza a fost realizată în THF, prin adăugarea de $\text{NHC}^{i\text{Pr}}-\text{GeCl}_2$ **53b** la o soluție de $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Li})\text{Cl}$, la $-90\text{ }^\circ\text{C}$. Germilena a fost izolată sub formă de pulbere brună cu un randament de 84%.



Schema 3: Sinteza metalilenelor disubstituite $\text{M}[\text{C}(\text{Cl})=\text{PMes}^*]_2$ și $\text{NHC}^{i\text{Pr}}-\text{M}[\text{C}(\text{Cl})=\text{PMes}^*]_2$ (M = Ge, Sn)

Bis(fosfaalchenil)germilena $\text{NHC}^{i\text{Pr}}-\text{Ge}[\text{C}(\text{Cl})=\text{PMes}^*]_2$ **118** a fost complet caracterizată atât în soluție cât și în stare solidă. Analiza spectrului ^{31}P RMN a bis(fosfaalchenil)germilenei **118** arată prezența unui singur semnal la 263.8 ppm.

Aceleași rezultate au fost observate și în cazul analogului stanilenic (Schema 3).

În toate cazurile, obținerea compușilor monosubstituiți ai fosfaalchenil-germaniu(II) sau -staniu(II) nu a fost posibilă.

Proprietăți fizico-chimice

Cloro-stanilena **115** este extrem de sensibilă. Pentru ca s-a observat o descompunere lentă a compusului **115** în C_6D_6 , caracterizarea acestuia a fost realizată în toluen deuterat. Ambii derivați metalilenici **118** și **119** sunt sensibili față de aer și umiditate, dar sunt stabili până la 60 °C în THF și în toluen, sub atmosferă de gaz inert. În CH_2Cl_2 și $CHCl_3$ compușii menționați se descompun rapid.

Structurile derivaților **118** și **119** au fost determinate prin spectroscopie RMN de 1H , ^{13}C , ^{29}Si , ^{31}P , ^{119}Sn , în soluție și prin studii de difracție de raze X pe monocristal, în stare solidă. În aceeași manieră a fost caracterizat în soluție și derivatul **115**.

Compușii **118** și **119** prezintă semnale în spectrele RMN de ^{31}P , situate la 265.7 ppm și 277.4 ppm ($^2J_{P-^{117/119}Sn} = 349.1$ și 364.1 Hz, în C_6D_6) (Tabelul 1), într-un interval de deplasări chimice așteptat pentru metalafosfaalchene.¹⁰⁻¹³ Prezența acestor semnale unice indică în fiecare caz formarea unui singur izomer, probabil a izomerului *E/E* ca urmare a efectelor sterice induse în moleculă. Compusul litiat intermediar, $Mes^*P=C(Li)Cl$, apare exclusiv ca izomer *Z*.

Tabelul 1: Date ^{31}P RMN semnificative (în C_6D_6) pentru compușii **109**, **111**, **115-119**

Compus	Deplasare chimică (ppm)
109	232.9
111	287.2
115	344.9; $^2J_{P-Sn} = 298.9$ Hz
116*	297.0; (semnal larg)
118	265.7
117*	264.0; (semnal larg)
119	277.4; $^2J_{P-^{117/119}Sn} = 349.1, 364.1$ Hz

* în THF

Deplasările chimice ale germilenei **118** și stanilenei **119**, așa cum rezultă din analiza spectrelor de ^{31}P RMN (Figura 2), sunt dezecranate în comparație cu valoarea de 232.9 ppm raportată pentru dicloro-fosfaalchena de pornire $Mes^*P=CCl_2$ **109**.¹⁴

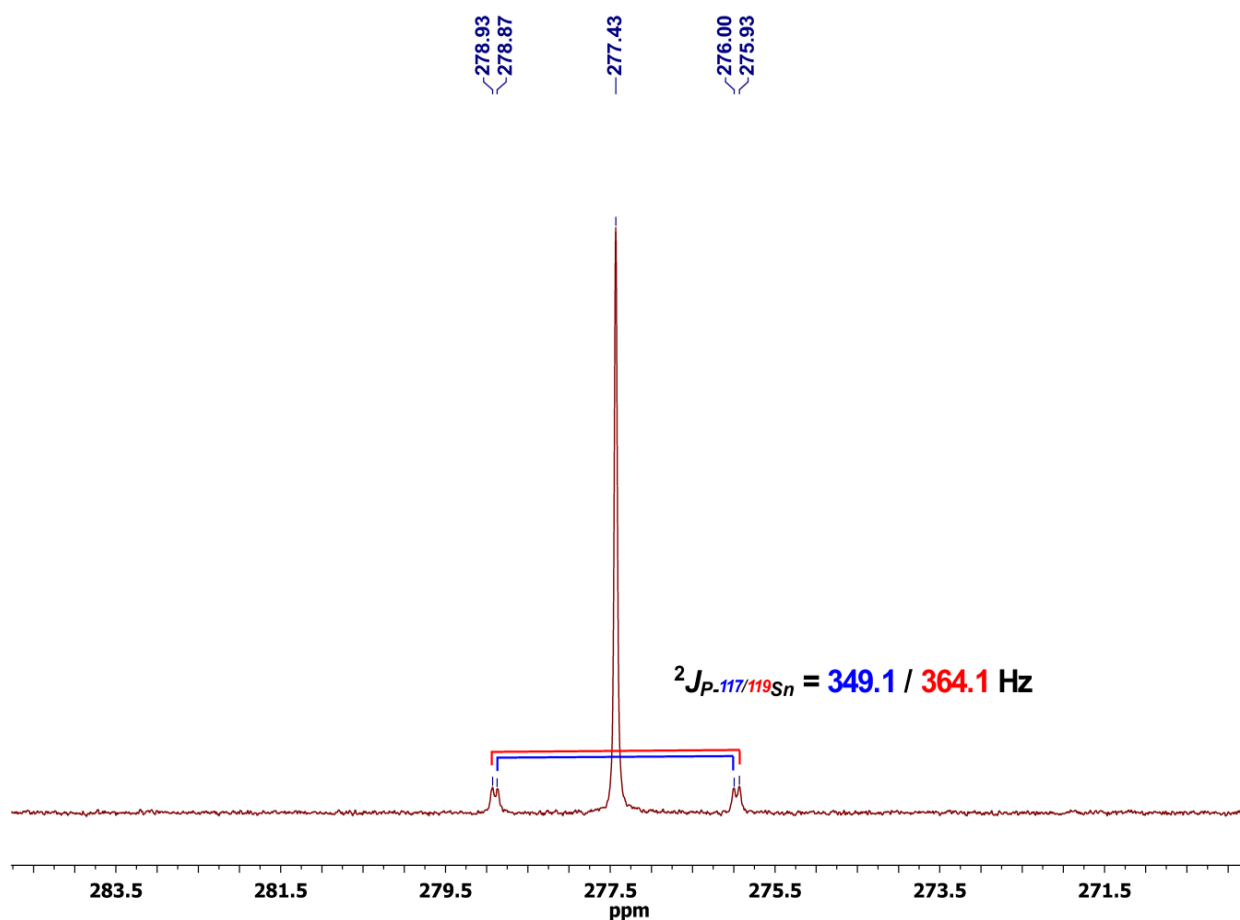


Figura 2: Spectrul ^{119}Sn NMR (în C_6D_6) al compusului **119**

Pentru atribuirea corectă a semnalelor din spectrele ^1H și ^{13}C RMN, au fost realizate experimente de tip 2D heteronucleare (HSQC și HMBC), iar pentru determinarea corectă a constantelor de cuplaj $J_{\text{H-P}}$ în cazul fragmentelor C_6H_2 , uneori a fost necesară înregistrarea spectrelor $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ RMN.

Conform studiilor de ^{13}C RMN, în cazul compușilor **115**, **118** și **119**, atomii de carbon carbenici prezintă semnale mai dezecranate, aceasta fiind în acord cu prezența fragmentului coordinat, față de carbena **1b**.¹⁷ Spectrul ^{119}Sn RMN al stanilenei $\text{NHC}^{i\text{Pr}}-\text{Sn}[(\text{Cl})\text{C}=\text{PMes}^*]_2$ **119** prezintă un semnal la -130.8 ppm având constanta de cuplaj ${}^2J_{\text{Sn-P}} = 360.0 \text{ Hz}$. În cazul compusului **115** semnalul specific apare ca un dublet situat la 52.2 ppm (${}^2J_{\text{P-Sn}} = 304.9 \text{ Hz}$) (Figura 3).

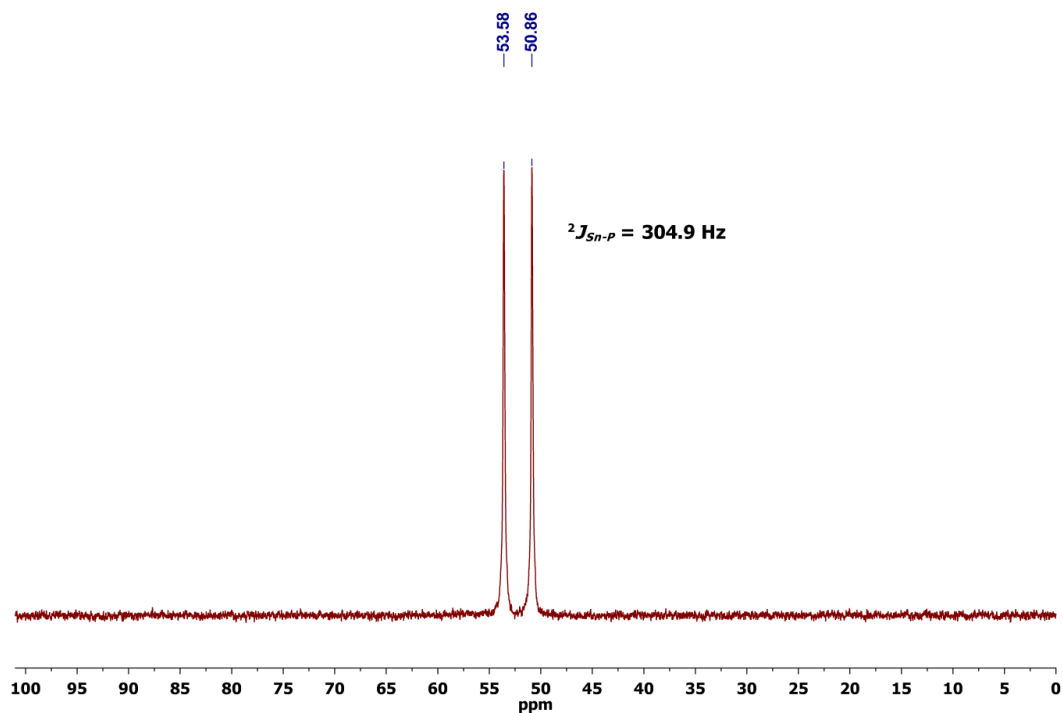


Figura 3: Spectrul ^{119}Sn RMN al compusului **115**

Semnalul compusului **119** este dezecranat în comparație cu compusul de pornire $\text{NHC}^{i\text{Pr}}\text{-SnCl}_2$ **89b** (-59.4 ppm).

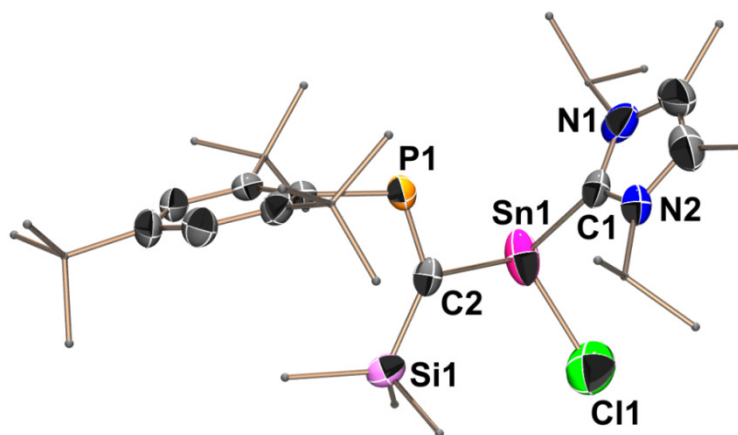


Figura 4: Structura moleculară a compusului **115** în stare solidă. Unitatea asimetrică conține două molecule independente; din care este prezentată doar una. Atomii de hidrogen sunt omiși și grupările metil/izopropil/*t*-Bu sunt simplificate pentru claritate.

Acest lucru a fost observat și pentru structurile de tip $\text{NHC}^{i\text{Pr}}\text{-SnR}_2$ raportate recent și având substituenți diferiți. Când $\text{R} = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ semnalul în ^{119}Sn RMN apare la -196.8 ppm, iar când $\text{R} = \text{Sn}(\text{SiMe}_3)_3$ atomul central de staniu prezintă un semnal la -138.3 ppm.¹⁸

Structura în stare solidă a noilor metalilene **115**, **118** și **119** a fost determinată prin difracție de raze X pe monocristal. În toate cazurile atomul central prezintă o geometrie piramidală distorsionată având suma unghiurilor de 302.19°, 294.91° și respectiv de 295.59°.

Valoarea lungimilor de legătură C_{carbenă}-Sn în fosfaalchenil(cloro)stanilena **115** (de 2.289(7) Å, *Figura 4*) și în difosfaalchenilstanilena **119** (de 2.316(2) Å, *Figura 5*) sugerează o interacțiune de tip donator/acceptor similară cu cea existentă în compusul de pornire NHC^{*i*Pr}-SnCl₂ **89b** (2.290(5) Å),¹⁵ dar mai slabă decât în derivatul coordonat NHC^{Dip}-SnH₂-W(CO)₅ **98** raportat recent în literatura de specialitate (2.230(6) Å).¹⁹

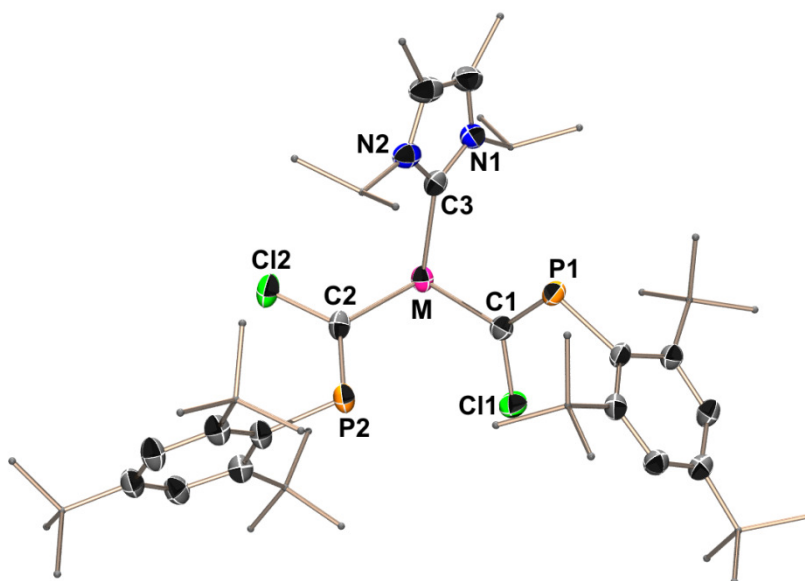


Figura 5: Structura moleculară a difosfaalchenilgermilenei 118 și a difosfaalchenilstanilenei 119 în stare solidă. Atomii de hidrogen sunt omiși și grupările metil/izopropil/t-Bu sunt simplificate pentru claritate.

Lungimea legăturii Ge-C(P) în compusul **118** (2.011 Å și 2.014 Å) și valoarea unghiului de legătură C2-Ge-C3 (100.39°) sunt printre cele mai scurte pentru sisteme de acest tip descrise în literatura de specialitate (legăturile Ge-C se află în intervalul 2.012-2.067 Å și unghiurile C-Ge-C între 102.79-114.4°).²²⁻²⁴

În toate cazurile lungimile legăturii P=C (1.65-1.67 Å) nu prezintă mari varietăți, fiind cuprinse în intervalul așteptat.²⁵

CAPITOLUL 3

Compuși fosfaalchenilici de Ge(II) și Sn(II) stabilizați cu carbene

N-heterociclice: studiu de reactivitate

În capitolul anterior (*Capitolul 2*) a fost descrisă sinteza compușilor de tip $\text{NHC}^{iPr}\text{-Sn}(\text{Cl})[\text{C}(\text{SiMe}_3)=\text{PMes}^*]$, $\text{NHC}^{iPr}\text{-Ge}[\text{C}(\text{Cl})=\text{PMes}^*]_2$, $\text{NHC}^{iPr}\text{-Sn}[\text{C}(\text{Cl})=\text{PMes}^*]_2$, primii reprezentanți a unei noi clase de derivați fosfaalchenil-metalilenici având ca liganzi unități de forma $-\text{P}=\text{C}<$ și stabilizați prin coordinare cu carbene N-heterociclice NHC^{iPr} . Studiile fizico-chimice și structurale au relevat o geometrie tricoordinată în jurul atomului elementului greu din grupa 14, având o pereche de electroni neparticipanți situați într-un orbital cu caracter s pronunțat. Pentru a le pune în evidență reactivitatea, au fost efectuate anumite reacții caracteristice acestor clase de compuși, cum ar fi reacțiile de oxidare cu elemente din grupa 16, reacții care duc la obținerea unor specii ce conțin fragmente $\text{E}=\text{M}$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$, $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$).^{1,2} Mai mult, deși au fost izolați numeroși compuși de germaniu și staniu cu legături duble stabilizați cinetic și/sau termodinamic cu calcogeni,³⁻⁸ exemplele de compuși care să conțină unități de tip $\text{M}=\text{E}$ stabilizate cu NHC sunt rare. După cunoștințele noastre, au fost raportate doar câteva exemple de derivați de tipul $\text{NHC-SiR}_2=\text{E}$ ($\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) și $\text{NHC-GeR}_2=\text{O}$, stabile la temperatura camerei.⁹⁻¹¹

Fragmentul $-\text{P}=\text{C}-\text{M}^{\text{II}}$ este deosebit de interesant datorită posibilităților multiple de a reacționa sau coordina (prin perechea de electroni neparticipanți localizați pe atomul de fosfor, centrul metalic $\text{M}(\text{II})$ și legăturile duble $\text{P}=\text{C}$). Datorită acestui potențial bogat de reactivitate, au fost raportați numeroși compuși de tip NHC-sililenă coordinați la metale tranziționale ($\text{W}, \text{V}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Rh}, \text{Ni}, \text{Cr}, \text{Mo}$)¹²⁻¹⁷ în timp ce compușii coordinativi ai NHC-germilenelor și stanilenelor sunt foarte rari; există doar câteva exemple de complecși de acest tip raportați până în prezent: $\text{NHC}^{\text{Dip}}\text{-MH}_2\text{W}(\text{CO})_5$ și $\text{NHC}^{\text{Dip}}\text{-MCl}_2\text{W}(\text{CO})_5$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$).^{18,19} O temă interesantă de abordat ar fi testarea abilității de coordinare a liganzilor de tip fosfaalchenilic și investigarea efectul co-ligandului NHC în aceste reacții.

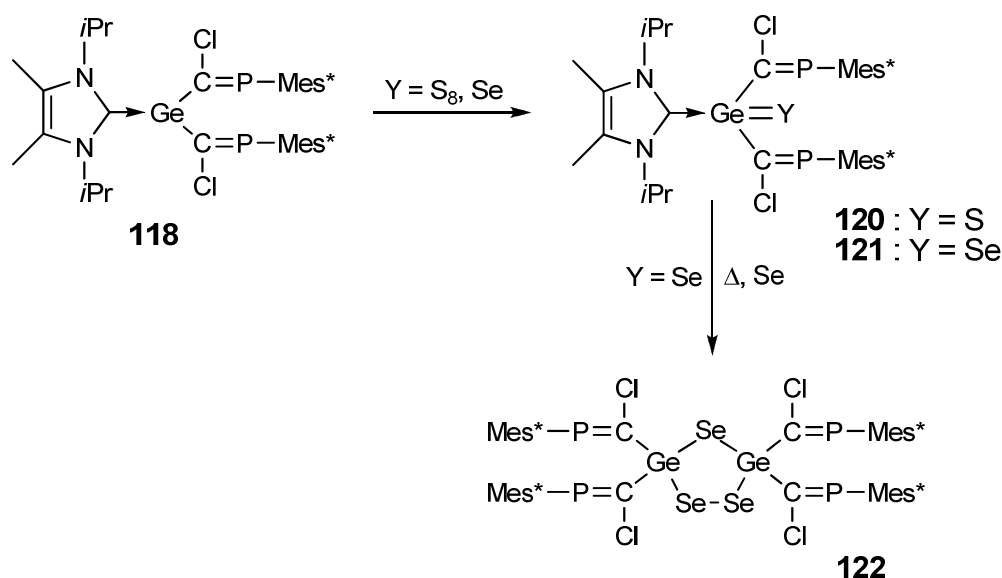
În acest capitol se prezintă studiul de reactivitate al noilor metalilene față de elemente calcogenice și reacțiile de coordinare ale acestor derivați la diferite fragmente ce conțin metale tranziționale (wolfram, molibden, platină și aur).

Reacții de oxidare

Reacțiile de oxidare efectuate asupra germilenei **118** și stanilenei **119** au fost realizate cu sulf și seleniu elementar.

Germilena $\text{NHC}^{i\text{Pr}}\text{-Ge}[\text{C}(\text{Cl})=\text{PMes}^*]_2$ **118** și stanilena $\text{NHC}^{i\text{Pr}}\text{-Sn}[\text{C}(\text{Cl})=\text{PMes}^*]_2$ **119** au fost supuse reacțiilor oxidative cu sulf și seleniu. Se constată că aceste reacții au loc rapid și că rezultă în fiecare caz un singur compus. Analiza spectrelor ^{31}P RMN relevă un singur semnal la 289.9 ppm pentru derivatul germinationic **120** rezultat în urma reacției germilenei cu sulf și un semnal situat la 291.3 ppm pentru compusul **121** rezultat în urma reacției germilenei cu seleniu, puțin dezechanate în comparație cu produsul de pornire **118** (265.7 ppm).

Studiile RMN complete (^1H și ^{31}P) arată faptul că după formare, germinationa **120** se descompune în mai mulți compuși neidentificabili iar separarea lor din amestec nu este posibilă.



Schema 4: Reacția germilenei **118** cu sulf și seleniu elementar

Spre deosebire de germinationa **120**, germaselenona **121** care a fost obținută prin tratarea germilenei **118** cu seleniu elementar ($\eta = 96\%$), a fost suficient de stabilă la temperatura camerei pentru a fi caracterizată în soluție prin spectroscopie multinucleară RMN (Tabelul 2). În spectrul ^{77}Se RMN se observă prezența unui singur semnal situat la -173.7 ppm (Schema 4), semnal care este situat în intervalul corespunzător pentru compuși germaselenonici stabilizați prin complexare intramoleculară (între -28.7 și -348 ppm).^{8,22}

Prin cristalizare lentă la temperatură scăzută s-au obținut cristale portocalii adecvate pentru determinarea structurii moleculare a compusului **121** prin difracție cu raze X pe

monocristal (*Figura 6*). În această structură atomul de germaniu este tetracoordinat, geometria de coordinare fiind tetraedrică. Lungimea legăturii Ge–Se (2.2426(7) Å) este în concordanță cu rezultate similare raportate pentru legăturile duble Ge=Se ((2.199(1) Å și 2.223(9) Å).^{8,22}

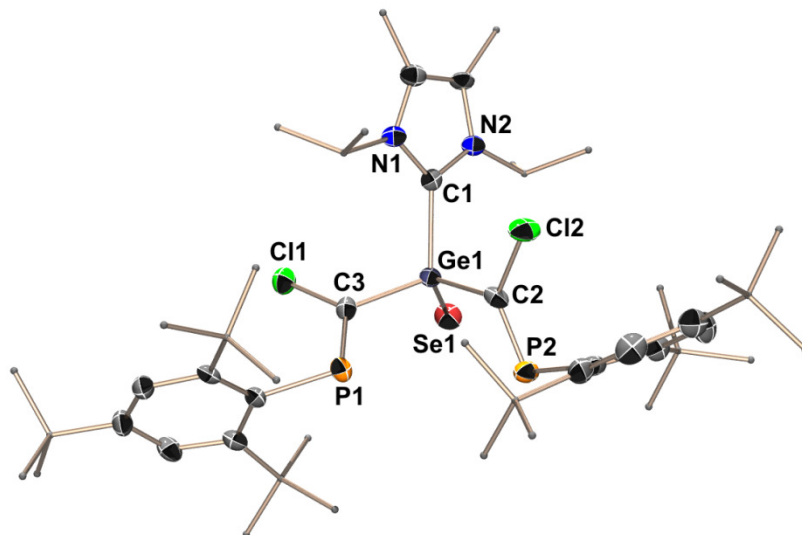


Figura 6: Structura moleculară a compusului 121 determinată prin difracție de raze X pe monocristal. Unitatea asimetrică conține două molecule independente; din care este prezentată doar una. Atomii de hidrogen și moleculele de solvent (toluen) sunt omiși, iar grupările metil/izopropil/t-Bu sunt simplificate pentru claritate.

Încălzind amestecul de reacție utilizat în cazul sintezei derivatului **121** cu un exces de seleniu timp de 2,5 ore la 80 °C, a avut loc o reacție de ciclizare termică în urma căreia s-a format un ciclu anorganic Ge₂Se₃ **122**. Această triselenadigermolană se formează probabil printr-o dimerizarea cap-coada urmată de o inserțiune a unui atom de seleniului.

Ciclul anorganic Ge₂Se₃ **122** este stabil la aer, a fost izolat sub formă de pulbere, ($\eta = 59\%$), și complet caracterizat. Spectrele ¹H și ¹³C RMN indică lipsa grupărilor NHC^{iPr} din compusul **122**, iar spectrele ³¹P RMN relevă aceeași deplasare chimică ($\delta = 295.8$ ppm) ca și pentru compusul **121** (*Tabelul 2*). În spectrul ⁷⁷Se RMN se observă prezența a două semnale situate la -160.4 ppm și respectiv la -500.0 ppm (*Figura 7*).

Structura în stare solidă a compusului **122** a fost determinată prin difracție de raze X pe monocristal (*Figura 8*). Până în prezent literatura de specialitate mai raportează doar două heterocicluri similare (anioni tetradentate de [Ge₂Se₇]⁻⁴).^{23,24}

Așa cum s-a observat și în cazul altor tetraselenagermolane,²⁵ și compusul **122** prezintă o conformație distorsionată de semi-scaun a ciclului anorganic, în care doi atomi de germaniu și

doi de seleniu (Se1 și Se2) se află aproape în aceeași plan, iar al treilea atom de seleniu (Se3) este situat în afara acestui plan cu un 1.365 Å.

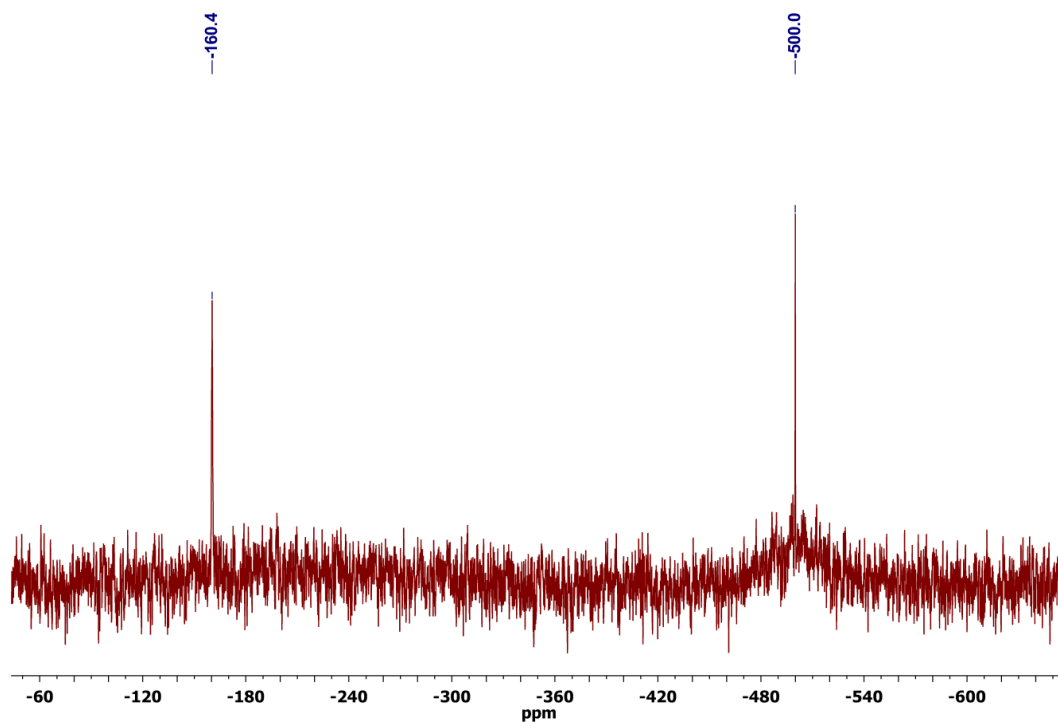


Figura 7: Spectru ^{77}Se RMN (în C_6D_6) a triselenadigermolanei **122**

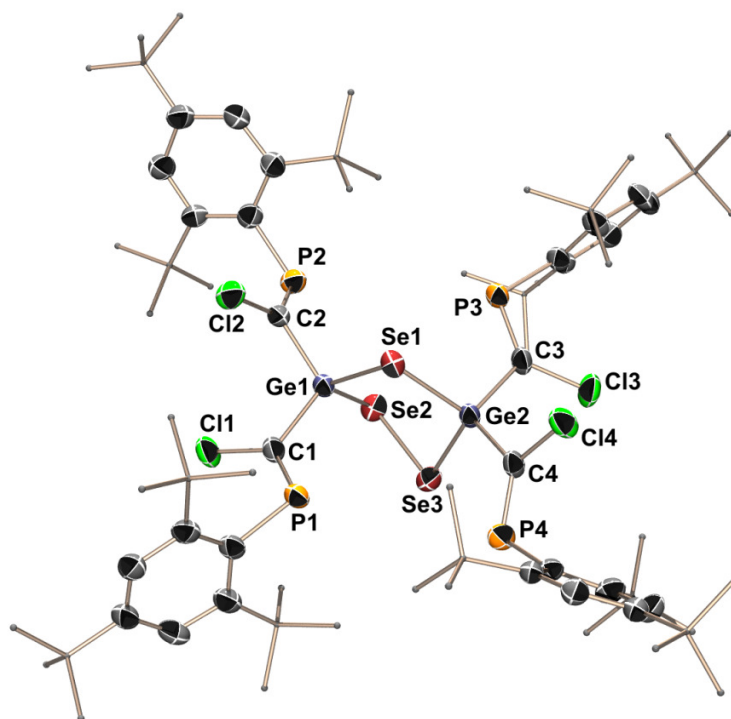


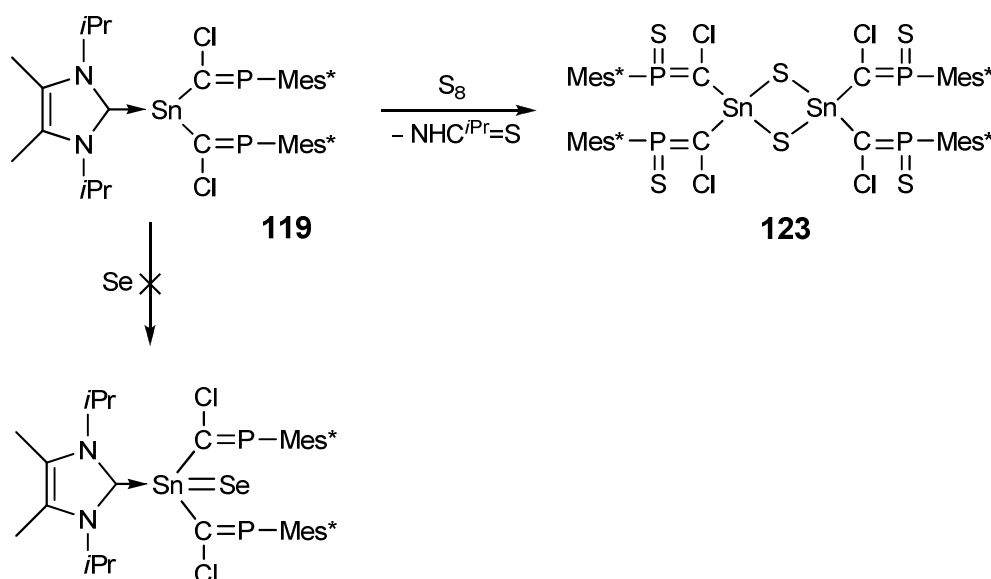
Figura 8: Structura moleculară a compusului **122** în stare solidă. Atomii de hidrogen și moleculele de solvent (pentan) sunt omiși, iar grupările *t*-Bu sunt simplificate pentru claritate.

Prin încălzirea amestecul de reacție utilizat pentru obținerea **122** cu exces mare de seleniu, nu s-a observat formarea unui compus care să conțină unitatea P=Se.

Tabelul 2: Date ^{31}P RMN (în C_6D_6) determinate pentru compușii **118-123**

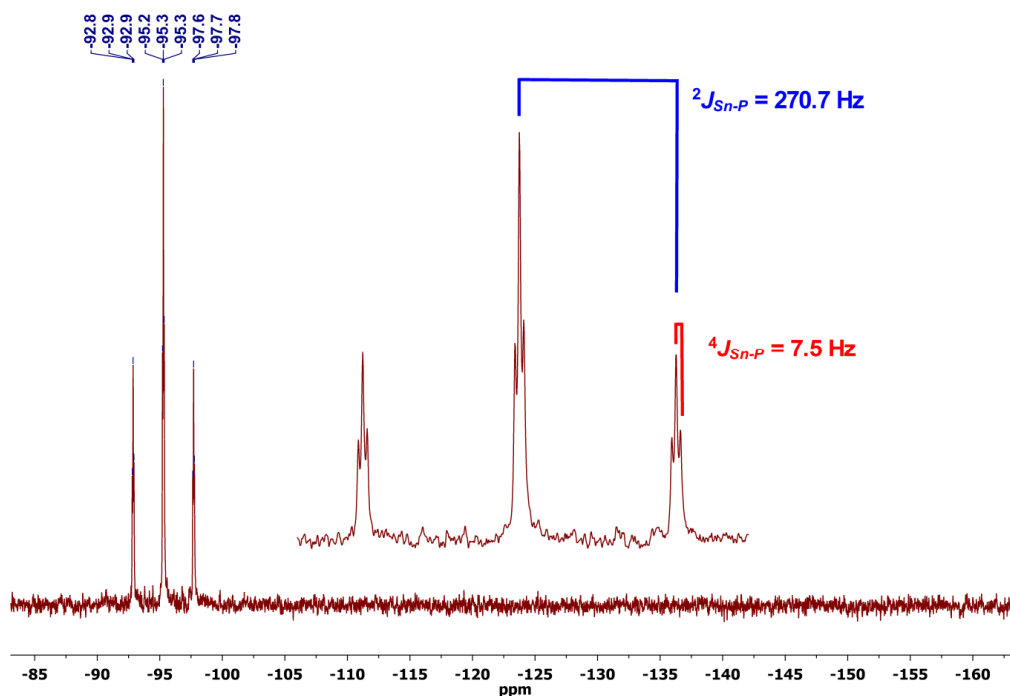
Compus	Valoare
118	265.7
120	289.9
121	291.3
122	295.8
119	277.4; $^2J_{\text{P}-^{117/119}\text{Sn}} = 349.1, 364.1$ Hz
123	189.2; $^2J_{\text{P}-^{117/119}\text{Sn}} = 258.8, 270.7$ Hz

Un comportament diferit a fost observat în cazul analogului stanilenic. Adăugând un exces de sulf la compusul **119** după câteva minute s-a observat formarea un produs nou, la temperatura camerei (Schema 5). În spectrul ^{31}P RMN înregistrat pe amestecul de reacție brut (Tabelul 2) s-a observat prezența un singur semnal situat la 189.2 ppm ($^2J_{\text{P}-^{117/119}\text{Sn}} = 258.8/270.7$ Hz), cea ce înseamnă că cei patru atomi de fosfor sunt echivalenți în soluție. Această deplasare chimică este caracteristică pentru un atom de fosfor $\lambda^5\sigma^3$; deplasări chimice similare au fost raportate pentru derivați ce conțin unitatea $\text{Mes}^*\text{P}(=\text{S})=\text{CGe}$.²⁶



Schema 5: Reacțiile de oxidare a stanilenei **119**

Pe lângă acesta, în spectrul ^{119}Sn RMN (*Figura 9*) se observă prezența unui triplet de tripleți poziționat la -95.3 ppm, cu constantele de cuplaj $^2J_{\text{Sn-P}} = 270.7$ Hz și $^4J_{\text{Sn-P}} = 7.5$ Hz; ceea ce este în acord cu formarea unor derivați metaloheterociclici (*Tabelul 3*).



*Figura 9: Spectrul ^{119}Sn RMN de (în C_6D_6) a ditiadistanetanei **123***

Ecranarea semnalului specific compusului **123** observat în spectrul ^{119}Sn RMN, în comparația cu semnalul stanilenei de plecare **119** ($\delta = -130.8$ ppm) (*Tabelul 3*), este urmarea oxidării suferite de atomul central de staniu.

*Tabelul 3: Date ^{119}Sn RMN (în C_6D_6) pentru compuși **119** și **123***

Compous	Valoare
119	-130.8, t; $^2J_{\text{Sn-P}} = 360.0$ Hz
123	-95.3, tt; $^2J_{\text{Sn-P}} = 270.7$ Hz, $^4J_{\text{Sn-P}} = 7.5$ Hz

Studiile de difracție de raze X pe monocristal efectuate în cazul derivatului **123** au confirmat formarea exclusivă a formei dimere (*Figura 10*). Compusul **123** are o structură binucleară cu punți de sulf, în care atomul de staniu prezintă o geometrie tetraedrică distorsionată. Ciclul de patru atomi este planar, acesta formându-se probabil prin dimerizarea

stanationei $S=Sn[C(Cl)=PMes^*]_2$ urmată de o adiție de oxidare în prezența sulfurii la atomul de fosfor.

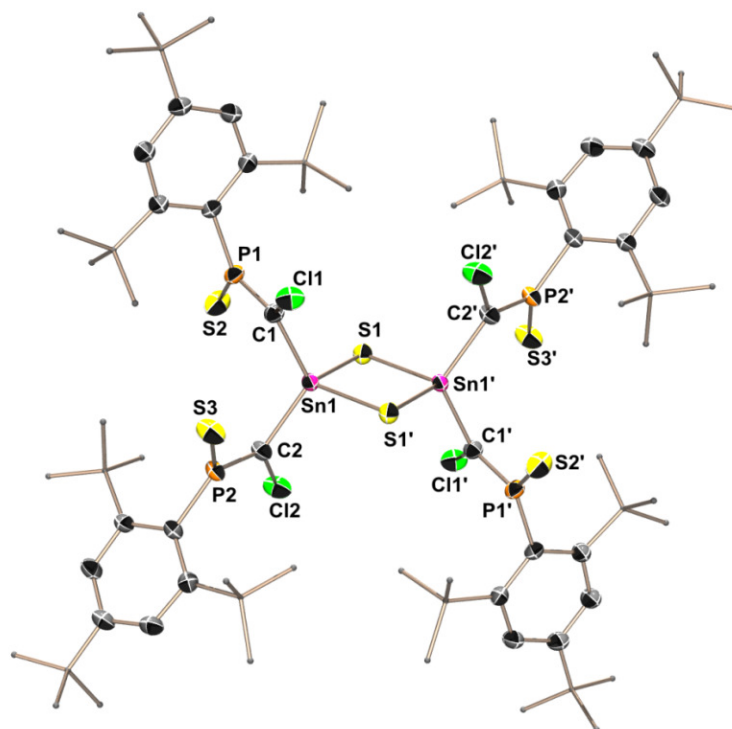


Figura 10: Structura moleculară a compusului **123** în stare solidă determinată prin difracție de raze X pe monocristal. Atomii de hidrogen și moleculele de solvent (toluen) sunt omiși iar grupările *t*-Bu sunt simplificate pentru claritate.

Tabelul 4: Date ^{77}Se RMN (în C_6D_6) pentru compușii **121** și **122**

Compus		Valoare
121		-173.7
122		-160.4 and -500.0

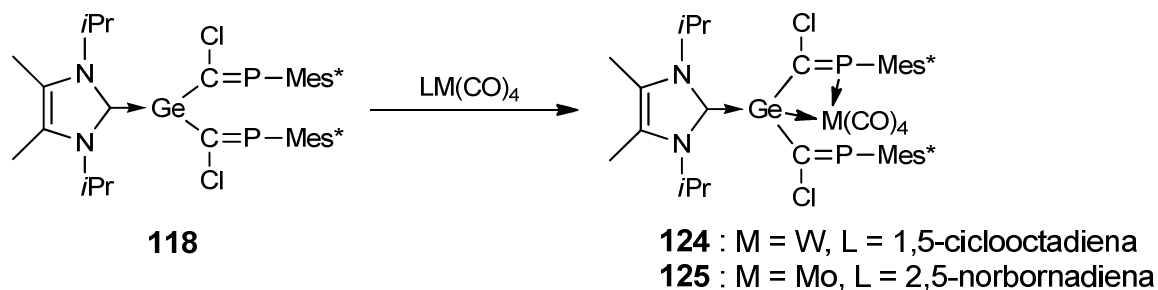
Ditiadistanetena **123** este stabilă termic; încălzind amestecul de reacție cu un exces de sulf, nu s-a observat modificarea structurală a ciclului de pornire, deși literatura de specialitate descrie obținerea unor produși ciclici cu inele de SnS_4 sau $SnSe_4$.³¹

Derivatul **119** nu reacționează la încălzire cu seleniul, dar încălzind amestecul de reacție la 40 °C se observă o descompunere lentă a acestuia (*Schema 5*).

Reacțiile de complexare

Germilena **118** prezintă interes deosebit ca ligand în chimia coordinativă, datorită posibilităților multiple de coordinare date de prezența centrului metalic bivalent, legăturile duble C=P și atomii de fosfor. Toate aceste ar putea duce la formarea unor derivați mono-, bi- sau tridentați.

Pentru a-i determina capacitatea de coordinare la metale tranziționale, au fost investigate reacțiile cu $(cod)W(CO)_4$ ($cod = 1,5$ -ciclooctadienă) și cu $(nbd)Mo(CO)_4$ ($nbd = 2,5$ -norbornadiene) (*Schema 6*). Eliminarea liganzilor (cod sau ndb) se realizează cu ușurință la 60 °C în THF.



Schema 6: Reacția germilenei 118 cu $(cod)W(CO)_4$ și $(nbd)Mo(CO)_4$

Complecșii **124** și **125** au fost izolați sub formă de pulbere maro sau galbenă, cu randament bun (73% și respectiv 67%). Acești compuși coordinativi sunt solubili în solvenți organici uzuali, în mod special în solvenți clorurați. De remarcat faptul ca derivații coordinativi **124** și **125** sunt perfect stabili în solvenți clorurați, în comparație cu germilena necoordinată **118** care se descompune.

În spectru ^{31}P RMN a wolfram(difosfaalchenil)germilenei **124** (*Figura 11*) s-a observat prezența a două semnale, unul situat la 267.2 ppm, cu sateliții de wolfram specifici ($^1J_{P-W} =$

214.7 Hz) și cealalt situat la 281.9 ppm care sugerează că cele două fragmente fosfaalchenilice nu sunt echivalente și că un atom de fosfor s-a legat direct la atomul de wolfram.

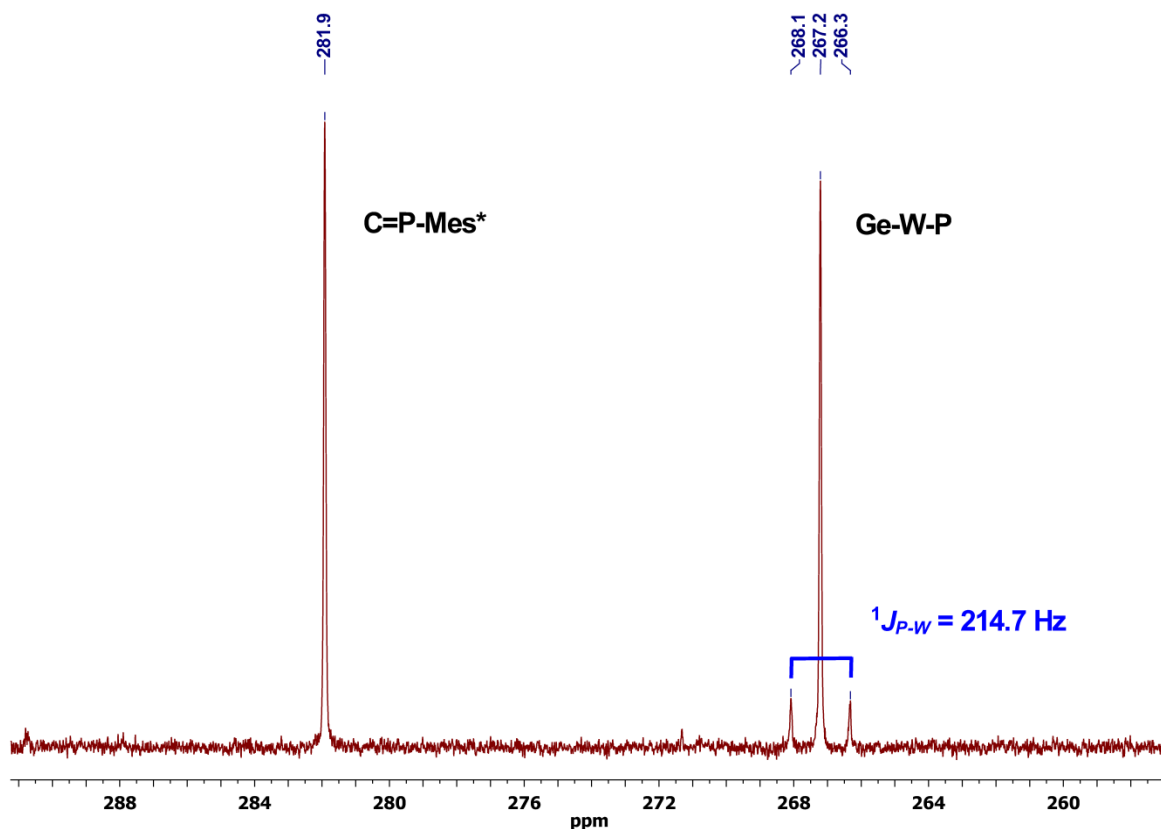


Figura 11: Spectrul ^{31}P RMN (în C_6D_6) a wolfram(difosfaalchenil)germilenei **124**

Spectrele ^{31}P RMN molibden(difosfaalchenil)germilenei **125** diferă de al derivatului similar cu wolfram numai prin valoarea deplasării chimice (^{31}P NMR, δ (C_6D_6): = 280.2 ppm (PMo), 296.2 ppm (P)) (Tabelul 5).

Spectrele ^1H și ^{13}C RMN ale compușilor **124** și **125** relevă același tip de coordinare, în care grupările izopropil nu sunt echivalente. În plus, în spectrul ^{13}C RMN s-a observat prezența a patru semnale dublate (cuplaj cu atomii de fosfor) specifice pentru grupările CO.

Pentru ambii compuși au fost înregistrate spectrele IR care prezintă vibrații de alungire specifice grupării CO a unității $\text{LW}(\text{CO})_4$ ^{26,35} de intensități similare (Figura 12).

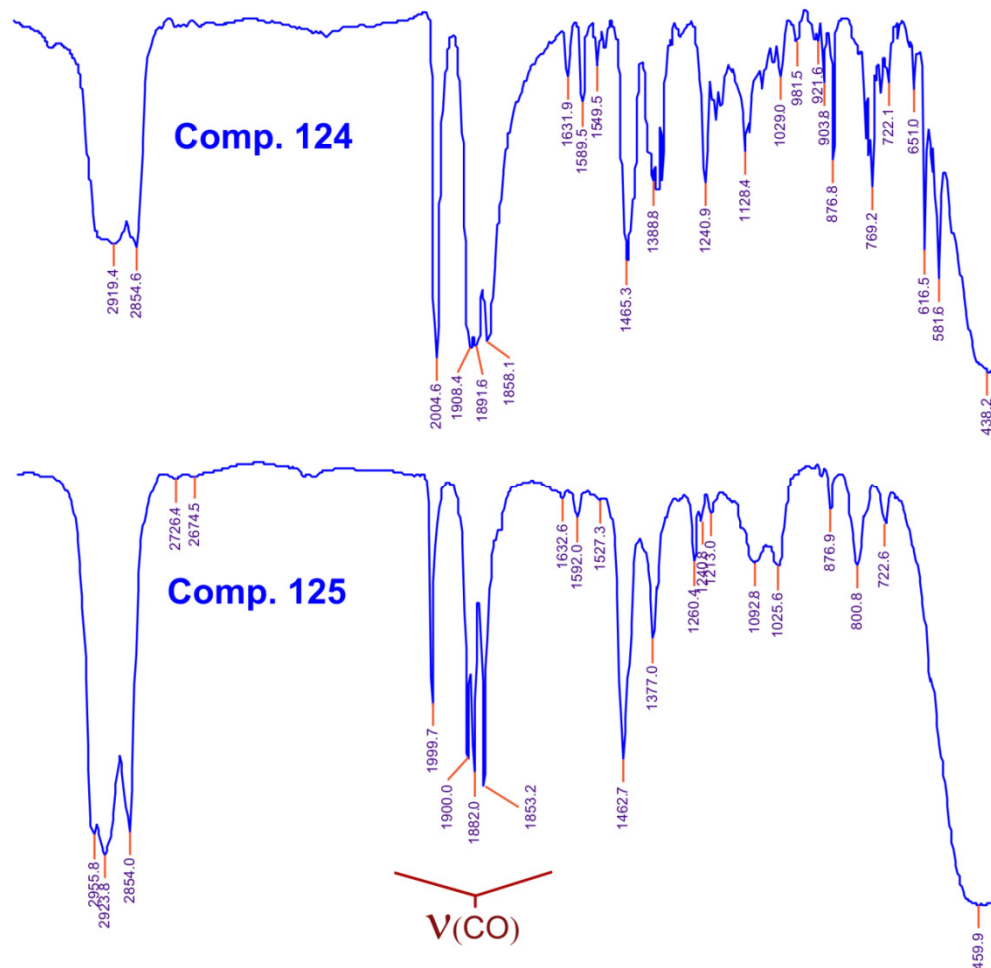


Figura 12: Spectrele IR ale molibden- **124** și wolfram(difosfaalchenil)germilenei **125**

Pentru compusul **124** au fost obținute cristale adecvate studiului de difracție de raze X. Datele obținute în urma acestei analize confirmă coordinarea printr-un singur atom de fosfor, al doilea braț C(Cl)=PMes* rămânând liber (Figura 13). Centrul metallic se găsește într-o coordinare octaedrică.

Atomul de germaniu adoptă o geometrie tetraedrică distorsionată. Lungimea legăturii Ge–W (2.6508(4) Å) este una dintre cele mai mari raportate pentru complecși germilenici,³⁷⁻⁴² și este aproape de valoarea unei legături simple germaniu–wolfram 2.681(3) Å.^{43,44}

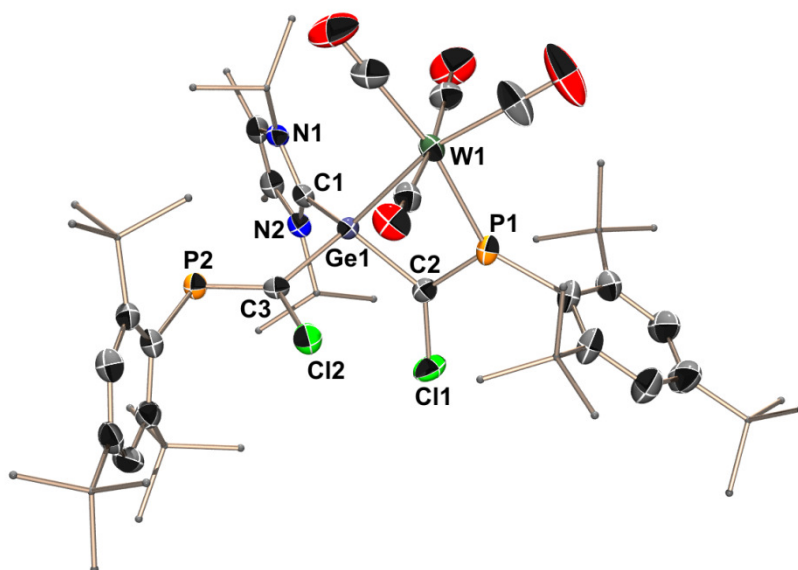
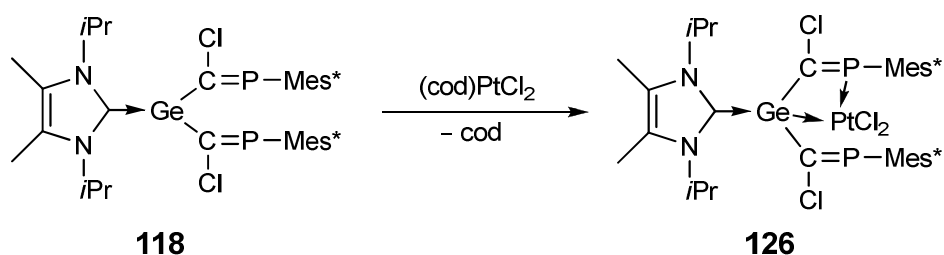


Figura 13: Structura moleculară a compusului **124** în stare solidă. Atomii de hidrogen și moleculele de solvent (diclorometan) sunt omiși iar grupările metil/izopropil/t-Bu sunt simplificate pentru claritate.

Compusul **118** reacționează rapid cu (cod)PtCl₂ obținut din acid cloroplatinic hidratat⁴⁵ și rezultă derivatul platin(difosfaalchenil)germilena **126**, a cărei solubilitate în pentan, în toluen și benzen este mică, dar este solubil în cloroform, diclorometan și THF (Schema 7). În mod surprinzător, acest complex este perfect stabil față de aer și apă.



Schema 7: Sinteza platin(difosfaalchenil)germilenei **126**

Până în prezent, există doar un exemplu de complex germilenic cu platină: (Et₃P)₂PtGe[N(SiMe₃)₃]₂⁴⁶ iar compusul **126** este primul exemplu pentru un derivat germilena-platină stabilizat cu o carbenă N-heterociclică. Spectrul ³¹P RMN a compusului **126** prezintă două semnale, la care se observă sateliții datorati prezenței atomului de platină (δ (CDCl₃), la 216.0 ppm, ¹J_{P-Pt} = 4587.4 Hz și 294.4 ppm, (³J_{P-Pt} = 60.7 Hz) (Figura 14).

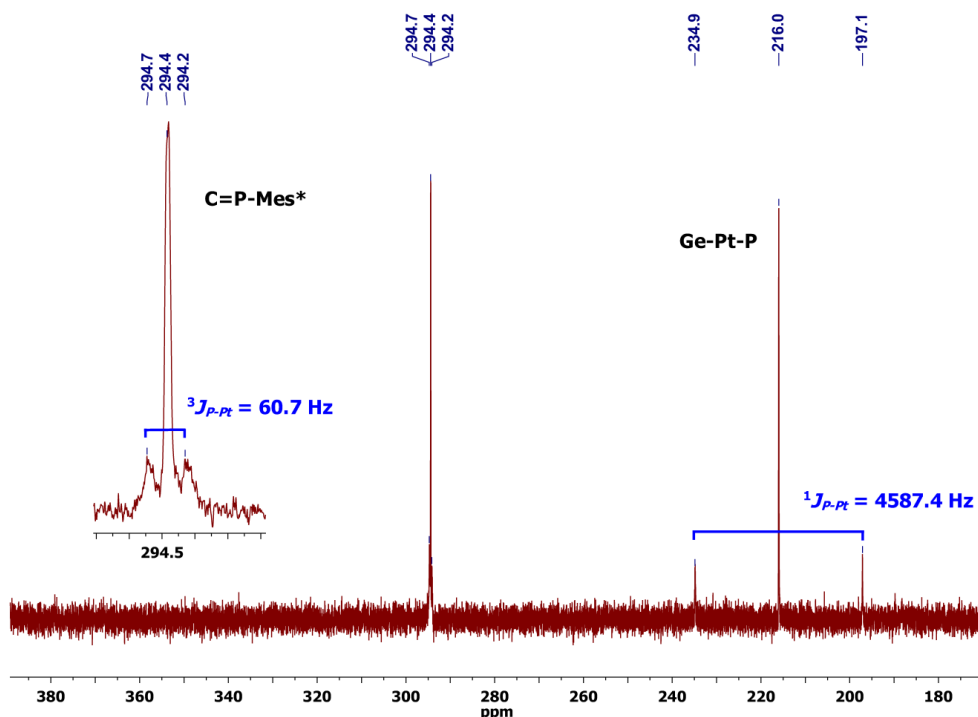


Figura 14: Spectrul ^{31}P RMN (în CDCl_3) a platin(difosfaalchenil)germylenei **126**

Și acest compus a putut fi recristalizat din obținute din dietil-eter la $4\text{ }^\circ\text{C}$, obținându-se cristale adecvate studiului prin difracție de raze X pe monocristal (Figura 15). Atomul de Pt prezintă o geometrie plan-pătrată ușor distorsionată cu unghiuri de legătură Cl3-Pt1-Ge1 de $168.79(3)^\circ$ și respectiv Cl4-Pt1-P1 de $170.41(4)^\circ$.

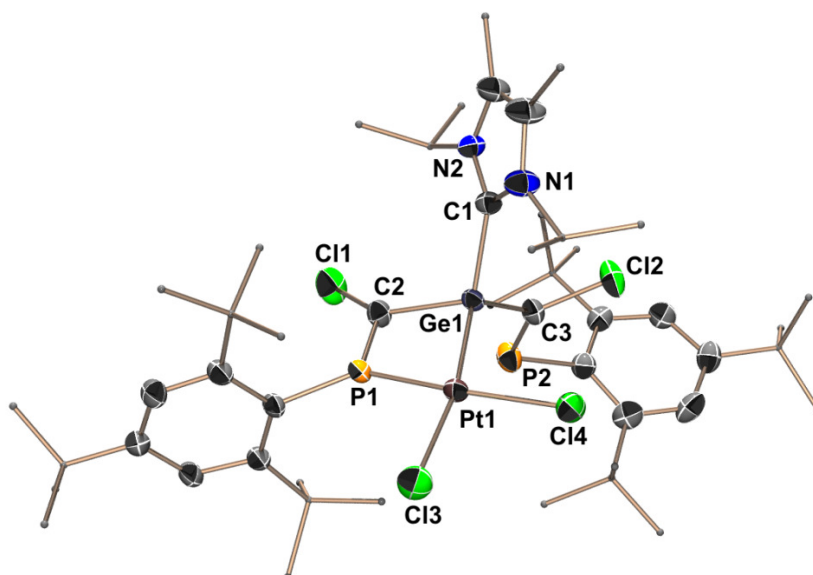
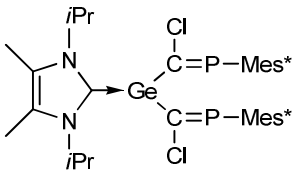
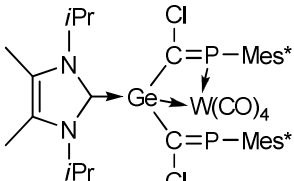
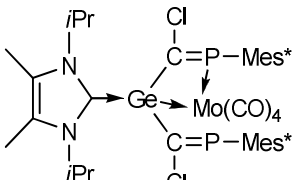
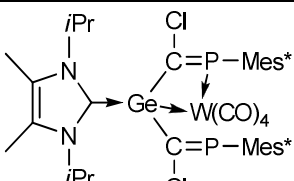
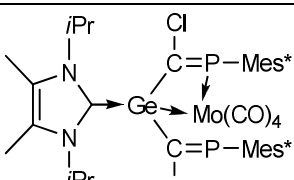
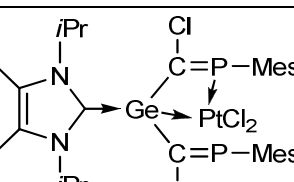
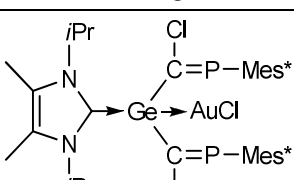
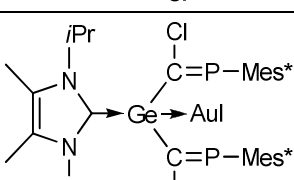


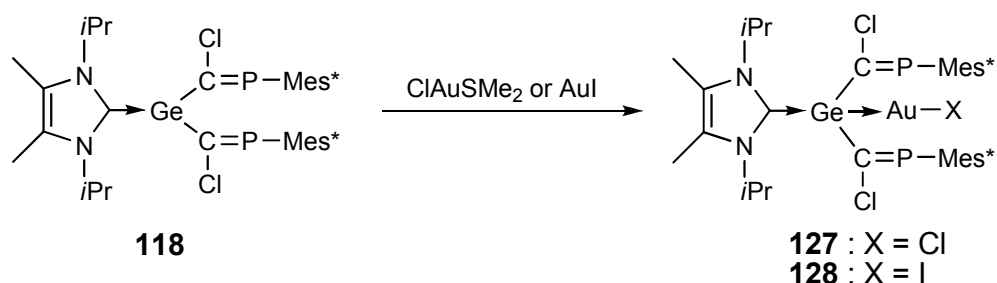
Figura 15: Structura moleculară a compusului **126** în stare solidă. Atomii de hidrogen și moleculele de solvent (Et_2O) sunt omiși iar grupările metil/izopropil/t-Bu sunt simplificate pentru claritate.

Tabelul 5: Datele ^{31}P RMN (în C_6D_6 sau în CD_2Cl_2) ale compușilor 118 și 124-128

Compus		Valoare
118		265.7
124		267.2 P-W $^1J_{\text{P-W}} = 214.7$ Hz 281.9
125		280.2 P-Mo 296.2
124*		264.7 P-W $^1J_{\text{P-W}} = 210.8$ Hz 280.4
125*		278.7 P-Mo 293.3
126*		214.5 P-Pt $^1J_{\text{P-Pt}} = 4612.1$ Hz 294.5 $^3J_{\text{P-Pt}} = 62.8$ Hz
127		293.0
128		292.6

* în CD_2Cl_2

Prin reacția cu un echivalent de ClAuSMe_2 sau AuI , germilena **118** duce la formarea cantitativă a complexelor **127** și **128** (Schema 8). Cloro- și iodo-aur(difosfaalchenil)germilenele **127** și **128** au fost izolate, cu randamente foarte bune, sub formă de pulberi maro sau portocalii, solubile în toți solvenții obișnuiți.



Schema 8: Sinteza complexelor NHC-germilene cu aur

Acești complecși sunt foarte stabili în condiții normale. Spectrele ^{31}P și ^1H RMN confirmă formarea speciilor simetrice în ambele cazuri (Tabelul 5).

Cristale corespunzătoare pentru analiza prin difracție cu raze X au fost obținute, prin recristalizare din diclorometan (pentru **127**) și din benzen (pentru **128**), la temperatura camerei (Figura 16). Acești complecși sunt izomorfi și din analiza structurilor în stare solidă rezultă formarea exclusivă a aductului Ge(II)-Au(I) .

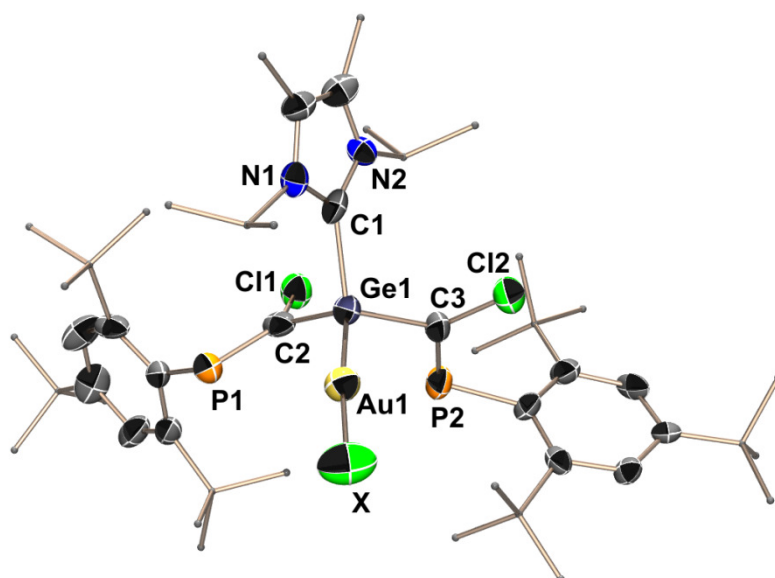


Figura 16: Structura moleculară a compusului **127** ($\text{X} = \text{Cl}$) și **128** ($\text{X} = \text{I}$) în stare solidă. Atomii de hidrogen și moleculele de solvent (diclorometan în cazul **127** și benzen în cazul **128**) sunt omiși iar grupările metil/izopropil/*t*-Bu sunt simplificate pentru claritate.

Atomul de aur prezintă o coordinare aproape lineară, cu unghiuri de legătură Ge1-Au1-Cl3 de $177.07(3)^\circ$ în **127** și Ge1-Au1-I1 de $176.75(2)^\circ$ în **128**. Distanțele Ge–Au de $2.3449(3)$ Å în **127** și $2.3641(6)$ Å în **128** sunt similare cu cele raportate anterior pentru Ge(II)–Au de $2.346(2)$ Å.⁴⁸

CAPITOLUL 4

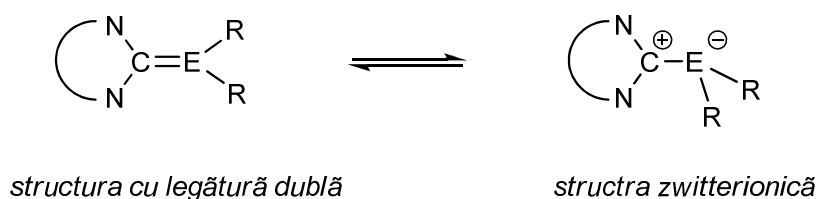
Studii teoretice asupra sistemelor fosfaalchenil Ge(II) și Sn(II)

Din cauza dificultăților care apar în stabilizare experimentală și în caracterizare, chimia computațională aduce informații utile despre structura și proprietățile metalilenelor. O atenție deosebită a fost acordată evaluării diferențelor energetice dintre stările singlet și triplet ale metalilenelor în.³⁻⁵

Mai multe probleme au fost ridicate în studiile teoretice ale metalilenelor stabilizate cu carbenă N-heterociclice, cum ar fi: estimarea caracterului donor-acceptor al legăturii E–C_{carbenă}, demonstrarea prezenței unei forme zwitterionice mai pronunțate decât forma cu dubla legătură E=C, calcularea diferenței energetice dintre strea singlet și cea triplet sau investigarea efectelor substituenților în poziția α față de atomul metalic.

Caracterul donor-acceptor al legăturii E–C_{carbenă} a fost raportat de mai mulți autori, în cazul dihalogenosililenei, clor(aril)sililenei, -germilenei și stanilenei.⁷⁻¹⁰ Folosind metode și seturi de baze diferite, calculele teoretice sugerează o polarizare puternică, cu un orbital natural de legătură situat pe legătura E–C_{carbenă} aproape complet ocupat în acești complecși de tip bază Lewis–acid Lewis.

Forma zwitterionică prezintă o polarizare puternică a legăturii carbenă–metalilenă, fapt demonstrat experimental de parametrii geometrici ale plumbilenei NHC^{iPr}–PbTip₂,¹² dar și prin calcule DFT. Pentru compusul de bază H₂Pb=CH₂, a fost raportată o geometrie planară, având lungimea legăturii Pb=C de 2.045 Å,¹³ în timp ce lungimea de legătură C_{carbenă}–Pb în NHC^{iPr}–PbTip₂ este mult mai mare (2.54 Å).¹² Aceste date sugerează ca forma zwitterionică este mai adecvată în descrierea structurii, decât prezența legăturii duble E=C (*Schema 9*).



Schema 9: Structuri electronice posibile pentru NHC-metalilene ($E = Pb$)

Printr-o serie de studii experimentale și teoretice (folosind metoda DFT), Baines concludă că derivații de tipul carbenelor N-heterociclice sunt donori excelenți pentru compuși bivalenți de germaniu.¹⁴⁻¹⁶

Ideea că prezența unei legături π în poziția α față de atomul de germaniu(II) ar putea permite o delocalizare electronică între atomul de Ge și legătura dublă a fost deja formulată.^{17,18} Potrivit datelor computaționale pentru germilene stabilizate cu carbenă N-heterociclice, substituții pe atomul de germaniu afectează puternic energia de formarea a complexului NHC-germilena, dar nu influențează lungimea legăturii C_{carbenă}-Ge.¹⁵

În acest capitol vor fi cuprinse studii teoretice asupra compușilor bis(fosfaalchenil)germaniu(II) $\text{Ge}(\text{CR}^2=\text{PR}^1)_2$ ($\text{R}^1 = \text{H, Me, Ph, Mes}$; $\text{R}^2 = \text{H, Me, Ph, F, Cl, SiMe}_3$), în care prezența substituenților fosfaalchenilici ar putea induce diverse efecte de stabilizare electronică și sterică. Aceleași efecte au fost investigate în cazul compușilor bis(fosfaalchenil)staniu(II) $\text{Sn}(\text{CR}^2=\text{PH})_2$ ($\text{R}^2 = \text{H, Me, Ph, F, Cl, SiMe}_3$). Structura germilenelor și stanilenelor stabilizate cu carbenă N-heterociclice (obținuți experimental) au fost investigate cu ajutorul metodelor computaționale.

Reactivitate mare a speciilor cu legături duble $\text{M}=\text{E}$ care se dimezează rezultând forme M_2E_2 ($\text{M} = \text{Ge, Sn}$; $\text{E} = \text{S, Se}$) vor fi explicate teoretic, acest studiu luând în considerare efectul diferiților substituenți pe unitatea fosfaalchenei $-\text{CR}^2=\text{PR}^1$. De asemenea vor fi descrise capacitățile de coordonare a germilenelor modelate la complecși de pentacarbonilwolfram, precum și modelarea compusului bicoordinat al unei (difosfaalchenil)germilene cu wolfram obținut experimental.

Investigații teoretice asupra metalilenelor în formă liberă și stabilizate cu carbenă NHC

Au fost realizate investigații teoretice asupra speciilor bis(fosfaalchenil)germaniu(II) de tip $\text{Ge}(\text{CR}^2=\text{PR}^1)_2$ ($\text{R}^1 = \text{H, Me, Ph, Mes}$; $\text{R}^2 = \text{H, Me, Ph, F, Cl, SiMe}_3$) (Figura 17). De asemenea au fost calculate structurile optimizate ale germilenelor în stările singlet și triplet, în scopul de a evalua diferențele energetice între aceste stări. Efectul diferitelor grupări din pozițiile β și γ față de atomul germaniu asupra structurii și energiei totale ale acestor derivați a fost evaluat.

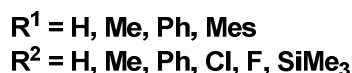
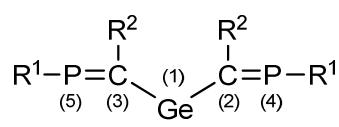


Figura 17: Germilenele de tip $\text{Ge}(\text{CR}^2=\text{PR}^1)_2$ investigate teoretic

Substituenții R^1 și R^2 au fost aleși în așa fel încât să acopere o gamă variată de efecte electronice sau sterice. Diferențele de energie între stările singlet și triplet pentru structurile optimizate sunt prezentate în Tabelul 6, împreună cu datele geometrice pentru structurile în stări singlet.

Toate calculele au fost efectuate pe izomerii *E,E* relativ la legăturile duble $\text{P}=\text{C}$, folosind metoda BP86 și setul de baze 6-311+G(d,p), ținând cont de faptul că aceste structuri sunt obținute experimental în detrimentul izomerilor *Z,Z*.

Tabelul 6: Diferențele energetice calculate între stările singlet și triplet ale derivaților $\text{Ge}(\text{CR}^2=\text{PR}^1)_2$ și date geometrice pentru starea singlet

R¹	R²	Diferența E_t - E_s (kcal/ mol)	Lungime de legătură (Å)		Unghi (°)	Ordin de legătură			
			C-Ge	P-C		C-Ge-C	Ge(1)-C(2)	Ge(1)-C(3)	C(2)-P(4)
	H	20.99	2.01	1.69	95.8	0.83	0.83	1.86	1.86
H	Me	25.49	2.00	1.71	100.7	0.82	0.82	1.72	1.72
	Ph	24.71	2.00	1.71	99.9	0.79	0.78	1.63	1.67

	Cl	26.17	2.01	1.71	100.0	0.77	0.77	1.73	1.73
	F	27.97	2.01	1.72	94.9	0.83	0.83	1.73	1.73
	SiMe₃	18.32	1.99	1.70	98.0	0.74	0.74	1.80	1.80
Me	H	24.66	2.00	1.69	95.5	0.84	0.84	1.80	1.80
	Me	26.09	1.99	1.71	101.8	0.83	0.83	1.67	1.67
	Ph	26.24	2.01	1.71	101.1	0.79	0.78	1.62	1.66
	Cl	30.63	2.00	1.71	97.1	0.78	0.78	1.64	1.64
	F	30.96	2.01	1.71	100.1	0.87	0.87	1.72	1.72
	SiMe₃	19.61	2.02	1.70	102.8	0.79	0.70	1.72	1.79
Ph	H	24.02	2.00	1.69	95.5	0.84	0.84	1.74	1.74
	Me	26.28	2.00	1.71	101.7	0.82	0.82	1.65	1.65
	Ph	23.47	2.03	1.71	100.2	0.74	0.74	1.68	1.68
	Cl	28.64	2.01	1.71	97.8	0.77	0.77	1.61	1.61
	F	30.98	2.01	1.72	100.0	0.88	0.88	1.67	1.67
	SiMe₃	22.06	2.01	1.71	103.5	0.78	0.74	1.70	1.71
Mes	H	22.94	2.00	1.70	95.6	0.84	0.84	1.78	1.78
	Me	25.09	2.00	1.71	101.6	0.82	0.82	1.66	1.66
	Ph	24.59	2.01	1.72	98.1	0.81	0.78	1.68	1.63
	Cl	27.93	2.00	1.71	97.7	0.77	0.77	1.63	1.63
	F	28.16	2.01	1.72	99.6	0.86	0.86	1.70	1.70
	SiMe₃	22.29	2.00	1.71	104.2	0.79	0.79	1.69	1.69

Energiile estimate între stările singlet și triplet pentru germilenele model folosind BP86/6-311+G(d,p) variază între 18 și 31 kcal/mol, în funcție de tipul grupărilor R¹ și R². Aceste valori sunt în concordanță cu rezultatele calculelor anterioare raportate în literatură pentru metalilenele mai grele, în care calculele arată că analogii în stări singlet asuntmai stabili

(diferențe de energie de 16.7–19.6 kcal/mol pentru SiH_2 , 21.9–26.8 kcal/mol pentru GeH_2 și în jur de 25 kcal/mol pentru SnH_2 , în funcție de metoda utilizată).³⁻⁵

Diferența energetică singlet-triplet este influențată de proprietățile electronice ale grupărilor legate în poziția β față de atomul germaniu. Cea mai mică energie relativă a fost calculată în cazul grupării celei mai electropozitive, și anume SiMe_3 , legată la atomul de fosfor. Prezența unui atom electronegativ cum ar fi Cl sau F, duce la diferențe mai mari între stările de singlet și triplet, în timp ce substituenții ca H, Me și Ph dau diferențe energetice moderate (Tabelul 6).

Lungimea de legătură calculată $\text{P}=\text{C}$ variază între 1.69–1.72 Å, cea ce este la limita superioară acestei distanțe așa cum a fost ea raportată în literatură.^{22,23}

Orbitalii HOMO și LUMO ai derivatului model $\text{Ge}(\text{CH}=\text{PH})_2$ sunt prezentați în Figura 18. Se poate observa că HOMO este localizat pe legătura $\text{C}=\text{P}$, (Figura 18-a), în timp ce LUMO, așa cum este de așteptat, are un caracter pronunțat de antilegătură (Figura 18-b).

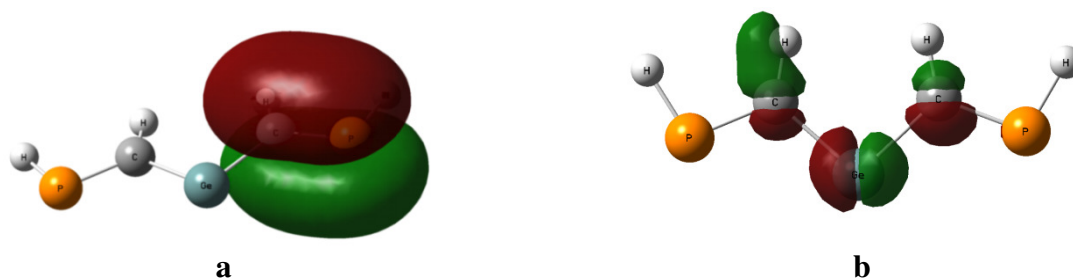


Figura 18: HOMO (a) și LUMO (b) pentru starea singlet a $\text{Ge}(\text{CH}=\text{PH})_2$

O concluzie similară fost formulată după analiza orbitalilor HOMO și LUMO ai modelului $\text{Ge}[\text{C}(\text{Cl})=\text{PMes}]_2$ (Figura 19), care este aproape identic cu germilena $\text{Ge}[\text{C}(\text{Cl})=\text{PMes}^*]_2$ **116** obținută experimental.

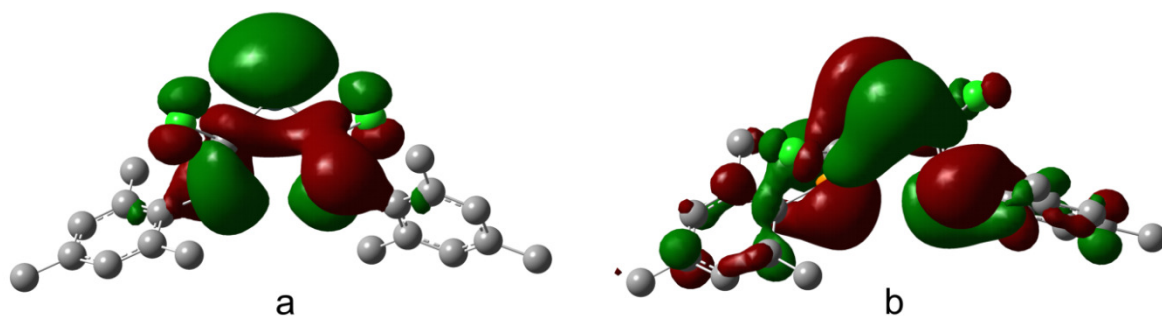


Figura 19: HOMO (a) și LUMO (b) pentru starea singlet a $\text{Ge}[\text{C}(\text{Cl})=\text{PMes}]_2$

Pentru modelarea derivatului de staniu(II), s-a pornit de la modele de tip bis(fosfaalchenil)stanilene $\text{Sn}(\text{CR}^2=\text{PH})_2$ ($\text{R}^2 = \text{H, Me, Ph, F, Cl, SiMe}_3$). În toate cazurile au fost raportată o stabilitate mai mare pentru stările singlet (valorile lui ΔE au fost cuprinse între 23.64 și 29.91 kcal/mol), cu aproape aceleași diferențe energetice ca și în cazul $\text{Ge}(\text{CR}^2=\text{PH})_2$.

Când $\text{R}^1 = \text{Mes}$ și $\text{R}^2 = \text{Cl}$, sistemul investigat diferă doar prin prezența unei grupări Mes în loc de Mes* față de structurile obținute experimental $\text{M}[\text{C}(\text{Cl})=\text{PMes}^*]_2$ ($\text{M} = \text{Ge}$ **116**, Sn **117**). Pentru amândouă sisteme metalilenice, stările singlet au fost calculate ca fiind mai stabile (Tabelul 7).

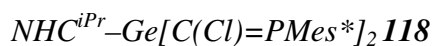
Tabelul 7: Date pentru stările singlet și triplet ale sistemului $\text{M}[\text{C}(\text{Cl})=\text{PMes}]_2$ ($\text{M} = \text{Ge, Sn}$)

		E kcal/mol	Lungime de legătură (Å)		Unghi (°) C(2)-M(1)-C(3)
			C-M	P-C	
	<i>Singlet</i>	0.00	2.00	1.71	97.7
	<i>Triplet</i>	27.93	1.95	1.73	119.4
	<i>Singlet</i>	0.00	2.22	1.71	96.0
	<i>Triplet</i>	29.47	2.17	1.72	117.1

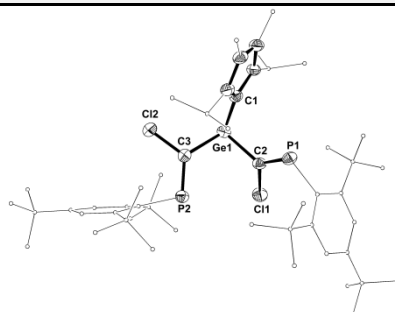
Pe baza structurilor de raze X, a fost efectuată modelarea prin calcule teoretice a celor două structuri obținute experimental: germilena $\text{NHC}^{i\text{Pr}}-\text{Ge}[\text{C}(\text{Cl})=\text{PMes}^*]_2$ **118** și stanilena $\text{NHC}^{i\text{Pr}}-\text{Sn}[\text{C}(\text{Cl})=\text{PMes}^*]_2$ **119** (Tabelul 8 și Tabelul 9), pentru a explica diferența dintre reactivitatea lor.

Structurile au fost optimizate cu ajutorul aceleiași metode și set de baze ca și în cazul precedent, BP86/6-311+G(d,p), iar pentru atomul de Sn s-a utilizat setul de baze LANL2TZ. Pentru a reduce complexitatea sistemelor, au fost examinate modele simplificate, având grupări Mes ca și substituenți pe atomii de fosfor. Metodele DFT BP86 și B3LYP se pretează bine la determinarea lungimi de legătură și a energiilor de disociere ale carbenelor și complecșilor de tip carbenă-metal.²⁵

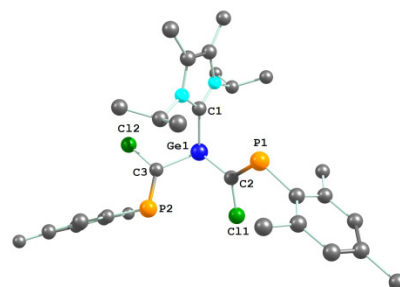
Tabelul 8: Comparație între structurile în stare solidă și calculată pentru



**Structura în stare solidă a
derivatului 118
(cu Mes*)**

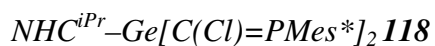


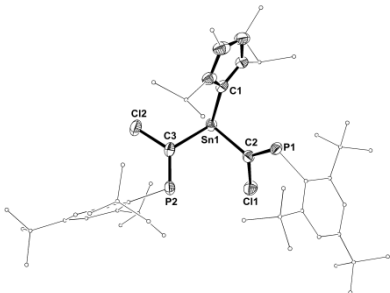
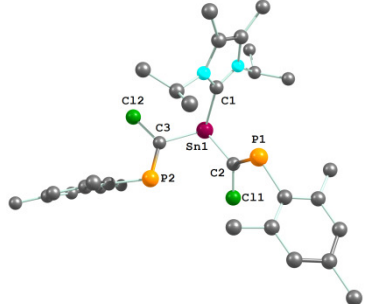
**Structura optimizată
(cu Mes)**



Energie [a.u.]	---	-4996.924	
Distanțe (Å)	Ge1–C1	2.09	2.11
	Ge1–C2	2.01	2.03
	Ge1–C3	2.01	2.03
	P1–C2	1.68	1.71
	P2–C3	1.68	1.71
	C11–C2	1.76	1.78
	C12–C3	1.77	1.80
	Unghi (°)	C1-Ge1-C2	96.0
C1-Ge1-C3		105.8	100.4
C2-Ge1-C3		100.4	104.6
P1-C2-Ge1		125.8	124.1
P2-C3-Ge1	122.8	124.8	
Sarcini atomice Mulliken	Ge1	---	0.92
	C1	---	-2.17
	C2	---	-0.74
	C3	---	-0.11
	P1	---	-1.42
	P2	---	-1.25

Tabelul 9: Comparație între structurile în stare solidă și calculată pentru



	Structura în stare solidă a derivatului 119 (cu Mes*)	Structura optimizată (cu Mes)	
			
Energie [a.u.]	---	-2923.088	
Distanțe (Å)	Sn1–C1	2.32	2.37
	Sn1–C2	2.23	2.26
	Sn1–C3	2.24	2.25
	P1–C2	1.67	1.70
	P2–C3	1.67	1.70
	Cl1–C2	1.76	1.78
	Cl2–C3	1.77	1.80
Unghi (°)	C1–Sn1–C2	93.5	93.2
	C1–Sn1–C3	103.2	98.6
	C2–Sn1–C3	98.2	97.9
	P1–C2–Sn1	125.7	126.0
	P2–C3–Sn1	122.7	122.8
Sarcini atomice Mulliken	Sn1	---	0.97
	C1	---	-0.92
	C2	---	-0.94
	C3	---	-0.81
	P1	---	-1.09
	P2	---	-0.84

Se observă o corelație foarte bună între datele geometrice calculate și cele obținute experimental pentru metalilenele investigate.

În toate cazurile valorile legăturii duble P=C în geometriile optimizate sunt puțin mai mici în comparație cu datele de difracție de raze X pe monocristale (în jur de 0.03 Å, care

corespunde la o diferență de 1,7%). Aceste variații sunt mai puțin semnificative și sunt date probabil de efectul steric mai pronunțat al grupării voluminoase Mes* în cazul compușilor **118** și **119**.

Configurația metalilenelor nu poate fi prevăzută doar din spectrele de RMN de ^{31}P , care prezintă câte un semnal la 265.7 ppm în cazul derivatului **118** și la 277.4 ppm pentru **119**. A fost însă confirmată formarea izomerilor *E,E* relativ la legăturile duble P=C pe baza structurilor în stare solidă. Stabilitatea mai înaltă a izomerilor *E,E* indicată experimental, s-a dovedit și prin calcule teoretice, fiind calculate energii mai mici pentru formele *E,E* comparativ cu izomerii *Z,Z*.

Dimerizarea compușilor cu legături duble M=E

Pentru îmbunătățirea înțelegerii rezultatelor experimentale, au fost efectuate calcule teoretice cu scopul de a explica diferența de reactivitate între derivații de germaniu(II) și staniu(II) cu calcogeni. Geometria compușilor model de tip $M(=E)[C(Cl)=PMe_3]_2$ ($M = Ge, Sn$; $E = S, Se$), a fost optimizată cu metoda BP86, folosind setul de baze 6-311+G(d,p) pentru elemente perioadelor 1-3 și LANL2TZ pentru atomul de staniu. A fost de asemenea investigat dimerizarea de tip cap-coadă la nivelul legăturilor M=E, cu formarea de cicluri cu 4 atomi.

Valorile calculate pentru lungimile și unghiurile de legătură sunt în concordanță cu datele experimentale. Formarea ciclului cu 4 atomi printr-o dimerizare de tip cap-coadă este favorizată în toate cazurile, așa cum se poate observa din valorile negative ale lui ΔE , calculate cu ajutorul formulei de mai jos:

$$\Delta E = E_{dimer} - 2 \cdot E_{monomer}$$

Cu toate acestea, în cazul derivaților cu staniu, stabilizarea în urma formării ciclului este mult mai pronunțată decât pentru analogii cu germaniul, atât în cazul derivaților sulfurați cât și pentru cei seleniați (Figura 20).

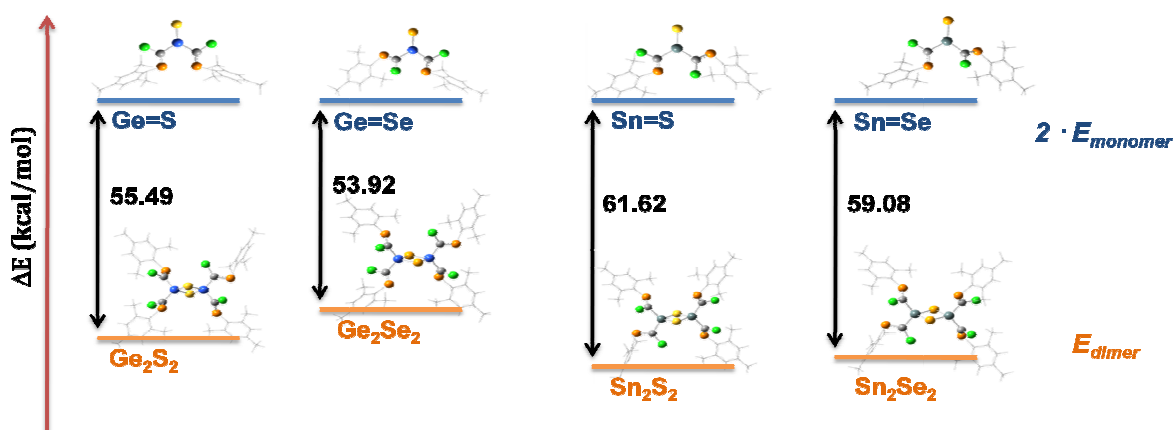
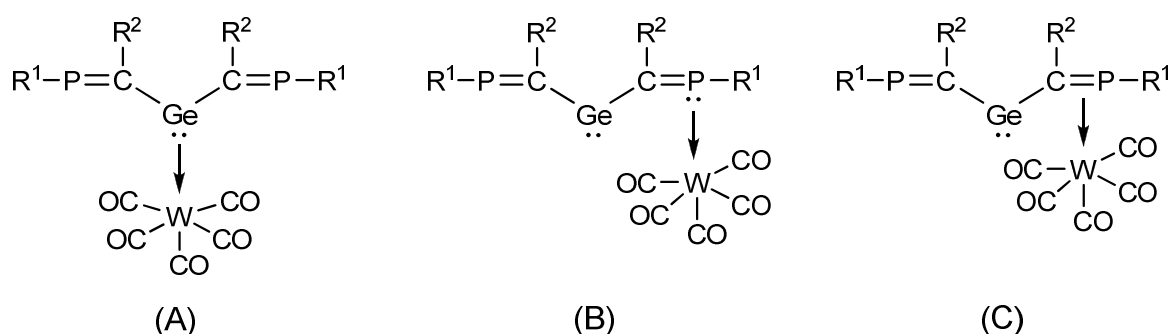


Figura 20: Geometriile optimizate pentru forma monomerică $M=E$ și dimerul M_2E_2 ($M = Ge, Sn$; $E = S, Se$)

Complexarea metalilenelor la fragmente organometalice ale metalelor tranzitionale

O altă modalitate de stabilizare a germilenelor este prin coordinarea lor la metale tranzitionale. Sunt prezentate trei posibilități de coordinare: coordinare prin atomul de Ge (**A**), cel de P (**B**) sau prin legătura dublă P=C (**C**) (*Schema 10*). Toate calculele au fost efectuate pentru germilene în stare singlet, în configurație *E,E* folosind geometria lor optimizată (*Tabelul 10*).



Schema 10: Posibilitățile de coordinare a germilenelor $Ge(CR^2=PR^1)_2$ ($R^1 = H, Me, Ph, Mes$; $R^2 = H, Me, Ph, Cl, F, SiMe_3$) la fragmente $W(CO)_5$

Calcululele efectuate folosind BP86/6-311+G(d,p) și LANL2TZ pentru atomul de W, au demonstrat că în toate cazurile, coordinarea preferată este cea prin intermediul atomului de germaniu, în defavoarea celor prin atomul de fosfor sau legătura π . Diferențele de energie dintre cele trei forme posibile variază între 1.18 și 26.01 kcal/mol, structura fiind mai stabilă în cazul în care conține fragmentul $Ge \rightarrow W(CO)_5$ (*Tabelul 10*).

Tabelul 10: Diferențele de energie calculate pentru structurile de tip A, B, C folosind BP86/6-311+G(d,p)//LANL2TZ pentru atomul de wolfram

R^1	R^2	Izomer	ΔE (kcal/mol)	C-Ge-C [°]	Distanțe [Å]		Distanța [Å] dintre atomul de W și: mijlocul legăturii P=C			
					C-Ge	P=C	Ge	C	P	
H	H	$W \cdots Ge$	0.00	101.7	1.96	1.69	2.55	-	-	-
		$W \cdots P$	8.58	96.9	1.99	1.69	-	-	2.46	-
		$W \cdots P=C$	6.97	98.6	1.99	1.76	-	2.44	2.70	2.41
	Me	$W \cdots Ge$	0.00	107.0	1.99	1.70	2.56	-	-	-
		$W \cdots P$	8.97	94.6	2.04	1.69	-	-	2.49	-
		$W \cdots P=C$	9.32	104.6	2.02	1.77	-	2.51	2.69	2.44

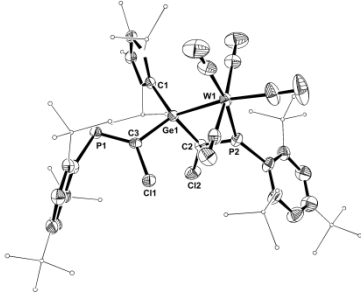
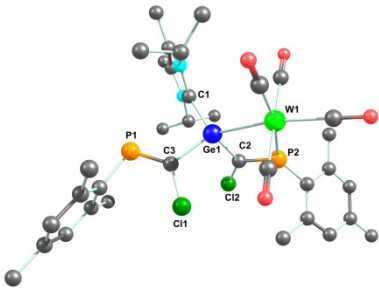
Ph	W···Ge	0.00	105.8	2.00	1.70	2.55	-	-	-	
	W···P	6.24	96.6	2.04	1.70	-	-	2.49	-	
	W···P=C	10.33	105.3	2.02	1.78	-	2.57	2.68	2.47	
Cl	W···Ge	0.00	104.4	1.99	1.70	2.54	-	-	-	
	W···P	8.39	96.7	2.04	1.69	-	-	2.49	-	
	W···P=C	7.87	103.9	2.01	1.78	-	2.50	2.69	2.44	
F	W···Ge	0.00	103.5	1.98	1.71	2.53	-	-	-	
	W···P	9.28	99.1	2.01	1.72	-	-	2.47	-	
	W···P=C	6.21	96.6	2.01	1.77	-	2.57	2.70	2.49	
SiMe₃	W···Ge	0.00	104.2	1.98	1.71	2.57	-	-	-	
	W···P	7.55	101.0	2.03	1.69	-	-	2.50	-	
	W···P=C	10.04	108.0	2.02	1.76	-	2.45	2.69	2.42	
Me	H	W···Ge	0.00	105.2	1.95	1.69	2.56	-	-	-
		W···P	8.55	97.5	1.99	1.69	-	-	2.48	-
		W···P=C	11.10	104.9	1.99	1.75	-	2.42	2.74	2.43
	Me	W···Ge	0.00	103.0	1.98	1.70	2.56	-	-	-
		W···P	8.57	101.8	2.02	1.69	-	-	2.53	-
		W···P=C	11.53	110.5	2.03	1.75	-	2.48	2.71	2.44
	Ph	W···Ge	0.00	104.7	1.99	1.71	2.57	-	-	-
		W···P	6.55	99.8	2.04	1.69	-	-	2.51	-
		W···P=C	13.59	106.8	2.03	1.78	-	2.55	2.71	2.47
	Cl	W···Ge	0.00	104.3	1.98	1.71	2.55	-	-	-
		W···P	8.35	100.9	2.01	1.71	-	-	2.49	-
		W···P=C	11.23	104.7	2.01	1.78	-	2.53	2.71	2.46
	F	W···Ge	0.00	103.6	1.97	1.71	2.54	-	-	-
		W···P	7.41	99.0	2.01	1.72	-	-	2.48	-
		W···P=C	9.23	99.7	2.01	1.77	-	2.57	2.72	2.50
SiMe₃	W···Ge	0.00	105.0	1.99	1.70	2.58	-	-	-	
	W···P	5.96	102.5	2.04	1.68	-	-	2.52	-	
	W···P=C	1.18	98.4	2.09	1.74	-	2.54	2.66	2.45	
Ph	H	W···Ge	0.00	101.6	1.95	1.69	2.57	-	-	-
		W···P	10.08	97.7	1.99	1.69	-	-	2.50	-
		W···P=C	10.62	98.8	2.00	1.74	-	2.45	2.76	2.46
	Me	W···Ge	0.00	102.7	1.99	1.70	2.56	-	-	-
		W···P	8.79	102.4	2.02	1.70	-	-	2.51	-
		W···P=C	12.19	105.9	2.03	1.77	-	2.52	2.73	2.47
	Ph	W···Ge	0.00	104.9	1.99	1.71	2.57	-	-	-
		W···P	7.79	99.9	2.04	1.68	-	-	2.52	-
		W···P=C	21.70	97.8	2.11	1.77	-	2.62	2.70	2.51

Cl	W...Ge	0.00	105.1	1.98	1.71	2.55	-	-	-
	W...P	8.86	97.2	2.03	1.69	-	-	2.51	-
	W...P=C	12.57	104.4	2.02	1.78	-	2.51	2.74	2.47
F	W...Ge	0.00	105.1	1.97	1.71	2.55	-	-	-
	W...P	8.90	99.0	2.01	1.73	-	-	2.50	-
	W...P=C	10.50	103.2	2.02	1.76	-	2.50	2.76	2.48
SiMe ₃	W...Ge	0.00	104.9	2.00	1.70	2.58	-	-	-
	W...P	7.41	104.5	2.04	1.69	-	-	2.52	-
	W...P=C	2.75	99.0	2.08	1.75	-	2.55	2.67	2.46
Mes	W...Ge	0.00	101.7	1.95	1.70	2.56	-	-	-
	W...P	9.06	94.6	2.00	1.69	-	-	2.49	-
	W...P=C	13.54	102.5	2.01	1.74	-	2.41	2.80	2.46
	W...Ge	0.00	105.9	1.99	1.71	2.58	-	-	-
	W...P	8.60	102.6	2.02	1.70	-	-	2.52	-
	W...P=C	23.48	95.7	2.13	1.74	-	2.56	2.56	2.45
	W...Ge	0.00	106.3	1.99	1.71	2.58	-	-	-
	W...P	7.16	102.4	2.04	1.69	-	-	2.53	-
	W...P=C	23.57	105.9	2.07	1.76	-	2.50	2.83	2.52
	W...Ge	0.00	104.7	1.98	1.71	2.55	-	-	-
	W...P	10.17	100.3	2.02	1.71	-	-	2.51	-
	W...P=C	25.13	98.9	2.05	1.76	-	2.40	2.75	2.44
	W...Ge	0.00	104.8	1.98	1.71	2.56	-	-	-
	W...P	8.91	99.1	2.01	1.72	-	-	2.50	-
	W...P=C	18.41	96.6	2.03	1.76	-	2.48	2.89	2.54
	W...Ge	0.00	106.6	1.99	1.70	2.59	-	-	-
	W...P	5.98	102.7	2.02	1.69	-	-	2.53	-
	W...P=C	26.01	111.8	2.05	1.77	-	2.43	2.76	2.45

Unghiurile de legătură C-Ge-C din germilenele coordonate sunt mai mari decât pentru cele necoordonate, în timp ce lungimile de legătură Ge-C sunt mai scurte. Așa cum este de așteptat, analiza NBO indică o retrodonare de la atomul de W spre atomul de Ge.

Starea singlet a derivatului (difosfaalchenil)germilenei cu wolfram **124** a fost investigată teoretic folosind metoda BP86 și setul de baze 6-311+G(dp) pentru elementele din grupele principale și LANL2TZ pentru atomul de wolfram. Datele calculate sunt în foarte bun acord cu cele experimentale (*Tabelul 11*).

Tabelul 11: Comparație între structura în stare solidă și cea calculată a (difosfaalchenil)germilenei cu wolfram 124

		Derivatul 124 Date RX	Modelul DFT al derivatului 124 (cu Mes)
			
Energii	E (a.u.)	---	-5518.4645347
Distanțe [Å]	Ge1–C1	2.04	2.08
	Ge1–C2	2.01	2.04
	Ge1–C3	1.97	2.01
	P1–C3	1.67	1.70
	P2–C2	1.67	1.70
	P1–Mes	1.85	1.86
	P2–Mes	1.85	1.84
	W1–Ge1	2.65	2.70
	W1–P1	2.49	2.49
	W1–P2	---	---
Unghiuri [°]	C1–Ge1–C2	112.5	111.9
	C1–Ge1–C3	100.6	98.8
	Ge1–C2–P2	99.6	98.2
	Ge1–C3–P1	125.8	123.6
	Mes–P2–C2	112.6	114.2
	Mes–P1–C3	102.8	105.8
	Ge1–W1–P2	66.4	66.1
	P1–W1–P2	---	---
Sarcini atomice Mulliken	Ge1	---	1.28
	C1	---	-3.33
	C2	---	0.37
	C3	---	-0.45
	P1	---	-1.38
	P2	---	-2.35
Moment de dipol (D)	W	---	1.60
		---	1.55

Sarcina atomică calculată pentru $C_{\text{carbenă}}$ este -3.33, ceea ce poate explica deplasarea chimică a semnalului în RMN de ^{13}C pentru derivatul **124** (157.11 ppm), în comparație cu atomii de carbon ai dublei legături C=P (182.09 ppm și 187.87 ppm).

CONCLUZII GENERALE

Lucrarea de față reprezintă un studiu complet în domeniul metalilenelor stabilizate cu carbene N-heterociclice (NHC:), începând cu o trecere în revistă a bibliografiei urmată de sinteza, caracterizarea fizico-chimică, reactivitatea și calcule teoretice a unei noi clase de compuși, așa-numitele fosfaalchenilgermilene și -stanilene stabilizate cu carbene NHC:.

În prima parte se prezintă sinteza și reactivitatea sililenelor, germilenelor, stanilenelor și plumbilenelor stabilizate cu carbene N-heterociclice raportate în literatură. Deși speciile acestea sunt foarte reactive, necesitând condiții stricte de lucru (atmosferă fără urme de oxigen), s-a observat o creștere semnificativă în ultimele decenii a numărului de compuși raportați.

Următorul capitol este dedicat sintezei și caracterizării fizico-chimice a fosfaalchenilmetalilenelor stabilizate cu carbene N-heterociclice. Sunt descrise aici cinci noi metalilene din care trei au fost izolate și complet caracterizate atât în soluție, utilizând metode spectroscopice (RMN multinuclear) precum și în stare solidă prin difracție de raze X pe monocristal. Compușii descriși în acest capitol sunt în general stabili sub argon la temperatura camerei, în solvenți neclorurați.

Studiul reactivității acestor bis(fosfaalchenil)metalilene stabilizate cu carbene N-heterociclice face subiectul următorului capitol. Două tipuri de reacții au fost investigate: reacțiile de oxidare cu calcogeni în stare elementală, reacții care decurg cu formarea de compuși ciclici sau cu legături duble și testarea capacității de coordinare la metale tranziționale cum ar fi W, Mo, Pt sau Au, cu obținerea unor compuși coordinativi interesanți din punct de vedere al modului de coordinare.

Nouă noi compuși coordinativi și rezultați în urma reacțiilor oxidative sunt prezentați în acest capitol, majoritatea lor fiind caracterizați și prin difracție de raze X pe monocristal. Producții de oxidare și complexare sunt mai stabili decât compușii de pornire. Acest comportament promite utilizarea lor viitoare datorită stabilității, chiralității sau a eventualelor efecte biologice.

Ultimul capitol din lucrarea de față prezintă calculele teoretice efectuate pe un model de fosfaalchenilmetalilenă disubstituită. Calculele realizate utilizând metode DFT răspund la o serie de întrebări apărute în urma studiului experimental: efectul de stabilizare a diferiților

substituenți, barierele de energie singlet-triplet, formarea exclusivă a unui izomer sau capacitatea de dimerizare a compușilor conținând duble legături. Deoarece se observă o bună corelare între structura în stare solidă și minimul local calculat pe structurile model, metoda și seturile de baza utilizate în cadrul investigației teoretice, sunt adecvate pentru descrierea sistemelor metalenice de acest tip.

BIBLIOGRAFIE¹

CAPITOLUL 1

1. Arduengo, A. J.; Harlow, R. L.; Kline, M., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363.
2. Nemcsok, D.; Wichmann, K.; Frenking, G., *Organometallics* **2004**, *23*, 3640-3646.
3. Hahn, F. E.; Wittenbecher, L.; Boese, R.; Bläser, D., *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1931-1935.
4. Alder, R. W.; Allen, P. R.; Murray, M.; Orpen, A. G., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1121-1122.
5. Herrmann, W. A.; Öfele, K.; Preysing, D. V.; Herdtweck, E., *J. Organomet. Chem.* **2003**, *684*, 235-248.
6. Neumann, W. P., *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 311-334.
7. Barrau, J.; Rima, G., *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178-180*, 593-622.
8. Mizuhata, Y.; Sasamori, T.; Tokitoh, N., *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3479-3511.
9. Lollmahomed, F.; Huck, L. A.; Harrington, C. A.; Chitnis, S. S.; Leigh, W. J., *Organometallics* **2009**, *28*, 1484-1494.
10. Rugar, P. A.; Staroverov, V. N.; Baines, K. M., *Science* **2008**, *322*, 1360-1363.
11. Nagendran, S.; Roesky, H. W., *Organometallics* **2008**, *27*, 457-492.
12. Mandal, S. K.; Roesky, H. W., *Chem. Commun.* **2010**, 6016-6041.
13. Asay, M.; Jones, C.; Driess, M., *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 354-396.
14. Kirmse, W., *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 237-260.
15. Diez-Conzalez, S.; Nolan, S. P., *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. B.* **2005**, *101*, 171-191.
16. Kuhn, N.; Al-Sheikh, A., *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 829-857.
17. Schäfer, A.; Weidenbruch, M.; Saak, W.; Pohl, S., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1157-1158.
18. Stabenow, F.; Saak, W.; Weidenbruch, M., *Chem. Commun.* **1999**, 1131-1132.
19. Wang, Y.; Robinson, G. H., *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12326-12337.
20. Ghadwal, R. S.; Azhakar, R.; Pröpper, K.; Holstein, J. J.; Dittrich, B.; Roesky, H. W., *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8502-8508.
21. Thimer, K. C.; Al-Rafia, I. S. M.; Ferguson, M. J.; McDonald, R.; Rivard, E., *Chem. Commun.* **2009**, 7119-7121.
22. Al-Rafia, I. S. M.; Malcolm, A. C.; Liew, S. K.; Ferguson, M. J.; Rivard, E., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 777-779.
23. Kuhn, N.; Kratz, T., *Synthesis* **1993**, 561-562.
24. Kuhn, N.; Kratz, T.; Bläser, D.; Boese, R., *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 245-250.
25. Jafarpour, L.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P., *J. Organomet. Chem.* **2000**, *606*, 49-54.
26. Arduengo, A. J.; Dias, H. V. R.; Harlow, R. L.; Kline, M., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530-5534.

¹ Bibliografia tezei de doctorat

27. Arduengo, A. J.; Krafczyk, R.; Schmutzler, R.; Craig, H. A.; Goerlich, J. R.; Marshall, W. J.; Unverzagt, M., *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523-14534.
28. Ghadwal, R. S.; Roesky, H. W.; Merkel, S.; Henn, J.; Stalke, D., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5683-5686.
29. Filippou, A. C.; Chernov, O.; Schnakenburg, G., *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13574-13583.
30. Filippou, A. C.; Chernov, O.; Blom, B.; Stumpf, K. W.; Schnakenburg, G., *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2866-2872.
31. Cui, H.; Cui, C., *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 11937-11940.
32. Wang, Y.; Xie, Y.; Wei, P.; King, R. B.; Schaefer, H. F.; Schleyer, P. R.; Robinson, G. H., *Science* **2008**, *321*, 1069-1071.
33. Filippou, A. C.; Chernov, O.; Schnakenburg, G., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5687-5690.
34. Tanaka, H.; Ichinohe, M.; Sekiguchi, A., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5540-5543.
35. Boesveld, W. M.; Gehrhus, B.; Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; von Ragué Schleyer, P., *Chem. Commun.* **1999**, 755-756.
36. Azhakar, R.; Tavčar, G.; Roesky, H. W.; Hey, J.; Stalke, D., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 475-477.
37. Ghadwal, R. S.; Roesky, H. W.; Merkel, S.; Stalke, D., *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 85-88.
38. Al-Rafia, I. S. M.; Malcolm, A. C.; McDonald, R.; Ferguson, M. J.; Rivard, E., *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1308-1310.
39. Al-Rafia, I. S. M.; Malcolm, A. C.; McDonald, R.; Ferguson, M. J.; Rivard, E., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8354-8357.
40. Li, J.; Merkel, S.; Henn, J.; Meindl, K.; Döring, A.; Roesky, H. W.; Ghadwal, R. S.; Stalke, D., *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 775-777.
41. Tavčar, G.; Sen, S. S.; Azhakar, R.; Thorn, A.; Roesky, H. W., *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10199-10202.
42. Filippou, A. C.; Chernov, O.; Stumpf, K. W.; Schnakenburg, G., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3296-3300.
43. Jana, A.; Tavčar, G.; Roesky, H. W.; Schulzke, C., *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 6217-6220.
44. Karsch, H. H.; Schlüter, P. A.; Bienlein, F.; Herker, M.; Witt, E.; Sladek, A.; Heckel, M., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 295-309.
45. Ghadwal, R. S.; Sen, S. S.; Roesky, H. W.; Granitzka, M.; Kratzert, D.; Merkel, S.; Stalke, D., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3952-3955.
46. Ghadwal, R. S.; Roesky, H. W.; Schulzke, C.; Granitzka, M., *Organometallics* **2010**, *29*, 6329-6333.
47. Ghadwal, R. S.; Roesky, H. W.; Granitzka, M.; Stalke, D., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10018-10020.
48. Tanaka, H.; Inoue, S.; Ichinohe, M.; Driess, M.; Sekiguchi, A., *Organometallics* **2011**, *30*, 3475-3478.
49. Arguengo, A. J.; Dias, R. H. V.; Calabrese, J. C.; Davidson, F., *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1541-1542.
50. Rugar, P. A.; Staroverov, V. N.; Ragogna, P. J.; Baines, K. M., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15138-15139.

51. Sidiropoulos, A.; Jones, C.; Stasch, A.; Klein, S.; Frenking, G., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9701-9704.
52. Ruddy, A. J.; Rupar, P. A.; Bladek, K. J.; Allan, C. J.; Avery, J. C.; Baines, K. M., *Organometallics* **2010**, *29*, 1362-1367.
53. Rupar, P. A.; Staroverov, V. N.; Baines, K. M., *Organometallics* **2010**, *29*, 4871-4881.
54. Rupar, P. A.; Jennings, M. C.; Ragogna, P. J.; Baines, K. M., *Organometallics* **2007**, *26*, 4109-4111.
55. Bantreil, X.; Nolan, S. P., *Nat. Protoc.* **2011**, *6* (1), 69-77.
56. Rupar, P. A.; Jennings, M. C.; Baines, K. M., *Organometallics* **2008**, *27*, 5043-5051.
57. Onyszczuk, M.; Castel, A.; Rivière, P.; Satgé, J., *J. Organomet. Chem.* **1986**, *317*, C35-C37.
58. Katir, N.; Matioszek, D.; Ladeira, S.; Escudié, J.; Castel, A., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5352-5355.
59. Rivière, P.; Castel, A.; Satgé, J.; Guyot, D., *J. Organomet. Chem.* **1986**, *315*, 157-164.
60. Satgé, J.; Massol, M.; Rivière, P., *J. Organomet. Chem.* **1973**, *56*, 1-39.
61. Inoue, S.; Driess, M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5614-5615.
62. Baines, K. M.; Stibbs, W. G., *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *145*, 157-200.
63. Ward, M. J.; Rupar, P. A.; Murphy, M. W.; Yiu, Y.-M.; Baines, K. K.; Sham, T. K., *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7016-7018.
64. Richards, A. F.; Brynda, M.; Power, P. P., *Chem. Commun.* **2004**, 1592-1593.
65. Castel, A.; Rivière, P.; Satgé, J.; Ko, Y.-H., *J. Organomet. Chem.* **1988**, *342*, C1-C4.
66. Bantu, B.; Pawar, G. M.; Decker, U.; Wurst, K.; Schmidt, A. M.; Buchmeiser, M. R., *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3103-3109.
67. Masamune, S.; Sita, L. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6390-6391.
68. Weidenbruch, M.; Schäfer, A.; Kilian, H.; Pohl, S.; Saak, W.; Marsmann, H., *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 561-566.
69. Hahn, F. E.; Wittenbecher, L.; Kühn, M.; Lügger, T.; Fröhlich, R., *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 629-634.
70. Stürmann, M.; Saak, W.; Marsmann, H.; Weidenbruch, M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 187-189.

CAPITOLUL 2

1. Nagendran, S.; Roesky, H. W., *Organometallics* **2008**, *27*, 457-492.
2. Mizuhata, Y.; Sasamori, T.; Tokitoh, N., *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3479-3511.
3. Asay, M.; Jones, C.; Driess, M., *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 354-396.
4. Mandal, S. K.; Roesky, H. W., *Chem. Commun.* **2010**, 6016-6041.
5. Jana, A.; Ghoshal, D.; Roesky, H. W.; Objartel, I.; Schwab, G.; Stalke, D., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1288-1293.
6. Jana, A.; Roesky, H. W.; Schulzke, C., *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 132-138.

7. Petrar, P. M.; Nemes, G.; Silaghi-Dumitrescu, I.; Ranaivonjatovo, H.; Gornitzka, H.; Escudié, J., *Chem. Commun.* **2007**, 4149-4151.
8. Septelean, R.; Nemeş, G.; Escudié, J.; Silaghi-Dumitrescu, I.; Ranaivonjatovo, H.; Petrar, P. M.; Gornitzka, H.; Silaghi-Dumitrescu, L.; Saffon, N., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 628-634.
9. Ditto, S. R.; Card, R. J.; Davis, P. D.; Neckers, D. C., *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 894-896.
10. Pearson, D. E.; Frazer, M. G.; Frazer, V. S.; Washburn, L. C., *Synthesis* **1976**, 621-623.
11. Yoshifuji, M.; Shima, I.; Inamoto, N.; Hirotsu, K.; Higuchi, T., *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4587-4589.
12. Goede, S. J.; Bickelhaupt, F., *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2677-2684.
13. van der Sluis, M.; Wit, J. B. M.; Bickelhaupt, F., *Organometallics* **1996**, *15*, 174-180.
14. Yoshifuji, M.; Sasaki, S.; Inamoto, N., *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 839-842.
15. Niecke, E.; Nieger, M.; Schmidt, O.; Gudat, D.; Schoeller, W. W., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 519-527.
16. Yoshifuji, M.; Ito, S., *Top. Curr. Chem.* **2003**, *223*, 67-89.
17. Kuhn, N.; Kratz, T., *Synthesis* **1993**, 561-562.
18. Mironov, V. F.; Gar, T. K., *Zh. Obshch. Khim.* **1975**, *45*, 103-108.
19. Rupar, P. A.; Staroverov, V. N.; Ragogna, P. J.; Baines, K. M., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15138-15139.
20. Kuhn, N.; Kratz, T.; Blaser, D.; Boese, R., *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 245-250.
21. Lochschmidt, S.; Schmidpeter, A., *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1986**, *29*, 73-109.
22. Appel, R.; Knoll, F., *Adv. Inorg. Chem.* **1989**, *33*, 259-361.
23. Markovski, L. N.; Romanenko, V. D., *Tetrahedron* **1989**, *45*, 6019-6090.
24. Weber, L., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 271-288.
25. Rupar, P. A.; Jennings, M. C.; Baines, K. M., *Organometallics* **2008**, *27*, 5043-5051.
26. Rupar, P. A.; Jennings, M. C.; Ragogna, P. J.; Baines, K. M., *Organometallics* **2007**, *26*, 4109-4111.
27. Katir, N.; Matioszek, D.; Ladeira, S.; Escudié, J.; Castel, A., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5352-5355.
28. Al-Rafia, S. M. I.; Malcolm, A. C.; Liew, S. K.; Ferguson, M. J.; Rivard, E., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 777-779.
29. Schäfer, A.; Weidenbruch, M.; Saak, W.; Pohl, S., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1157-1158.
30. Jutzi, P.; Becker, A.; Stammler, H. G.; Neumann, B., *Organometallics* **1991**, *10*, 1647-1648.
31. Simons, R. S.; Pu, L. H.; Olmstead, M. M.; Power, P. P., *Organometallics* **1997**, *16*, 1920-1925.
32. Wegner, G. L.; Berger, R. J. F.; Schier, A.; Schmidbaur, H., *Organometallics* **2001**, *20*, 418-423.
33. Şeptelean, R.; Ranaivonjatovo, H.; Nemeş, G.; Escudié, J.; Silaghi-Dumitrescu, I.; Gornitzka, H.; Silaghi-Dumitrescu, L.; Massou, S., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4237-4241.

CAPITOLUL 3

1. Power, P. P., *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463-3504.
2. Tokitoh, N.; Okazaki, R., *Adv. Organomet. Chem.* **2001**, *47*, 121-166.
3. Matsumoto, T.; Tokitoh, N.; Okazaki, R., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8811-8824.
4. Leung, W.-P.; Kwok, W.-H.; Zhou, Z.-Y.; Mak, T. C. W., *Organometallics* **2000**, *19*, 296-303.
5. Ding, Y.; Ma, Q.; Uson, I.; Roesky, H. W.; Noltemeyer, M.; Schmidt, H.-G., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8542-8543.
6. Ding, Y.; Ma, Q.; Roesky, H. W.; Uson, I.; Noltemeyer, M.; Schmidt, H.-G., *Dalton Trans.* **2003**, 1094-1098.
7. Foley, S. R.; Yap, G. P. A.; Richeson, D. S., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1663-1668.
8. Leung, W.-P.; Chong, K.-H.; Wu, Y.-S.; So, C.-W.; Chan, H.-S.; Mak, T. C. W., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 808-812.
9. Xiong, Y.; Yao, S.; Driess, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7562-7563.
10. Yao, S.; Xiong, Y.; Driess, M., *Chem. Commun.* **2009**, 6466-6468.
11. Yao, S.; Xiong, Y.; Driess, M., *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1281-1288.
12. Al-Rafia, I. S. M.; Malcolm, A. C.; McDonald, R.; Ferguson, M. J.; Rivard, E., *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1308-1310.
13. Ghadwal, R. S.; Azhakar, R.; Pröpper, K.; Holstein, J. J.; Dittrich, B.; Roesky, H. W., *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8502-8508.
14. Li, J.; Merkel, S.; Henn, J.; Meindl, K.; Döring, A.; Roesky, H. W.; Ghadwal, R. S.; Stalke, D., *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 775-777.
15. Tavčar, G.; Sen, S. S.; Azhakar, R.; Thorn, A.; Roesky, H. W., *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10199-10202.
16. Filippou, A. C.; Chernov, O.; Stumpf, K. W.; Schnakenburg, G., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3296-3300.
17. Filippou, A. C.; Chernov, O.; Schnakenburg, G., *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13574-13583.
18. Al-Rafia, S. M. I.; Malcolm, A. C.; Liew, S. K.; Ferguson, M. J.; Rivard, E., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 777-779.
19. Inoue, S.; Driess, M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5614-5615.
20. Barrau, J.; Balaji, V.; Mich, J., *Organometallics* **1989**, *8*, 2034-2036.
21. Sen, S. S.; Ghadwal, R. S.; Kratzert, D.; Stern, D.; Roesky, H. W.; Stalke, D., *Organometallics* **2011**, *30*, 1030-1033.
22. Ding, Y.; Ma, Q.; Roesky, H. W.; Herbst-Irmer, R.; Uson, I.; Noltemeyer, M.; Schmidt, H.-G., *Organometallics* **2002**, *21*, 5216-5250.
23. van Almsick, T.; Loose, A.; Sheldrick, W. S., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 21-23.
24. Kromm, A.; Sheldrick, W. S., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1005-1010.

25. Tokitoh, N.; Matsumoto, T.; Okazaki, R., *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 2531-2534.
26. Şeptelean, R.; Nemeş, G.; Escudié, J.; Silaghi-Dumitrescu, I.; Ranaivonjatovo, H.; Petrar, P. M.; Gornitzka, H.; Silaghi-Dumitrescu, L.; Saffon, N., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 628-634.
27. Matsushashi, Y.; Tokitoh, N.; Okazaki, R., *Organometallics* **1993**, *12*, 2573-2583.
28. Hitchcock, P. B.; Jang, E.; Lappert, M. F., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 3179-3187.
29. Tokitoh, N.; Saito, M.; Okazaki, R., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2065-2066.
30. Saito, M.; Tokitoh, N.; Okazaki, R., *Organometallics* **1996**, *15*, 4531-4536.
31. Saito, M.; Tokitoh, N.; Okazaki, R., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15572-15582.
32. Appel, R.; Casser, C., *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 4109-4112.
33. van der Sluis, M.; Wit, J. B. M.; Bickelhaupt, F., *Organometallics* **1996**, *15*, 174-180.
34. Bouška, M.; Dostál, L.; Padělková, Z.; Lyčka, A.; Herres-Pawlis, S.; Jurkschat, K.; Jambor, R., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3478-3482.
35. Hutchinson, B.; Nakamoto, K., *Inorg. Chim. Acta.* **1969**, *3*, 591-595.
36. Filippou, A. C.; Weidemann, N.; Philippopoulos, A. I.; Schnakenburg, G., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5987-5991.
37. Matioszek, D.; Katir, N.; Saffon, N.; Castel, A., *Organometallics* **2010**, *29*, 3039-3046.
38. Aysin, R.; Koroteev, P.; Korlyukov, A.; Zabula, A.; Bukalov, S.; Leites, L.; Egorov, M.; Nefedov, O., *Russ. Chem. Bull.* **2010**, *59*, 348-360.
39. Petz, W., *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 1019-1047.
40. Tokitoh, N.; Manmaru, K.; Okazaki, R., *Organometallics* **1994**, *13*, 167-171.
41. Huttner, G.; Weber, U.; Sigwarth, B.; Scheidsteger, O.; Lang, H.; Zsolnai, L., *J. Organomet. Chem.* **1985**, *282*, 331-348.
42. Jutzi, P.; Hampel, B.; Hursthouse, M. B.; Howes, A. J., *J. Organomet. Chem.* **1986**, *299*, 19-27.
43. Pu, L.; Twamley, B.; Haubrich, S. T.; Olmstead, M. M.; Mork, B. V.; Simons, R. S.; Power, P. P., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 650-656.
44. Filippou, A. C.; Portius, P.; Winter, J. G.; Kociok-Köhn, G., *J. Organomet. Chem.* **2001**, *628*, 11-24.
45. Drew, D.; Doyle, J. R.; Shaver, A. G., *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 346-351.
46. Litz, K. E.; Henderson, K.; Gourley, R. W.; Holl, M. M. B., *Organometallics* **1995**, *14*, 5008-5010.
47. Yamashita, H.; Kobayashi, T.; Tanaka, M., *Organometallics* **1992**, *11*, 2330-2333.
48. Leung, W.-P.; So, C.-W.; Chong, K.-H.; Kan, K.-W.; Chan, H.-S.; Mak, T. C. W., *Organometallics* **2006**, *25*, 2851-2858.
49. Anandhi, U.; Sharp, P. R., *Inorg. Chim. Acta.* **2006**, *359*, 3521-3526.
50. Tiekink, E. R. T.; Kang, J.-G., *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 1627-1648.

CAPITOLUL 4

1. Neumann, W. P., *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 311-334.
2. Mizuhata, Y.; Sasamori, T.; Tokitoh, N., *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3479-3511.
3. Barthelat, J.-C.; Saint Roch, B.; Trinquier, G.; Satgé, J., *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4080-4085.
4. Balasubramanian, K., *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 5731-5738.
5. Kassae, M. Z.; Buazar, F.; Soleimani-Amiri, S., *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2008**, *866*, 52-57.
6. Ehlert, T. C.; Margrave, J. L., *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 1066-1072.
7. Boesveld, W. M.; Gehrhus, B.; Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; von Ragué Schleyer, P., *Chem. Commun.* **1999**, 755-756.
8. Ghadwal, R. S.; Roesky, H. W.; Merkel, S.; Henn, J.; Stalke, D., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5683-5686.
9. Filippou, A. C.; Chernov, O.; Schnakenburg, G., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5687-5690.
10. Filippou, A. C.; Chernov, O.; Blom, B.; Stumpf, K. W.; Schnakenburg, G., *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2866-2872.
11. Frison, G.; Sevin, A., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* **2002**, 1692-1697.
12. Stabenow, F.; Saak, W.; Weidenbruch, M., *Chem. Commun.* **1999**, 1131-1132.
13. Jacobsen, H.; Ziegler, T., *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3667-3679.
14. Rupar, P. A.; Jennings, M. C.; Baines, K. M., *Organometallics* **2008**, *27*, 5043-5051.
15. Ruddy, A. J.; Rupar, P. A.; Bladec, K. J.; Allan, C. J.; Avery, J. C.; Baines, K. M., *Organometallics* **2010**, *29*, 1362-1367.
16. Rupar, P. A.; Staroverov, V. N.; Baines, K. M., *Organometallics* **2010**, *29*, 4871-4881.
17. Kenney, J. W.; Simons, J.; Purvis, G. D.; Bartlett, R. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6930-6936.
18. Kassae, M. Z.; Buazar, F.; Soleimani-Amiri, S.; Momeni, M. R., *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2009**, *899*, 46-53.
19. Bauschlicher, C. W.; Schaefer, H. F.; Bagus, P. S., *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7106-7110.
20. Wegner, G. L.; Berger, R. J. F.; Schier, A.; Schmidbaur, H., *Organometallics* **2001**, *20*, 418-423.
21. Jutzi, P.; Becker, A.; Stammler, H. G.; Neumann, B., *Organometallics* **1991**, *10*, 1647-1648.
22. Fischer, R. C.; Power, P. P., *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3877-3923.
23. Lide, D. R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press: Boca Raton, Florida, 2009-2010.
24. Bundhun, A.; Ramasami, P.; Schaefer, H. F., *J. Phys. Chem. A.* **2009**, *133*, 8080-8090.
25. Jacobsen, H.; Correa, A.; Poater, A.; Costabile, C.; Cavallo, L., *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 687-703.
26. Burns, W. A.; Leopold, K. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11622-11623.
27. Jonas, V.; Frenking, G.; Reetz, M. T., *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8741-8753.

MULȚUMIRI

Pentru asigurarea suportului financiar:

1.

Investește în oameni !

FONDUL SOCIAL EUROPEAN

Programul Operațional Sectorial pentru Dezvoltarea Resurselor Umane 2007 – 2013

Axa prioritară 1. Educația și formarea profesională în sprijinul creșterii economice și dezvoltării societății bazate pe cunoaștere

Domeniul major de intervenție 1.5. Programe doctorale și postdoctorale în sprijinul cercetării

Contract nr: POSDRU/88/1.5/S/60185: „STUDII DOCTORALE INOVATIVE ÎNTR-O SOCIETATE BAZATĂ PE CUNOAȘTERE”

2.

Proiect de cercetare: "PCCE - 140 Idei complexe" - România