



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

**Sisteme cu legături multiple ale
elementelor din grupa 14.**

- Rezumatul tezei de doctorat -

Doctorand:
Agota Lini (Bartók)

Conducător de doctorat:
Prof. Dr. Luminița Silaghi-Dumitrescu

CLUJ-NAPOCA
2012

CUPRINS

INTRODUCERE GENERALĂ.....	4
CAPITOLUL I STUDIU DE LITERATURĂ ASUPRA SISTEMELOR CU LEGĂTURI MULTIPLE ALE ELEMENTELOR DIN GRUPELE 14 ȘI 15.....	6
I.1. Introducere.....	7
I.2. Silapropene și silaallene	9
I.2.1. Sisteme nesaturate care conțin fragmentul Si-C=C	9
I.2.1.1. Sinteze	9
I.2.1.2. Studiul fizico-chimică.....	12
I.2.1.3. Studii teoretice	14
I.2.1.4. Studiul reactivității	14
I.2.2. Sisteme nesaturate care conțin fragmentul Si-C=P	16
I.2.2.1. Sinteze	16
I.2.2.2. Studiul fizico-chimică.....	17
I.2.2.3. Studiul reactivității	18
I.2.2.4. Studii teoretice	19
I.3. Germapropene și germaallene	20
I.3.1. Sisteme nesaturate care conțin fragmentul Ge-C=C.....	20
I.3.1.1. Sinteze	20
I.3.1.2. Studiul fizico-chimică.....	22
I.3.1.3. Studiul reactivității	23
I.3.2. Unsaturated systems containing the Ge-C=P moiety	24
I.3.2.1. Sinteze	24
I.3.2.2. Studiul fizico-chimică.....	25
I.3.2.3. Studii teoretice	27
I.3.2.4. Studiul reactivității	27
I.4. Stannapropene și stannaallene	30
I.4.1. Sisteme nesaturate care conțin fragmentul Sn-C=C	30
I.4.1.1. Încercarea de a obține 1-Stannaallena Sn=C=C	30
I.4.2. Sisteme nesaturate care conțin fragmentul Sn-C=N.....	31
I.4.2.1. Sinteze	31
I.4.2.2. Studiul fizico-chimică.....	31
I.4.2.3. Studiul reactivității	31
I.4.3. Stannene >Sn=C<.....	32
I.4.3.1. Sinteze	32
I.4.3.2. Studiul fizico-chimică.....	33
I.4.3.3. Studiul reactivității	34

I.5. Concluzii	36
----------------------	----

I.6. Referințe.....	37
---------------------	----

RESULTATE ORIGINALE..... 40

**CAPITOLUL II STUDIUL COMPUȘILOR DE FOSFOR NESATURAȚI CU
NUMĂR DE COORDINARE MIC CONȚINÂND UN ATOM DE SILICIU..... 41**

II.1. Introducere.....	42
------------------------	----

II.2. Sinteza și caracterizarea fizico-chimică a derivaților fosfasilapropenici.....	46
--	----

II.2.1. Sinteza precursorilor	46
-------------------------------------	----

II.2.1.1. Sinteza supermesitildichlorophosphaalchenei	46
---	----

II.2.1.2. Sinteza precursorilor care conțin fragmentul fluorenil.....	47
---	----

II.2.2. Sinteza fosphasilapropenelor 6-8.....	48
---	----

II.2.2.1. Sinteza Mes*P=CCl-Si(Cl ₂)Ph (6).....	49
---	----

II.2.2.2. Sinteza Mes*P=CCl-SiCl(Me-FI)Ph (7).....	51
--	----

II.2.2.3. Sinteza Mes*P=CCl-SiCl(SiMe ₃ -FI)Ph (8).....	53
--	----

II. 3. Evaluarea capacității de coordinare a fosfasilapropenelor la metale tranziționale	56
--	----

II.3.1. Reactivitatea fosfasilapropenelor față de derivați de aur	56
---	----

II.3.2. Sinteza complexilor de platină și wolfram	60
---	----

II.4. Studiul reactivității fosfasilapropenelor 6-8 cu bazele tari.....	62
---	----

II.4.1. Reacția dintre Mes*P=C(Cl)-SiCl ₂ Ph (6) și tBuLi	62
--	----

II.4.2. Reacția dintre Mes*P=C(Cl)-SiCl(Me-FI)Ph (7) și tBuLi.....	65
--	----

II.4.3. Reacția dintre Mes*P=C(Cl)-SiCl(SiMe ₃ -FI)Ph (8) și tBuLi.....	67
--	----

II.4.4. Reacția dintre Mes*P=C(Cl)-SiCl(SiMe ₃ -FI)Ph (8) și nBuLi	68
---	----

II.5. Partea experimentală.....	70
---------------------------------	----

II.6. Concluzii	88
-----------------------	----

II.7. Referințe.....	89
----------------------	----

**CAPITOLUL III STUDIUL COMPUȘILOR NESATURAȚI DE FOSFOR CU
NUMĂR DE COORDINARE MIC CONȚINÂND UN ATOM DE STANIU 91**

III.1. Introducere.....	92
-------------------------	----

III.2. Sinteza și caracterizarea fizico-chimică a fosfastanapropenelor.....	94
---	----

III.2.1. Sinteza precursorilor	94
--------------------------------------	----

III.2.1.1. Sinteza supermesitildichlorophosphaalchena (Mes*P=CCl ₂)	94
---	----

III.2.1.2. Sinteza unei noi diclorostanene (1).....	94
---	----

III.2.2. Sinteza fosfastanapropenelor (2-5).....	95
--	----

III.2.2.1. Sinteza Mes*P=C(Cl)-SnClMe ₂ (2)	95
--	----

III.2.2.2. Sinteza Mes*P=C(Cl)-SnClBu ₂ (3)	97
III.2.2.3. Sinteza Mes*P=C(Cl)-SnClPh ₂ (4)	98
III.2.2.4. Sinteza Mes*P=C(Cl)-SnCl(tBu ₂ -Fl) ₂ (5)	99
III.3. Studiul reactivității fosfastanapropenei 2 cu baze tari.....	101
III.3.1. Reacția dintre Mes*P=C(Cl)-Sn(Cl)Me ₂ 2 și tBuLi sau MeLi.....	101
III.3.2. Reacția dintre Mes*P=C(Cl)-SnMe ₂ Cl 2 și nBuLi	104
III.4. Partea experimentală.....	106
III.5. Concluzii	116
III.6. Referințe.....	117
<i>CAPITOLUL IV STUDIUL TEORETIC AL FOSFASTANAPROPENELOR ȘI AL FOSFASTANAALENELOR.....</i>	<i>119</i>
IV.1. Introducere.....	120
IV.2. Studiul teoretic al 1-3-phosfastanapropenelor.....	122
IV.3. Studiul teoretic al 1,3-fosfastanaalenelor	128
IV.5. Concluzii	142
IV.6. Referințe	143
<i>CONCLUZII GENERALE.....</i>	<i>146</i>
<i>MULȚUMIRI.....</i>	<i>148</i>
<i>ANEXE</i>	<i>149</i>
1. Lista de publicații	150
2. Comunicări orale.....	150
3. Postere	150

Cuvinte cheie: fosfaheteropropene; complecși de aur, wolfram și platină; compuși fosforici cu număr de coordinare mic; legături multiple; heterociclu; DFT; analiză NBO.

Introducere generală

Sinteza heteroalenelor care conțin unul sau mai mulți atomi ai elementelor grele din grupele 14 și 15, constituie o nouă provocare în chimia organometalică.

Datorită prezenței dublelor legături în sisteme element organice care fac subiectul prezentului studiu, acești compuși sunt foarte interesanți atât din puncte de vedere academic, cât și din puncte de vedere al aplicațiilor. Având în vedere cele amintite, obținerea și caracterizarea de noi clase de fosfoheteropropene $P=C-E$ ($E = Si$ și Sn) și fosfaheteroalene $P=C=E$ ($E = Si$ și Sn) constituie o nouă provocare științifică.

Scopul acestui studiu reprezintă sinteza, studiul fizico-chimic, evaluarea capacității de coordinare la metale tranziționale, analiza reactivității și studiul teoretic ale unor noi derivați elementorganici nesaturați, care conțin în structura lor un element greu din grupa 14 legat de unitatea $-P=C<$.

Preocupările noastre științifice s-au concentrat de-a lungul acestui studiu pe găsirea unor modalități de stabilizare a unității $P=C=E$ ($E = Si, Sn$) și analiza compușilor rezultați în urma reacțiilor care pun în evidență reactivitatea fosfasilapropenelor și fosfastanapropenelor investigate. Prin coroborarea rezultatele experimentale cu studiile teoretice s-au obținut rezultate importante referitoare la reacția de dimerizare sistemelor studiate și s-au determinat factorii care influențează această stabilitate.

Capitolul I face o trecere în revista a derivaților nesaturați de tipul $E=C=E'$ (unde E și E' sunt elemente din grupele 14 și 15) raportate în literatură. Acest studiu se referă la sinteza, caracterizarea fizico-chimică (RMN multinucleară, spectroscopie de masă), studiul teoretic și reactivitatea lor.

Capitolul II al tezei descrie sinteza, capacitatea de coordinare și studiul reactivității unor noi fosfasilapropene $Mes^*P=C(Cl)-SiPh(R)Cl$ ($R =$ cloro, 9-metil-floren-9-il și 9-metil-floren-9-il). Separarea și purificarea acestor derivați s-a dovedit a fi dificilă de multe ori, dar prin spectrometrie RMN multinucleară în soluție s-a reușit identificarea compușilor obținuți.

Capitolul III prezintă investigațiile asupra compușilor nesaturați ce conțin un atom de staniu legat la unitatea $P=C$. Acest capitol se descrie sinteza și caracterizarea unor noi fosfastanapropene $Mes^*P=C(Cl)-Sn(Cl)R$ ($R =$ metil, *tert*-butil, fenil, 2,7-di-*tert*-butil - fluorenil) și reacția lor cu diferite baze tari (*n*BuLi, *t*BuLi, MeLi). Încercările cu privire la sinteza unor fosfastanaalene stabile sunt de asemenea dezbătute.

Ultimul capitol constă în analiza teoretică a unor model de tipul $-P=C-Sn<$ și $-P=C=Sn<$. În plus a fost investigată capacitatea de coordinare a fosfastanapropenelor la metale tranziționale. Ca rezultat al studiului teoretic, sunt indicate cele mai bune modalități de stabilizarea a legăturilor $Sn=C$ în unitatea fosfaalenică.

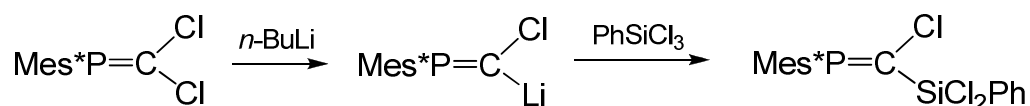
Capitolul II

Studiul compușilor de fosfor nesaturați cu număr de coordinare mic conținând un atom de siliciu

II.2. Sinteza și caracterizarea fizico-chimică a derivaților fosfasilapropenici

II.2.2.1. Sinteza $Mes^*P=C(Cl)-SiPh(Cl_2)$ (**6**)

Fosfaalchena $Mes^*P=C(Cl)-Si(Cl_2)Ph$ (**6**) a fost preparată prin reacția derivatului litiat $Mes^*P=CClLi$ cu $PhSiCl_3$ în tetrahidrofuran la temperatură scăzută (Schema II.1). Derivatul **6** a fost obținut în randament aproape cantitativ, conform spectrului RMN de fosfor.



Schema II.1: Sinteza silil-fosfapropenei $Mes^*P=C(Cl)-SiCl_2Ph$

Recristalizarea din pentan a permis obținerea de monocristale de compus **6**, adecvate pentru o analiză de difracție de raze-X. Derivatul cristalizează în sistem monoclinic și în celula elementară apare o moleculă de solvent (dietileter). Structura moleculară a fosfasilapropenei $Mes^*P=C(Cl)-SiCl_2Ph$ este ilustrată în Figura II.2.

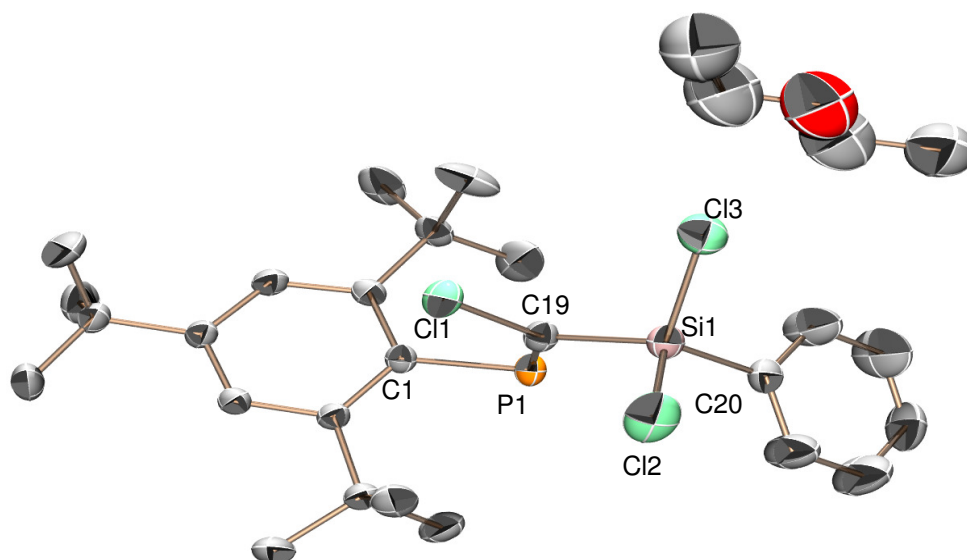
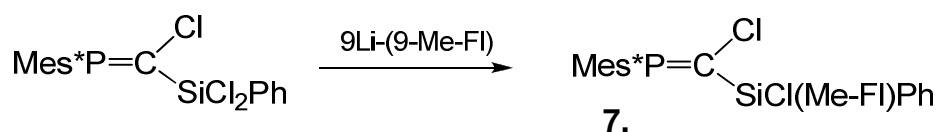


Figura II.2: Structura moleculară a compusului **6** în stare solidă (un nivel de probabilitate de 50 % pentru elipsoizii termici). Pentru o claritate sporită, atomii de hidrogeni sunt omiși.

*II.2.2.2. Sinteza Mes*P=C(Cl)-SiCl(Me-FI)Ph (7)*

În vederea stabilizării termodinamice a fosfasilpropenei **6**, o a doua grupare R a fost introdusă pe atomul de siliciu prin adăugarea unei soluții diluate de 9-Me-9Li-fluorenil la Mes*P=C(Cl)-SiCl₂Ph la temperatură scăzută (Schema II.7). Fosfasilpropena **7** rezultată a fost caracterizată în soluție prin spectroscopie RMN, spectrul RMN pe nucleu ³¹P prezentând un singlet la deplasarea chimică așteptată.



Schema II.2: Sinteza silil-fosfapropenei Mes*P=C(Cl)-SiCl(Me-FI)Ph

Structura în stare solidă a fosfasilpropenei Mes*P=C(Cl)-SiCl(Me-FI)Ph a fost confirmată cu ajutorul analizei de difracție de raze-X pe monocristal (Figura II.3). Fosfasilpropena **7** cristalizează în grupul spațial monoclinic P21/C.

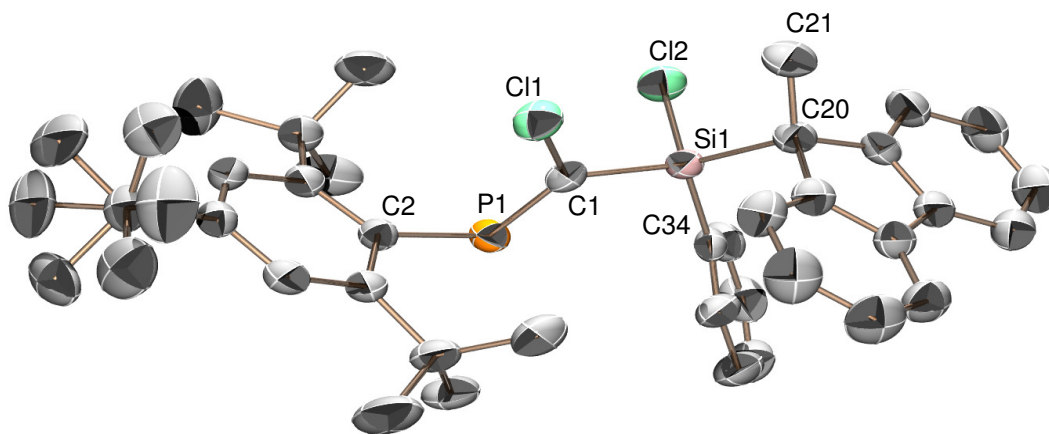
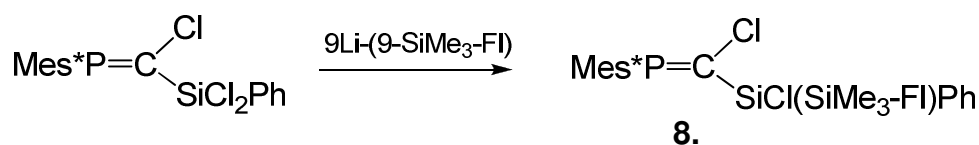


Figura II.3: Structura moleculară a compusului **7** în stare solidă (un nivel de probabilitate de 50 % pentru elipsoizii termici). Pentru o claritate mai bună atomii de hidrogeni sunt omiși.

II.2.2.3. Sinteza $Mes^*P=CCl-SiCl(SiMe_3-Fl)Ph$ (**8**)

În vederea obținerii unei fosfasilaaleni stabilă cu posibilități reduse de dimerizare, s-a recurs la folosirea unei grupări voluminoase pe atomul de siliciu, $SiMe_3-Fl$. Sinteza fosfasilaaleni $Mes^*P=CCl-SiCl(SiMe_3-Fl)Ph$ **8** (Schema II.3) este similară cu cea folosită în cazul compusului $Mes^*P=CCl-SiCl(Me-Fl)Ph$ (**7**) descrisă anterior. După adăugarea derivatului $9Li-9SiMe_3-Fl$ la compusul de plecare la temperatură scăzută, formarea derivatului $Mes^*P=CCl-SiCl(SiMe_3-Fl)Ph$ a fost evidențiată în spectrul de ^{31}P -RMN (cu o deplasare chimică la 321.5 ppm pentru produsul de reacție).



Schema II.3: Sinteza $Mes^*P=CCl-SiCl(9-SiMe_3Fl)Ph$

În urma recristalizării din pentan (sistem cristalin: triclinic, P1) au fost obținute monocristale și structura moleculară a fost determinată în stare solidă prin difracție de raze X (Figure II.5).

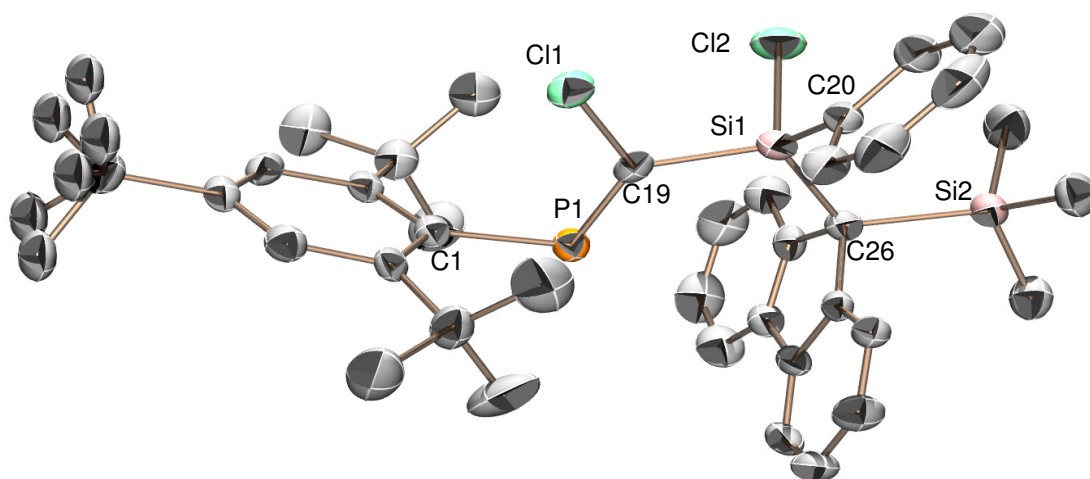


Figura II.5: Structura moleculară a compusului **8** în stare solidă (un nivel de probabilitate de 50 % pentru elipsoizii termici). Pentru o claritate mai bună atomii de hidrogeni sunt omiși.

II. 3. Evaluarea capacității de coordinare a fosfasilapropenelor la metale tranziționale

Prezența mai multor centre de reactivitate în cadrul moleculelor de fosfasilapropene, cum ar fi atomul de fosfor, legătura dublă P=C și atomul de clor, le recomandă pe acestea ca unități de bază în designul de noi compuși organometalici și coordinativi. Introducerea anumitor grupări cu efecte electronice în moleculă, cum ar fi fragmentul organometalic ML_n , reprezintă o modalitate alternativă pentru stabilizarea sistemelor heteroatomice cu mai multe legături duble.

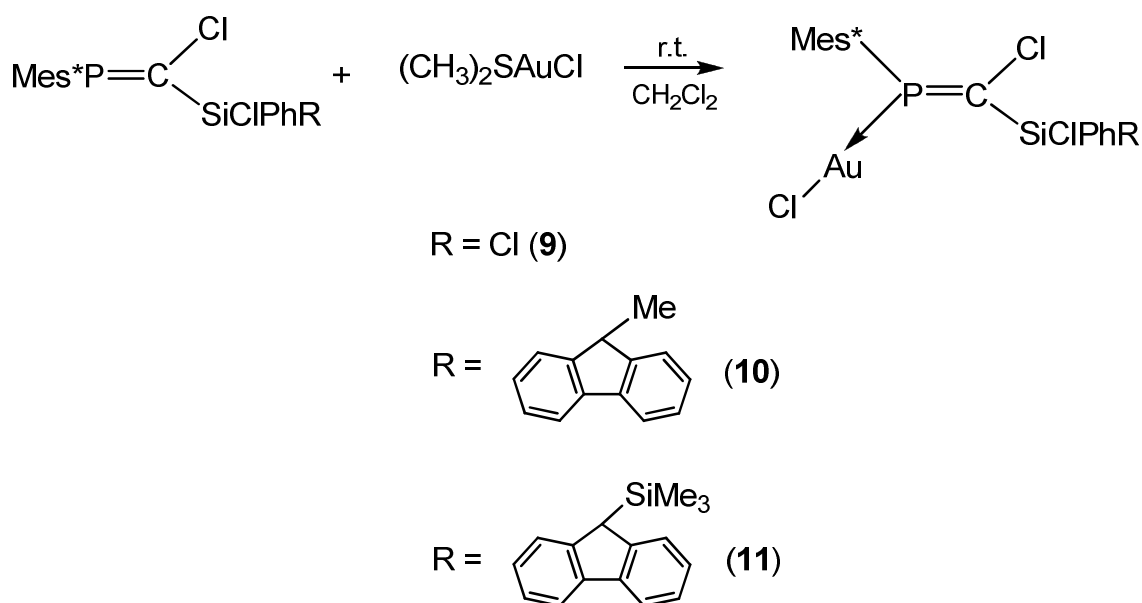
Studiul reactivității fosfasilapropenelor cu derivați de aur, platină și wolfram a fost efectuat cu scopul de a determina utilizarea acestora ca liganzi în complexii metalelor tranziționale.

Ca urmare, au fost investigate posibilitățile de coordinare ale fosfasilapropenei **6** la atomii de platină, de wolfram și ale compușilor **6** – **8** la atomii de aur. În literatură, un singur compus similar a fost descris până în prezent, și anume: complexul de aur al derivatului *N*-(trimetilsilil)imino-arcuit-bis-(fosfaalchenă).

II.3.1. Reactivitatea fosfasilapropenelor față de derivați de aur

Reacția derivaților **6** - **8** cu $\text{Au}(\text{SMe}_2)\text{Cl}$ conduce la formarea unor noi produși de coordonare, și anume **9**, **10** și **11** (Schema II.9). Compușii **9-10** au fost caracterizați în soluție prin spectroscopie de RMN multinucleară și spectrometrie de masă.

În vederea obținerii complexelor doriți, am adăugat la fosfasilapropenă corespunzătoare un echivalent molar de cloro(dimetilsulfid)aur(I), accesibil comercial. Reacția decurge la temperatura camerei, folosind diclorometanul ca solvent. Potrivit datelor spectroscopice obținute, amestecul de reacție conține doar izomerul *E* al fosfasilapropenei **12**.



Schema II.9: Metodă generală de sinteză pentru complexii de aur ai fosfasilapropenelor

În timpul recristalizării din pentan compusul coordinativ **9** a hidrolizat cu formarea siloxanului **12**, al cărei structură în stare solidă a fost determinată prin difracție de raze X pe monocristale (Figure II.8).

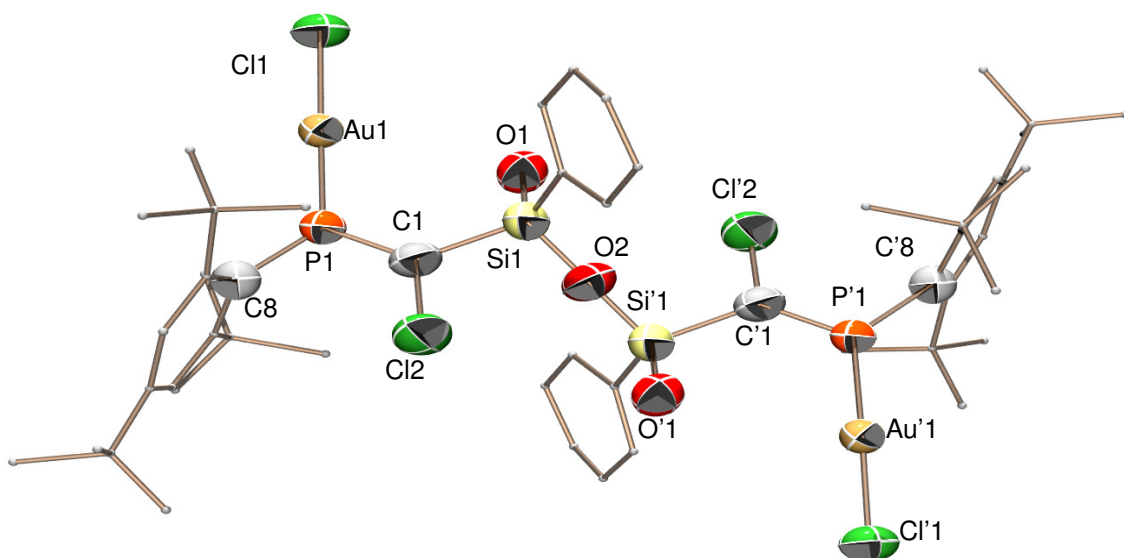
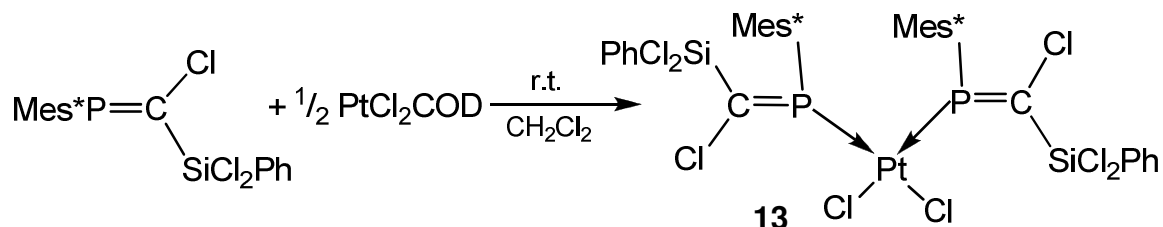


Figura II.8: Structura moleculară a compusului **12** în stare solidă (un nivel de probabilitate de 30 % pentru elipsoizii termici). Pentru o claritate mai bună atomii de hidrogeni sunt omiși.

II. 3.2. Sinteza complexelor de platină și wolfram

Celelalte metale tranziționale utilizate în vederea complexării fosfasilapropenei **6** au fost platina și wolframul. În acest sens, s-a pornit de la compușii $W(CO)_6$ și $PtCl_2COD$ sintetizați în conformitate cu datele din literatură.

Reacția dintre derivații $Mes^*P=C(Cl)-SiCl_2$ și $PtCl_2COD$ este ilustrată în Schema II.10. Compusul **13** a fost sintetizat pornind de la $MesP=C(Cl)-SiCl_2Ph$ și 0,5 echivalenți de dicloro(cicloocta-1,5-diene)platină(II) ($PtCl_2COD$) după 7 ore de reflux în toluen.

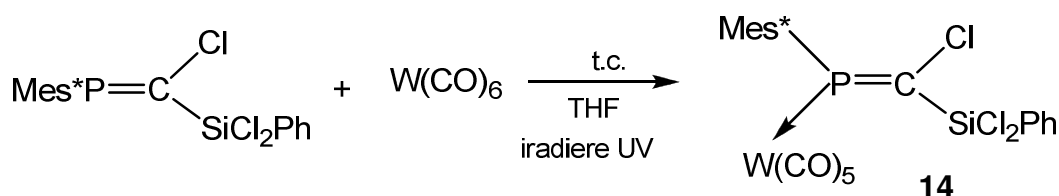


Schema II.10: Sinteza complexului de platină al fosfasilapropenei **6**

Până acum, compusul menționat a fost caracterizat prin spectroscopie de ^{31}P -RMN și analiza spectrelor arată că propena **6** coordonează la fragmentul organometalic $PtCl_2$ prin

atomul de fosfor, datorită faptului că atomul de fosfor coordinat la fragmentul organometalic este mai puțin deplasat.

În vederea obținerii compusului **14**, într-o primă s-a obținut derivatul de wolfram mai reactiv, $W(CO)_5THF$, prin iradierea timp de 1.5 ore în tetrahidrofuran a hexacarbonilwolframului. Compusul **6** a fost adăugat apoi în raport molar 1:1 (Schema II.11).



Schema II.11: Sinteza complexului de wolfram

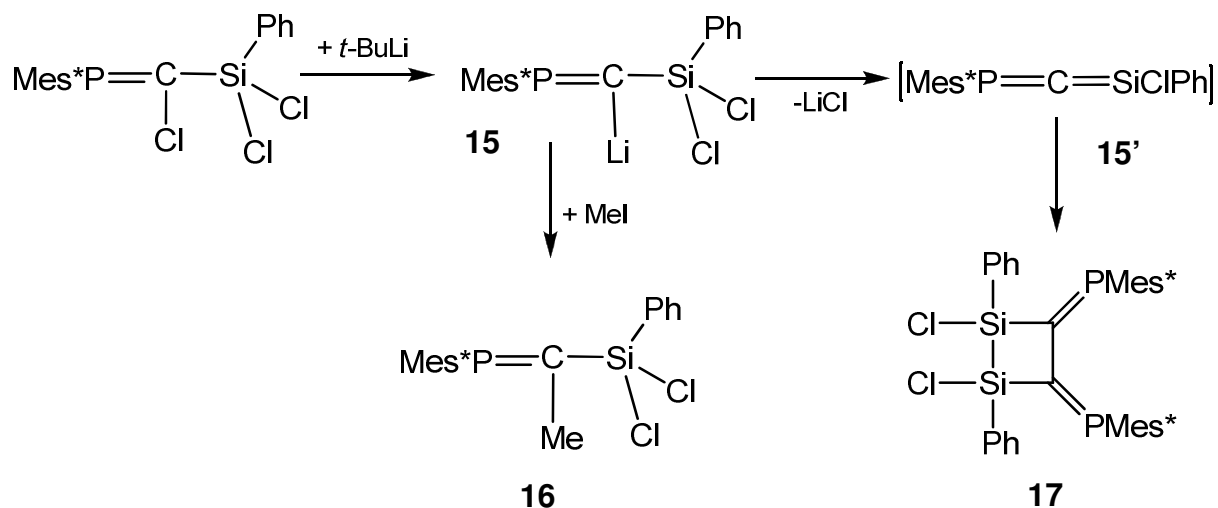
Complecșii **13** și **14** nu au putut fi complet separați, astfel încât caracterizarea acestora nu este completă și urmează a fi definitivată.

II.4. Studiul reactivității fosfasilapropenelor 6-8 cu baze tari

Unul dintre obiectivele prezentului studiu este de a găsi metode de sinteză și caracterizare potrivite pentru obținerea derivaților fosfasilaalenici. În cazul germaalenelor acest lucru s-a făcut prin adăugarea BuLi asupra precursorilor fosfagermapropenici. Urmând protocoalele aplicate în cazul derivaților cu germaniu, am realizat un studiu privind modul de acțiune a unor baze tari asupra fosfasilapropenelor **6-8**.

II.4.1. Reacția dintre $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})\text{-SiCl}_2\text{Ph}$ (**6**) și *t*BuLi

Pentru a obține heteroalene stabile, s-a recurs la reacția *t*BuLi cu derivatul $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})\text{-SiCl}_2\text{Ph}$ (**6**), cu obținerea derivatului litiat $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Li})\text{-SiCl}_2\text{Ph}$ (**15**). Formarea litiatului s-a pus în evidență prin analiza spectrului ^{31}P -RMN. Formarea derivatului **17** poate indica eliminarea clorurii de litiu, după cum era de așteptat, și obținerea fosfasilaalenei metastabile **15'**, conform schemei II.12. Fosfasilaalena **15'** nu a putut fi însă izolată.



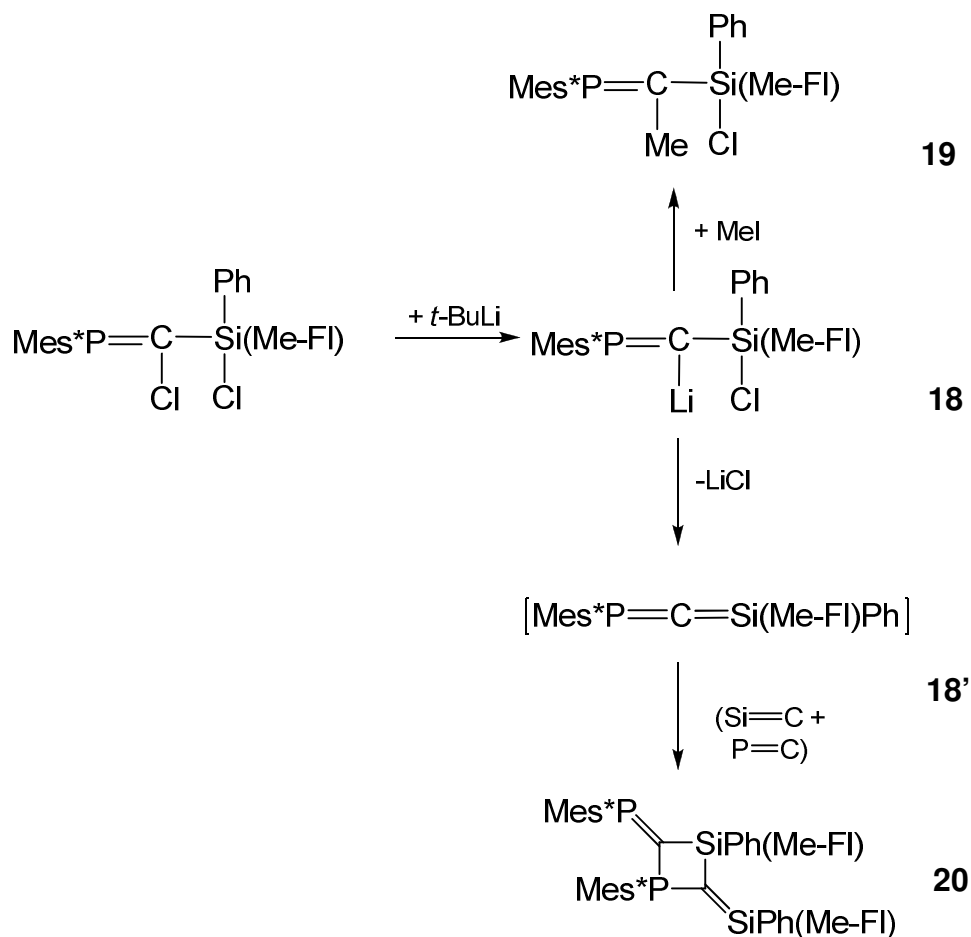
Scheme II.12: Încercări de sinteză a $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}=\text{SiPhCl}$

Formarea derivatului litiat $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Li})-\text{SiCl}_2\text{Ph}$ (**15**) litiat a fost dovedită prin reacția acestuia cu iodometanul, când rezultă diclorofosfasilapropena metilată **16** (Schema II,12).

II.4.2. Reacția dintre $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{SiClPh}(\text{Me-FI})$ (**7**) și $t\text{BuLi}$

A doua încercare de a obține o fosfasilaalenă stabilă a fost realizată pornind de la propena $\text{Mes}^*\text{P}=\text{CCl}-\text{SiClPh}(\text{Me-FI})$ (**7**) în prezența aceleiași baze tari, $t\text{BuLi}$. S-a efectuat un studiu de ^{31}P -RMN la temperatură scăzută. Între -30 și 0 grade se observă prezența unui singur semnal la 409.12 ppm care corespunde formării derivatului litiat $\text{Mes}^*\text{P}=\text{CLi}-\text{SiClPh}(\text{Me-FI})$. Odată cu creșterea temperaturii, semnalul specific derivatului litiat dispare și în locul lui apar două semnale: unul situat la 289.6 ppm, iar celălalt la 60.6 ($J_{\text{PP}} = 30.1$ Hz) ppm. Această situație corespunde cu formarea dimerului cap-coadă din Schema II.13. Apariția acestui dimer certifică faptul că intermediar s-a format fosfasilaalena **18'**.

Pentru a ne convinge de faptul că adiția $t\text{BuLi}$ a avut loc cu succes, litiatul $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Li})-\text{SiClPh}(\text{Me-FI})$ (**18**) a fost reacționat cu iodometan la temperatura de -78 °C. Compusul **19** obținut a fost caracterizat complet prin spectroscopie multinucleară de RMN și spectrometrie de masă.

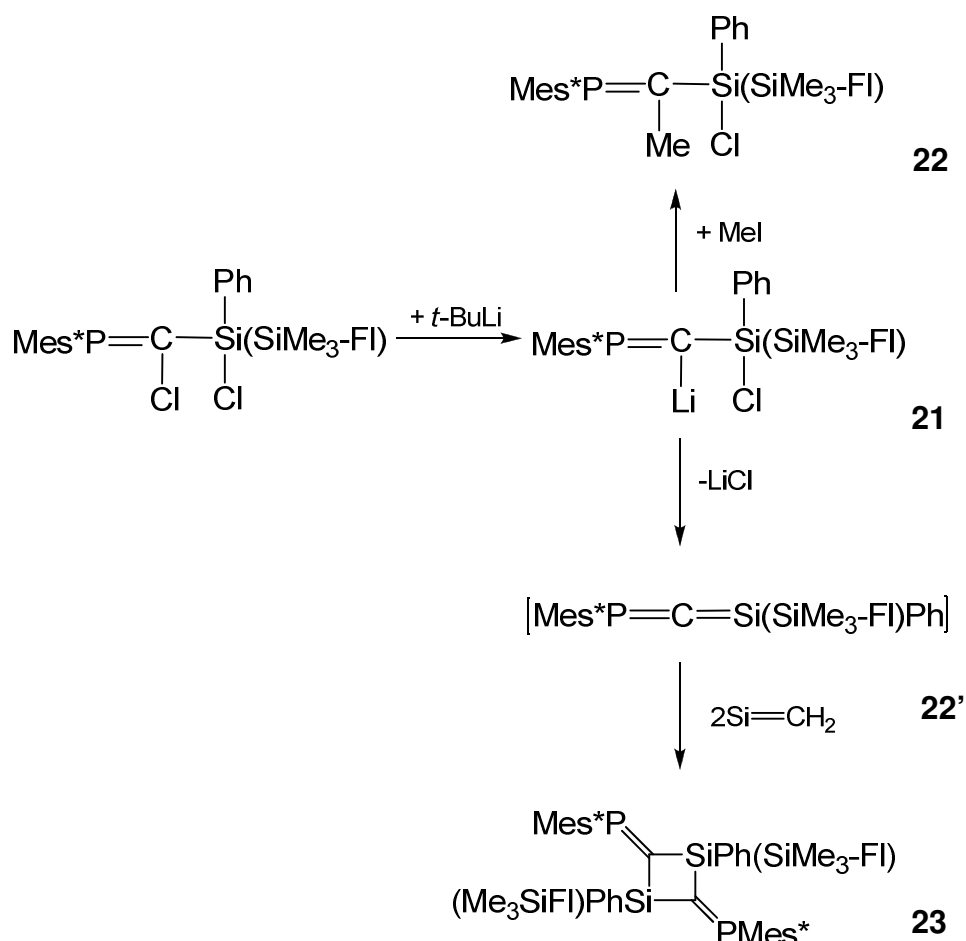


Schema II.13: Încercări de sinteză a $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}=\text{SiPh}(\text{Me-FI})$

II.4.3. Reacția dintre $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{SiClPh}(\text{SiMe}_3\text{-FI})$ (**8**) și $t\text{BuLi}$

În încercarea de a obține fosfasilaalena $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}=\text{SiPh}(\text{SiMe}_3\text{-FI})$, s-a aplicat o strategie similară în cazul propenei **8** (Schema II.14). Această reacție a fost urmărită în ^{31}P -RMN. Se observă că derivatul litiat obținut în acest caz este stabil până la 0°C (400.3 ppm). La temperatura camerei, în amestecul de reacție se formează un nou compus care dă un singur semnal în spectrul ^{31}P -RMN situat la 435.9 ppm, ceea ce corespunde formării dimerului cap coadă în care legăturile $\text{P}=\text{C}$ rămân în afara ciclului 1,3-disila-butanic **23**.

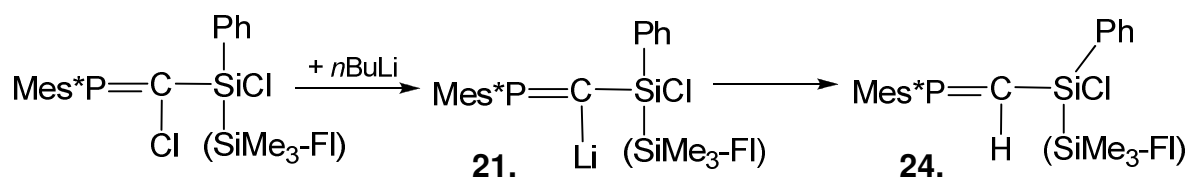
Punerea în evidență a acestui dimer nu confirmă trecerea prin forma intermediară de alenă, dar nici nu o exclude. Fosfasilapropena metilată **22** a fost de asemenea preparată prin adiția iodometanului la compusul litiat **21**.



Schema II.14: Încercări de sinteza a $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}=\text{SiPh}(\text{SiMe}_3\text{-FI})$

II.4.4. Reacția dintre $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{SiClPh}(\text{SiMe}_3\text{-FI})$ (**8**) și $n\text{BuLi}$

Deoarece folosirea derivatului *tert*butil-litiu nu a condus la obținerea fosfasilaalenelor dorite, s-a impus o altă încercare în vederea obținerii unei heteroalene stabile, urmărindu-se modul de acțiune a $n\text{BuLi}$ asupra compusului **8**. În acest caz amestecul de reacție obținut conține doar produsul de hidroliză al derivatului litiat intermediar **21**, fosfasilapropena **24** (Schema II.15).



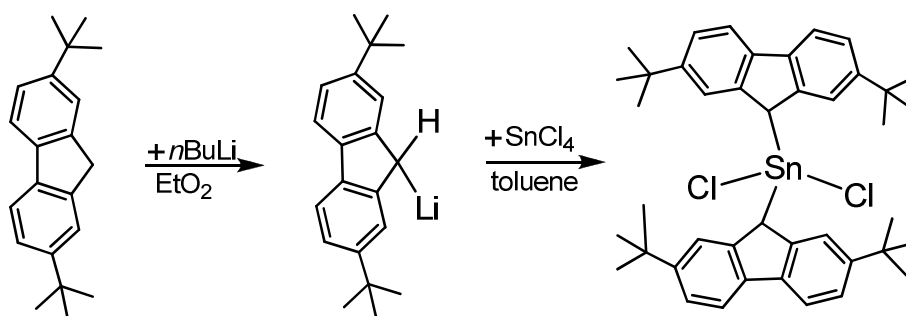
Schema II.15: Încercare de sinteză a fosfasilaalenei $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{H})-\text{Si}(\text{Cl})\text{Ph}(\text{SiMe}_3\text{-FI})$

Capitolul III
Studiul compușilor nesaturați de fosfor cu număr
de coordinare mic conținând un atom de staniu

III.2. Sinteza și caracterizarea fizico-chimică a fosfastanapropenelor

III.2.1. Sinteza unei noi diclorostanene (1)

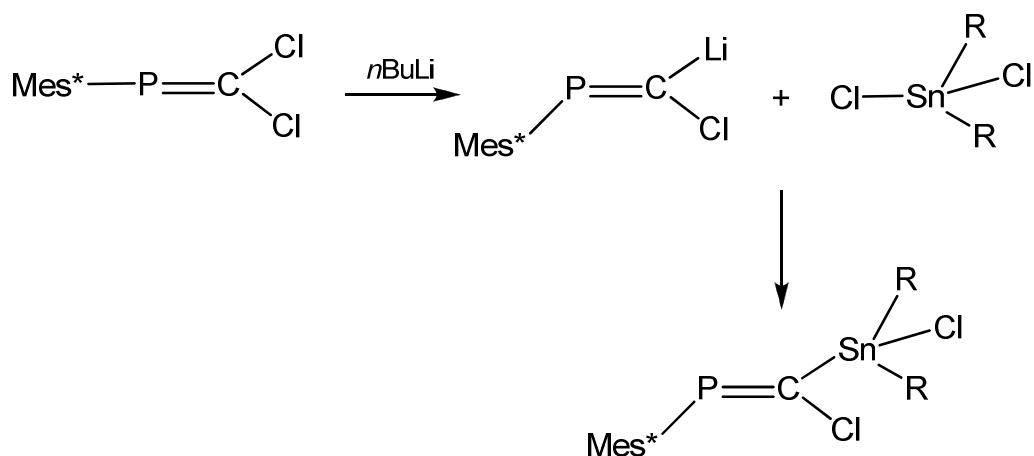
În sinteza $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{SnCl}(\text{tBu}_2\text{-Fl})$ (**5**) s-a pornit de la fosfaalchena $\text{Mes}^*\text{P}=\text{CCl}_2$ și derivatul organometalic al staniului $(\text{tBu}_2\text{-Fl})_2\text{SnCl}_2$ (**1**). Obținerea acestui precursor s-a făcut în mai multe etape, prima dintre ele implicând adăugarea derivatului $n\text{-BuLi}$ la fluorenil, la -78°C , în eter etilic. Solventul a fost evaporat și înlocuit cu toluen pentru reacția cu SnCl_4 (Schema III.1). Structura voluminoasă a diclorostananului **1** obținut poate fi un avantaj în eliminarea sării de litiu din fosfastanapropena corespunzătoare (**5**).



*Schema III.1: Sinteza $(\text{tBu}_2\text{-Fl})_2\text{SnCl}_2$ (**1**)*

III.2.2. Sinteza fosfastanapropenelor (2-5)

În această parte este descrisă sinteza și caracterizarea unor noi fosfastanapropene, potențiali precursori în sinteza compușilor fosforului cu număr de coordinare mic și cu un atom de staniu legat de unitatea $\text{P}=\text{C}$. Metoda generală de sinteză a fosfapropenelor **2-4** este ilustrată în Schema III.2.



R = Me (**2**), *n*Bu (**3**), Ph (**4**)

Schema III.2: Metoda generală de sinteză a fosfapropenelor 2-4

III.2.2.1. Sinteza Mes*P=C(Cl)-SnClMe₂ (2)

Sinteza fosfastanaalchenei Mes*P=C(Cl)-SnMe₂(Cl) (**2**), ilustrată în Schema III.2, a fost efectuată pornind de la Mes*P=CCl₂ și de la dimetildiclorostaniu accesibil comercial. După separarea prin recristalizare fracționată din pentan, fosfastanapropena **2** a fost caracterizată prin spectroscopie RMN multinuclear și spectrometrie de masă.

III.2.2.2. Sinteza Mes*P=C(Cl)-SnClBu₂ (3)

O altă nouă fosfastanaalchenă, Mes*P=C(Cl)-SnBu₂(Cl) **3**, a fost obținută în aceleași condiții, dar crescând ușor dimensiunea substituentului pe atomul de staniu. Diclorostananul Bu₂SnCl₂ a fost reacționat cu derivatul litiat Mes*P=CClLi (Scheme III.2). La fel ca și în cazul derivatului **2**, reacția a fost realizată la temperatură scăzută (-78 °C) în tetrahidrofuran și ca urmare a formării selective a derivatului *E*-litiat, se formează doar izomerul *E* al propenei Mes*P=C(Cl)-Sn(tBu)₂Cl **3**. Compusul **3** a fost complet caracterizat în soluție prin spectroscopie RMN multinuclear.

III.2.2.3. Sinteza Mes*P=C(Cl)-SnClPh₂ (4)

Sinteza compusului Mes*P=C(Cl)-Sn(Cl)Ph₂ **4** a fost realizată printr-o metodă similară cu cea folosită în cazul fosfastanapropenelor **2** și **3** (Schema III.2).

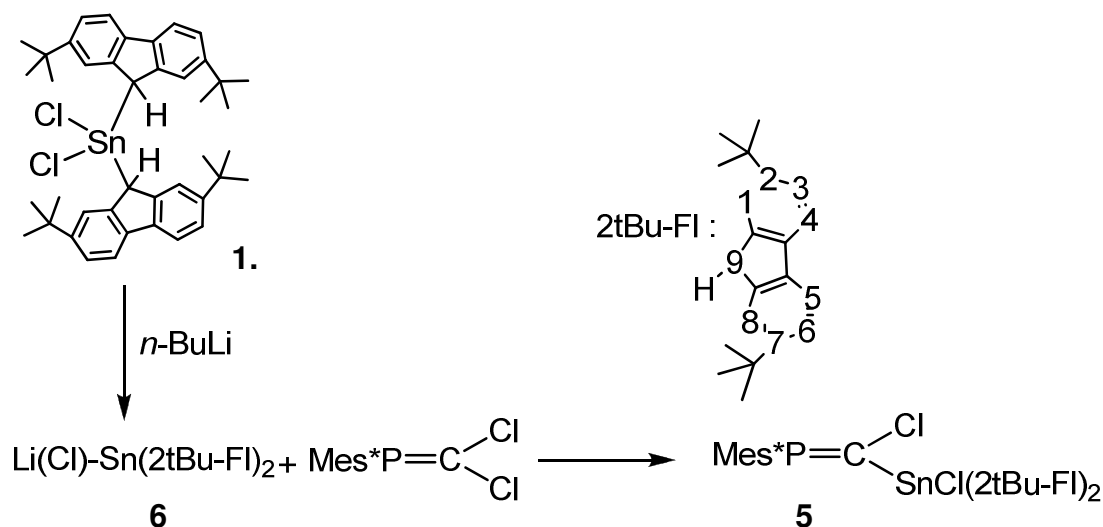
Tabel II.2: Date RMN relevante pentru fosfastanapropenele 2 - 4.

R	³¹ P-NMR		¹¹⁹ Sn-NMR		¹³ C-NMR	
	δ(ppm)	J _{PSn} (Hz)	δ(ppm)	J _{PSn} (Hz)	δ*(ppm)	J _{PC} (Hz)
Me	295.0	410.6	69.8	410.6	171.6	88.3
Bu	294.1	339.0	53.1	339.0	172.5	89.0
Ph	301.8	400.6	-87.4	400.6	168.7	89.4
tBu ₂ -Fl	307.2	190.1	-95.0	190.1		

III.2.2.4. Sinteza Mes*P=C(Cl)-SnCl(tBu₂-Fl)₂ (5)

Sinteza fosfastanapropenei Mes*P=CCl-SnCl(tBu-Fl)₂ (5) s-a realizat pentru a determina influența pe care ar putea să o exercite creșterea efectului steric al substituenților pe atomul de staniu asupra stabilizării unei fosfastanaalene.

Compusul 5 a fost sintetizat prin reacția dintre compusul Mes*P=CCl₂ și derivatul litiat 6 al compusului SnCl₂(tBu₂-Fl)₂ (1) (Scheme III.3). Reacția a fost monitorizată prin spectroscopie ³¹P and ¹¹⁹Sn RMN multinucleară.



Scheme III.3: Sinteza derivatului Mes*P=C(Cl)-SnCl(tBu₂-Fl)₂ 5

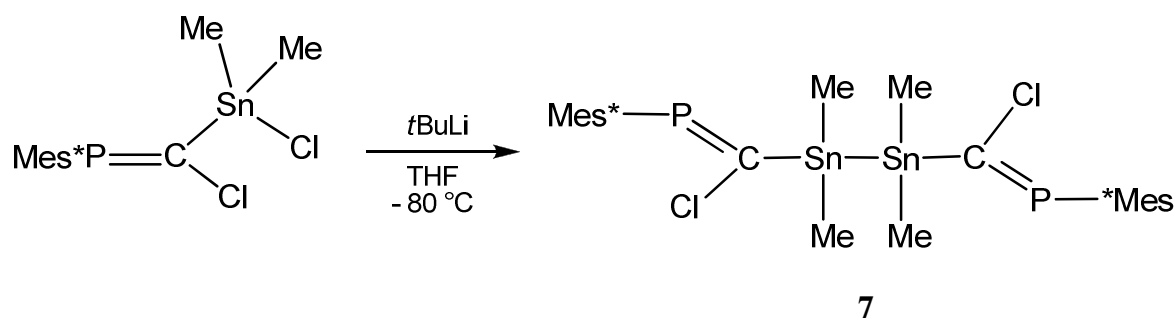
III.3. Studiul reactivității fosfastanapropenei 2 cu baze tari

Având în vedere faptul că fosfastanapropenele 2-5 obținute și caracterizate sunt stabile, ele constituie posibili precursori în obținerea fosfastanaalenenelor corespunzătoare. În

acest sens au fost efectuate câteva studii preliminare privind acțiunea unor baze tari asupra derivaților 2-5.

III.3.1. Reacția dintre $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})\text{-Sn}(\text{Cl})\text{Me}_2$ 2 și $t\text{BuLi}$ sau MeLi

În încercarea de a obține o fosfastanaallenă stabilă, 1,3-fosfastanapropena 2 fost reacționată cu *tert*butillitiu (Schema III.6). Reacția a fost efectuată la temperatură scăzută, urmărind strategia de sinteză folosită în cazul fosfasilapropenelor. Probabil din cauza reactivității sporite, nu s-a putut pune în evidență derivatul litiat corespunzător, așa cum a fost posibil în cazul derivaților cu siliciu.

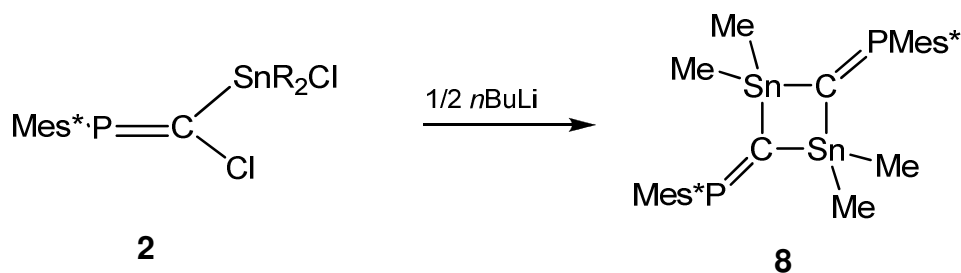


Schema III.4: Sinteza $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})\text{-Sn}(\text{Me}_2)\text{-Sn}(\text{Me}_2)\text{-C}(\text{Cl})$ 7

Rezultatele obținute în urma reacției dintre fosfastanapropena 2 și metil-litiu sunt similare cu cele obținute în cazul *terț*-butil-litiului.

III.3.2. Reacția dintre $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})\text{-Sn}(\text{Cl})\text{Me}_2$ 2 și $n\text{BuLi}$

Prin încercarea de a obține și caracteriza fosfastanaalena substituită cu două grupări de Me pe atomul de siliciu și cu o grupare supermesitil pe atomul de fosfor, am obținut un 1,3-distanna-ciclobutan cu legături duble $\text{P}=\text{C}$ exociclice. Structura derivatului 8 sintetizat a fost caracterizată în soluție.



Schema III.7: Sinteza heterociclului 8.

Capitolul IV.

Studiul teoretic al fosfastanapropenelor și al fosfastanaalenelor

IV.3. Studiul teoretic al 1,3-fosfastanaalenelor

Diferite metode computaționale au fost testate în vederea comparării rezultatelor obținute și a găsirii celei mai potrivite metode în caracterizarea fosfastanapropenelor. Apeloig a dovedit deja că metodele DFT descriu mai bine geometria metaalenelor decât metodele *ab initio*, din acest motiv atât funcționala BP86, cât și cea B3LYP au fost testate în cadrul acestui studiu. De asemenea, două seturi de baze diferite au fost luate în considerare pentru atomul de staniu, și anume, LANLDZ și CRENB�, ambele incluzând efecte relativistice.

S-au investigat o serie de derivați fosfastanaalenici de tipul $RR'Sn=C=PR$ ($R=H, Me, Ph, R', R'=F, Cl, OMe, SiMe_3$). Tabelul 1 prezintă parametrii geometrici obținuți și selectați în cazul 1-stanna-3-fosfaallenei substituie complet cu grupări de metil (Figura IV.3).

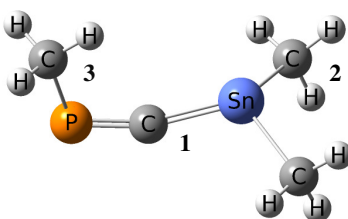


Figura IV.3: Sistemul model $Me_2Sn=C=PMe$

Tabel IV.5: Parametri geometrici selectați în cazul derivatului $Me_2Sn=C=PMe$

Metodă	Sn=C1 (Å)	Sn=C2 (Å)	C1=P (Å)	P-C3 (Å)	Sn-C2-P (°)	C2-Sn-C1 (°)	C1-P-C3 (°)
BP86/LANL2DZ	2.00	2.17	1.69	1.96	165.4	115.5	106.4
B3LYP/LANL2DZ	1.97	2.15	1.68	1.94	167.2	117.7	106.2
B3LYP/CRENBL/ 6-311+G(d,p)	2.05	2.21	1.64	1.89	159.5	115.4	108.7
MP2/CRENBL/ 6-311+G(d,p)	2.01	2.16	1.65	1.87	160.5	116.7	105.1

Datele obținute în cazul modelului $Me_2Sn=C=PMe$ rezumă bine rezultatele obținute în cazul celorlalți derivați (Tabelul IV.5). În cazul B3LYP/6-311+G(d,p)/CRENB� (care sunt aproape similari cu cei obținuți cu BP86), parametrii geometrici obținuți sunt în concordanță

cu datele experimentale. În continuare vom discuta numai structurile optimizate prin metoda B3LYP/6-311+G(d,p)/CRENBL.

Pentru ca studii teoretice anterioare pe sila-, germa- și arsaalene au sugerat că devierea de la liniaritate a heteroalenelor de tip $-P=C=E$ este inerentă naturii lor, s-a scanat suprafața de potențial generată de unghiul Sn-C-P, pornind de la 130° și variind aceasta valoare cu 10° . A fost monitorizată valoarea energiei de stabilizare a interacțiunilor secundare între orbitalii naturali ai fosfastanaalenei model $MeP=C=SnMe_2$. Este evident că, prin creșterea liniarității, interacțiunea devine mai puternică, contribuind astfel la creșterea ordinului de legătură Sn-C. Pornind de la prezumția că instabilitatea fosfastanaalenelor provine din labilitatea acestei legături, ar fi de folos să se identifice pe cale teoretică acel substituent care ar permite structura liniară a compusului fosfaalenic.

Tabel IV.7: Corelația dintre unghiul Sn-C-P și parametrii Sn-C în $MeP=C=SnMe_2$

Sn-C-P (°)	WBO Sn=C	WBO C=P	Sn=C (Å)	C=P (Å)	E(2) * kcal/mol
130	1.34	2.04	2.105	1.671	14.5
140	1.35	2.06	2.09	1.658	17.82
150	1.36	2.07	2.076	1.648	21.26
160	1.37	2.09	2.063	1.641	24.42
162	1.37	2.09	2.06	1.639	25.19
170	1.38	2.09	2.05	1.636	26.96
178	1.39	2.09	2.036	1.633	27.99

Problema majoră în sinteza fosfaheteroalenelor de tipul $E=C=P$ ($E=Si, Ge, Sn$) este creșterea reactivității prezente la nivelul legăturii $E=C$ îndată ce s-a format compusul nesaturat. Dimerii cap-coadă și cap-cap au fost evidențiați atât în cazurile $E=Si$, cât și în cele $E=Ge$. În majoritatea cazurilor discutate anterior, atât HOMO, cât și LUMO sunt situați pe legătura Sn=C (Figura IV.6), ceea ce ar favoriza formarea compușilor ciclici, chiar și în cazul absenței altor specii reactivi.

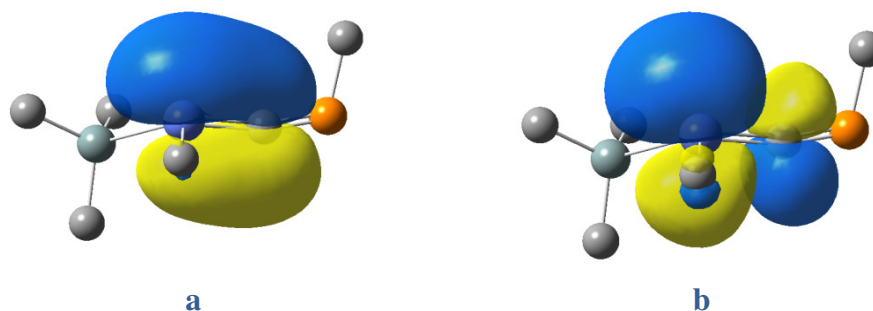


Figura IV.6: HOMO (a) și LUMO (b) calculați

pentru $\text{Me}(\text{Me}_3\text{Si})\text{Sn}=\text{C}=\text{PMe}$ (pentru claritate atomii de hidrogen au fost omiși)

Așa cum a fost și de așteptat, polaritatea legăturii Sn-C variază în funcție de natura substituenților de pe atomul de staniu. Sarcinile Mulliken pentru atomii alenici sunt date în Tabelul IV.8.

Tabel IV.8: Sarcinile Mulliken pentru derivații $\text{H}_2\text{R}'\text{SNCP}$

Moleculă	Încărcarea Mulliken		
	Sn	C	P
$\text{H}_2\text{Sn}=\text{C}=\text{PH}$	0.62	-0.34	0.05
$\text{HFSn}=\text{C}=\text{PH}$	0.84	-0.32	0.09
$\text{H}_2\text{Sn}=\text{C}=\text{PF}$	0.76	-0.5	0.24
$\text{HClSn}=\text{C}=\text{PH}$	0.71	-0.31	0.08
$\text{H}_2\text{Sn}=\text{C}=\text{PCl}$	0.76	-0.29	0
$\text{H}(\text{MeO})\text{Sn}=\text{C}=\text{PH}$	0.81	-0.36	0.06
$\text{H}_2\text{Sn}=\text{C}=\text{POMe}$	0.71	-0.53	0.23
$\text{H}(\text{Me}_3\text{Si})\text{Sn}=\text{C}=\text{PH}$	0.48	-0.36	0
$\text{H}_2\text{Sn}=\text{C}=\text{PSiMe}_3$	0.47	-0.12	-0.2

Au fost studiate și fosfastanaalene model care conțin două grupări R' . Au fost avute în vedere și comparate două tipuri de izomeri, $\text{R}'_2\text{Sn}=\text{C}=\text{PR}$ și $\text{RR}'\text{Sn}=\text{C}=\text{PR}'$. Rezultatele sunt redate de Tabelul IV.9.

Tabel IV.9: Date selectate pentru $\text{R}'_2\text{Sn}=\text{C}=\text{PR}$ și $\text{RR}'\text{Sn}=\text{C}=\text{PR}'$, calculate la nivelul B3LYP

Molecula	ΔE	Sn=C	C=P	Sn-C-P	WB O	WB O
	(kcal)	(Å)	(Å)	(°)	Sn=C	C=P
$\text{F}_2\text{Sn}=\text{C}=\text{PH}$	0	2.225	1.642	145.42	0.93	2.22

HFSn=C=PF	10.06	2.023	1.63	138.49	1.19	1.99
F ₂ Sn=C=PMe	0	2.194	1.63	143.59	0.94	2.21
MeFSn=C=PF	6.36	2.029	1.629	135.99	1.13	2.01
F ₂ Sn=C=PPh	0	2.178	1.63	146.53	0.94	2.17
PhFSn=C=PF	7.81	2.033	1.629	133.22	1.1	2.02
Cl ₂ Sn=C=PH	0	2.185	1.64	148.69	0.99	2.19
HClSn=C=PCl	16.64	2.031	1.622	150.21	1.19	2.05
Cl ₂ Sn=C=PMe	0	2.164	1.63	146.81	1	2.17
MeClSn=C=PCl	13.26	2.035	1.62	148.72	1.12	2.07
Cl ₂ Sn=C=PPh	0	2.15	1.63	149.36	1.01	2.13
PhClSn=C=PCl	14.93	2.036	1.619	146	1.1	2.08
(MeO) ₂ Sn=C=PH	0	2.169	1.649	142.34	1.03	2.15
H(MeO)Sn=C=POMe	2.23	2.036	1.637	131.16	1.18	1.96
(MeO) ₂ Sn=C=PMe	0	2.154	1.64	139.53	1.02	2.13
Me(MeO)Sn=C=POMe	0.77	2.047	1.637	126.08	1.11	1.99
(MeO) ₂ Sn=C=PPh	0	2.136	1.639	144.09	1.03	2.09
Ph(MeO)Sn=C=POMe	6.08	2.031	1.652	126.97	1.24	1.9
(SiMe ₃) ₂ Sn=C=PH	2.79	2.043	1.643	175.92	1.39	2.04
H(SiMe ₃)Sn=C=PSiMe ₃	0	2.115	1.633	154.95	1.22	2.12
(SiMe ₃) ₂ Sn=C=PMe	2.09	2.043	1.636	174.1	1.39	2.01
Me(SiMe ₃)Sn=C=PSiMe ₃	0	2.107	1.637	153.74	1.21	2.1
(SiMe ₃) ₂ Sn=C=PPh	0	2.028	1.637	178.25	1.4	1.95
Ph(SiMe ₃)Sn=C=PSiMe ₃	0.9	2.11	1.636	153.72	1.19	2.11

A fost constatat faptul că prin plasarea a două grupări atrăgătoare de electroni pe atomul de staniu, ordinul de legătură scade drastic. Pentru R'=Cl și OMe, motivul este transferul de sarcină de pe orbitali de legătură situați pe legătura Sn-Cl sau Sn-O (de simetrie σ și π) spre orbitalii vacanți non-Lewis, situați pe legăturile Sn-Cl sau Sn-O de simetrie σ .

Figura IV.7 redă orbitalii naturali implicați în transferul de sarcină pentru exemplificare în cazul compusului $\text{Cl}_2\text{Sn}=\text{C}=\text{PH}$.

Un experimentalist ar trebui să fie interesat și de faptul că izomerul care este substituit cu o grupare atrăgătoare de electroni pe atomul de fosfor este mai puțin stabil decât în cazul în care această grupare este legată de atomul de staniu. În cazul substituentului SiMe_3 , poziția grupării nu influențează semnificativ stabilitatea relativă a celor doi izomeri.

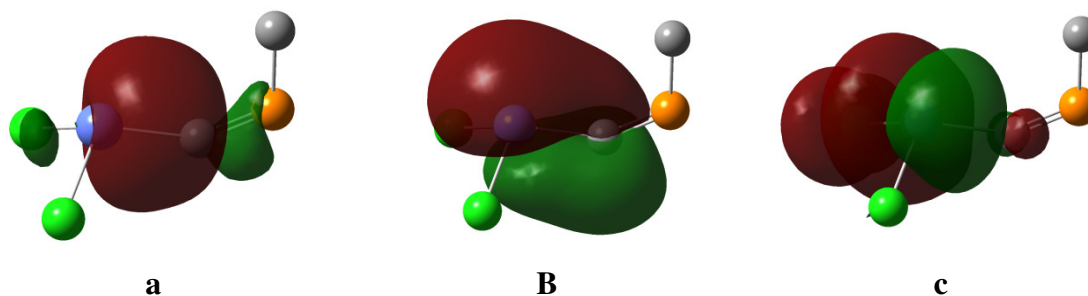


Figura IV.7: Orbitali NB implicați în interacțiunile de transfer de electroni care conduc la scăderea ordinului de legătură pe $\text{Sn}=\text{C}$ pentru $\text{Cl}_2\text{Sn}=\text{C}=\text{PMe}$:

(a,b) orbitali de legătură ocupați, situați pe legătura $\text{Sn}-\text{C}$;

(c) orbital vacant cu caracter de anti-legătură pe legătura $\text{Sn}-\text{Cl}$

Substituentul trimetilsilil se dovedește a fi opțiunea cea mai bună pentru stabilizarea fosfastanaalenelor, pentru că cea mai mare valoare a ordinului de legătură Wiberg pentru legătura $\text{Sn}=\text{C}$ se regăsește în cazul acestei grupări. Se poate remarca faptul că valoarea unghiului $\text{P}-\text{C}-\text{Sn}$ se apropie la valoarea ideală de 180° .

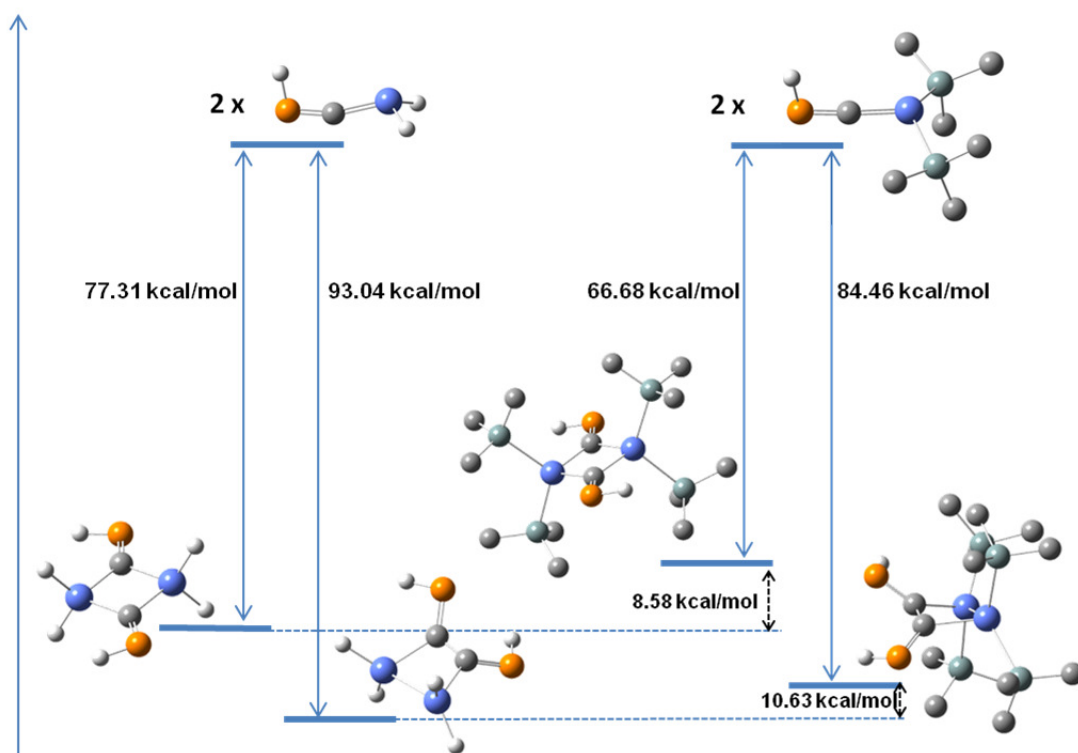


Figura IV.9: Energiile de dimerizare “cap-cap” și “cap-coadă” pentru $\text{H}_2\text{Sn}=\text{C}=\text{PH}$ și $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Sn}=\text{C}=\text{PH}$

Energiile dimerilor cap-coadă și cap-cap ai compusului $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Sn}=\text{C}=\text{PH}$ au fost calculate, iar energiile de dimerizare au fost estimate prin formula $E = E_{\text{dimer}} - 2 \cdot E_{\text{monomer}}$. Cu scopul unei ilustrări comparative, aceeași procedură a fost aplicată pentru derivatul $\text{H}_2\text{Sn}=\text{C}=\text{PH}$. Rezultatele sunt redată în Figura IV.9 și indică faptul că termodinamic, fosfaalenelor prezintă o ridicată tendință de dimerizare, dar că aceasta este mai puțin pronunțată în cazul în care atomul de staniu este substituit cu grupări silil.

Concluzii generale

Acest studiu prezintă sinteza, reactivitatea și investigații teoretice ale unor noi specii ale elementelor grupei a 14-a conținând legături duble. Rezultatele originale includ sinteza unor noi derivați nesaturați conținând unitatea $-P=C-E<$ ($E = Si, Sn$).

Ținta acestui studiu sunt fosfasilaalchenele stabile de tip $Mes^*P=C(Cl)-Si(Cl)R_2$, precursori potențiali ai fosfasilaalenenelor și sunt descrise în capitolul al doilea al tezei. Pornind de la căile sintetice descrise deja în literatură dar schimbând natura substituenților de pe atomul greu *au fost obținute și caracterizate trei noi fosfaalchene substituie cu grupare silil*. Elucidarea acestor structuri deschide noi posibilități de sinteză a unor fosfasilaalene stabile. A fost investigată de asemenea și reactivitatea acestor specii. Pentru găsirea unei căi spre noi fosfasilaalene s-au studiat reacțiile cu diferite baze tari. În același timp am evaluat și capacitatea lor de coordinare la metale tranziționale, studiu care a condus la obținerea a șase noi complecși în care atomul de P al fosfaalchenei donează o pereche de electroni neparticipanți. De-a lungul acestor studii, *au fost sintetizați 19 noi derivați conținând unitatea $P=C-Si$* .

S-au sintetizat de asemenea și analogii de tip fosfaalchenil-staniu. Au fost preparate și caracterizate patru noi fosfastanapropene $Mes^*P=C(Cl)-Sn(R_2)$ ($R = Me, tBu, Ph, di-tertbutil-fluorenil$) ce prezintă o stabilitate neașteptată. Acțiunea bazelor tari ($tBuLi, MeLi$) asupra $Mes^*P=C(Cl)-SnMe_2$ conduce la un nou heterociclu, un 1,3-distana-ciclobutan cu legături exociclice $C=P$. Pe de altă parte, reacția cu $nBuLi$ favorizează formarea unei legături Sn-Sn în cadrul unui nou compus a cărui structură a fost propusă pe baza datelor RMN. *Au fost preparați și caracterizați opt noi compuși, șase dintre ei conținând unitatea $P=C-Sn$* .

Pentru o mai bună înțelegere a datelor experimentale au fost realizate și studii teoretice ce sunt prezentate în capitolul patru. Ele se concentrează asupra derivaților cu staniu și includ o analiză asupra rolului pe care substituenții, atât de pe P cât și de pe Sn, îl joacă în stabilizarea speciilor de tip $P=C=Sn$. Astfel, ordinul de legătură al legăturii $Sn=C$ poate fi mărit folosind grupări cu efect donor de electroni precum cele de tip silil sau trimetilsilil. Rezultatele noastre sugerează că $Mes^*P=C=Sn(SiMe_3)_2$ ar fi o fosfastanaalenă stabilă. S-a studiat de asemenea și capacitatea de coordinare a unor fosfastanaalchene model la diferite fragmente organometalice cu metale tranziționale. În cazul fosfasilaalchenelor datele indică o preferință de coordinare prin intermediul fosforului.

Această lucrare oferă o perspectivă utilă asupra chimiei derivaților organometalici ai grupei 14 și a capacității lor de a conduce la compuși nesaturați cu legături duble cumulate.

Lista de lucrări

1. Agota Bartok, Raluca Septelean, Petronela Petrar, Gabriela Nemes, Luminita Silaghi-Dumitrescu, Henri Ranaivonjatovo, Sonia Mallet-Ladeira, Nathalie Saffon, Catherine Hemmert, Heinz Gornitzka, **New Silyl-Substituted Phosphaalkenes Mes*P=C(Cl)-Si(Cl)Phr, Promising Building Blocks In Silicon And Phosphorus Chemistry**, *J. Organomet. Chem.*, **2012**, DOI: 10.1016/j.jorganchem.2012.10.017
2. Petronela Petrar, Agota Bartok, Gabriela Nemes, Luminita Silaghi-Dumitrescu, Jean Escudié, **In Silico Quest For Stable Phosphastannaallenes**, *Comptes Rendus Chimie*, **2012**, DOI: 10.1016/j.crci.2012.10.013.
3. Agota Lini, Petronela Petrar, Gabriela Nemes, Raluca Septelean, Luminita Silaghi-Dumitrescu and Henri Ranaivonjatovo, **One Step Away From Phosphastannaallenes: Experimental And In Silico Investigations On Phosphastannapropenes**, *Rev. Roum. Chim.* **2012**, vol. omagial I. Haiduc, in press.
4. Petronela Petrar, Raluca Septelean, Agota Bartok, Noemi Deak, Gabriela Nemes, Ioan Silaghi-Dumitrescu, **Novel Phosphagermapropenes, Precursors For Heteroallenes Stabilized Through Intramolecular Coordination**, *Studia Chimica*, **2012**, 57(2), 119-127.
5. Cristina Bischin, Camelia Tusan, Agota Bartok, Ionel Haiduc, Radu Silaghi-Dumitrescu, **A Battery of Tests for Evaluation the Effect of Experimental Drugs on Oxidative and Nitrosative Stress Pathways Involving Metallocenters**, *Studia Chimica*, **2012**, sent for publication.

Comunicări orale

1. Raluca Şeptelean, Agota Bartok, Petronela Petrar, Luminița Silaghi-Dumitrescu, Gabriela Nemeş, **New Phosphasilapropenes- Synthesis and Coordination Ability**, XXXII-a Conferință Națională de Chimie, Căciulata, 03-05 October 2012.

Postere

1. Agota Bartok, Raluca Septelean, Petronela Petrar, Gabriela Nemes, Luminita Silaghi-Dumitrescu, **Synthesis And Characterization Of New Phoshasilapropenes**, *4th EuCheMS Chemistry Congress*, Praha, 26-30 August 2012.
2. Noémi Deak, Petronela Petrar, Agota Bartók, Gabriela Nemeş, **Synthesis and Characterization of New Phosphastannapropenes**, *XXXII-a Conferință Națională de Chimie*, Căciulata, 03-05 October 2012.
3. Agota Lini, Raluca Septelean, Gabriela Nemes, Luminita Silaghi-Dumitrescu, Henri Ranaivonjatovo, **Group 14 elements in multiple bonds systems**, *11th International Symposium on "Metal Elements in Environment, Medicine and Biology"*, MEEMB 2011; Cluj-Napoca, 05 December 2011.
4. Agota Lini, Noemi Deak, Raluca Septelean, Gabriela Nemes, Luminita Silaghi-Dumitrescu, Henri Ranaivonjatovo; **New Ruthenium Coordinative Compound Using Dichlorophoshasilapropene as Ligand** ; *"Molecular Modeling in Chemistry and Biochemistry"*, Cluj-Napoca, 09-10 December 2011.
5. Agota Lini, Petronela M. Petrar, Gabriela Nemes, Luminita Silaghi-Dumitrescu, Jean Escudié, **The first step in obtaining stable 1,3-phosphastannaallenes: choosing substituents through theoretical calculations**, *"Molecular Modeling in Chemistry and Biochemistry"*, Cluj-Napoca, 28 May 2010.