

**UNIVERSITATEA „BABEȘ-BOLYAI”**

**CLUJ-NAPOCA**

**Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică**

## **Studii computaționale în chimia metalacarbonililor**

- Teză de doctorat -

- Rezumat -

Doctorand: **Luana-Flavia Radu**

Conducător științific: **Prof. Dr. Radu Silaghi-Dumitrescu**

**CLUJ-NAPOCA – 2021**

## Cuprins

Abstract	2
1. Considerații generale	3
1.1. Metode DFT	5
2. Carbonili pentalenici binucleari de titan implicați în reacția de deoxigenare a dioxidului de carbon	7
2.1. Introducere	7
2.2. Metode teoretice	9
2.3. Rezultate și discuții	11
2.3.1. Sistemele $Pn_2Ti_2$ și $Pn^{\dagger}_2Ti_2$ fără grupări carbonil	11
2.3.2. Derivații carbonilici $Pn_2Ti_2(CO)_n$ ( $n = 1 - 4$ )	13
2.4. Concluzii	22
3. Carbonili pentalenici binucleari de titan: comparații cu compușii de ciclopentadienil titan înrudiți	24
3.1. Introducere	24
3.2. Metode teoretice	27
3.3. Rezultate și discuții	27
3.3.1. Structuri	29
3.3.2. Energiile de disociere a grupării carbonil	42
3.4. Concluzii	42
4. Complexarea reversibilă a amoniacului cu ruperea unei legături mangan-mangan într-un complex carbonilic de etilenditiolat-mangan: studiu teoretic asupra unui tip neobișnuit de acid Lewis	45
4.1. Introducere	45
4.2. Metode teoretice	49
4.3. Rezultate și discuție	50
4.3.1. Structurile $H_2C_2S_2Mn_2(CO)_n$ ( $n = 7, 6, 5$ )	50
4.3.2. Aducții $H_2C_2S_2Mn_2(CO)_n$ ( $n = 6, 5$ ) cu amoniac și trimetilfosfină	54
4.3.3. Termochimie	59
4.3.4. Spectrul electronic	61
4.4. Concluzii	62

5.	<i>Cis</i> -etilenditiolați ciclopentadienil-metalici ai elementelor din grupa 9, folosiți ca liganzi metaloditiolenici în chimia metalacarbonililor: analogii cu complecșii benzen metalacarbonilici	64
5.1.	Introducere	64
5.2.	Metode teoretice	68
5.3.	Rezultate și discuții	68
5.3.1.	Structurile $\text{CpMS}_2\text{C}_2\text{H}_2\cdot\text{Cr}(\text{CO})_3$ , $\text{CpMS}_2\text{C}_2\text{H}_2\cdot\text{Cr}(\text{CO})_2$ și $\text{CpMS}_2\text{C}_2\text{H}_2\cdot\text{Fe}(\text{CO})_2$	68
5.3.2.	Structurile $\text{CpMS}_2\text{C}_2\text{H}_2\cdot\text{Cr}(\text{CO})_4$ și $\text{CpMS}_2\text{C}_2\text{H}_2\cdot\text{Fe}(\text{CO})_3$	70
5.3.3.	Structurile $\text{CpMS}_2\text{C}_2\text{H}_2\cdot\text{Cr}(\text{CO})_5$ și $\text{CpMS}_2\text{C}_2\text{H}_2\cdot\text{Fe}(\text{CO})_4$	72
5.3.4.	Termochimie	75
5.4.	Concluzii	77
6.	Concluzii generale	79
7.	Bibliografie	82
8.	Anexe	89

Cuvinte cheie: teoria funcționalelor de densitate, carbonili metalici, pentalenă, ciclopentadienil, etilenditiolat

## Cuprinsul rezumatului

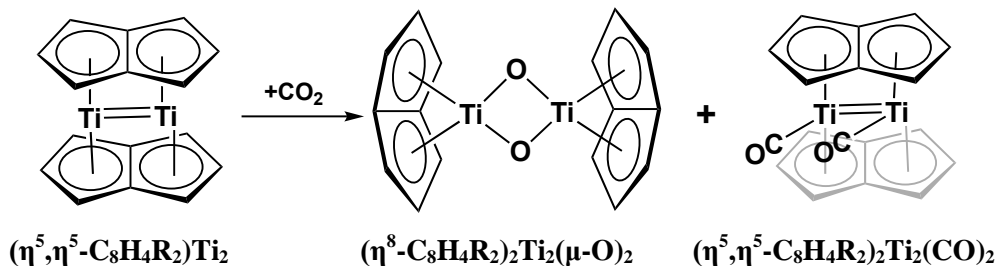
1. Considerații generale	5
2. Carbonili pentalenici binucleari de titan implicați în reacția de deoxigenare a dioxidului de carbon	5
3. Carbonili pentalenici binucleari de titan: comparații cu compușii de ciclopentadienil titan înrudiți	8
4. Complexarea reversibilă a amoniacului cu ruperea unei legături mangan-mangan într-un complex carbonilic de etilenditiolat-mangan: studiu teoretic asupra unui tip neobișnuit de acid Lewis	11
5. Cis-etilenditiolați ciclopentadienil-metalici ai elementelor din grupa 9, folosiți ca liganzi metaloditiolenici în chimia metalacarbonililor: analogii cu complecșii benzen metalacarbonilici	14
6. Bibliografie	17

## 1. Considerații generale

Chimia teoretică poate fi definită ca descrierea matematică a chimiei, iar termenul de chimie computațională este în general utilizat atunci când o metodă matematică este suficient de bine dezvoltată încât poate fi implementată într-un calculator. Aspecte care pot fi investigate computațional includ printre altele geometria moleculară (lungimi de legătură, unghiuri, diedre), energiile moleculelor (izomerul cel mai stabil la echilibru), stările de tranziție, reactivitatea chimică (situri nucleofile, situri electrofile), spectre IR/UV/RMN, interacțiunea unui substrat cu o enzimă (utilă spre exemplu în dezvoltarea de noi medicamente), proprietățile fizice ale substanțelor (utile în știința materialelor). Prezenta teză apelează la chimia computațională pentru a rezolva probleme din chimia metalocarbonililor.

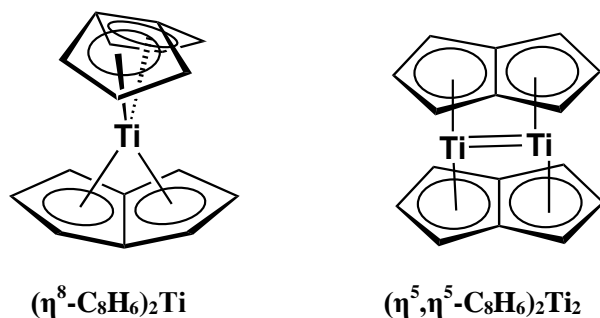
## 2. Carbonili pentalenici binucleari de titan implicați în reacția de deoxigenare a dioxidului de carbon

Complecșii de titan cu liganzi pentalenă prezintă interes în ultimul timp datorită reactivității lor față de moleculele mici. O astfel de moleculă mică este CO<sub>2</sub>, care este în centrul atenției datorită impactului pe care îl are asupra schimbărilor climatice antropogenice, dar este de interes și ca potențială materie primă industrială. Astfel, Pn<sup>†</sup><sub>2</sub>Ti<sub>2</sub> (Pn<sup>†</sup> = 1,4-(iPr<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>) deoxigenează ușor CO<sub>2</sub> pentru a da oxidul Pn<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>(μ-O)<sub>2</sub>, fixând produsul secundar CO în dicarbonilul Pn<sup>†</sup><sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub><sup>2,3</sup> (Figura 1). Această reacție reprezintă primul exemplu în care CO<sub>2</sub> este sursă de carbon pentru gruparea carbonil în sinteza unui derivat de carbonil metallic. Dialchilii de titan pentalenici Pn<sup>\*</sup>TiR<sub>2</sub> (Pn<sup>\*</sup> = C<sub>8</sub>Me<sub>6</sub>; R = Me, CH<sub>2</sub>Ph) sunt de asemenea reactivi față de CO<sub>2</sub>, dar într-un mod diferit pentru a da mai degrabă carboxilații Pn<sup>\*</sup>Ti(CO<sub>2</sub>R)<sub>2</sub>, decât să formeze derivați carbonilici de titan<sup>4</sup>.



**Figura 1.** Reacția bis(1,4-triizopropilsililpentalen)dititanului,  $\text{Pn}^\dagger_2\text{Ti}_2$ , cu dioxidul de carbon. Substituenții triizopropilsilil sunt omiși pentru claritate.

Sunt cunoscuți derivații de titan-pentalenă mononucleari și binucleari homoleptici (Figura 2). Derivatul mononuclear  $(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_6)_2\text{Ti}$  are doi liganzi mai puțin obișnuiți, de octahapto pentalenă pliată, cu o orientare tetraedrică distorsionată a celor patru legături dintre titan și centroizii sistemelor ciclice; titanul se află formal în starea  $\text{Ti(IV)}^{20}$ . Derivatul binuclear  $\text{Pn}_2\text{Ti}_2$  ( $\text{Pn}$  = pentalenă complexată)<sup>21</sup> este formal un derivat de titan(II), dar are o distanță scurtă  $\text{Ti}=\text{Ti}$  care se presupune că este o legătură dublă formală<sup>22</sup>. Datorită stărilor de oxidare mici și ale legăturilor multiple ale titanului, derivații  $\text{Pn}_2\text{Ti}_2$  sunt reactivi față de moleculele mici. De interes particular este deoxigenarea reductivă a  $\text{CO}_2$  de către  $\text{Pn}^\dagger_2\text{Ti}_2$  pentru a da oxidul  $\text{Pn}^\dagger_2\text{Ti}_2(\mu\text{-O})_2$  și dicarbonilul  $\text{Pn}^\dagger_2\text{Ti}_2(\text{CO})_2$ <sup>2,3</sup> (Figura 1). De asemenea, a fost obținut un monocarbonil  $\text{Pn}^\dagger_2\text{Ti}_2(\text{CO})$  din reacția  $\text{Pn}^\dagger_2\text{Ti}_2$  cu  $\text{CO}$  în drumul spre dicarbonilul  $\text{Pn}^\dagger_2\text{Ti}_2(\text{CO})_2$ . În plus, din reacția  $\text{Pn}^\dagger_2\text{Ti}_2(\text{CO})_2$  cu exces de  $\text{CO}$  a fost obținut tricarbonilul  $\text{Pn}^\dagger_2\text{Ti}_2(\text{CO})_3$  sub formă de cristale portocalii în atmosferă de  $\text{CO}$ . Acesta este prea instabil, motiv pentru care nu a fost determinată structura sa și prin cristalografie de raze X.



**Figura 2.** Complecșii homoleptici pentalenici de titan  $\eta^8\text{-Pn}_2\text{Ti}$  și  $\eta^5, \eta^5\text{-Pn}_2\text{Ti}_2$ .

Conform rezultatelor noastre DFT, fiecare inel C<sub>5</sub> din fiecare ligand de pentalenă din derivații Pn<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>(CO)<sub>n</sub> (Pn = pentalenă (C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>); n = 0, 1, 2, 3, 4) funcționează ca un ligand pentahapto pentru un atom de titan, astfel putând fi considerat donator de 5 electroni, fiecare ligand de pentalenă contribuind în acest fel cu 10 electroni la unitatea Ti<sub>2</sub> centrală. Totuși, acest mod de legare are cei doi atomi de carbon comuni la ambii atomi de titan, funcționând ca o punte. Se ajunge astfel la modul de legare multicentric al unității Ti<sub>2</sub>C<sub>2</sub>, ceea ce creează dificultăți în atribuirea unui ordin de legătură formal pentru legătura titan-titan. Totuși, distanța de 2,286 Å calculată/prezisă pentru structura de singlet Pn<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub> alături de un indice de legătură Wiberg mare, de 1,57, ar sugera o legătură cvadruplă formală - ducând la configurația stabilă de 18 electroni pentru ambii atomi de titan. Pe de altă parte, acest lucru contrazice rezultatele<sup>22</sup> obținute anterior asupra acestui sistem, când utilizându-se analize derivate din orbitali moleculari și analize de fragment s-a ajuns la o interpretare implicând o legătură dublă Ti=Ti în aceste sisteme.

Optimizarea DFT a sistemului Pn<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub> cu stări de spin singlet, triplet și cvintet indică faptul că structura singlet este cu 22,5 kcal/mol, respectiv 18,5 kcal/mol mai scăzută în energie decât structurile izomere triplet și cvintet. Oricum, pentru sistemul Pn<sup>†</sup><sub>2</sub>Ti<sub>2</sub> cunoscut experimental (Pn<sup>†</sup> = 1,3-(iPr<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>), structurile în stările de spin singlet, triplet și cvintet au în esență aceleași energii, într-o plajă de cca 0,3 kcal/mol. Acest fapt sugerează posibilitatea unui comportament magnetic complicat. Distanța Ti-Ti de 2,399 Å determinată experimental în cristalul Pn<sup>†</sup><sub>2</sub>Ti<sub>2</sub> prin cristalografie de raze X este apropiată de distanța Ti-Ti de 2,415 Å propusă pentru structura stării de spin triplet.

Carbonilarea Pn<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub> are drept rezultat creșterea succesivă a distanței Ti-Ti cu o scădere corespunzătoare a indicelui de legătura Wiberg, odată ce grupările CO sunt adăugate. Trei grupări CO reprezintă numărul maxim care poate fi introdus într-un derivat Pn<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>(CO)<sub>n</sub> viabil, precum este indicat atât de către experiment, cât și de energia de disociere a CO din tetracarbonilul Pn<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>. Structura cea mai stabilă pentru monocarbonilul Pn<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>(CO) are o grupare η<sup>2</sup>-μ-CO în punte donoare de 4 electroni în acord cu structura experimentală Pn<sup>†</sup><sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>(CO). Structura cea mai stabilă pentru dicarbonilul Pn<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub> are exclusiv doar grupări CO terminale în configurația cis, în acord cu structura experimentală Pn<sup>†</sup><sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub> obținută din reacția Pn<sup>†</sup><sub>2</sub>Ti<sub>2</sub> cu dioxidul de carbon. Două grupări CO terminale sunt însoțite de o a 3-a grupare

CO puternic nesimetrică în structurile cu cele mai joase energii ale tricarbonilului  $\text{Pn}_2\text{Ti}_2(\text{CO})_3$ . Totuși, structurile cu cele mai joase energii ale tetracarbonilului  $\text{Pn}_2\text{Ti}_2(\text{CO})_4$  au exclusiv doar grupări CO terminale.

Datele discutate în acest capitol au fost publicate în revista *Journal of Organometallic Chemistry*<sup>58</sup>.

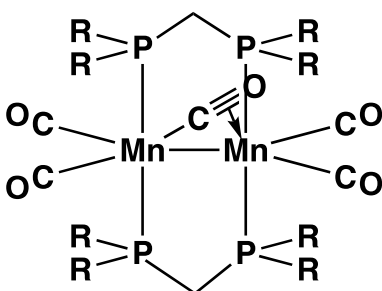
### 3. Carbonili pentalenici binucleari de titan: comparații cu compușii de ciclopentadienil titan înrudiți

Titanul este primul metal tranzițional cunoscut a forma derivați carbonilici cu metale care să fie izolabili experimental. Deoarece un atom de titan neutru are doar 4 electroni de valență, 7 grupări carbonil sunt necesare pentru a asigura cei 14 electroni suplimentari atomului de titan într-un carbonil binar neutru pentru a ajunge la configurația stabilă de 18 electroni tipică majorității derivaților metalo-carbonilici stabili<sup>59,60,61,62,63</sup>. Specia rezultată, heptacarbonilul de titan,  $\text{Ti}(\text{CO})_7$ , nu pare să fie stabilă în condiții normale, dar poate fi izolată în condiții de temperatură scăzută<sup>9</sup>. Pe de altă parte, au fost sintetizați<sup>10</sup> produși de substituție ai  $\text{Ti}(\text{CO})_7$  stabili, incluzând  $(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)\text{Ti}(\text{CO})_5$  și  $[\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3]\text{Ti}(\text{CO})_4$ , în care de la 2 la 4 grupări CO sunt înlocuite cu fosfine chelatante puternic bazice. În plus, anionii carbonilici de titan cunoscuți experimental și caracterizați structural  $[\text{R}_3\text{SnTi}(\text{CO})_6]^-$  ( $\text{R} = \text{Ph}$ )<sup>11</sup> și  $[\text{R}_3\text{PAu} \rightarrow \text{Ti}(\text{CO})_6]^-$  ( $\text{R} = \text{Et}$ )<sup>12</sup> pot fi de asemenea considerați înrudiți cu  $\text{Ti}(\text{CO})_7$ . Dianionul binar stabil  $\text{Ti}(\text{CO})_6^{2-}$ , în care atomul central de titan are configurația stabilă de 18 electroni, este de asemenea cunoscut<sup>7</sup>.

O altă caracteristică structurală a derivaților carbonilici binucleari nesaturați ai metalelor tranziționale relativ oxofilice, cum ar fi titanul, este gruparea  $\eta^2\text{-}\mu\text{-CO}$  donoare de 4 electroni legată la unitatea centrală  $\text{M}_2$ . O astfel de caracteristică a fost observată/notată pentru prima dată în complexul carbonilic stabil binuclear de mangan  $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\eta^2\text{-}\mu\text{-CO})$ , care a fost caracterizat structural prin cristalografie de raze X<sup>70,71</sup> (Figura 3). Ligandul  $\eta^2\text{-}\mu\text{-CO}$  prezintă o distanță de legare Mn-O scurtă de 2,29 Å, indicând o interacțiune a atomului de oxigen și nu doar a atomului de carbon din gruparea carbonil cu unitatea centrală  $\text{M}_2$ . Legarea unei grupări carbonil în punte la unitatea centrală  $\text{M}_2$  prin atomul de oxigen precum și prin atomul de carbon



este observabilă în general mai degrabă pentru metalele tranziționale mai oxofile, din primele grupe ale seriei din sistemul periodic al elementelor. Oricum, astfel de grupări  $\eta^2$ - $\mu$ -CO donoare de 4 electroni sunt destul de rare, luând în considerare numărul mare de derivați carbonilici metalici binucleari. Cu toate acestea, studiile teoretice pe carbonili cu metale tranziționale binucleari nesaturați cum ar fi  $\text{Cp}_2\text{V}_2(\text{CO})_n$  ( $n = 3, 2, 1$ )<sup>72</sup>,  $\text{Cp}_2\text{Nb}_2(\text{CO})_n$  ( $n = 6, 4, 3, 2, 1$ )<sup>73</sup> și  $\text{Cp}_2\text{Ti}_2(\text{CO})_n$  ( $n = 7, 5, 4, 3, 2$ )<sup>64</sup> au furnizat exemple suplimentare de grupări  $\eta^2$ - $\mu$ -CO în punte donoare de 4 electroni. Studiile teoretice asupra complexelor  $\text{PnM}_2(\text{CO})_n$  ( $\text{M} = \text{Mn}^{67}, \text{Fe}^{68}, \text{Co}^{69}$ ) implicând metale tranziționale din grupele de mijloc sau de la finalul seriei din sistemul periodic prezic absența structurilor de energie scăzută care să aibă grupări  $\eta^2$ - $\mu$ -CO în punte donoare de 4 electroni.



**( $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ ) $_2\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\eta^2$ - $\mu$ -CO)**

**Figura 3.** Structura  $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\eta^2$ - $\mu$ -CO), fiind prezentată gruparea  $\eta^2$ - $\mu$ -CO donoare de 4 electroni.

Conform rezultatelor noastre DFT, diferențele majore între structurile  $\text{PnTi}_2(\text{CO})_n$  și  $\text{Cp}_2\text{Ti}_2(\text{CO})_n$  cu același număr de grupări carbonil se datorează constrângerilor impuse de către modul de legare pentahapto al fiecărui inel de pentalenă în unitatea structurală  $\text{PnTi}_2$  la un atom de titan în unitatea structurală  $\eta^5, \eta^5$ - $\text{PnTi}_2$ . Pentru sistemele cele mai bogate în grupări carbonil  $\text{PnTi}_2(\text{CO})_n/\text{Cp}_2\text{Ti}_2(\text{CO})_n$  ( $n = 8, 7$ ), distanțele de legare Ti–Ti relativ mari găsite în derivații  $\text{Cp}_2\text{Ti}_2(\text{CO})_n$  nu au fost identificate în derivații corespunzători  $\text{PnTi}_2(\text{CO})_n$  din cauza acestei constrângeri. Prin urmare, structura  $\text{Cp}_2\text{Ti}_2(\text{CO})_8$  cu cea mai scăzută energie are toate grupările CO în poziții terminale, cu o legătură simplă Ti–Ti foarte lungă de  $\sim 3,9$  Å pentru a-i conferi fiecărui atom de titan configurația stabilă de 18 electroni<sup>64</sup>. Astfel de legături Ti–Ti lungi nu sunt fezabile în structurile  $\text{PnTi}_2(\text{CO})_8$  corespunzătoare dacă legarea pentahapto a fiecărui inel de

pentalenă la un atom de titan este menținută. Structura singlet  $\text{PnTi}_{28-2\text{S}}$ , care se află la doar  $\sim 3$  kcal/mol față de  $\text{PnTi}_{28-1\text{T}}$ , are de asemenea exclusiv doar grupări CO terminale, dar o legătură Ti–Ti mult mai scurtă de  $\sim 3,0$  Å. Alte structuri  $\text{PnTi}_2(\text{CO})_8$  au o grupare  $\eta^2\text{-}\mu\text{-CO}$  donoare de 4 electroni în ciuda faptului că sunt structuri bogate în grupări carbonil. Acest aspect, pe lângă prevalența grupărilor în punte  $\eta^2\text{-}\mu\text{-CO}$  donoare de 4 electroni în majoritatea structurilor  $\text{PnTi}_2(\text{CO})_n$  cu energie joasă, sugerează faptul că cele mai favorabile distanțe Ti–Ti în unitatea structurală  $\eta^5, \eta^5\text{-PnTi}_2$  sunt de asemenea distanțe Ti–Ti favorabile pentru legarea de către o grupare  $\eta^2\text{-}\mu\text{-CO}$ .

Structurile de energie joasă pentru heptacarbonilul  $\text{Cp}_2\text{Ti}_2(\text{CO})_7$  sunt de două tipuri - și anume o structură cu o grupare  $\eta^2\text{-}\mu\text{-CO}$  donoare de 4 electroni și o legătură Ti–Ti de lungime  $\sim 3,8$  Å și o structură exclusiv cu grupări CO terminale și o legătură dublă Ti=Ti de lungime  $\sim 3,4$  Å<sup>64</sup>. Chiar și distanța mai scurtă Ti=Ti de  $\sim 3,4$  Å în structura ulterioară pare a fi prea lungă pentru a fi încorporată într-un sistem  $\eta^5, \eta^5\text{-PnTi}_2$  în timp ce este menținută legarea pentahapto la ambele inele de pentalenă. Structura  $\text{PnTi}_2(\text{CO})_7$  cu cea mai joasă energie este  $\text{PnTi}_{27-1\text{T}}$  cu o marjă de  $\sim 5$  kcal/mol este un triplet cu o grupare  $\eta^2\text{-}\mu\text{-CO}$  în punte, dar cu o distanță de legare Ti–Ti de doar  $\sim 3,0$  Å.

Cele mai stabile două structuri pentru hexacarbonilul  $\text{Cp}_2\text{Ti}_2(\text{CO})_6$  au toate grupările carbonil donoare de 2 electroni și distanțe Ti≡Ti rezonabile de  $\sim 2,8$  Å pentru legăturile triple formale necesare pentru a conferi fiecărui atom de titan configurația stabilă de 18 electroni. Pe de altă parte, toate structurile  $\text{PnTi}_2(\text{CO})_6$  de energie joasă au o singură grupare  $\eta^2\text{-}\mu\text{-CO}$  donoare de 4 electroni cu toate că distanțele Ti=Ti similare sunt apropiate de  $\sim 2,8$  Å. Totuși, WBI-urile acestor interacțiuni Ti=Ti sunt în concordanță cu ordinele de legătură formală nu mai mari de 2. De reținut faptul că fiecare atom de titan în structura  $\text{PnTi}_2(\text{CO})_6$  cu o grupare  $\eta^2\text{-}\mu\text{-CO}$  donoare de 4 electroni și o legătură dublă formală Ti=Ti are configurația stabilă de 18 electroni.

Structurile de energie joasă ale sistemelor mai sărace în carbonili  $\text{Cp}_2\text{Ti}_2(\text{CO})_n/\text{PnTi}_2(\text{CO})_n$  ( $n = 5, 4, 3, 2$ ) au toate cel puțin o grupare  $\eta^2\text{-}\mu\text{-CO}$ . Structurile  $\text{PnTi}_2(\text{CO})_n$  ( $n = 5, 4, 3, 2$ ) cu cele mai scăzute energii, cu o marjă de  $\sim 10$  kcal/mol sunt structuri singlet cu două grupări  $\eta^2\text{-}\mu\text{-CO}$  și distanțe triple Ti≡Ti de  $\sim 2,5$  Å sau chiar mai puțin dacă numărul de grupări CO este scăzut. Astfel, structura  $\text{PnTi}_{23-1\text{S}}$  pentru tricarbonilul  $\text{PnTi}_2(\text{CO})_3$  are două grupări  $\eta^2\text{-}\mu\text{-CO}$  și o grupare CO terminală. Oricum, în structura  $\text{Cp}_2\text{Ti}_2(\text{CO})_3$  de cea

mai scăzută energie toate grupările carbonil sunt grupări  $\eta^2$ - $\mu$ -CO. Acest aspect sugerează faptul că numărul maxim de grupări  $\eta^2$ - $\mu$ -CO donoare de 4 electroni care se pot lega la legătura Ti–Ti într-o unitate  $\eta^5, \eta^5$ -PnTi<sub>2</sub> este doi.

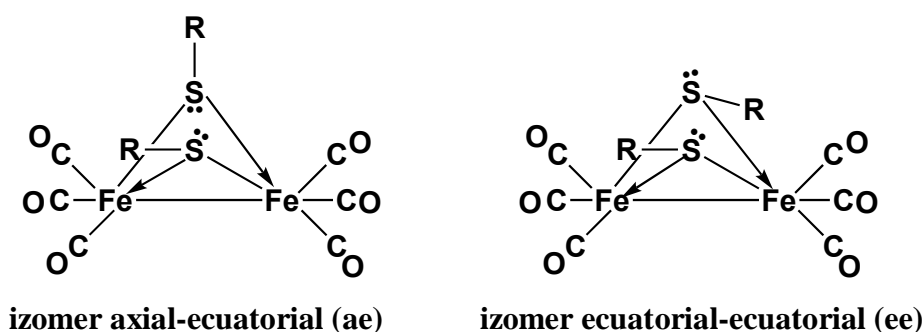
Datele din acest capitol au fost publicate în revista International Journal of Quantum Chemistry<sup>78</sup>.

#### **4. Complexarea reversibilă a amoniacului cu ruperea unei legături mangan-mangan într-un complex carbonilic de etilenditiolat-mangan: studiu teoretic asupra unui tip neobișnuit de acid Lewis**

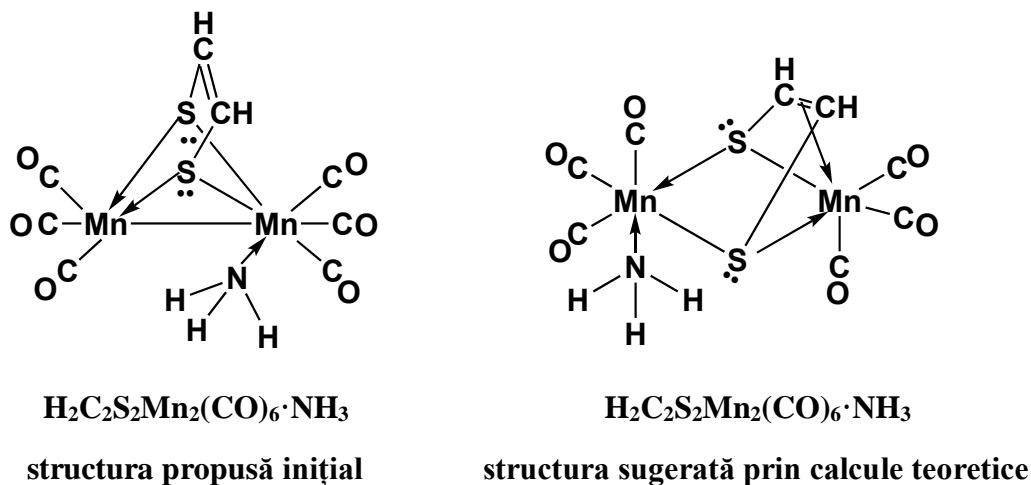
Chimia derivaților organosulfurici a carbonililor metalici datează din 1937 când a fost realizată sinteza derivaților de stoechiometrie  $RSFe(CO)_3$  (R = alchil sau aril) de către Hieber și Spacu, utilizând reacțiile  $Fe_3(CO)_{12}$  cu tioli sau disulfide<sup>64</sup>. Lucrările ulterioare ale lui Hieber și Beck din 1960<sup>79</sup> arată că aceste specii sunt dimerii  $(RS)_2Fe_2(CO)_6$  și indică faptul că toate grupările CO sunt grupări terminale cu frecvențele  $\nu(CO)$ . În 1962, R. B. King a utilizat H-RMN pentru a demonstra prezența a doi stereoisomeri ai derivatului cu metil  $(CH_3)_2Fe_2(CO)_6$  (R = CH<sub>3</sub>) (Figura 4), care au fost separați pe coloană cromatografică<sup>80</sup>. La scurtă vreme după aceea, Dahl și Wei<sup>81</sup> au utilizat cristalografia de raze X pentru a arăta prezența unei legături Fe–Fe de lungime 2,537 Å și a doi liganzi etiltiolat în punte în izomerul axial-ecuatorial  $(C_2H_5S)_2Fe_2(CO)_6$ . Recent, ambii stereoisomeri ai  $(CH_3S)_2Fe_2(CO)_6$  au fost caracterizați structural prin cristalografie de raze X<sup>82</sup>. Fiecare atom de fier din complexii  $(RS)_2Fe_2(CO)_6$  cu o legătură simplă Fe–Fe are configurația stabilă de 18 electroni, întrucât liganzii în punte RS, considerați specii neutre, donează doi electroni unui atom de fier și un singur electron celui alt atom de fier.

Atomii de fier din complexul binuclear cu etilenditiolat  $H_2C_2S_2Fe_2(CO)_6$  au configurația stabilă de 18 electroni cu o legătură formală simplă Fe–Fe și coordinarea ligandului etilenditiolat doar prin atomii de sulf. Pentru ca atomii de mangan din complexul corespondent  $H_2C_2S_2Mn_2(CO)_6$  să aibă de asemenea configurația stabilă de 18 electroni, trebuie să aibă loc atât coordinarea dublei legături a etilenei, precum și a atomilor de sulf ai ligandului etilenditiolat sau formarea legăturii duble formale Mn=Mn. Articolul din 1968<sup>91</sup> sugerează că în fapt coordinarea

legăturii duble a etilenei, precum și a atomilor de sulf din ligandul etilenditiolat, asigură ambilor atomi de mangan din  $\text{H}_2\text{C}_2\text{S}_2\text{Mn}_2(\text{CO})_6$  configurația stabilă de 18 electroni. Această sugestie a fost ulterior confirmată de către structura derivatului difenil  $\text{Ph}_2\text{C}_2\text{S}_2\text{Mn}_2(\text{CO})_6$  prin cristalografie de raze X<sup>92</sup>. Reacțiile rapide ale  $\text{H}_2\text{C}_2\text{S}_2\text{Mn}_2(\text{CO})_6$  cu baze ca amoniacul pot implica atât deplasarea legăturii duble coordonate sau ruperea legăturii mangan-mangan de către bază (Figura 5). Folosind teoria funcționalelor de densitate putem explica reactivitatea  $\text{H}_2\text{C}_2\text{S}_2\text{Mn}_2(\text{CO})_6$  cu bazele Lewis care implică ruperea legăturii mangan-mangan mai degrabă decât deplasarea legăturii duble C=C. Astfel,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{S}_2\text{Mn}_2(\text{CO})_6$  reprezintă un tip rar de acid Lewis care funcționează prin ruperea unei legături metal-metal.



**Figura 4.** Cei doi stereoisomeri ai derivaților  $(\text{RS})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ .



**Figura 5.** Comparație a structurii propuse inițial  $\text{H}_2\text{C}_2\text{S}_2\text{Mn}_2(\text{CO})_6 \cdot \text{NH}_3$  implicând deplasarea legăturii duble C=C coordonate cu structura sugerată în acest studiu implicând ruperea legăturii Mn–Mn.

Conform rezultatelor noastre DFT, structura complexului carbonilic  $\text{H}_2\text{C}_2\text{S}_2\text{Mn}_2(\text{CO})_6$  cu o legătură dublă C=C complexată la ligandul etilenditiolat, sugerată în sinteza originală publicată în anul 1968<sup>91</sup>, este acum susținută de către studiul nostru teoretic. Totuși, complexarea reversibilă a complexului  $\text{H}_2\text{C}_2\text{S}_2\text{Mn}_2(\text{CO})_6$  cu amoniac sau trimetilfosfină pentru a forma aducți de tipul  $\text{H}_2\text{C}_2\text{S}_2\text{Mn}_2(\text{CO})_6 \cdot \text{L}$  nu implică deplasarea legăturii duble C=C complexate de către baza Lewis, cum a fost inițial sugerat. În schimb, formarea acestor aducți implică ruperea reversibilă a legăturii Mn-Mn în  $\text{H}_2\text{C}_2\text{S}_2\text{Mn}_2(\text{CO})_6$  în complexarea cu baze de tip Lewis. Prin urmare, complexul carbonilic  $\text{H}_2\text{C}_2\text{S}_2\text{Mn}_2(\text{CO})_6$  reprezintă un tip neobișnuit de acid Lewis unde complexarea cu baze Lewis implică ruperea reversibilă a unei legături metal-metal.

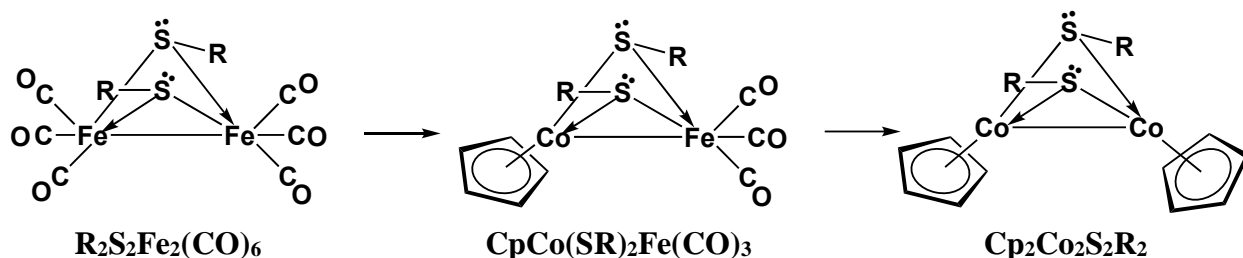
Termodinamica disocierii CO în seria  $\text{H}_2\text{C}_2\text{S}_2\text{Mn}_2(\text{CO})_n$  ( $n = 8 - 5$ ) susține formarea hexacarbonilului  $\text{H}_2\text{C}_2\text{S}_2\text{Mn}_2(\text{CO})_6$  din reacția  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$  cu etilenditiolatul de sodiu. Astfel, compusul octacarbonilic  $\text{H}_2\text{C}_2\text{S}_2\text{Mn}_2(\text{CO})_8$  nu este o specie stabilă, întrucât disocierea CO este practic exotermă la  $\sim 7$  kcal/mol. Chiar și compusul heptacarbonilic  $\text{H}_2\text{C}_2\text{S}_2\text{Mn}_2(\text{CO})_7$  este o specie instabilă, deoarece disocierea CO este slab endotermă la  $\sim 7$  kcal/mol. Compusul hexacarbonilic  $\text{H}_2\text{C}_2\text{S}_2\text{Mn}_2(\text{CO})_6$  rezultat pare totuși să fie stabil din punct de vedere termodinamic în acest sistem (în fapt, să fie o capcană termodinamică din care cu greu se poate ieși ulterior), deoarece energia de disociere este considerabilă, având valoarea de  $\sim 32$  kcal/mol.

Datele discutate în acest capitol au fost publicate în revista Dalton Transactions<sup>95</sup>.

## **5. Cis-etilenditiolați ciclopentadienil-metalici ai elementelor din grupa 9, folosiți ca liganzi metaloditiolenici în chimia metalacarbonililor: analogii cu complecșii benzen metalacarbonilici**

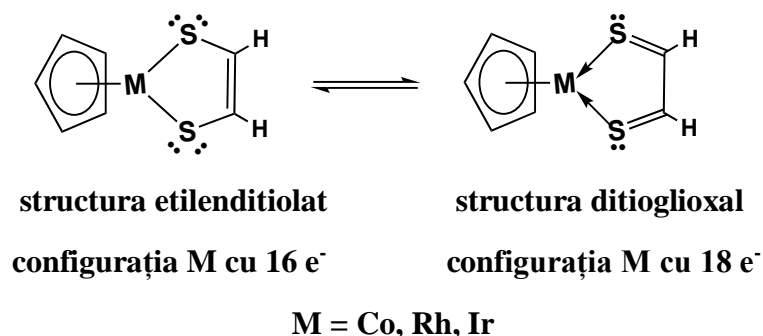
Primii derivați carbonilici organosulfurici cu metal cercetați au fost cei de fier de tipul  $(\text{RS})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ , preparați pentru prima dată de către Hieber și Spacu<sup>64</sup> din reacțiile  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  cu tioli sau disulfuri, demonstrați ulterior de către Hieber și Beck<sup>79</sup> a fi dimeri (Figura 6). R. B. King<sup>80</sup> a separat pentru prima dată doi stereozomeri ai  $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$  prin cromatografie pe coloană. Dahl și Wei<sup>81</sup> au menționat prima determinare a structurii cristalului unui derivat  $(\text{RS})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$  - și anume,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ . Recent, ambii stereozomeri ai  $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$  au fost caracterizați structural prin cristalografie de raze X<sup>82</sup>. Distanța experimentală Fe-Fe de

2,537 Å din  $(C_2H_5S)_2Fe_2(CO)_6$  sugerează o legătură simplă fier-fier, necesară într-adevăr pentru a da fiecărui atom de fier configurația stabilă de 18 electroni, întrucât fiecare ligand RS din punte, considerat ca specie neutră, donează doi electroni unui atom de fier și un electron celuilalt atom de fier.

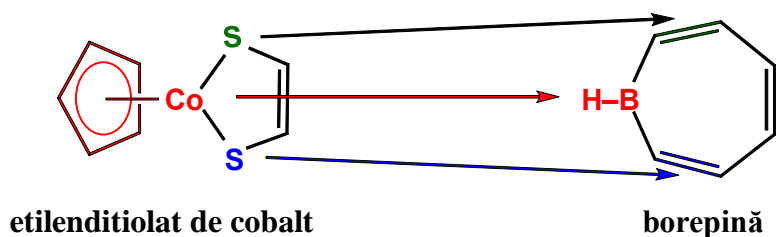


**Figura 6.** Conversia  $(RS)_2Fe_2(CO)_6$  la  $Cp_2Co_2(SR)_2$  prin înlocuirea succesivă a unităților  $Fe(CO)_3$  cu unități izoelectronice și izolobale  $CpCo$ . Doar un tip de stereoisomer este prezentat.

Complecșii heterometalici  $CpCoS_2C_2H_2 \cdot M(CO)_n$  pot fi împărțiți într-un ligand  $CpCoS_2C_2H_2$  și un fragment de carbonil metalic. Ligandul  $CpCoS_2C_2H_2$  este o specie stabilă care a fost sintetizată prin reacția  $CpCo(CO)I_2$  cu etilenditiolatul de sodiu<sup>91</sup>. Studiile NICS (nuclear independent chemical shift) arată faptul că inelul  $CoS_2C_2$  din  $CpCoS_2C_2H_2$  este aromatic<sup>97</sup>. Această aromaticitate poate fi legată de două structuri canonice posibile a unui derivat cu metal din grupa 9  $CpMS_2C_2H_2$  ( $M = Co, Rh, Ir$ ) - și anume, structura etilenditiolat cu configurația unui metal cu 16 electroni cu ligandul neutru  $H_2C_2S_2$  ca donor de doi electroni și structura ditiogloxal cu o configurație a metalului de 18 electroni (Figura 7). În plus, luând în considerare un atom de sulf dintr-un inel ca fiind analog unei unități  $-CH=CH-$  dintr-un inel (prin analogie cu echivalări standard din chimia organică, de ex. analogia tiofen-benzen) și un fragment  $CpCo$  să fie analog unității  $BH$ , face ca  $CpCoS_2C_2H_2$  să fie un analog al boropinei (Figura 8). În acest caz, un ligand pentahapto neutru  $\eta^5-(CpCoS_2C_2H_2)$  este un donor de șase electroni unui ligand cu metal tranzițional, astfel încât specia heterometalică  $\{\eta^5-(CpCoS_2C_2H_2)\}Cr(CO)_3$  cu o legătură  $Co-Cr$ , analoagă tricarbonilului benzen-crom,  $(\eta^6-C_6H_6)Cr(CO)_3$  cu configurația stabilă de 18 electroni a cromului, ar fi de așteptat să fie o specie favorabilă.



**Figura 7.** Formele canonice ale structurilor etilenditiolat și ditiogloxal pentru complexii cu metale din grupa 9  $\text{CpMS}_2\text{C}_2\text{H}_2$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$ ).



**Figura 8.** Analogie între complexul de cobalt cu etilenditiolat și borepină prin relațiile izoelectronice  $\text{CpCo} \rightarrow \text{BH}$  și  $\text{S} \rightarrow -\text{CH}=\text{CH}-$ .

Conform rezultatelor prezentate în teză, sistemele  $\text{CpMS}_2\text{C}_2\text{H}_2$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$ ) sunt analoge ale benzenului prin faptul că funcționează ca liganzi donori de 6 electroni în izomerii cei mai stabili ai sistemelor pentahapto metal-ditiolenice  $\text{CpMS}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{Cr}(\text{CO})_n$  ( $n = 3, 2$ ) și  $\text{CpMS}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_2$ . Modul de legare pentahapto  $\eta^5$ - $(\text{CpMS}_2\text{C}_2\text{H}_2)$  implică toți cei cinci atomi ai inelului  $\text{MS}_2\text{C}_2$ , inclusiv legătura dublă  $\text{C}=\text{C}$  și dă atomului central de crom sau fier din  $\text{CpMS}_2\text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{Cr}(\text{CO})_3$  și  $\text{CpMS}_2\text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{Fe}(\text{CO})_2$  configurația stabilă de 18 electroni.

Legătura dublă  $\text{C}=\text{C}$  din liganzii  $\text{CpMS}_2\text{C}_2\text{H}_2$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$ ) nu este implicată în legarea trihapto la atomul central de crom sau fier în structurile cu cele mai mici energii  $\text{CpMS}_2\text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{Cr}(\text{CO})_4$  și  $\text{CpMS}_2\text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{Fe}(\text{CO})_3$  în care atomul central de crom sau fier necesită doar patru electroni de la ligandul  $\text{CpMS}_2\text{C}_2\text{H}_2$  pentru a atinge configurația stabilă de 18 electroni. În schimb, moleculele  $\text{CpMS}_2\text{C}_2\text{H}_2$  sunt liganzi trihapto care se leagă la atomul central

de crom sau fier printr-o legătură heterometalică  $M-M'$  ( $M' = Cr, Fe$ ) și două legături metal-sulf. Astfel de structuri sunt strâns legate de complecșii carbonilici cu fier sintetizați inițial  $(RS)_2Fe(CO)_6$  ( $R = Me, Et, Ph, etc.$ ) prin înlocuirea unei unități  $Fe(CO)_3$  cu o unitate izoelectronică/izolobală  $CpM$  ( $M = Co, Rh, Ir$ ). Structurile  $CpMS_2C_2H_2 \cdot Cr(CO)_4$  și  $CpMS_2C_2H_2 \cdot Fe(CO)_3$  mai înalte în energie implică legătura dublă  $C=C$  și cel puțin unul dintre atomii de sulf din liganzii  $CpMS_2C_2H_2$  în legarea ligand-metal, dar are distanțe metal-metal prea lungi pentru a sugera o legătură heterometalică metal-metal.

Structurile  $CpMS_2C_2H_2 \cdot Cr(CO)_5$  și  $CpMS_2C_2H_2 \cdot Fe(CO)_4$  necesită doar doi electroni de la ligandul  $CpMS_2C_2H_2$  pentru atomii centrali de crom sau fier pentru a atinge configurația stabilă de 18 electroni. Deoarece sunt mai multe subseturi de atomi în inelul  $MS_2C_2$  care pot furniza cei doi electroni, suprafețele de energie potențială ale acestor sisteme sunt cele mai complicate din sistemele studiate în acest capitol. În structurile  $CpMS_2C_2H_2 \cdot Cr(CO)_5$  și  $CpMS_2C_2H_2 \cdot Fe(CO)_4$  cu cele mai joase energii, ligandul  $CpMS_2C_2H_2$  este un ligand dihapto care e legat la atomii de crom sau fier printr-o legătură heterometalică  $M-M'$  ( $M' = Cr, Fe$ ) și o legătură metal-sulf. Alte tipuri de legare dihapto ligand-metal au fost identificate în structuri cu energii mai mari  $CpMS_2C_2H_2 \cdot Cr(CO)_5$  și  $CpMS_2C_2H_2 \cdot Fe(CO)_4$ , incluzând legarea doar a legăturii duble  $C=C$  a ligandului etilenditiolat la atomul de crom sau fier cum este în complexul simplu (olefin) $M(CO)_n$  sau legarea atomilor adiacenți de carbon și sulf în ligandul  $CpMS_2C_2H_2$  la atomul de crom sau fier. Modul de legare dihapto al atomilor C și S din ligandul  $CpMS_2C_2H_2$  poate fi interpretat ca o legătură  $\pi$  din legătura dublă  $C=S$  în structura ditiogloxal pentru  $CpMS_2C_2H_2$  (Figura 7).

Datele din acest capitol au fost publicate în revista *New Journal of Chemistry*<sup>103</sup>.



## 6. Bibliografie

1. E. G. Lewars, *Computational Chemistry - Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*, Springer, Peterborough, ON, Canada, Third Edit., 2016.
2. A. F. R. Kilpatrick and F. G. N. Cloke, *Chem. Commun.*, 2015, 50, 2769–2771.
3. A. F. R. Kilpatrick, J. C. Green and F. G. N. Cloke, *Organometallics*, 2015, 34, 4816–4829.
4. R. T. Cooper, F. M. Chadwick, A. E. Ashley and D. O’Hare, *Chem. Commun.*, 2015, 51, 11856–11859.
5. J. G. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, 81, 752–753.
6. B. A. Kelsey and J. E. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108, 1344–1345.
7. K. M. Chi, S. R. Frerichs, S. B. Philson and J. E. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 303–304.
8. R. Busby, W. Klotzbecher and G. A. Ozin, *Inorg. Chem.*, 1977, 16, 822–828.
9. Q. Luo, Q. S. Li, H. Y. Zhong, Y. Xie, R. B. King and H. F. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 7756–7765.
10. K. M. Chi, S. R. Frerichs, B. Kelsey Stein, D. W. Blackburn and J. E. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 163–171.
11. J. E. Ellis and P. Yuen, *Inorg. Chem.*, 1993, 32, 4998–4999.
12. P. J. Fischer, V. G. Young and J. E. Ellis, *Chem. Commun.*, 1997, 6, 1249–1250.
13. X. Zhang, Q. S. Li, Y. Xie, R. B. King and H. F. Schaefer, *Inorg. Chem.*, 2010, 49, 1961–1975.
14. F. G. N. Cloke, *Pure Appl. Chem.*, 2001, 73, 233–238.
15. O. T. Summerscales and F. G. N. Cloke, *Coord. Chem. Rev.*, 2006, 250, 1122–1140.
16. T. J. Katz, M. Rosenberg and R. K. O’Hara, *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, 86, 249–252.
17. A. E. Ashley, A. R. Cowley and D. O’Hare, *Chem. Commun.*, 2007, 1512–1514.
18. A. E. Ashley, R. T. Cooper, G. G. Wildgoose, J. C. Green and D. O’Hare, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 15662–15677.
19. F. G. N. Cloke, M. C. Kuchta, R. M. Harker, P. B. Hitchcock and J. S. Parry, *Organometallics*, 2000, 19, 5795–5798.

20. K. Jonas, P. Kolb, G. Kollbach, B. Gabor, R. Mynott, K. Angermund, O. Heinemann and C. Kruger, *Angew. Chemie Int. Ed. English*, 1997, 36, 1714–1718.
21. A. F. R. Kilpatrick, J. C. Green, F. G. N. Cloke and N. Tsoureas, *Chem. Commun.*, 2013, 49, 9434–9436.
22. A. F. R. Kilpatrick, J. C. Green and F. G. N. Cloke, *Organometallics*, 2015, 34, 4830–4843.
23. W. B. Schneider, G. Bistoni, M. Sparta, M. Saitow, C. Riplinger, A. A. Auer and F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.*, 2016, 12, 4778–4792.
24. C. Riplinger, P. Pinski, U. Becker, E. F. Valeev and F. Neese, *J. Chem. Phys.*, 2016, 144, 24109–24118.
25. F. Pavošević, P. Pinski, C. Riplinger, F. Neese and E. F. Valeev, *J. Chem. Phys.*, 2016, 144, 144109–144113.
26. A. Kubas, D. Berger, H. Oberhofer, D. Maganas, K. Reuter and F. Neese, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2016, 7, 4207–4212.
27. M. Isegawa, F. Neese and D. A. Pantazis, *J. Chem. Theory Comput.*, 2016, 12, 2272–2284.
28. Y. Guo, K. Sivalingam, E. F. Valeev and F. Neese, *J. Chem. Phys.*, 2016, 144, 94111–94116.
29. A. K. Dutta, F. Neese and R. Izsák, *J. Chem. Phys.*, 2016, 145, 34102–34108.
30. D. Datta, S. Kossmann and F. Neese, *J. Chem. Phys.*, 2016, 145, 114101–114118.
31. P. Pinski, C. Riplinger, E. F. Valeev and F. Neese, *J. Chem. Phys.*, 2015, 143, 34108–34117.
32. B. Mondal, F. Neese and S. Ye, *Inorg. Chem.*, 2015, 54, 7192–7198.
33. D. G. Liakos, M. Sparta, M. K. Kesharwani, J. M. L. Martin and F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.*, 2015, 11, 1525–1539.
34. D. G. Liakos and F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.*, 2015, 11, 2137–2143.
35. D. G. Liakos and F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.*, 2015, 11, 4054–4063.
36. O. Demel, J. Pittner and F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.*, 2015, 11, 3104–3114.
37. F. Weinhold and C. R. Landis, *Valency and bonding: a natural bond order donor-acceptor perspective*, Cambridge University Press, Cambridge, U.K., 2005.
38. H. Wang, Y. Xie, R. B. King and H. F. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 11376–11384.

39. I. Silaghi-Dumitrescu, T. E. Bitterwolf and R. B. King, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 5342–5343.
40. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ort and D. J. Fox, 2009.
41. F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*, 2012, 2, 73–78.
42. R. Izsák and F. Neese, *Mol. Phys.*, 2013, 111, 1190–1195.
43. R. Izsák and F. Neese, *J. Chem. Phys.*, 2011, 135, 144105–144111.
44. S. Kossmann and F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.*, 2010, 6, 2325–2338.
45. S. Kossmann and F. Neese, *Chem. Phys. Lett.*, 2009, 481, 240–243.
46. F. Neese, F. Wennmohs, A. Hansen and U. Becker, *Chem. Phys.*, 2009, 356, 98–109.
47. F. Neese, *J. Comput. Chem.*, 2003, 24, 1740–1747.
48. A. K. Dutta, F. Neese and R. Izsák, *J. Chem. Phys.*, 2016, 144, 34102–34113.
49. G. J. Christian, F. Neese and S. Ye, *Inorg. Chem.*, 2016, 55, 3853–3864.
50. J. M. B. G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, 76, 4281–4284.
51. A. Clearfield, D. K. Warner, C. H. Saldarriaga-Molina and R. Ropal, *Can. J. Chem.*, 1975, 53, 1622–1629.
52. U. Thewalt and T. Wöhrle, *J. Organomet. Chem.*, 1994, 464, 17–19.
53. J. D. Zeinstra and J. L. De Boer, *J. Organomet. Chem.*, 1973, 54, 207–211.
54. G. G. Tairova, O. N. Krasochka, V. I. Ponomaryov, E. F. Kvashina, Y. A. Shvetsov, E. M. Lisetsky, D. P. Kiryukhin, L. O. Atovmyan and Y. G. Borod'ko, *Transit. Met. Chem.*, 1982, 7, 189–190.
55. J. C. Green, M. L. H. Green and G. Parkin, *Chem. Commun.*, 2012, 48, 11481–11503.
56. R. Ponec, G. Lendvay and J. Chaves, *J. Comput. Chem.*, 2008, 29, 1387–1398.
57. L. S. Sunderlin, D. Wang and R. R. Squires, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, 12060–12070.
58. L. F. Radu, A. A. A. Attia, A. Lupan and R. B. King, *J. Organomet. Chem.*, 2018, 867, 201–207.
59. I. Langmuir, *Science (80-. )*, 1921, 54, 59–67.
60. D. M. Bose, *Z. Phys.*, 1926, 35, 219.

61. F. Reiff, *Z. anorg. Allgem. Chem.*, 1931, 202, 375.
62. N. V. Sidgwick and R. W. Bailey, *Proc. R. Soc. Lond. A*, 1934, 144, 521.
63. P. Pyykkö, *J. Organomet. Chem.*, 2006, 691, 4336–4340.
64. W. Hieber and P. Spacu, *Z. anorg. Allgem. Chem.*, 1937, 233, 353–364.
65. W. Weidemuller and K. Hafner, *Angew. Chemie Int. Ed. English*, 1973, 12, 925.
66. S. C. Jones, T. Hascall, S. Barlow and D. O'Hare, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 11610–11611.
67. H. Li, H. Feng, W. Sun, Q. Fan, Y. Xie, R. B. King and H. F. Schaefer, *Mol. Phys.*, 2012, 110, 1637–1650.
68. H. Li, H. Feng, W. Sun, Y. Xie, R. B. King and H. F. Schaefer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2011, 2, 2746–2755.
69. X. Chen, Q. Du, R. Jin, H. Wang, L. Wang, H. Feng, Y. Xie and R. B. King, *Inorganica Chim. Acta*, 2014, 415, 111–119.
70. R. Colton and C. J. Commons, *Aust. J. Chem.*, 1975, 28, 1673–1680.
71. C. J. Commons and B. F. Hoskins, *Aust. J. Chem.*, 1975, 28, 1663–1672.
72. Q. S. Li, X. Zhang, Y. Xie, R. B. King and H. F. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 3433–3443.
73. X. Zhang, Q. S. Li, Y. Xie, R. B. King and H. F. Schaefer, *Organometallics*, 2009, 28, 6410–6424.
74. M. Saitow, U. Becker, C. Riplinger, E. F. Valeev and F. Neese, *J. Chem. Phys.*, 2017, 146, 164105–164135.
75. J. V. Caspar and M. Thomas J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102, 7794–7795.
76. A. F. Hepp, J. Paw Blaha, C. Lewis and M. S. Wrighton, *Organometallics*, 1984, 3, 174–177.
77. J. P. Blaha, B. E. Bursten, J. C. Dewan, R. B. Frankel, C. L. Randolph, B. A. Wilson, S. Results, W. result with site Links and M. S. Wringhton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, 4561–4562.
78. L. F. Radu, A. A. A. Attia, A. Lupan and R. Bruce King, *Int. J. Quantum Chem.*, 2018, 118, 1–11.
79. V. W. Hieber and W. Beck, *Z. anorg. Allgem. Chem.*, 1960, 305, 265–273.
80. R. B. King, *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, 84, 2460–2460.
81. L. F. Dahl and C.-H. Wei, *Inorg. Chem.*, 1963, 2, 328–333.

82. Y. C. Shi, Z. D. Wu, X. L. Hou, Z. W. Li and Y. Wang, *J. Coord. Chem.*, 2016, 69, 3603–3618.
83. R. Eisenberg and J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, 87, 3776–3778.
84. E. I. Stiefel and H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, 87, 4012–4013.
85. S. Sproules, *Prog. Inorg. Chem.*, 2014, 58, 1–144.
86. G. N. Schrauzer, V. P. Mayweg and W. Heinrich, *Inorg. Chem.*, 1965, 4, 1615–1617.
87. G. N. Schrauzer, V. P. Mayweg, H. W. Finck and W. Heinrich, *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, 88, 4604–4609.
88. D. Seyferth and G. Womack, *Organometallics*, 1986, 5, 2360–2370.
89. A. Lagadec, R. Dabard and Boguslaw Misterkiewicz, *J. Organomet. Chem.*, 1987, 326, 381–387.
90. W. Schroth and J. Peschel, *Chimia (Aarau)*, 1964, 18, 171–173.
91. A. Eggers and R. B. King, *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 1214–1218.
92. E. Lindner, I. P. Butz, S. Hoehne, W. Hiller and R. Fawzi, *J. Organomet. Chem.*, 1983, 259, 99–117.
93. R. D. Adams, O.-S. Kwon and M. D. Smith, *Isr. J. Chem.*, 2001, 41, 197–206.
94. F. Weigend and R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, 7, 3297–3305.
95. L. F. Radu, A. A. A. Attia, R. Silaghi-Dumitrescu, A. Lupan and R. B. King, *Dalt. Trans.*, 2019, 48, 324–332.
96. R. B. King, P. M. Treichel and F. G. A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, 83, 3600–3604.
97. Y. H. Cui, W. Q. Tian, J. K. Feng, Z. Z. Liu and W. Q. Li, *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, 2007, 810, 65–72.
98. H. Gao, J. Huang, L. Chen, R. Liu and J. Chen, *RSC Adv.*, 2013, 3, 3557–3565.
99. M. E. Carroll, J. Chen, D. E. Gray, J. C. Lansing, T. B. Rauchfuss, D. Schilter, P. I. Volkers and S. R. Wilson, *Organometallics*, 2014, 33, 858–867.
100. S. Takemoto, D. Shimadzu, K. Kamikawa, H. Matsuzaka and R. Nomura, *Organometallics*, 2006, 25, 982–988.
101. C. Adamo and V. Barone, *J. Chem. Phys.*, 1999, 110, 6158–6170.
102. M. K. Assefa, J. L. Devera, A. D. Brathwaite, J. D. Mosley and M. A. Duncan, *Chem. Phys. Lett.*, 2015, 640, 175–179.
103. L. F. Radu, A. A. A. Attia, R. Silaghi-Dumitrescu, A. Lupan and R. B. King, *New J. Chem.*, 2019, 43, 12711–12718.