



UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI
Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică

Lavinia Buta

**Noi compuși 1,3-fosfagermafluorenilici.
Sinteză și reactivitate.**

Rezumat al tezei de doctorat

Juriu:

Președinte: Prof. Dr. Gabriela Nicoleta Nemeș, Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică, Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca, România

Conducător științific: Prof. Dr. Luminița Silaghi-Dumitrescu, Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică, Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca, România

Referenți:

Prof. Dr. Bruno Therrien, Facultatea de Științe, Universitatea Neuchâtel, Neuchâtel, Elveția

Prof. Dr. Aurel Pui, Facultatea de Chimie, Universitatea Alexandru Ioan Cuza, Iași, România

Conf. Dr. Ing. Monica Mihaela Venter, Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică, Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca, România

Susținere publică: 8 Iulie 2022, Cluj-Napoca

Cuprins

Partea I

STUDIUL BIBLIOGRAFIC: DERIVAȚI HETEROALCHENILICI NESATURAȚI	7
Introducere	8
I.1. Derivați germaalchenilici nesaturați	10
I.1.1. Sinteza compușilor germaalenici conținând unitatea Ge=C=C	11
I.1.2. Reactivitatea compușilor germaalenici conținând unitatea Ge=C=C	13
I.1.3. Proprietăți fizico-chimice ale compușilor de tip Ge=C=C.....	15
I.2. Derivați germafosfaalchenilici nesaturați	17
I.2.1. Sinteza compușilor de tip P=C–Ge	19
I.2.2. Proprietăți fizico-chimice ale compușilor de tip P=C–Ge	22
I.2.3. Studiul reactivității compușilor germafosfaalchenilici conținând unitatea P=C–Ge	25
I.2.4. Reactivitatea fosfagermaalenei Mes*P=C=GeTip(<i>t</i> Bu)	33
I.2.5. Proprietăți fizico-chimice ale derivaților germafosfaalchenilici.....	36
I.3. Abilitatea de coordonare a derivaților heterofosfaalchenilici	49
I.4. Concluzii.....	56
Referințe.....	57

Partea a II-a

CONTRIBUȚII ORIGINALE.....	62
----------------------------	----

Capitolul I

NOI DERIVAȚI GERMAFOSFAALCHENILICI: SINTEZĂ ȘI CARACTERIZARE FIZICO-CHIMICĂ	63
I.1. Introducere	64
I.2. Sinteza noilor derivați germafosfaalchenilici	65
I.2.1. Sinteza precursorului fosfaalchenil, <i>P</i> -supermesitil- <i>C</i> -diclorofosfaalchenă.....	65
I.2.2. Sinteza precursorului germafluorenilic, 9,9-dicloro-9-germafluoren	66
I.2.3. Sinteza noilor derivați Mes*P=C(Cl)–Ge(Cl)Fl și [Mes*P=C(Cl)] ₂ –GeFl	67
I.3. Proprietăți fizico-chimice ale noilor derivați germafosfaalchenilici: 9-cloro-9-fosfaalchenilcloro-9-germafluoren și 9,9-bis(fosfaalchenilcloro)-9-germafluoren	69
I.3.1. Investigații prin spectroscopie RMN și spectrometrie de masă	69
I.3.2. Analiza structurii moleculare în stare solidă pentru Mes*P=C(Cl)–Ge(Cl)Fl și [Mes*P=C(Cl)] ₂ –GeFl	76
I.4. Concluzii.....	81

I.5. Parte experimentală.....	82
Anexa I.....	90
Referințe.....	102

Capitolul II

STUDIUL REACTIVITĂȚII NOILOR DERIVAȚI GERMAFOSFAALCHENILICI: SINTEZĂ ȘI CARACTERIZARE FIZICO-CHIMICĂ	105
II.1. Introducere.....	106
II.2. Reacția dintre 9-cloro-9-fosfaalchenilcloro-9-germafluoren și agenții litiati.....	107
II.2.1. Reacția dintre 9-cloro-9-fosfaalchenilcloro-9-germafluoren și MeLi	107
II.2.2. Reacția dintre 9-cloro-9-fosfaalchenilcloro-9-germafluoren și <i>n</i> BuLi.....	108
II.2.3. Reacția dintre 9-cloro-9-fosfaalchenilcloro-9-germafluoren cu <i>t</i> BuLi/ <i>s</i> BuLi.....	110
II.3. Proprietăți fizico-chimice ale compușilor nou obținuți prin reacția dintre 9-cloro-9-fosfaalchenilcloro-9-germafluoren și agenții litiati.....	114
II.3.1. Investigații prin spectroscopie RMN și spectrometrie de masă.....	114
II.3.2. Analiza structurii moleculare în stare solidă	131
II.3.2.1. Structura moleculară în stare solidă a compusului 9-metil-9-fosfaalchenilcloro-9-germafluoren.....	131
II.3.2.2. Structura moleculară în stare solidă a compusului 9-butil-9-fosfaalchenilcloro-9-germafluoren	133
II.3.2.3. Structura moleculară în stare solidă a compusului bis-9-fosfaalchenilcloro-9-germafluoren	135
II.3.2.4. Structura moleculară în stare solidă a compusului 2,4-difosfiniliden-1,3-digermafluorenilciclobutan.....	138
II.4. Reactivitatea compusului 9-cloro-9-fosfaalchenilcloro-9-germafluoren.....	142
II.4.1. Reacția dintre Mes*P=C(Cl)–Ge(Cl)Fl și litiu.....	142
II.4.2. Reacția dintre Mes*P=C(Cl)–Ge(Cl)Fl și hidrură de sodiu	145
II.4.3. Reacția dintre Mes*P=C(Cl)–Ge(Cl)Fl și oxid de argint	147
II.5. Concluzii.....	150
II.6. Parte experimentală	151
Anexa II.....	163
Referințe.....	185

Capitolul III

NOI DERIVAȚI GERMAFOSFAALCHENILICI: REACTIVITATE CU METALE TRANZIȚIONALE.....	188
-------------------------------------------------------------------------------	-----

III.1. Introducere	189
III.2. Reacția dintre derivații 9-cloro-9-fosfaalchenilcloro-9-germafluoren și 9,9-bis(fosfaalchenilcloro)-9-germafluoren cu metale tranziționale	190
III.2.1. Reacția dintre derivații $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{Ge}(\text{Cl})\text{Fl}$ și $[\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})]_2-\text{GeFl}$ cu Me_2SAuCl	190
III.2.2. Reacția dintre derivații $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{Ge}(\text{Cl})\text{Fl}$ și $[\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})]_2-\text{GeFl}$ cu agenți conținând paladiu	192
III.2.3. Capacitatea de coordinare a $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{Ge}(\text{Cl})\text{Fl}$ în reacție cu agenți conținând wolfram sau fier	194
III.3. Proprietăți fizico-chimice ale noilor complecși cu metale tranziționale	197
III.3.1. Investigații prin spectroscopie RMN și spectrometrie de masă	197
III.3.2. Analiza structurii moleculare în stare solidă pentru noii complecși cu metale tranziționale	206
III.3.2.1. Structura moleculară în stare solidă a noului complex cu aur(I): clorură de (9-cloro-9-fosfaalchenilcloro-9-germafluoren)aur(I)	206
III.3.2.2. Structura moleculară în stare solidă a noului complex cu paladiu(II): diclorură de [bis(9-cloro-9-fosfaalchenilcloro)-9-germafluoren]paladiu(II)	209
III.4. Calcule DFT pentru noii complecși cu metale tranziționale	213
III.5. Concluzii	215
III.6. Parte experimentală	216
Anexa III	223
Referințe	234
IV. CONCLUZII GENERALE	238
Anexe	240
Referințe	242
Listă de abrevieri	243
Lista publicațiilor, a prezentărilor orale și a posterelor	244

Cuvinte cheie: compuși germafosfaalchenilici; germafosfapropene; germafluorenii; compuși coordinativi; complecși metalici; structură în stare solidă

Partea I – STUDIU BIBLIOGRAFIC: DERIVAȚI HETEROALCHENILICI NESATURAȚI

Introducere

Chimia derivaților nesaturați de tipul $P=C-Ge$ și $P=C=Ge$ reprezintă un subiect de interes în domeniul heteroderivaților ce conțin duble legături în structura lor. Din punct de vedere fundamental, această chimie oferă noi informații științifice asupra sistemelor care conțin elemente din blocul p prinse în legături duble cumulative. În plus, din punct de vedere aplicativ, pot fi explorate diferite posibilități de coordonare, conducând la formarea de noi compuși coordinativi. Mai mult, aceste specii nesaturate pot fi folosite ca și catalizatori în domeniul chimiei verzi. Obținerea acestor catalizatori reprezintă un concept nou în comunitatea științifică pentru a dezvolta noi tehnologii sustenabile.

Când vine vorba de derivații de tip $P=C-Ge$ și $P=C=Ge$, doar un număr redus de compuși stabili au fost obținuți și izolați cu succes. Literatura științifică nu este foarte bogată în astfel de referințe. Nu au fost preparate și caracterizate multe heteroalene de tip $P=C=Ge$. Puține date de literatură au fost raportate despre stabilizarea unor astfel de sisteme, existând și mai puține date raportate despre aplicațiile lor.

Investigațiile efectuate au dus la concluzia că este posibilă obținerea unor specii heteroalene prin utilizarea unor substituenți corespunzători în jurul nesaturațiilor, prevenind astfel dimerizarea sau descompunerea ulterioară a produsului țintă foarte reactiv. În acest sens, subiectul rămâne o preocupare continuă pentru lumea științifică, deoarece aceste tipuri de sisteme nesaturate pot avea proprietăți electronice și structurale deosebite.

Izolarea lor sub formă monomerică a fost posibilă prin utilizarea unor grupări organice protectoare voluminoase legate de atomii de fosfor și germaniu, inducând în principal stabilizare sterică. Pe lângă efectul steric, și proprietățile electronice ar putea contribui la stabilizarea unor astfel de sisteme prin delocalizare electronică. Astfel, pot fi efectuate cercetări suplimentare pentru a înțelege mai bine comportamentul acestui tip de compuși nesaturați cu scopul de a găsi cea mai potrivită cale pentru stabilizarea lor.

Așadar, obiectivul major al acestui studiu constă în evaluarea efectelor electronice ale grupărilor organice care ar putea oferi o stabilizare suplimentară pentru fragmentele $P=C-Ge$ și $P=C=Ge$. Scopul principal constă în investigarea influenței introducerii elementului germaniu într-un ciclu fluorenilic.

I.1. Derivați germaalchenilici nesaturați

I.1.1. Sinteza compușilor germaalenici conținând unitatea Ge=C=C

I.1.2. Reactivitatea compușilor germaalenici conținând unitatea Ge=C=C

I.1.3. Proprietăți fizico-chimice ale compușilor de tip Ge=C=C

I.2. Derivați germafosfaalchenilici nesaturați

I.2.1. Sinteza compușilor de tip P=C–Ge

I.2.2. Proprietăți fizico-chimice ale compușilor de tip P=C–Ge

I.2.3. Studiul reactivității compușilor germafosfaalchenilici conținând unitatea P=C–Ge

I.2.4. Reactivitatea fosfagermaalenei Mes*P=C=GeTip(*t*Bu)

I.2.5. Proprietăți fizico-chimice ale derivaților germafosfaalchenilici

I.3. Abilitatea de coordinare a derivaților heterofosfaalchenilici

I.4. Concluzii

Referințe

1. Yoshifuji, M., Shima, I., Inamoto, N., Hirotsu, K., Higuchi, T. Synthesis and Structure of Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)diphosphene: Isolation of a True “Phosphobenzene”. *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 4587–4589 (1981).
2. Gusel’nikov, L. E. Hetero- π -systems from 2+2 Cycloreversions. Part 1. Gusel’nikov-Flowers Route to Silenes and Origination of the Chemistry of Doubly Bonded Silicon. *Coord. Chem. Rev.* **244**, 149–240 (2003).
3. Lee, V. Y., Sekiguchi, A. Heteronuclear Heavy Alkenes E=E’ (E, E’ = Group 14 elements): Germasilenes, Silastannenes, Germastannenes...Next stop? *Organometallics* **23**, 2822–2834 (2004).
4. Lee, V. Y. Digermenes Ge=Ge, Distannenes Sn=Sn and Diplumbenes Pb=Pb. *Chem* **2**, 35–46 (2012).
5. Fischer, R. C., Power, P. P. π -Bonding and the Lone Pair Effect in Multiple Bonds Involving Heavier Main Group Elements: Developments in the New Millennium. *Chem. Rev.* **110**, 3877–3923 (2010).
6. Escudié, J., Couret, C., Ranaivonjatovo, H. Silenes >Si–C<, Germenes >Ge–C< and Stannenes >Sn–C<. The French Contribution. *Coord. Chem. Rev.* **178–180**, 565–

- 592 (1998).
- Ottosson, H., Eklöf, A. M. Silenes: Connectors between Classical Alkenes and Nonclassical Heavy Alkenes. *Coord. Chem. Rev.* **252**, 1287–1314 (2008).
 - Escudié, J., Ranaivonjatovo, H., Rigon, L. Heavy Allenes and Cumulenes $E=C=E'$ and $E=C=C=E'$ ($E = P, As, Si, Ge, Sn$; $E' = C, N, P, As, O, S$). *Chem. Rev.* **100**, 3639–3696 (2000).
 - Şeptelean, R., Ranaivonjatovo, H., Nemeş, G., Escudié, J., Silaghi-Dumitrescu, I., Gornitzka, H., Silaghi-Dumitrescu, L., Massou, S. Phosphavinylidene(oxo)phosphorane $Mes^*P(O)=C=PMes^*$: A Diphosphaallene Featuring $\lambda^5\sigma^3$ - and $\lambda^3\sigma^2$ -phosphorus Atoms. *Eur. J. Inorg. Chem.* 4237–4241 (2006).
 - Rigon, L., Ranaivonjatovo, H., Escudié, J., Dubourg, A., Declercq, J. -P. $ArP=C=Si(Ph)Tip$: The First Allenic Compound with Doubly Bonded Phosphorus and Silicon. *Chem. - A Eur. J.* **5**, 774–781 (1999).
 - Eichler, B. E., Miracle, G. E., Powell, D. R., West, R. Three Stable 1-Silapropadienes. *Main Gr. Met. Chem.* **22**, 147–162 (1999).
 - Ramdane, H., Ranaivonjatovo, H., Escudié, J., Mathieu, S., Knouzi, N. $Mes_2Ge=C=PAR$: The First Germaphosphaallene. *Organometallics* **15**, 3070–3075 (1996).
 - El Harouch, Y., Heinz, G., Ranaivonjatovo, H., Escudié, J. The First Stable 3,1-Germaphosphaallene $Tip(tBu)Ge=C=PAR$. *J. Organometallic Chem.* **643–644**, 202–208 (2002).
 - Petrar, P. M., Nemeş, G., Silaghi-Dumitrescu, I., Ranaivonjatovo, H., Gornitzka, H., Escudié, J. 1,3-Digermacyclobutanes with Exocyclic $C=P$ and $C=P=S$ Double Bonds. *Chem. Commun.* 4149–4151 (2007).
 - Pailhous, I., Ranaivonjatovo, H., Escudié, J., Declercq, J. P., Dubourg, A. From a Transient 3-Germa-1-phosphabutadiene to a 1,2-Bis(phosphaalkenyl)-1,2-digermacyclobutane. *Organometallics* **18**, 1622–1628 (1999).
 - Tokitoh, N., Kishikawa, K., Okazaki, R. Synthesis and Reactions of the First Stable 1-Germaallene. *Chem. Lett.* **27**, 811–812 (1998).
 - Eichler, B. E., Powell, D. R., West, R. Synthesis and Structure of a 1-Germapropadiene. **17**, 2147–2148 (1998).
 - Kishikawa, K., Tokitoh, N., Okazaki, R. Synthesis and Structure of the First Alkylidenetelluragermirane. *Organometallics* **16**, 5127–5129 (1997).

19. Eichler, B. E., Powell, D. R., West, R. Reactivity of a 1-Germapropadiene. *Organometallics* **18**, 540–545 (1999).
20. Appel, R., Knoll, F. Double Bonds Between Phosphorus and Carbon. *Adv. Inorg. Chem.* **33**, 259–361 (1989).
21. Yoshifuji, M. Protecting Groups for Stabilization of Inter-element Linkages. *J. Organomet. Chem.* **611**, 210–216 (2000).
22. Escudié, J., Ranaivonjatovo, H. Group 14 and 15 Heteroallenes E=C=C and E=C=E'. *Organometallics* **26**, 1542–1559 (2007).
23. Escudié, J., Nemeş, G. Phosphasilaallenes Si=C=P– and Phosphagermaallenes >Ge=C=P–. *Comptes Rendus Chim.* **13**, 954–963 (2010).
24. Klebach, T. C., Lourens, R., Bickelhaupt, F. Synthesis of *P*-Mesityldiphenylmethylenephosphine: A Stable Compound with a Localized P=C Bond. *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 4886–4888 (1978).
25. Appel, R., Casser, C., Immenkeppel, M. Synthese und Reaktionen der 2,4,6-tri-*tert*-butylphenyldihalogenmethylen-phosphane. **26**, 3551–3554 (1985).
26. Goede, S. J., Bickelhaupt, F. Synthesis and Reactions of *P*-Supermesityl-C-halophosphaalkenes. *Chem. Ber.* **124**, 2677–2684 (1991).
27. Ouhsaine, F., Andre, E., Sotiropoulos, J.-M., Escudié, J., Ranaivonjatovo, H., Gornitzka, H., Saffon, N., Miqueu, K., Lazraq, M. The Reactivity of Phosphagermaallene Mes*P=C=Ge(*t*Bu)Tip Toward Aldehydes and Ketones: An Experimental and Theoretical Study. *Organometallics* **29**, 2566–2578 (2010).
28. Wiberg, N., Wagner, G. Zur Kenntnis des stabilen Silaethens. **119**, 1467–1476 (1986).
29. Ghereg, D., Gornitzka, H., Escudié, J., Ladeira, S. The Reactivity of Phosphagermaallene Tip(*t*-Bu)Ge=C=PMes* with Doubly and Triply Bonded Nitrogen Compounds. *Inorg. Chem.* **49**, 10497–10505 (2010).
30. Ghereg, D., Andre, E., Gornitzka, H., Escudié, J., Ouhsaine, F., Saffon, N., Miqueu, K., Sotiropoulos, J. -M. Versatile Stereoselective Cycloadditions between Heterocumulenes and Phosphagermaallene Tip(*t*Bu)Ge=C=PMes*: Experimental and Theoretical Investigations. *Chem. - A Eur. J.* **17**, 12763–12772 (2011).
31. Ghereg, D., Gornitzka, H., Escudié, J. Reactivity of Quinones with Phosphagermaallene Tip(*t*Bu)Ge=C=PMes* Leading to Four- and Six-Membered Heterocycles with an Exocyclic P=C Double Bond. *Eur. J. Inorg. Chem.* 281–288 (2011).

32. Kocsor, T. -G., Deak, N., Ghereg, D., Nemeş, G., Escudié, J., Gornitzka, H., Ladeira, S., Castel, A. Comparison of Reactivity of Phosphagermaallene $\text{Tip}(t\text{Bu})\text{Ge}=\text{C}=\text{PMes}^*$ Towards Sulfur Ylides. *J. Organomet. Chem.* **755**, 120–124 (2014).
33. Ghereg, D., Andre, E., Sotiropoulos, J. -M., Miqueu, K., Gornitzka, H., Escudié, J. 1,3-Dipole Behavior of Phosphagermaallene $\text{Tip}(t\text{Bu})\text{Ge}=\text{C}=\text{PMes}^*$ Leading to a Phosphagermaheterocyclic Carbene. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **49**, 8704–8707 (2010).
34. Ghereg, D., Ladeira, S., Saffon, N., Escudié, J., Gornitzka, H. Electronic Properties and Reactivity of an Isolable Phosphagermaheterocyclic Carbene. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **50**, 7607–7610 (2011).
35. Ghereg, D., Ouhsaine, F., Escudié, J., Labat, S., Andre, E., Miqueu, K., Sotiropoulos, J. -M., Gornitzka, H., Saffon, N. Versatile Reactivity of Phosphagermaallene $\text{Tip}(t\text{Bu})\text{Ge}=\text{C}=\text{PMes}^*$ with α -Ethylenic Esters. *Organometallics* **32**, 1085–1093 (2013).
36. Ouhsaine, F., Ranaivonjatovo, H., Escudié, J., Saffon, N., Lazraq, M. From a Phosphagermaallene $-\text{P}=\text{C}=\text{Ge}<$ and Heavier Chalcogens (S, Se, Te): Access to 3-Phosphanylidene-1,2-chalcogenagermiranes. *Organometallics* **28**, 1973–1975 (2009).
37. Weber, L. Phosphaalkenes with Inverse Electron Density. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2425–2441 (2000).
38. Klebach, T. C., Lourens, R., Bickelhaupt, F., Stam, C. H., Van Herk, A. Synthesis and Structure of Pentacarbonyl(mesityldiphenylmethylenephosphine)-chromium(0). *J. Organomet. Chem.* **210**, 211–221 (1981).
39. Şeptelean, R., Nemeş, G., Escudié, J., Silaghi-Dumitrescu, I., Ranaivonjatovo, H., Petrar, P., Gornitzka, H., Silaghi-Dumitrescu, L., Saffon, N. *vic*-Dichlorodiphosphapropenes - Synthesis and Coordination Ability. *Eur. J. Inorg. Chem.* 628–634 (2009).
40. Termaten, A. T., Nijbacker, T., Schakel, M., Lutz, M., Spek, A. L. Synthesis and Reactions of Terminal Osmium and Ruthenium Complexed Phosphinidenes $[(\eta^6\text{-Ar})(\text{L})\text{M}=\text{PMes}^*]$. *Chem. - A Eur. J.* **9**, 2200–2208 (2003).
41. Tsang, C. W., Rohrick, C. A., Saini, T. S., Patrick, B. O., Gates, D. P. Reactions of Electrophiles with the Phosphaalkene $\text{Mes}^*\text{P}=\text{CH}_2$: Mechanistic Studies of a Catalytic Intramolecular C–H Bond Activation Reaction. *Organometallics* **21**,

- 1008–1010 (2002).
42. Freytag, M., Dyson, P. J., Ernst, L., Jones, P. G., Schmutzler, R. Reaction of $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ with Supermesityldiphosphene: A New Type of Reaction of a Group 8 Transition Metal Carbonyl with a Diphosphene. *Inorg. Chem. Commun.* **5**, 808–810 (2002).
 43. Bîrzoi, R. M., Bugnariu, D., Guerrero Gimeno, R., Riecke, A., Daniliuc, C., Jones, P. G., Konczol, L., Benko, Z., Nyulaszi, L., Bartsch, R., du Mont, W. -W. Access to Metal Complexes of the Elusive Imidobis(phosphaalkene) Anion by N-Si Bond Cleavage of a N-silylimino-bridged bis(phosphaalkene). *Eur. J. Inorg. Chem.* 29–33 (2010).
 44. Bartok, A., Şeptelean, R., Petrar, P. M., Nemeş, G. Silaghi-Dumitrescu, L., Ranaivonjatovo, H., Mallet-Ladeira, S., Saffon, N., Hemmert, C., Gornitzka, H. New Silyl-Substituted Phosphaalkenes $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{Si}(\text{Cl})\text{PhR}$, Promising Building Blocks in Silicon and Phosphorus Chemistry. *J. Organomet. Chem.* **724**, 200–205 (2013).
 45. Brook, A. G., Baines, K. M. Silenes. *Adv. Organomet. Chem.* **25**, 1–44 (1986).
 46. Brook, A. G., Brook, M. A. The Chemistry of Silenes. *Adv. Organomet. Chem.* **39**, 1–158 (1996).
 47. Lini (Bartók), A. Group 14 Elements in Multiple Bonds Systems. PhD thesis. Babeş-Bolyai University (2012).
 48. Matioszek, D., Kocsor, T. G., Castel, A., Nemeş, G., Escudié, J., Saffon, N. Phosphaalkenyl Germynes and their Gold, Tungsten and Molybdenum Complexes. *Chem. Commun.* **48**, 3629–3631 (2012).
 49. Tiekink, E. R. T., Kang, J. -G. Luminescence Properties of Phosphinegold(I) Halides and Thiolates. *Coord. Chem. Rev.* **253**, 1627–1648 (2009).
 50. Katz, M. J., Sakai, K., Leznoff, D. B. The Use of Auophilic and Other Metal-Metal Interactions as Crystal Engineering Design Elements to Increase Structural Dimensionality. *Chem. Soc. Rev.* **37**, 1884–1895 (2008).
 51. Kreiter, R., Firet, J. J., Ruts, M. J. J., Lutz, M., Spek, A. L., Klein Gebbink, R. J. M., van Koten, G. Synthesis, Coordination Chemistry, and Metal Complex Reactivity of (Dimethylamino)methyl-substituted Triarylphosphanes; X-ray Study on $[\text{AuCl}(\text{PPh}_{3-n}\text{Ar}_n)]$ ($\text{Ar} = 1\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_{2-3,5}$, $n = 1, 3$; $\text{Ar} = 1\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_4$, $n = 3$). *J. Organomet. Chem.* **691**, 422–432 (2006).

Partea a II-a – CONTRIBUȚII ORIGINALE
CAPITOLUL I
NOI DERIVAȚI GERMAFOSFAALCHENILICI:
SINTEZĂ ȘI CARACTERIZARE FIZICO-CHIMICĂ

I.1. Introducere

Influența proprietăților structurale și electronice ale sistemului fluorenilic au fost investigate, precum și modalitățile prin care acest substituent organic ciclic ar putea oferi stabilitate suplimentară pentru sistemele țintă de tip P=C–Ge. Sinteza, caracterizarea, analiza structurală și reactivitatea noilor derivați germafosfaalchenilici este prezentată. Acești noi derivați conțin unitatea P=C–Ge în care elementul Ge este inclus într-un ciclu fluorenilic.

I.2. Sinteza noilor derivați germafosfaalchenilici

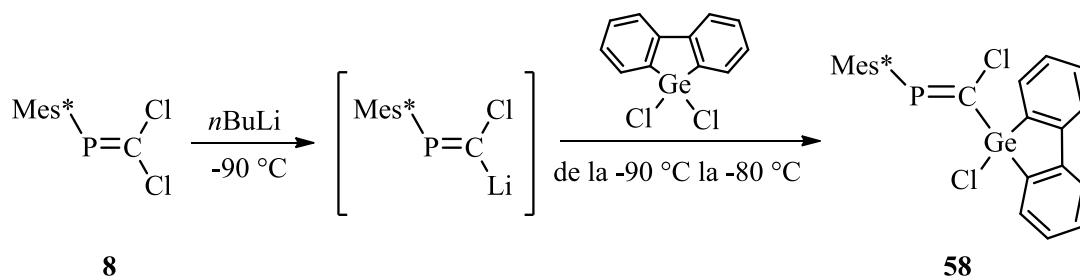
Prima etapă în obținerea compușilor germafosfaalchenilici de interes constă în sinteza precursorilor corespunzători. Sinteza pe scară largă a precursorului Mes*P=CCl₂ **8** a fost realizată urmând o bine cunoscută metodă de obținere, descrisă în literatura de specialitate. Precursorul ce conține atomul de germaniu, și anume 9,9-dicloro-9-germafluorenilul **57** a fost obținut urmând o metodă de sinteză raportată în literatură.

I.2.1. Sinteza precursorului fosfaalchenil, P-supermesitil-C-diclorofosfaalchenă

I.2.2. Sinteza precursorului germafluorenilic, 9,9-dicloro-9-germafluoren

I.2.3. Sinteza noilor derivați Mes*P=C(Cl)–Ge(Cl)Fl și [Mes*P=C(Cl)]₂–GeFl

Pentru a obține prima 3,1-germafosfapropenă de interes **58**, s-a efectuat reacția dintre 9,9-dicloro-9-germafluoren și un echivalent de diclorofosfaalchenă litiată, urmând metoda de sinteză prezentată în Schema 33.

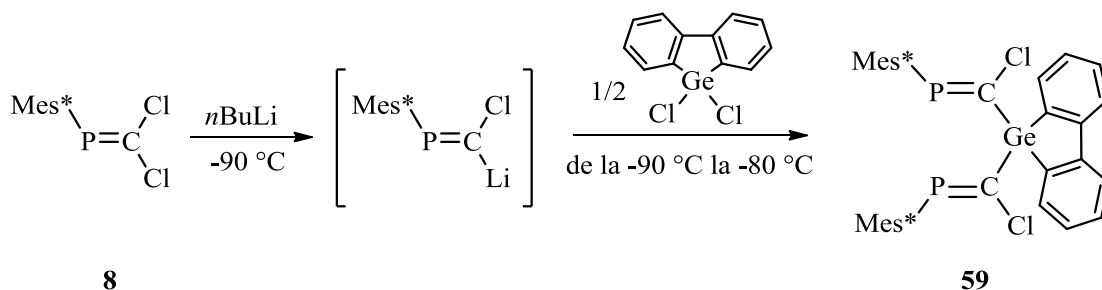


Schema 33. Sinteza derivatului $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})\text{--Ge}(\text{Cl})\text{Fl}$ **58**.

Adăugarea unei soluții de $n\text{BuLi}$ peste o soluție de $\text{Mes}^*\text{P}=\text{CCl}_2$ **8** în THF la -90 °C a dus la formarea intermediarului litiat $\text{Mes}^*\text{P}=\text{CCl}(\text{Li})$, culoarea amestecului de reacție schimbându-se în roșu închis. Reacția dintre derivatul litiat și 9,9-dicloro-9-germafluoren s-a realizat tot la -90 °C. În urma reacției, un nou produs a fost obținut care prezintă un semnal de tip singlet în spectrul ^{31}P RMN la 297.9 ppm.

Noul derivat 3,1-germafospapropenic **58** a fost caracterizat în soluție prin spectroscopie RMN și spectrometrie de masă, iar structura moleculară în stare solidă a fost determinată prin difracție de raze X pe monocristal.

În contextul utilizării a doi echivalenți de intermediar litiat $\text{Mes}^*\text{P}=\text{CCl}(\text{Li})$, s-a sintetizat un nou compus germafifospapropenic **59**. Acest derivat a fost obținut cu randament de 58% (Schema 34).



Schema 34. Sinteza derivatului $[\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})]_2\text{--GeFl}$ **59**.

Formarea compusului **59** presupune o eliminare intermoleculară de LiCl ducând la obținerea germafospapropenei disubstituite. Semnalul caracteristic având deplasarea chimică de 290.1 ppm în spectrul ^{31}P RMN a fost atribuit celor doi atomi de fosfor echivalenți din compusul **59**. Noul derivat, 9,9-bis(fosfaalchenilcloro)-9-germafluoren **59**, a fost caracterizat atât în stare lichidă, cât și în stare solidă.

I.3. Proprietăți fizico-chimice ale noilor derivați germafosfaalchenilici: 9-cloro-9-fosfaalchenilcloro-9-germafluoren și 9,9-bis(fosfaalchenilcloro)-9-germafluoren

I.3.1. Investigații prin spectroscopie RMN și spectrometrie de masă

Noii derivați 9-cloro-9-fosfaalchenilcloro-9-germafluoren **58** și 9,9-bis(fosfaalchenilcloro)-9-germafluoren **59** au fost caracterizați în soluție prin spectroscopie RMN (^1H , ^{13}C , ^{31}P , COSY, HSQC și HMBC). Spectrele de ^{31}P RMN înregistrate pentru derivații **58** și **59** prezintă semnalele caracteristice cu deplasările chimice de 297.9 ppm și, respectiv, 290.1 ppm. Semnalul caracteristic atribuit precursorului $\text{Mes}^*\text{P}=\text{CCl}_2$ **8** are o deplasare chimică de 232.3 ppm.²

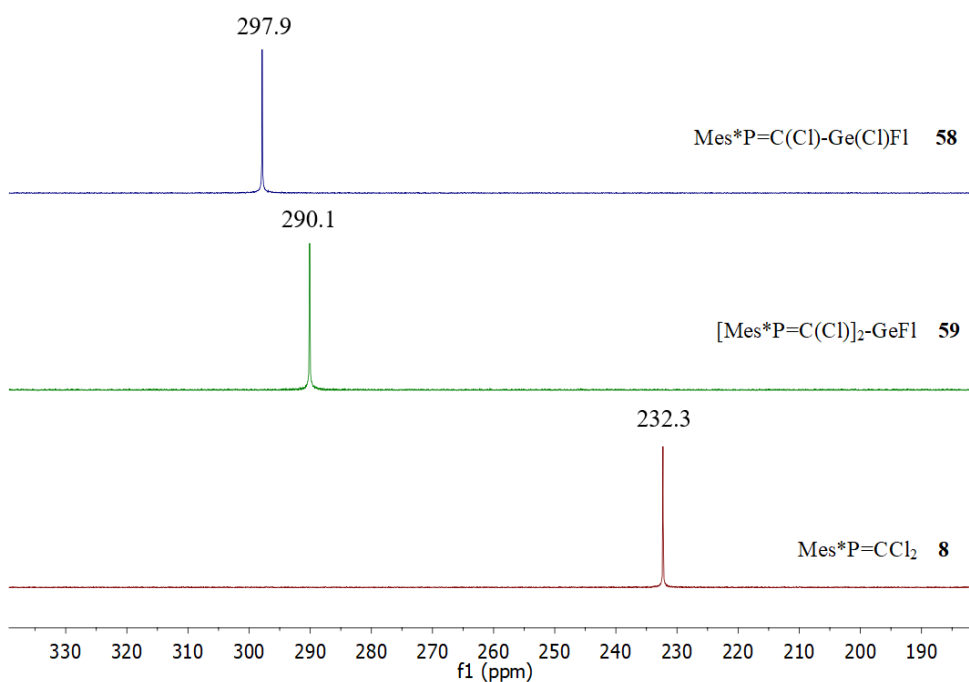


Figura 7. Semnale ^{31}P RMN caracteristice pentru noii derivați germafosfapropenici **58** și **59** în comparație cu semnalul atribuit precursorului fosfaalchenilic **8**.

Spectrele RMN de proton pentru derivații **58**, **59** și **57** (Figura 8) prezintă semnalele caracteristice date de protonii din ciclul fluorenilic și anume două semnale de tip dublet și două semnale de tip triplet în zona aromatică cuprinsă între 7.3 ppm și 8.0 ppm. În toate cazurile, constanta de cuplaj $^3J_{\text{HH}}$ are valori cuprinse în intervalul 7–8 Hz. În unele cazuri cuplajele la patru legături sunt de asemenea vizibile ($^4J_{\text{HH}}$) cu valori cuprinse între 0.5 Hz și 1.2 Hz.

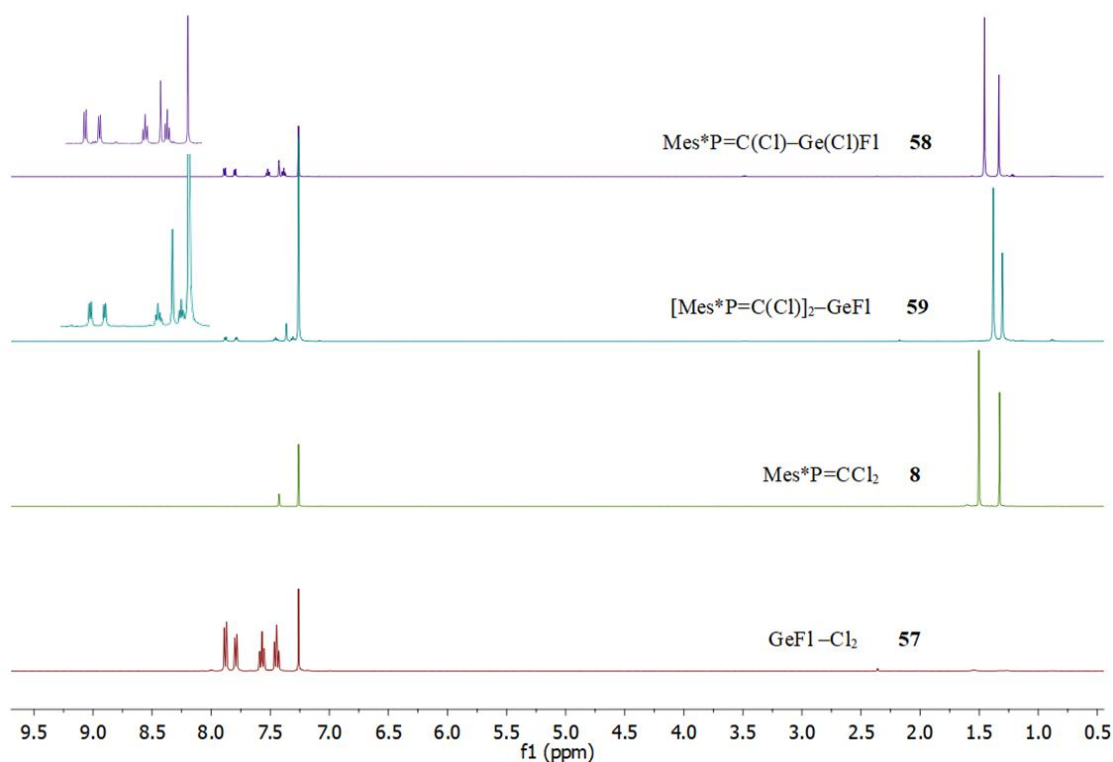


Figura 8. Semnale ^1H RMN caracteristice pentru derivații germafospapropenici **58** și **59** în comparație cu semnalele date de compușii de pornire, fosfaalchena **8** și germafluorenil **57**.

Un semnal chimic reprezentativ pentru derivatul 9-cloro-9-fosfaalchenilcloro-9-germafluorenilic **58** în spectrul ^{13}C RMN este cel cu deplasarea de 162.3 ppm, care este un semnal de tip dublet cu o constantă de cuplaj de $^1J_{\text{P-C}} = 84.2$ Hz.

Caracteristic pentru 9,9-bis(fosfaalchenilcloro)-9-germafluoren **59** în spectrul ^{13}C RMN este semnalul de tip dublet de dubleți. Această multiplicitate se datorează existenței a doi atomi de fosfor echivalenți din structura derivatului. Datorită cuplajului fosfor-carbon, dubletul dedublat situat la 165.2 ppm are constantele de cuplaj $^1J_{\text{P-C}} = 79.2$ Hz și $^3J_{\text{PC}} = 7.5$ Hz.

Ambii derivați **58** și **59** au fost caracterizați prin spectrometrie de masă de înaltă rezoluție. Picurile moleculare au fost evidențiate cu mare precizie și acuratețe, demonstrând formarea și puritatea compușilor analizați.

Pentru derivatul **58** cu formula moleculară $\text{C}_{31}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{GeP}$, masa calculată $[\text{M}+1]$ este 585.1294, pe când masa determinată prin spectrometrie a fost 585.1324. În mod similar, pentru derivatul **59** cu formula moleculară $\text{C}_{50}\text{H}_{67}\text{Cl}_2\text{GeP}_2$, 873.3301 este masa moleculară calculată $[\text{M}+1]$, pe când valoarea determinată experimental a fost 873.3259.

I.3.2. Analiza structurii moleculare în stare solidă pentru Mes*P=C(Cl)–Ge(Cl)Fl și [Mes*P=C(Cl)]₂–GeFl

Structura moleculară în stare solidă pentru 9-cloro-9-fosfaalchenilcloro-9-germafluoren **58** a fost determinată prin difracție de raze X pe monocristal și este prezentată în Figura 11.

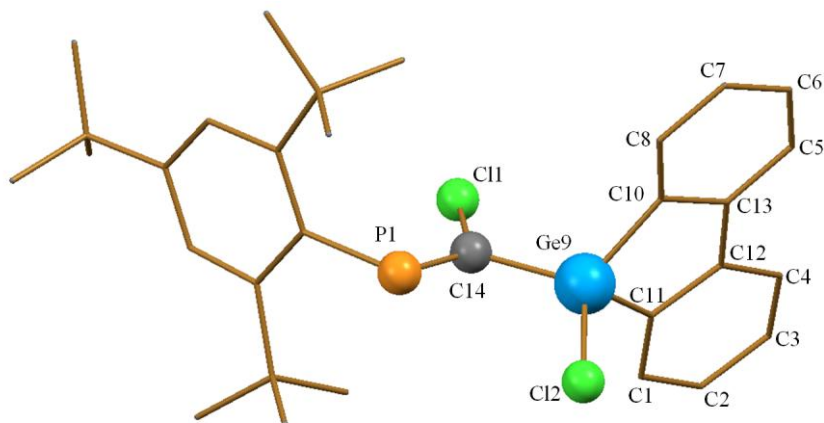


Figura 11. Structura moleculară pentru Mes*P=C(Cl)–Ge(Cl)Fl **58**. Atomii de hidrogen sunt omiși pentru claritate.

Structura moleculară în stare solidă surprinde existența unei singure molecule în unitatea asimetrică. Gruparea voluminoasă Mes* și fragmentul 9-germafluorenilic sunt în poziție *trans* față de legătura dublă P=C. Centrul de germaniu prezintă o geometrie tetraedrică distorsionată. Unghiurile de torsiune *Cipso*–P1–C14–Ge9 ($-179.5(2)^\circ$) și C11–C14–Ge9–Cl2 ($-161.1(1)^\circ$) dovedesc formarea izomerului *trans*. Lungimea legăturii P1–C14 este de 1.846(3) Å și prezintă o valoare comparabilă cu cele raportate în literatura de specialitate pentru compuși similari.⁸ Lungimea legăturii C14–Ge9 (1.937(3) Å) este puțin mai mică în comparație cu altele raportate pentru compuși similari.^{8,24–26}

Stabilitatea bună în condiții atmosferice uzuale a permis o manipulare mai ușoară a acestor derivați, precum și o mai ușoară caracterizare fizico-chimică. Structura moleculară a noului compus difosfagermapropenic **59** (Figura 12) a fost determinată prin difracție de raze X pe monocristal. Unitatea celulară asimetrică conține o singură moleculă, similar cu cazul germafosfapropenei **58**. Heterociclul germafluorenilic și grupările organice Mes* sunt în poziție *trans* față de legăturile duble P=C corespunzătoare.

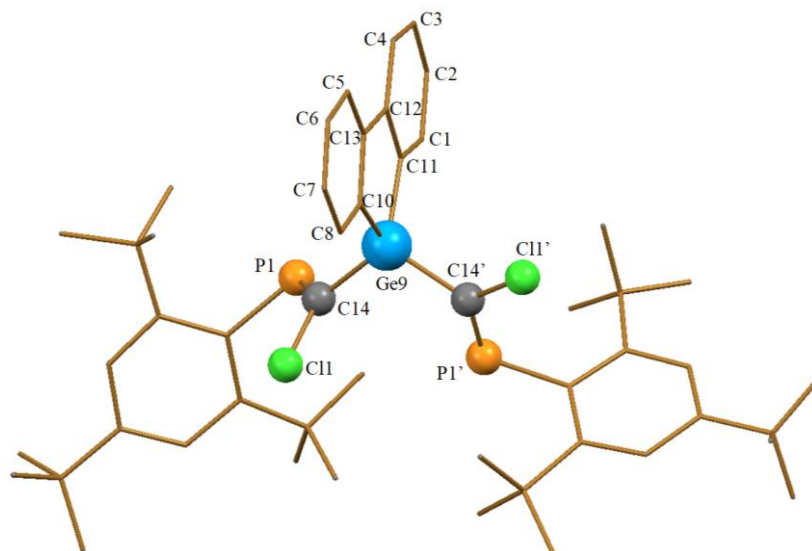


Figura 12. Structura moleculară pentru $[\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})]_2\text{-GeFl}$ **59**. Atomii de hidrogen sunt omiși pentru claritate.

În ambii derivați **58** și **59**, geometria în jurul atomului de germaniu este tetraedrică distorsionată. Datorită geometriei impuse de ciclul 9-germafluorenilic, cel mai distorsionat unghi este cel definit de C10-Ge9-C11 : $90.9(1)^\circ$ pentru $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})\text{-Ge}(\text{Cl})\text{Fl}$ și $90.3(2)^\circ$ pentru $[\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})]_2\text{-GeFl}$.

În plus, pentru a înțelege mai bine influența includerii atomului Ge în ciclul fluorenilic, au fost investigate mai multe caracteristici structurale folosind calcule DFT. Au fost efectuate și analize NBO și NICS, ținând cont de faptul că efectele electronice secundare ar putea juca și ele roluri semnificative în stabilizarea speciilor investigate. Parametrii geometrici calculați folosind metodele DFT sunt în bună concordanță cu cei raportați prin metode experimentale.

Compușii **58** și **59** prezintă solubilitate foarte bună în solvenți organici uzuali și o mare stabilitate în condiții normale de manipulare.

Studiul reactivității acestor derivați noi este prezentat în secțiunile următoare.

I.4. Concluzii

I.5. Parte experimentală

Anexa I

Referințe

1. Kocsor, T. -G., Deak, N., Ghereg, D., Nemeș, G., Escudié, J., Gornitzka, H., Ladeira, S., Castel, A. Comparison of Reactivity of Phosphagermaallene $\text{Tip}(t\text{Bu})\text{Ge}=\text{C}=\text{PMes}^*$ Towards Sulfur Ylides. *J. Organomet. Chem.* **755**, 120–124 (2014).
2. Escudié, J., Nemeș, G. Phosphasilaallenes $\text{Si}=\text{C}=\text{P}-$ and Phosphagermaallenes $>\text{Ge}=\text{C}=\text{P}-$. *Comptes Rendus Chim.* **13**, 954–963 (2010).
3. Ghereg, D., Ladeira, S., Saffon, N., Escudié, J., Gornitzka, H. Electronic Properties and Reactivity of an Isolable Phosphagermaheterocyclic Carbene. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **50**, 7607–7610 (2011).
4. Ghereg, D., Andre, E., Gornitzka, H., Escudié, J., Ouhsaine, F., Saffon, N., Miqueu, K., Sotiropoulos, J. -M. Versatile Stereoselective Cycloadditions Between Heterocumulenes and Phosphagermaallene $\text{Tip}(t\text{Bu})\text{Ge}=\text{C}=\text{PMes}^*$: Experimental and Theoretical Investigations. *Chem. - A Eur. J.* **17**, 12763–12772 (2011).
5. Petrar, P. M., Nemeș, G., Silaghi-Dumitrescu, I., Ranaivonjatovo, H., Gornitzka, H., Escudié, J. 1,3-Digermacyclobutanes with Exocyclic $\text{C}=\text{P}$ and $\text{C}=\text{P}=\text{S}$ Double Bonds. *Chem. Commun.* 4149–4151 (2007).
6. Escudié, J., Ranaivonjatovo, H. Group 14 and 15 Heteroallenes $\text{E}=\text{C}=\text{C}$ and $\text{E}=\text{C}=\text{E}'$. *Organometallics* **26**, 1542–1559 (2007).
7. El Harouch, Y., Heinz, G., Ranaivonjatovo, H., Escudié, J. The First Stable 3,1-Germaphosphaallene $\text{Tip}(t\text{Bu})\text{Ge}=\text{C}=\text{PAr}$. *J. Organometallic Chem.* **643–644**, 202–208 (2002).
8. Ouhsaine, F., Andre, E., Sotiropoulos, J. -M., Escudié, J., Ranaivonjatovo, H., Gornitzka, H., Saffon, N., Miqueu, K., Lazraq, M. The Reactivity of Phosphagermaallene $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}=\text{Ge}(t\text{Bu})\text{Tip}$ Toward Aldehydes and Ketones: An Experimental and Theoretical Study. *Organometallics* **29**, 2566–2578 (2010).
9. Yoshifuji, M. Sterically Protected Organophosphorus Compounds in Low Coordination States. *J. Chem. Soc. - Dalton Trans.* 3343–3349 (1998).
10. Yoshifuji, M. Protecting Groups for Stabilization of Inter-Element Linkages. *J. Organomet. Chem.* **611**, 210–216 (2000).
11. Pailhous, I., Ranaivonjatovo, H., Escudié, J., Declercq, J. P., Dubourg, A. From a Transient 3-Germa-1-phosphabutadiene to a 1,2-Bis(phosphaalkenyl)-1,2-digermacyclobutane. *Organometallics* **18**, 1622–1628 (1999).

12. Ditto, S. R., Card, R. J., Davis, P. D., Neckers, D. C. Synthesis and Photochemistry of 2,4,6-Tri-*tert*-butylacetophenone. *J. Org. Chem.* **44**, 894–896 (1979).
13. Pearson, D. E., Frazer, M. G., Frazer, V. S., Washburn, L. C. Phosphoric Acid Systems, Part 7. The Halogenation or Nitration of Aryl Compounds in Trialkyl Phosphates. *Synthesis (Stuttg.)*. 621–623 (1976)
14. Yoshifuji, M., Shima, I., Inamoto, N., Hirotsu, K., Higuchi, T. Synthesis and Structure of Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)diphosphene: Isolation of a True “Phosphobenzene”. *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 4587–4589 (1981).
15. Goede, S. J., Bickelhaupt, F. Synthesis and Reactions of *P*-Supermesityl-*C*-halophosphaalkenes. *Chem. Ber.* **124**, 2677–2684 (1991).
16. Escudié J., Ranaivonjatovo H., Bouslikhane M., El Harouch Y., Baiget L., Crețiu Nemeș, G. Phosphasila-, Phosphagerma-, and Phosphaarsaallenes –P=C=E (E = Si, Ge, As) and Arsa- and Diarsaallenes –As=C=E' (E' = C, As). *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **53**, 1020–1033 (2004).
17. Ma, J., Li, G., Qiao, Y., Tu, J., Liu, S., Xu, F. Palladium-Catalyzed Annulation of 2,2'-Dibromobiphenyls with Alkynes: Synthesis of Functionalized Phenanthrenes and Dibenzochrysenes. *Synlett* **26**, 1991–1996 (2015).
18. Liu, Y., Ballweg, D., Muller, T., Guzei, I. A., Clark, R. W., West, R. Chemistry of the Aromatic 9-Germafluorenyl Dianion and Some Related Silicon and Carbon Species. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 12174–12181 (2002).
19. Saito, M., Yoshioka, M. The Anions and Dianions of Group 14 Metalloles. *Coord. Chem. Rev.* **249**, 765–780 (2005).
20. Shynkaruk, O., He, G., McDonald, R., Ferguson, M. J., Rivard, E. Modular Synthesis of Spirocyclic Germafluorene-Germoles: A New Family of Tunable Luminogens. *Chem. - Eur. J.* **22**, 248–257 (2016).
21. Shimizu, M., Nagao, I., Tomioka, Y., Hiyama, T. Palladium-Catalyzed Annulation of *vic*-Bis(pinacolatoboryl)alkenes and -phenanthrenes with 2,2'-Dibromobiaryls: Facile Synthesis of Functionalized Phenanthrenes and Dibenzo[*g,p*]chrysenes. *Angew. Chemie* **120**, 8216–8219 (2008).
22. Buta, L., Șeptelea, R., Moraru, I. -T., Soran, A., Silaghi-Dumitrescu, L., Nemeș, G. New Stable 3,1-Germaphosphapropenes. Synthesis and Structural Characterization. *Inorganica Chim. Acta* **486**, 648–653 (2019).
23. Ramdane, H., Ranaivonjatovo, H., Escudié, J., Mathieu, S., Knouzi, N. Mes₂Ge=C=PAR: The First Germaphosphaallene. *Organometallics* **15**, 3070–3075

- (1996).
24. Baines, K. M., Stibbs, W. G. The Molecular Structure of Organogermanium Compounds. *Coord. Chem. Rev.* **145**, 157–200 (1995).
 25. Nemeş, G., Escudié, J., Silaghi-Dumitrescu, I., Ranaivonjatovo, H., Silaghi-Dumitrescu, L., Gornitzka, H. New Digermylalkenes and Digermylalkynes: [1,3]-Chlorine Shifts in Organogermanium Chemistry? *Organometallics* **26**, 5136–5139 (2007).
 26. Holloway, C. E., Melnik, M. Germanium Organometallic Compounds: Classification and Analysis of Crystallographic and Structural Data. **25**, 185–266 (2002).
 27. Şeptelean, R., Ranaivonjatovo, H., Nemeş, G., Escudié, J., Silaghi-Dumitrescu, I., Gornitzka, H., Silaghi-Dumitrescu, L., Massou, S. Phosphavinylidene(oxo)phosphorane $\text{Mes}^*\text{P}(\text{O})=\text{C}=\text{PMes}^*$: A Diphosphaallene Featuring $\lambda^5\sigma^3$ - and $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphorus Atoms. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4237–4241 (2006).
 28. El Kettani, S. E. C., Escudié, J., Couret, C., Ranaivonjatovo, H., Lazraq, M., Soufiaoui, M., Gornitzka, H., Cretiu Nemeş, G. The Use of a Germene for the Synthesis of Esters of α -Germyl-Substituted α -Amino Acid and α -Aminophosphonic Acid. *Chem. Commun.* **3**, 1662–1663 (2003).
 29. Chen, R. -F., Zheng, C., Fan, Q. -L., Huang, W. Structural, Electronic, and Optical Properties of 9-Heterofluorenes: A Quantum Chemical Study. *J. Comput. Chem.* **28**, 2091–2101 (2007).
 30. Liu, Y., Stringfellow, T. C., Ballweg, D., Guzei, I. A., West, R. Structure and Chemistry of 1-Silafluorenyl Dianion, its Derivatives, and an Organosilicon Diradical Dianion. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 49–57 (2002).
 31. Silaghi-Dumitrescu, L., Haiduc, I., Cea-Olivares, R., Silaghi-Dumitrescu, I., Escudié, J., Couret, C. On the Structure of Bis(9-fluorenyl)dimethylsilane: A Sterically Crowded Molecule with Relatively Low Barriers of Rotations Around the Si-C(fluorenyl) Bonds. X-ray Diffraction Analysis and AM1 Molecular Orbital Calculations. *J. Organomet. Chem.* **545–546**, 1–8 (1997).

CAPITOLUL II
STUDIUL REACTIVITĂȚII NOILOR DERIVAȚI
GERMAFOSFAALCHENILICI:
SINTEZĂ ȘI CARACTERIZARE FIZICO-CHIMICĂ

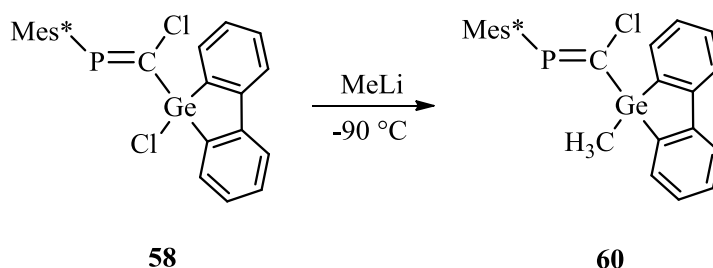
II.1. Introducere

Compușii obținuți și caracterizați în cadrul laboratorului nostru,³ 9-cloro-9-fosfaalchenilcloro-9-germafluoren **58** și 9,9-bis(fosfaalchenilcloro)-9-germafluoren **59**, au fost investigați din punct de vedere al reactivității chimice.¹⁷ Reactivitatea acestor derivați germafosfaalchenilici, precum și sinteza, caracterizarea și investigațiile structurale ale produșilor de reacție obținuți sunt prezentate în acest capitol.

II.2. Reacția dintre 9-cloro-9-fosfaalchenilcloro-9-germafluoren și agenții litiati

II.2.1. Reacția dintre 9-cloro-9-fosfaalchenilcloro-9-germafluoren și MeLi

În primă etapă, reacția dintre noul derivat monosubstituit $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})\text{--Ge}(\text{Cl})\text{Fl}$ **58** și MeLi a fost testată (Schema 35). În urma reacției, formarea unui singur produs a fost evidențiată prin analizele de spectroscopie RMN efectuate în soluție. Noul produs de reacție prezintă un semnal caracteristic în ^{31}P RMN având deplasarea chimică de 283.0 ppm.



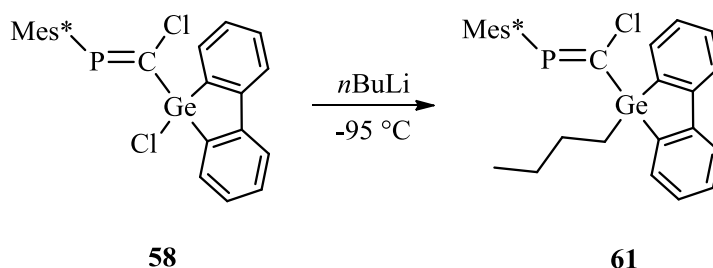
Schema 35. Sinteza derivatului $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})\text{--Ge}(\text{CH}_3)\text{Fl}$ **60**.

Formarea produsului de reacție **60** presupune o eliminare intermoleculară a clorurii de litiu, urmată de formarea unei noi legături germaniu-carbon (Ge--CH_3), ducând la obținerea compusului alchilat. Derivatul 9-metil-9-fosfaalchenilcloro-9-germafluoren **60** a fost complet caracterizat în soluție prin spectroscopie RMN și spectrometrie de masă, iar

structura moleculară în stare solidă a fost determinată prin difracție de raze X pe monocristal.

II.2.2. Reacția dintre 9-cloro-9-fosfaalchenilcloro-9-germafluoren și *n*BuLi

Reacția dintre *n*BuLi și Mes*P=C(Cl)–Ge(Cl)Fl a fost efectuată în condiții experimentale similare cu cel al reacției cu MeLi. O soluție de *n*BuLi a fost adăugată în picături peste o soluție răcită de fosfaalchenilgermafluoren **58** în THF (Schema 36).



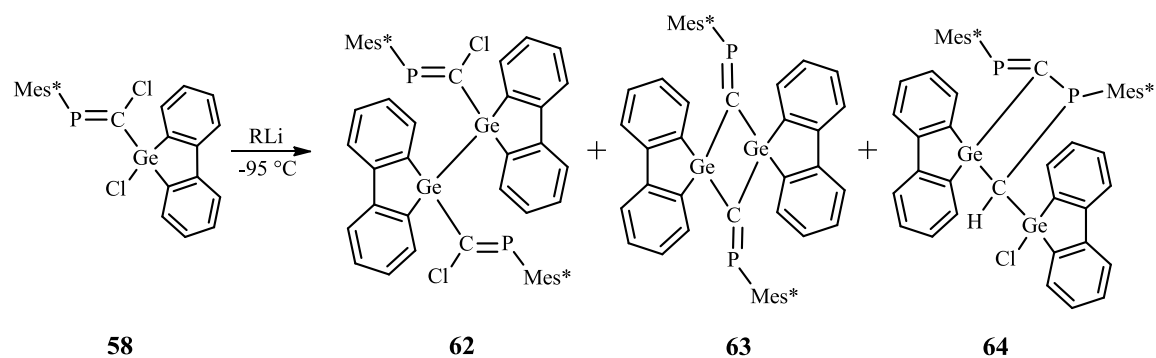
Schema 36. Sinteza derivatului Mes*P=C(Cl)–Ge(CH₂CH₂CH₂CH₃)Fl **61**.

Noul produs obținut a fost complet caracterizat în soluție și în stare solidă, datele experimentale obținute evidențiind formarea compusului alchilat **61**. Reacția a avut loc prin alchilarea unității Ge–Cl, similar cu cazul precedent.

Semnalul caracteristic în spectrul ³¹P RMN cu deplasarea chimică de 282.8 ppm, apare în regiune similară cu semnalele date de alți compuși germafosfapropenici raportați în literatură ce conțin două grupări organice stabilizatoare.^{18–23}

II.2.3. Reacția dintre 9-cloro-9-fosfaalchenilcloro-9-germafluoren cu *t*BuLi/*s*BuLi

Reacția germafosfapropenei Mes*P=C(Cl)–Ge(Cl)Fl **58** cu derivați litiati mai voluminoși (*t*BuLi și *s*BuLi) a fost, de asemenea, investigată. Agentul de alchilitiu a fost adăugat în picături peste o soluție de Mes*P=C(Cl)–Ge(Cl)Fl **58** în THF răcită la –95 °C. Indiferent de agentul utilizat (*t*BuLi sau *s*BuLi), aceiași produși de reacție au fost obținuți. Nu s-au observat diferențe majore în ceea ce privește randamentul de formare al produșilor. Reacțiile cu *t*BuLi și *s*BuLi au dus la formarea a trei derivați cu structură dimerică (Schema 37).



Schema 37. Reacția dintre $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})\text{-Ge}(\text{Cl})\text{Fl}$ **58** și RLi ($\text{R} = t\text{Bu}, s\text{Bu}$).

Primul produs de reacție separat și izolat cu succes a fost derivatul **62**, $[\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})\text{-GeFl}]_2$. În ciuda faptului că acest compus a fost obținut cu randament de aproximativ 22%, separarea acestuia a fost posibilă datorită solubilității scăzute în pentan. Derivatul **62** a fost caracterizat în soluție prin spectroscopie RMN și spectrometrie de masă. Acesta prezintă un semnal caracteristic în spectrul de ^{31}P RMN cu deplasarea chimică de 290.4 ppm. Investigațiile efectuate în soluție au confirmat formarea unui singur izomer.

Cristale de $[\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})\text{-GeFl}]_2$ **62** au fost obținute dintr-o soluție concentrată de dietil eter sau dintr-un amestec de dietil eter/cloroform prin evaporarea lentă a solventului. Așadar, determinarea cu precizie a structurii moleculare în stare solidă a fost posibilă prin difracție de raze X pe monocristal.

Un alt dimer ciclic, derivatul **63**, a fost separat din amestecul de reacție. Conform investigațiilor RMN efectuate pe amestecul brut de reacție, compusul **63** s-a format cu un randament de aproximativ 36%.

Două semnale caracteristice au fost evidențiate în spectrele ^{31}P și $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ RMN având deplasările chimice de 384.5 și, respectiv, 386.4 ppm. Compusul majoritar este cel cu deplasarea chimică de 384.5 ppm fiind asociat izomerului *trans*. Formarea a doi izomeri (*cis* și *trans*) a fost evidențiată și în spectrele de ^1H și ^{13}C RMN.

Noul derivat, 2,4-difosfiniliden-1,3-digermafluorenilciclobutan, $[\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}\text{-GeFl}]_2$ **63**, are o structură simetrică și conține un 1,3-digermaciclobutan cu două unități $\text{P}=\text{C}$ extraciclice. Izomerii *cis* și *trans* în relație cu axa $\text{P}=\text{C}\cdots\text{C}=\text{P}$ au fost detectați în amestecul de reacție în stare lichidă însă încercările de a separa ambii izomeri au eșuat în mod repetat. După o săptămână, amestecul analizat a conținut un singur izomer. Acest fenomen a mai fost observat în soluție pentru cazul altor sisteme similare.

Izomerul mai stabil prezintă un semnal caracteristic având deplasarea chimică de 384.5 ppm în spectrul ^{31}P RMN și este atribuit izomerului *trans*. Caracterizarea în stare solidă prin difracție de raze X pe monocristal a confirmat structura ciclică simetrică pentru derivatul **63**.

Pe lângă cei doi compuși mai sus menționați (**62** și **63**), un al treilea produs de reacție a fost obținut, separat și caracterizat, **64**. În acest caz, două dublete caracteristice au fost observate în spectrele de ^{31}P RMN, cu deplasări chimice de 149.7 ppm și -27.7 ppm, ambele semnale având o constantă de cuplaj de 58.7 Hz. Deplasările chimice și constantele de cuplaj sugerează formarea unui derivat ciclic în care doar un singur atom de fosfor este implicat în formarea heterociclului presupus (Schema 37).

Primul dublet cu deplasarea chimică de 149.7 ppm este specific unui atom de fosfor implicat într-o dublă legătură P=C, pe când al doilea dublet (δ : -27.7 ppm) poate fi atribuit unui atom de tip P(III) care este inclus într-un ciclu. Intensitatea constantei de cuplaj de 58.7 Hz sugerează o interacțiune fosfor–fosfor, $^2J_{\text{PP}}$.

În concluzie, structura acestui nou derivat **64** conține cel mai probabil un heterociclu asimetric de tip C–Ge–C–P, așa cum este prezentat în Schema 37.

Acest compus a fost caracterizat doar în soluție prin spectroscopie RMN din cauza instabilității, derivatul **64** descompunându-se în timp. Astfel, separarea și caracterizarea completă nu au fost încă posibile.

II.3. Proprietăți fizico-chimice ale compușilor nou obținuți prin reacția dintre 9-cloro-9-fosfaalchenilcloro-9-germafluoren cu agenții litiati

II.3.1. Investigații prin spectroscopie RMN și spectrometrie de masă

Derivații nou obținuți, 9-metil-9-fosfaalchenilcloro-9-germafluoren **60** și 9-butil-9-fosfaalchenilcloro-9-germafluoren **61** au fost caracterizați în soluție prin spectroscopie RMN (^1H , ^{13}C , ^{31}P , $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$, COSY, HSQC și HMBC). Solventul deuterat utilizat a fost CDCl_3 .

În spectrele de ^{31}P și $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ RMN, compușii **60** și **61** prezintă semnale caracteristice foarte similare din punct de vedere al deplasării chimice: 283.0 ppm și, respectiv, 282.8 ppm. Acestea sunt ușor mai ecranate în comparație cu semnalul caracteristic dat de precursorul germafosfaalchenilic, **58** (297.9 ppm).

Reacția cu MeLi și *n*BuLi a avut loc stereoselectiv întrucât un singur izomer a fost obținut în urma ambelor sinteze (Figura 16). Această stereoselectivitate poate fi explicată prin schimbul halogen/litiu care are loc în partea cea mai puțin împiedicată steric a unității P=C–Ge.

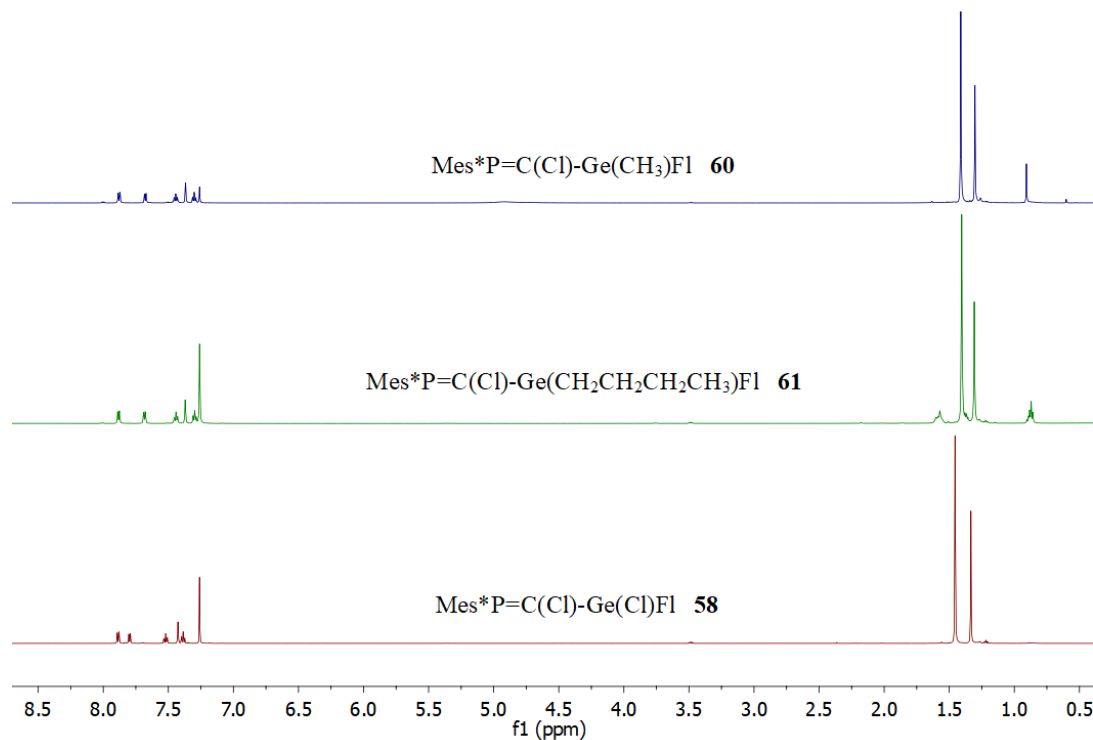


Figura 16. Semnale ^1H RMN caracteristice (600.13 MHz, CDCl_3) pentru noii derivați germafosfapropenici alchilați **60** și **61**, în comparație cu cele date de germafosfapropena de pornire **58**.

În spectrele RMN de proton pentru compușii **60**, **61** și **58** (Figura 16), se pot identifica semnalele caracteristice date de protonii din ciclul fluorenilic. Se observă doi dubleți și doi tripleți în zona aromatică situată între 7.30 ppm și 7.90 ppm. Cuplajele $^3J_{\text{HH}}$ au valori cuprinse în intervalul 7–8 Hz. Cei doi compuși alchilați prezintă un tipar similar în ceea ce privește deplasările chimice în regiunea aromatică din spectrul ^1H RMN.

Pentru derivatul cu metil **60**, semnalul caracteristic având deplasarea chimică de 0.91 ppm este atribuit protonilor echivalenți din gruparea metil legată de atomul de germaniu, Ge–CH₃.

Pentru compusul 9-butil-9-fosfaalchenilcloro-9-germafluoren **61**, trei semnale specifice de multiplet se disting în spectrul ^1H RMN, având deplasările chimice de: 0.88 ppm (m, 3H, Ge–CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.37 ppm (m, 2H, Ge–CH₂CH₂CH₂CH₃) și 1.58 ppm (m, 4H, Ge–CH₂CH₂CH₂CH₃).

În spectrele ^{13}C RMN înregistrate pentru derivații **60** și **61**, semnalul caracteristic atribuit atomului de carbon din unitatea P=C (δ : 170.4 ppm pentru **60** și 170.0 ppm pentru **61**, $^1J_{\text{P=C}} = 85.5$ Hz) este mai dezecranat față de semnalul caracteristic atribuit atomului de carbon corespondent a unității P=C din precursorul Mes*P=C(Cl)–Ge(Cl)Fl **58** (δ : 162.3 ppm, $^1J_{\text{P=C}} = 84.2$ Hz).

Un semnal caracteristic pentru 9-metil-9-fosfaalchenilcloro-9-germafluoren **60** în spectrul ^{13}C RMN este cel cu deplasarea chimică de -3.2 ppm atribuită carbonului din gruparea $-\text{CH}_3$ cu o constantă de cuplaj carbon–fosfor de $^3J_{\text{PC}} = 8.1$ Hz. În acest caz, cuplajul $^3J_{\text{PC}}$ este mai puternic (8.1 Hz) față de cuplajul $^3J_{\text{PC}}$ dat de interacțiunea dintre atomul de fosfor și atomii de carbon cuaternari (C10 și C11) din ciclul fluorenilic (6.4 Hz).

Pentru 9-butil-9-fosfaalchenilcloro-9-germafluoren **61** patru semnale caracteristice au fost evidențiate în spectrul ^{13}C RMN având deplasările chimice de: 13.8 ppm (Ge–CH₂CH₂CH₂CH₃), 15.1 ppm (d, $^3J_{\text{PC}} = 6.5$ Hz, Ge–CH₂CH₂CH₂CH₃), 26.2 ppm (Ge–CH₂CH₂CH₂CH₃) și 27.4 ppm (Ge–CH₂CH₂CH₂CH₃).

Dubletul caracteristic atribuit atomului de carbon *ipso* din gruparea Mes* are deplasarea chimică de 135.4 ppm ($^1J_{\text{P=C}} = 60.6$ Hz) în cazul derivatului cu metil și de 135.9 ppm ($^1J_{\text{P=C}} = 64.0$ Hz) în cazul celui cu butil.

Structura moleculară a derivaților **62** și **63** a fost determinată cu succes.

Un singur izomer a fost obținut în cazul compusului [Mes*P=C(Cl)–GeFl]₂ **62**, după cum se poate observa și în spectrul RMN de proton de mai jos (Figura 19).

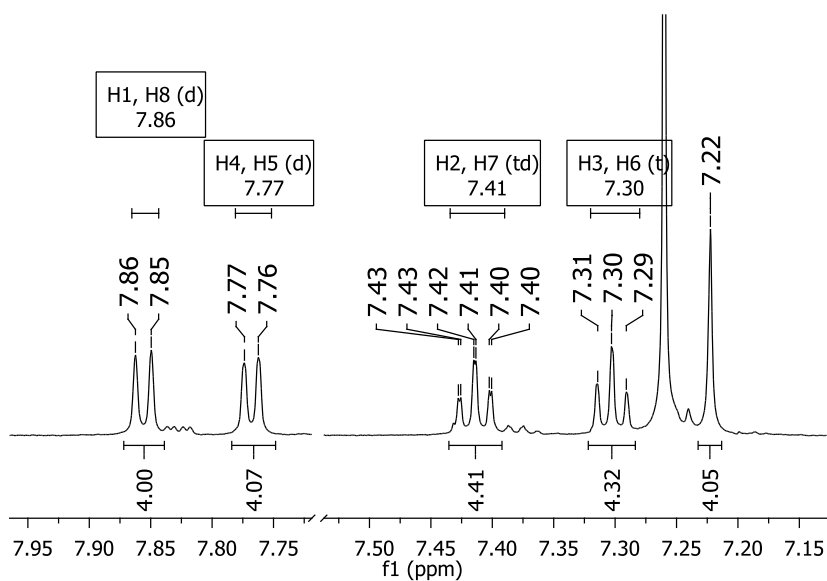


Figura 19. Fragment din spectrul ^1H RMN (600.13 MHz, CDCl_3) înregistrat pentru derivatul [Mes*P=C(Cl)–GeFl]₂ **62**.

În ciuda faptului că acest derivat **62** are o structură dimerică, semnalele de ^1H RMN caracteristice urmează același tipar ca și în cazurile date de compuși discutați anterior (**58**, **60**, **61**), fapt ce se explică prin structura moleculară simetrică a derivatului **62**.

Reprezentativ pentru bis-9-fosfaalchenilcloro-9-germafluoren **62**, este semnalul atribuit atomului de carbon inclus în legătura dublă P=C: 166.9 ppm (d, $^1J_{\text{P=C}} = 82.7$ Hz).

Un alt dimer ciclic **63** a fost separat din amestecul de reacție. Două semnale au fost evidențiate în spectrele ^{31}P și $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ RMN cu deplasări chimice de 386.4 și 384.5 ppm (Figura 20). Aceste semnale caracteristice au fost atribuite izomerilor *cis* **63** și *trans* **63** în raport cu axa P=C...C=P.

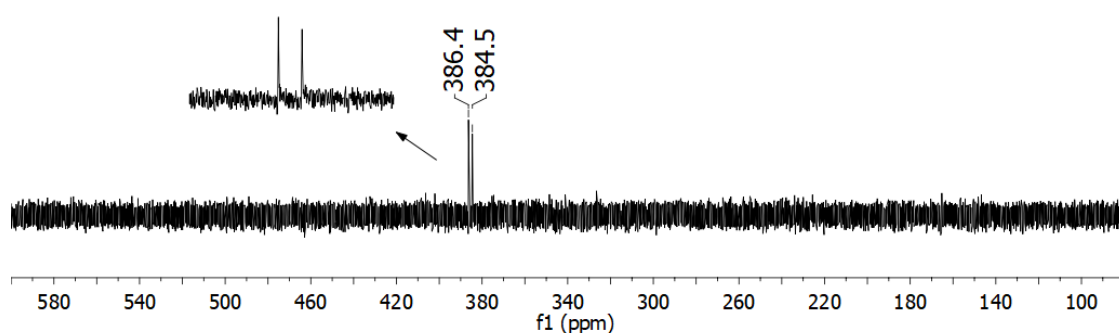


Figura 20. Spectru ^{31}P RMN pentru $[\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}-\text{GeFl}]_2$ **63** (izomerii *cis* și *trans*).

Încercările de a separa ambii izomeri au eșuat. În decursul unei săptămâni, s-a detectat prezența unui singur izomer în soluție care se presupune a fi izomerul mai stabil, *trans*. Izomerizarea geometrică în soluție a mai fost observată pentru compuși similari raportați în literatura de specialitate.²² De asemenea, calculele DFT și investigațiile teoretice au evidențiat că izomerul *trans* al derivatului **63** prezintă o stabilitate mai mare comparativ cu izomerul *cis*. Derivatul mai stabil, *trans* **63** are o deplasare chimică specifică în ^{31}P RMN de 384.5 ppm.

Noul derivat, *trans* 2,4-difosfiniliden-1,3-digermafluorenilciclobutan, $[\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}-\text{GeFl}]_2$ **63**, are structură moleculară simetrică ce conține un ciclu Ge-C-Ge-C și două unități P=C extraciclice.

În spectrul de carbon ^{13}C RMN se poate observa un dublet având deplasarea chimică de 174.7 ppm (d, $^1J_{\text{P=C}} = 36.6$ Hz), fiind atribuit atomilor de carbon echivalenți din unitățile P=C extraciclice. Valoarea constantei de cuplaj $^1J_{\text{P=C}} = 36.6$ Hz este considerabil mai mică în comparație cu valoarea constantei de cuplaj înregistrate pentru compusul de pornire $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{Ge}(\text{Cl})\text{Fl}$ **58** ($^1J_{\text{P=C}} = 84.2$ Hz).

Formarea unui alt derivat heterociclic asimetric a fost de asemenea observat în urma reacției dintre *t*BuLi sau *s*BuLi și Mes*P=C(Cl)–Ge(Cl)Fl **58**. Acest germafوسفaciclobutan **64**, a fost obținut cu un randament de aproximativ 41% calculat prin integrarea semnalelor specifice din spectrul ³¹P RMN. Specifice pentru acest derivat sunt cele două semnale de dublet în spectrul ³¹P RMN având deplasările chimice de 149.7 ppm și –27.7 ppm, ambele având o constantă de cuplaj de 58.7 Hz (Figura 21).

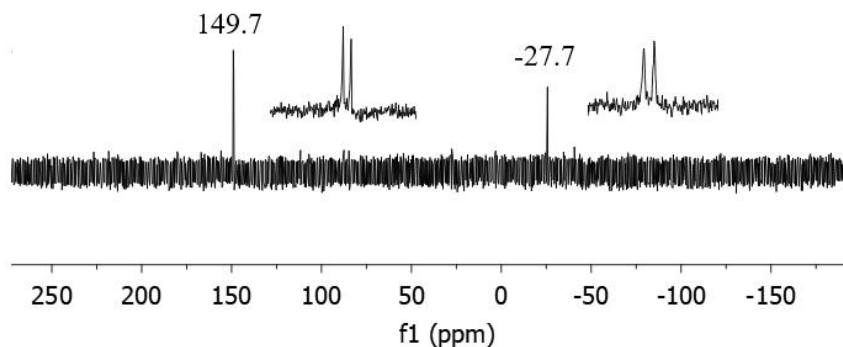


Figura 21. Spectru ³¹P RMN pentru germafوسفaciclobutan, **64**.

Dubletul cu deplasarea chimică de 149.7 ppm ($^2J_{PP} = 58.7$ Hz) are o valoare similară cu cele date de alți compuși conținând unitatea P=C, așadar cel puțin o legătură dublă P=C este prezentă în structura moleculară a compusului **64**. Al doilea semnal de dublet (–27.7 ppm, $^2J_{PP} = 58.7$ Hz) poate fi atribuit unui atom de fosfor P(III) inclus într-un ciclu, neavând caracter nesaturat.²⁵

Derivatul **64** a fost caracterizat doar în soluție. S-a observat în timp descompunerea acestuia, indiferent de solventul organic utilizat, ducând la formarea unor compuși secundari care nu au putut fi izolați și identificați. Încercările de purificare și recristalizare a derivatului **64** au eșuat până în prezent. Cu toate acestea, cel mai probabil derivatul **64** conține o unitate P=C extraciclică și un heterociclu asimetric de tip C–Ge–C–P.

Noii derivați au fost caracterizați și prin metode de spectrometrie de masă de înaltă rezoluție. Pentru compusul **60**, 9-metil-9-fosfaalchenilcloro-9-germafluoren, cu formula moleculară C₃₂H₄₁ClGeP, masa calculată este [M+1] 565.1841, pe când cea determinată experimental este 565.1826.

În mod similar, pentru compusul **61** cu formula moleculară C₃₅H₄₇ClGeP, masa calculată este [M+1] 607.2310, iar masa determinată experimental prezintă o valoare aproape identică, 607.2311.

Derivatul bis-9-fosfaalchenilcloro-9-germafluoren, $[\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{GeFl}]_2$ **62** a fost de asemenea analizat prin spectrometrie de masă. Pentru formula moleculară $\text{C}_{62}\text{H}_{75}\text{Cl}_2\text{Ge}_2\text{P}_2$, masa calculată a fost $[\text{M}+1]$ 1097.3239, pe când cea determinată experimental a fost 1097.3148.

II.3.2. Analiza structurii moleculare în stare solidă

II.3.2.1. Structura moleculară în stare solidă a compusului 9-metil-9-fosfaalchenilcloro-9-germafluoren

Structura moleculară pentru derivatul 9-metil-9-fosfaalchenilcloro-9-germafluoren **60** este prezentată în Figura 27. Acest compus cristalizează în sistem monoclinic conținând o singură moleculă în unitatea asimetrică.

Pentru derivatul germafosfapropenic metilat **60**, lungimea legăturii duble $\text{P}=\text{C}$ (1.669(1)) este ceva mai lungă decât cea raportată pentru precursorul lui, **58** (1.649(3) Å).³ Aceeași tendință se observă și în cazul legăturilor $=\text{C}-\text{Ge}$: 1.953(1) Å pentru **60** și 1.937(3) Å pentru **58**. Legăturile germaniu-carbon din ciclul fluorenilic sunt, de asemenea, mai lungi pentru derivatul **60** ($\text{Ge}-\text{C}_{\text{Fl ring}} = 1.937(1)$ și 1.936(1) Å) comparativ cu aceleași lungimi de legături din compusul de pornire **58** ($\text{Ge}-\text{C}_{\text{Fl ring}} = 1.919(4)$ și 1.914(3) Å). Un aspect caracteristic este dat de lungimea legăturii $\text{Ge}-\text{CH}_3$ (1.938(1) Å) pentru derivatul $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{Ge}(\text{CH}_3)\text{Fl}$ **60**.

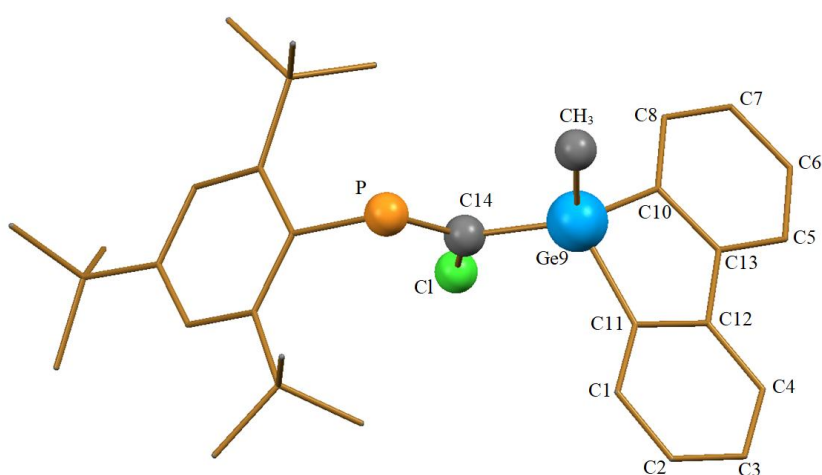


Figura 27. Structura moleculară a derivatului $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{Ge}(\text{CH}_3)\text{Fl}$ **60**. Atomii de hidrogen sunt omiși pentru claritate.

II.3.2.2. Structura moleculară în stare solidă a compusului 9-butil-9-fosfaalchenilcloro-9-germafluoren

În figura de mai jos este redată structura moleculară în stare solidă pentru $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{Ge}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{Fl}$ **61**.

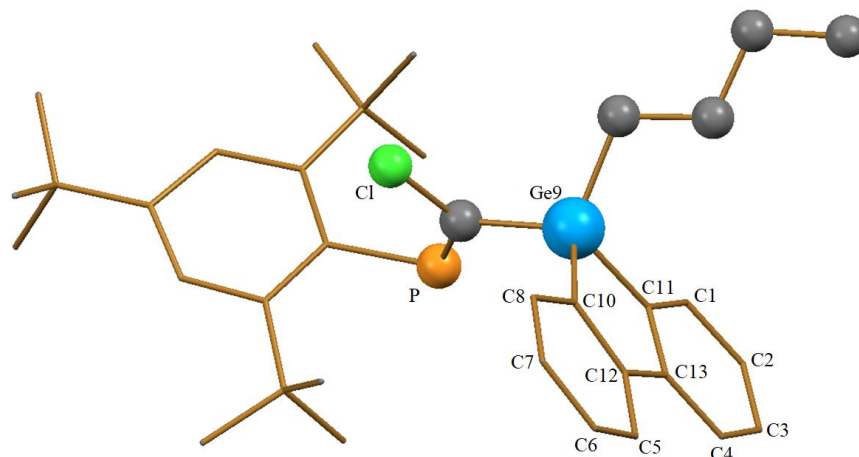


Figura 29. Structura moleculară a derivatului $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{Ge}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{Fl}$ **61**.
Atomii de hidrogen sunt omiși pentru claritate.

O singură moleculă există în unitatea asimetrică a derivatului **61**, similar cu cazul germafosfopropenei metilate **60**.

Lungimea legăturii duble $\text{P}=\text{C}$ este aproape egală pentru germafosfopropenele cu butil și metil (1.670(3) Å pentru **61** și 1.669(1) Å pentru **60**), pe când unghiurile $\text{P}=\text{C}-\text{Ge}$ au valori comparabile pentru cei doi derivați (120.07(19)° pentru **61**, 118.60(6)° pentru **60**). Legăturile $=\text{C}-\text{Ge}$ și $=\text{C}-\text{Cl}$ prezintă lungimi similare pentru cazul acestor doi compuși, **60** și **61**. Lungimea legăturii $\text{Ge}-\text{R}$ este de 1.947(4) Å pentru **61** și 1.938(1) Å pentru **60**, unde $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ și, respectiv, CH_3 .

Unghiul intraciclic $\text{C}_{\text{Fl ring}}-\text{Ge}-\text{C}_{\text{Fl ring}}$ pentru $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{Ge}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{Fl}$ **61** este de 88.6(8)°, pe când pentru $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{Ge}(\text{CH}_3)\text{Fl}$ **60** este de 89.85(5)°.

II.3.2.3. Structura moleculară în stare solidă a compusului bis-9-fosfaalchenilcloro-9-germafluoren

Un alt derivat caracterizat prin difracție de raze X pe monocristal este derivatul bis-9-fosfaalchenilcloro-9-germafluoren **62**, care a fost obținut ca un produs minoritar în urma reacției dintre $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{Ge}(\text{Cl})\text{Fl}$ **58** și *t*BuLi (sau *s*BuLi).

Unitatea asimetrică a derivatului **62** conține o jumătate de moleculă, cealaltă jumătate fiind raportată la prima printr-un centru de inversie. Astfel, toți substituenții legați de atomii centrali de germaniu sunt în poziție *trans* față de legătura Ge–Ge.

II.3.2.4. Structura moleculară în stare solidă a compusului 2,4-difosfiniliden-1,3-digermafluorenilciclobutan

Un alt derivat obținut în urma reacției dintre precursorul **58** și *t*BuLi sau *s*BuLi este un ciclobutan asimetric ce conține două legături P=C exociclice: [Mes*P=C–GeFl]₂ **63**, 2,4-difosfiniliden-1,3-digermafluorenilciclobutan. Doi izomeri geometrici au fost detectați inițial în soluție, însă doar izomerul *trans* a fost separat și complet caracterizat, atât în soluție cât și în stare solidă.

Cristale incolore au fost obținute dintr-un amestec de dietil eter și pentan, așadar structura moleculară în stare solidă a fost determinată prin difracție de raze X pe monocristal (Figura 34). Izomerul *trans* al digermaciclobutanului **63** cristalizează în sistem monoclinic cu două molecule în unitatea celulară. Substituenții Mes* se află în poziție *trans* față de axa P=C⋯C=P.

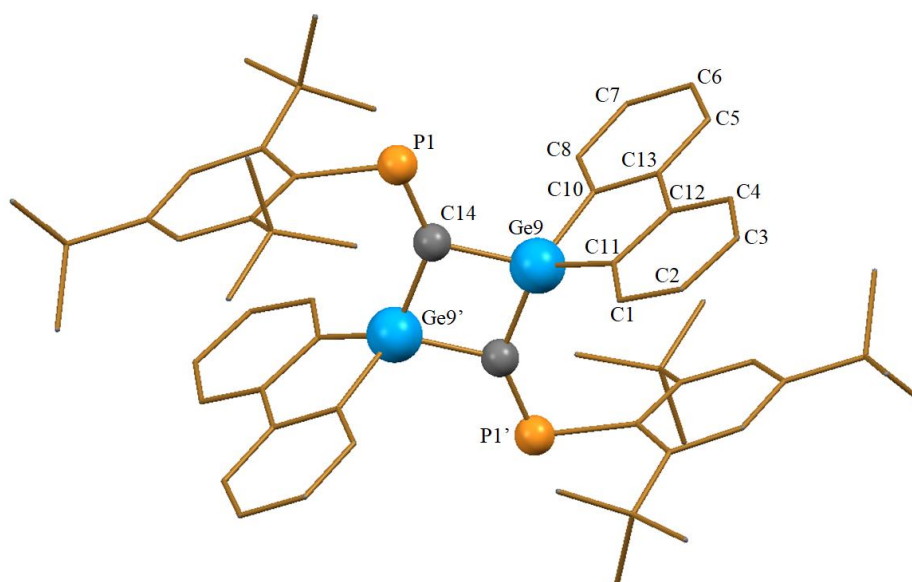


Figura 34. Structura moleculară a derivatului 2,4-difosfiniliden-1,3-digermafluorenilciclobutan, [Mes*P=C–GeFl]₂ **63**. Atomii de hidrogen sunt omiși pentru claritate.

Lungimea legăturii duble P=C în Derivatul **63** este de 1.657(3) Å iar legăturile =C–Ge au lungimi aproape egale: 1.964(3) Å și, respectiv, 1.962(3) Å. Cele două unghiuri P=C–Ge prezintă valori ușor diferite: 138.17(18)° și, respectiv, 128.04(17)°. Pentru heterociclul planar (cu unghiul diedru de 0.00(13)°), unghiul intraciclic Ge–C–Ge are 93.50(13)° iar unghiul =C–Ge–C= are o valoare de 86.50(13)°. Unghiurile diedre C_{ipso}–P=C–Ge au valori de 1.9(3)° și, respectiv, –170.2(2)°.

În urma studiului reactivității derivatului Mes*P=C(Cl)–Ge(Cl)Fl **58**, diferite tipuri de produși de reacție au fost obținuți și investigați. În funcție de agentul litiat folosit (MeLi, *n*BuLi, *t*BuLi și *s*BuLi), reacțiile au decurs cu formare de germafosfapropene alchilate sau germafosfapropene dimerice.

II.4. Reactivitatea compusului 9-cloro-9-fosfaalchenilcloro-9-germafluoren

II.4.1. Reacția dintre Mes*P=C(Cl)–Ge(Cl)Fl și litiu

Comportamentul chimic al compusului Mes*P=C(Cl)–Ge(Cl)Fl **58** în prezență de agenți litiati a fost elucidată, așadar următoarea etapă de investigații a constat în studiul reactivității acestei germafosfapropene în prezență de Li metalic.

Reacția dintre Li și Mes*P=C(Cl)–Ge(Cl)Fl **58** a dus la formarea unui nou compus. Prin analizele de spectroscopie RMN, două semnale specifice au fost detectate în spectrul ³¹P RMN: 291.5 ppm (95%) și 293.8 ppm (5%), sugerând existența a doi izomeri care conțin unitatea P=C.

Toate semnalele caracteristice protonilor din ciclul fluorenilic (doi dubleți și doi tripleți) nu sunt clar evidențiate în spectrul ¹H RMN din cauza suprapunerii cu semnalul rezidual dat de solventul deuterat (CDCl₃). În acest context, un multiplet se poate observa în intervalul 7.25–7.29 ppm (Figura 37).

Singletul având deplasarea chimică de 7.39 ppm, cel mai probabil, poate fi atribuit protonilor situați în poziția *meta* a substituentului organic Mes*. Semnalele caracteristice atribuite protonilor din pozițiile *orto*- și *para*-*t*Bu sunt în regiunea alifatică specifică: 1.45 ppm pentru *o*-*t*Bu și 1.32 ppm pentru *p*-*t*Bu), după cum se poate observa și în spectrul ¹H RMN din Figura 37.

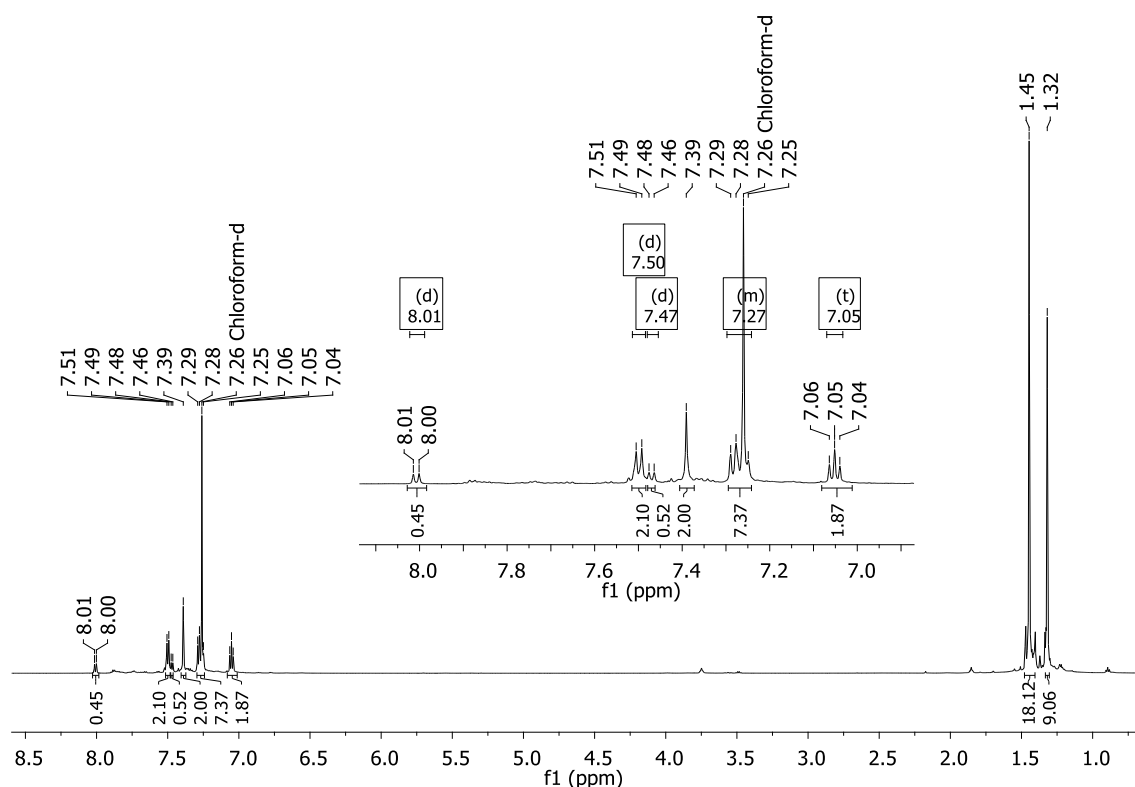


Figura 37. Spectru ^1H NMR (CDCl_3 , 600.13 Hz) pentru derivatul obținut în urma reacției dintre $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{Ge}(\text{Cl})\text{Fl}$ **58** și Li.

Un alt semnal care se distinge în spectrul ^1H RMN este un dublet cu o deplasare chimică de 8.01 ppm având o constantă de cuplaj de 7.9 Hz. Acesta se află în raport de 1:1 comparativ cu dubletul cu deplasare chimică de 7.47 ppm cu o constantă de cuplaj de 7.1 Hz. Acest cuplaj este caracteristic unei interacțiuni H–H la trei legături ($^3J_{\text{HH}}$).

În spectrul ^{13}C RMN se distinge un dublet cu deplasarea chimică de 32.9 ppm ($^4J_{\text{PC}} = 4.4$ Hz). Același tip de semnal se observă și pentru cazul compusului de pornire $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{Ge}(\text{Cl})\text{Fl}$ **58**. Atomul de carbon din unitatea P=C prezintă un dublet caracteristic la 166.2 ppm ($^1J_{\text{P}=\text{C}} = 86.6$ Hz) pentru noul derivat obținut, pe când precursorul acestuia prezintă un semnal caracteristic la o deplasare chimică de 162.3 ppm (d, $^1J_{\text{P}=\text{C}} = 84.2$ Hz).³

Încercările de a izola și caracteriza noul produs obținut au eșuat în repetate rânduri din cauza instabilității acestuia pe termen lung. Acesta se descompune lent în soluție în mai puțin de o săptămână ducând la formarea unor produși secundari neidentificați.

Reacția dintre $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{Ge}(\text{Cl})\text{Fl}$ **58** și Li a fost efectuată și în toluen cu scopul obținerii unor rezultate favorabile, însă nici această încercare nu a dus la rezultate experimentale mai bune.

Ținând cont de datele structurale obținute în urma investigațiilor prin spectroscopie RMN, se poate spune că reacția dintre $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{Ge}(\text{Cl})\text{Fl}$ **58** și Li a dus la formarea unui nou derivat ce conține unitatea $\text{P}=\text{C}$ și ciclul germafluorenilic în structura sa. Cel mai probabil, structura este una dimerică, însă elucidarea exactă a structurii moleculare necesită investigații experimentale și/sau teoretice suplimentare.

II.4.2. Reacția dintre $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{Ge}(\text{Cl})\text{Fl}$ și hidrură de sodiu

Reacția dintre $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{Ge}(\text{Cl})\text{Fl}$ **58** și NaH a fost testată în toluen și THF, utilizarea solventului THF ducând la rezultate experimentale mai favorabile.

În urma adăugării unei cantități echivalente de NaH peste o soluție de $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{Ge}(\text{Cl})\text{Fl}$ **58** în THF, un nou produs a fost obținut și analizat prin spectroscopie RMN. Un singlet a fost observat, având deplasarea chimică de 291.6 ppm în spectrul ^{31}P RMN. Raportul dintre compusul de pornire și produsul format a fost 1:1. Adăugarea unei cantități suplimentare de NaH (raport de 1:2) a dus la obținerea aceluiași produs cu un randament de 80%.

Două semnale caracteristice se pot distinge în zona alifatică a spectrului ^1H RMN cu deplasări chimice de: 1.31 și, respectiv, 1.43 ppm (Figura 39). Tripletul și dubletul cu deplasările chimice de 7.04 ppm (t, $J = 7.5$ Hz) și 7.49 ppm (d, $J = 7.8$ Hz), pot fi atribuite protonilor din ciclul germafluorenilic.

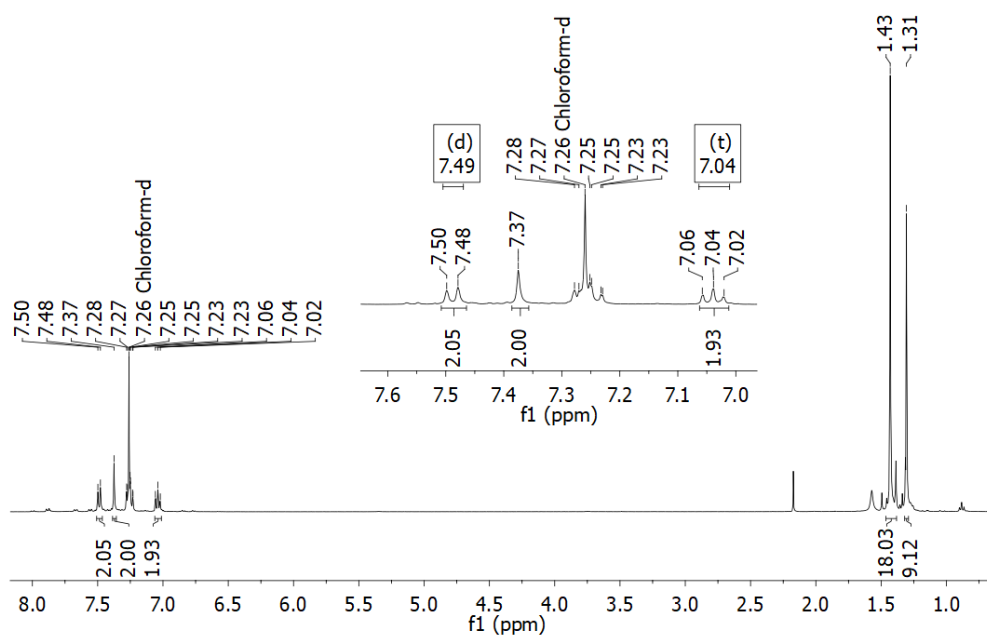


Figura 39. Spectrul ^1H RMN (CDCl_3 , 400.13 Hz) înregistrat pentru reacția dintre $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{Ge}(\text{Cl})\text{Fl}$ **58** și NaH.

În spectrul ^{13}C RMN, doi dubleți au fost observați având deplasările chimice de 32.9 ppm (d, $J = 68$ Hz) și 166.2 ppm (d, $J = 85.1$ Hz). În funcție de intensitatea cuplajului și valoarea constantei de cuplaj, primul semnal corespunde cel mai probabil unui atom de carbon aflat la 4 legături față de atomul de fosfor ($^4J_{\text{PC}}$), pe când al doilea semnal cu o constantă de cuplaj de 85.1 Hz corespunde atomului de carbon implicat în legătura P=C (Figura 40).

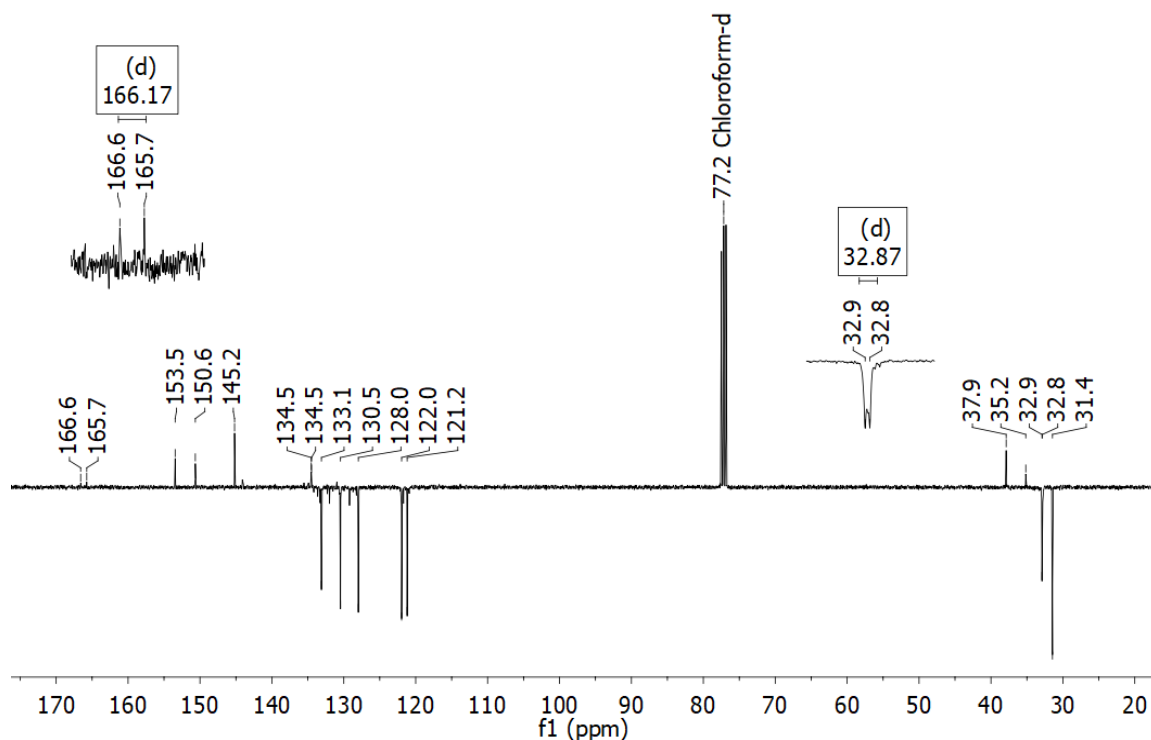


Figura 40. Spectru ^{13}C RMN (CDCl_3 , 100.61 Hz) înregistrat pentru reacția dintre $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})\text{--Ge}(\text{Cl})\text{Fl}$ **58** și NaH.

După cum a fost prezentat în secțiunile anterioare, diferiți compuși germafosfaalchenilici (dimeri alchilați, dimeri liniari sau dimeri ciclici) prezintă semnale caracteristice în spectrul ^{31}P RMN cu deplasări chimice în intervalul 280–300 ppm, pentru atomul de fosfor din unitatea P=C. Prin urmare, este dificilă propunerea unei structuri pentru derivatul obținut în urma reacției dintre compusul **58** și Li sau NaH. Cel mai probabil, structura compusului obținut este similară cu cea a precursorului **58**.

II.4.3. Reacția dintre Mes*P=C(Cl)–Ge(Cl)Fl și oxid de argint

Reacția dintre o soluție de Mes*P=C(Cl)–Ge(Cl)Fl **58** și Ag₂O a fost de asemenea investigată. Pe lângă câțiva compuși secundari de reacție, s-a format un produs majoritar cu un randament de aproximativ 75% și care prezintă un semnal de singlet în spectrul ³¹P RMN, cu o deplasare chimică de 291.5 ppm.

Conform investigațiilor prin spectroscopie RMN în soluție, se poate concluziona faptul că același derivat s-a obținut prin reacția dintre Mes*P=C(Cl)–Ge(Cl)Fl **58** și Li, NaH sau Ag₂O. Spectrele ³¹P și ¹H RMN comparate sunt prezentate în figurile de mai jos.

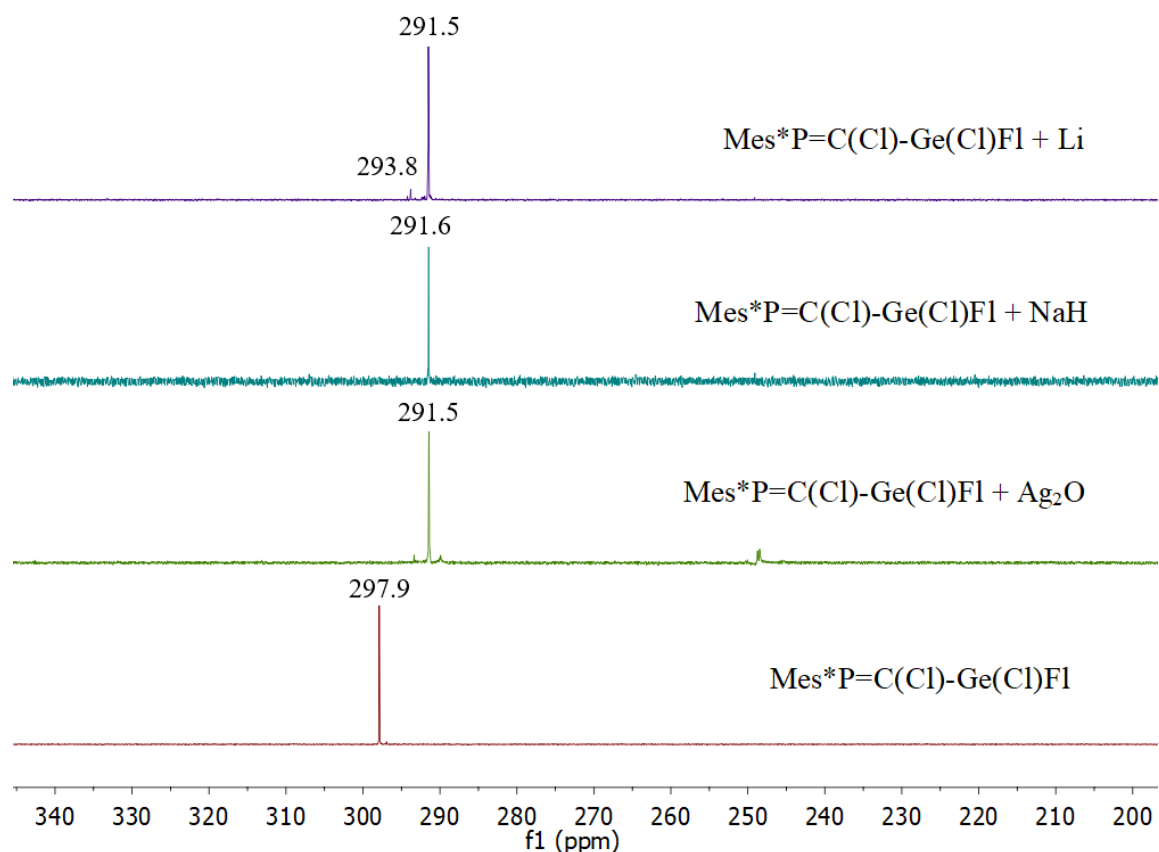


Figura 41. Spectre ³¹P RMN înregistrate pentru produsul de reacție neelucidat rezultat în urma reacției dintre Mes*P=C(Cl)–Ge(Cl)Fl **58** cu Li, NaH și Ag₂O. Spectrul ³¹P RMN pentru compusul de pornire **58** este inclus (roșu).

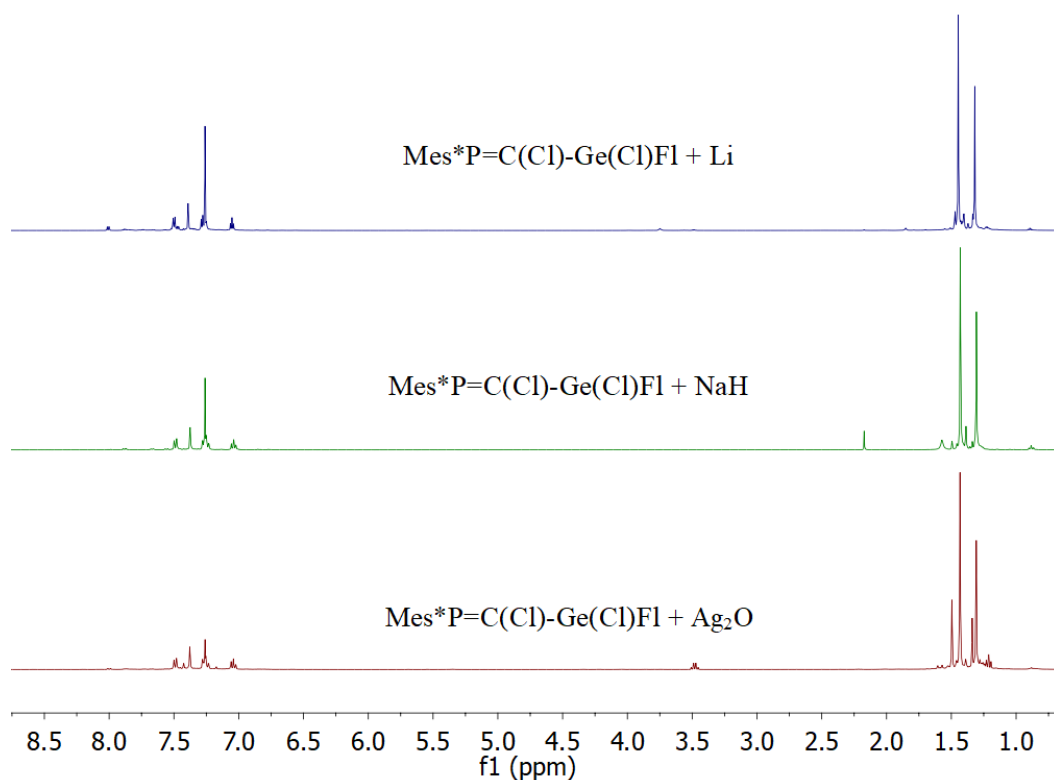


Figura 44. Spectre ^1H RMN înregistrate pentru produsul de reacție neelucidat rezultat în urma reacției dintre $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})\text{-Ge}(\text{Cl})\text{Fl}$ **58** cu Li, NaH și Ag_2O .

În concluzie, structura derivatului obținut este similară cu cea a precursorului, dar este posibilă și formarea unui dimer simetric, cu reținerea fragmentului $\text{P}=\text{C}$.

În plus, a fost investigată și reacția dintre $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})\text{-Ge}(\text{Cl})\text{Fl}$ **58** și Mg. Pe lângă precursorul nereacționat (15%), în amestecul de reacție au fost identificați cinci compuși cu semnale caracteristice în spectrul ^{31}P RMN având deplasări chimice între 289 ppm și 318 ppm.

În mod similar, reacția dintre **58** și KC_8 a dus la formarea unor produși de reacție cu semnale caracteristice în spectrul ^{31}P RMN având deplasări chimice între 280 și 340 ppm.

Alte investigații sunt încă în progres pentru a înțelege mai bine comportamentul chimic al sistemului germafosfapropenic, $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})\text{-Ge}(\text{Cl})\text{Fl}$ **58**.

II.5. Concluzii

II.6. Parte experimentală

Anexa II

Referințe

1. Le Floch, P. Phosphaalkene, Phospholyl and Phosphinine Ligands: New Tools in Coordination Chemistry and Catalysis. *Coord. Chem. Rev.* **250**, 627–681 (2006).
2. Matioszek, D., Kocor, T. -G., Castel, A., Nemeș, G., Escudié, J., Saffon, N. Phosphaalkenyl Germynes and their Gold, Tungsten and Molybdenum Complexes. *Chem. Commun.* **48**, 3629–3631 (2012).
3. Buta, L., Șeptelean, R., Moraru, I. -T., Soran, A., Silaghi-Dumitrescu, L., Nemeș, G. New Stable 3,1-Germaphosphapropenes. Synthesis and Structural Characterization. *Inorg. Chim. Acta* **486**, 648–653 (2019).
4. Kato, M., Ueta, Y., Ito, S. Gold(I) Complexation of Phosphanoxy-Substituted Phosphaalkenes for Activation-Free LAuCl Catalysis. *Chem. - A Eur. J.* **27**, 2469–2475 (2021).
5. Huang, H., Ding, H., Xu, S., Bai, J., Xiao, Q. Progress in the Synthesis and Applications of Phosphaalkenes. *Chinese J. Org. Chem.* **39**, 1263–1276 (2019).
6. Rigo, M., Habraken, E. R. M., Bhattacharyya, K., Weber, M., Ehlers, A. W., Mezailles, N., Sloatweg, C., Muller, C. Phosphinine-Based Ligands in Gold-Catalyzed Reactions. *Chem. - A Eur. J.* **25**, 8769–8779 (2019).
7. Yoshifuji, M. Sterically Protected Organophosphorus Compounds in Low Coordination States. *J. Chem. Soc. - Dalt. Trans.* 3343–3349 (1998).
8. Yoshifuji, M. Protecting Groups for Stabilization of Inter-Element Linkages. *J. Organomet. Chem.* **611**, 210–216 (2000).
9. Pailhous, I., Ranaivonjatovo, H., Escudié, J., Declercq, J. P., Dubourg, A. From a Transient 3-Germa-1-phosphabutadiene to a 1,2-Bis(phosphaalkenyl)-1,2-digermacyclobutane. *Organometallics* **18**, 1622–1628 (1999).
10. Ghereg, D., Andre, E., Gornitzka, H., Escudié, J., Ouhsaine, F., Saffon, N. Miqueu, K., Sotiropoulos, J. -M. Versatile Stereoselective Cycloadditions between Heterocumulenes and Phosphagermaallene $\text{Tip}(t\text{Bu})\text{Ge}=\text{C}=\text{PMes}^*$: Experimental and Theoretical Investigations. *Chem. - A Eur. J.* **17**, 12763–12772 (2011).
11. El Kettani, S. E. C., Escudié, J., Couret, C., Ranaivonjatovo, H., Lazraq, M., Soufiaoui, M., Gornitzka, H., Cretiu Nemeș, G. The Use of a Germene for the Synthesis of Esters of α -Germyl-Substituted α -Amino Acid and α -

- Aminophosphonic Acid. *Chem. Commun.* **3**, 1662–1663 (2003).
12. Kocsor, T. -G., Deak, N., Ghereg, D., Nemeş, G., Escudié, J., Gornitzka, H., Ladeira, S., Castel, A. Comparison of Reactivity of Phosphagermaallene $\text{Tip}(t\text{Bu})\text{Ge}=\text{C}=\text{PMes}^*$ Towards Sulfur Ylides. *J. Organomet. Chem.* **755**, 120–124 (2014).
 13. Ghereg, D., Ouhsaine, F., Escudié, J., Labat, S., Andre, E., Miqueu, K., Sotiropoulos, J. -M., Gornitzka, H., Saffon, L. Versatile Reactivity of Phosphagermaallene $\text{Tip}(t\text{Bu})\text{Ge}=\text{C}=\text{PMes}^*$ with α -Ethylenic Esters. *Organometallics* **32**, 1085–1093 (2013).
 14. Mathey, F. Phospha-Organic Chemistry: Panorama and Perspectives. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **42**, 1578–1604 (2003).
 15. Liu, Y., Ballweg, D., Muller, T., Guzei, I. A., Clark, R. W., West, R. Chemistry of the Aromatic 9-Germafluorenyl Dianion and Some Related Silicon and Carbon Species. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 12174–12181 (2002).
 16. Chen, R. -F., Zheng, C., Fan, Q. -L., Huang, W. Structural, Electronic, and Optical Properties of 9-Heterofluorenes: A Quantum Chemical Study. *J. Comput. Chem.* **28**, 2091–2101 (2007).
 17. Buta, L., Şeptelean, R., Soran, A., Aghion, I. -A., Moraru, I. -T., Nemeş, G. The Modulation of 9-Chloro-9-Phosphaalkenylchloro-9-Germafluorene Reactivity through Organolithium Reagents. *Polyhedron* **210**, 115505 (2021).
 18. Escudié, J., Ranaivonjatovo, H., Rigon, L. Heavy Allenes and Cumulenes $\text{E}=\text{C}=\text{E}'$ and $\text{E}=\text{C}=\text{C}=\text{E}'$ ($\text{E} = \text{P, As, Si, Ge, Sn}$; $\text{E}' = \text{C, N, P, As, O, S}$). *Chem. Rev.* **100**, 3639–3696 (2000).
 19. Escudié, J., Ranaivonjatovo, H. Group 14 and 15 Heteroallenes $\text{E}=\text{C}=\text{C}$ and $\text{E}=\text{C}=\text{E}'$. *Organometallics* **26**, 1542–1559 (2007).
 20. Escudié, J., Nemeş, G. Phosphasilaallenes $\text{Si}=\text{C}=\text{P}-$ and Phosphagermaallenes $>\text{Ge}=\text{C}=\text{P}-$. *Comptes Rendus Chim.* **13**, 954–963 (2010).
 21. Ouhsaine, F., Andre, E., Sotiropoulos, J. -M., Escudié, J., Ranaivonjatovo, H., Gornitzka, H., Saffon, N., Miqueu, K., Lazraq, M. The Reactivity of Phosphagermaallene $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}=\text{Ge}(t\text{Bu})\text{Tip}$ Toward Aldehydes and Ketones: An Experimental and Theoretical Study. *Organometallics* **29**, 2566–2578 (2010).
 22. Petrar, P. M., Nemeş, G., Silaghi-Dumitrescu, I., Ranaivonjatovo, H., Gornitzka, H., Escudié, J. 1,3-Digermacyclobutanes with Exocyclic $\text{C}=\text{P}$ and $\text{C}=\text{P}=\text{S}$ Double Bonds. *Chem. Commun.* 4149–4151 (2007).

23. Bartok, A., Şeptelean, R., Petrar, P. M., Nemeş, G. New Silyl-Substituted Phosphaalkenes $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{Si}(\text{Cl})\text{PhR}$, Promising Building Blocks in Silicon and Phosphorus Chemistry. *J. Organomet. Chem.* **724**, 200–205 (2013).
24. El Harouch, Y., Heinz, G., Ranaivonjatovo, H., Escudié, J. The First Stable 3,1-Germaphosphaallene $\text{Tip}(t\text{Bu})\text{Ge}=\text{C}=\text{PAr}$. *J. Organometallic Chem.* **643–644**, 202–208 (2002).
25. Ramdane, H., Ranaivonjatovo, H., Escudié, J., Mathieu, S., Knouzi, N. $\text{Mes}_2\text{Ge}=\text{C}=\text{PAr}$: The First Germaphosphaallene. *Organometallics* **15**, 3070–3075 (1996).
26. Baines, K. M., Stibbs, W. G. The Molecular Structure of Organogermanium Compounds. *Coord. Chem. Rev.* **145**, 157–200 (1995).
27. Nemeş, G., Escudié, J., Silaghi-Dumitrescu, I., Ranaivonjatovo, H., Silaghi-Dumitrescu, L., Gornitzka, H. New Digermylalkenes and Digermylalkynes: [1,3]-Chlorine Shifts in Organogermanium Chemistry? *Organometallics* **26**, 5136–5139 (2007).
28. Holloway, C. E., Melnik, M. Germanium Organometallic Compounds: Classification and Analysis of Crystallographic and Structural Data. **25**, 185–266 (2002).
29. Janiak, C. A Critical Account on π - π Stacking in Metal Complexes with Aromatic Nitrogen-Containing Ligands. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 3885–3896 (2000).
30. Hunter, C. A., Sanders, J. K. M. The Nature of π - π Interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 5525–5534 (1990).

CAPITOLUL III

NOI DERIVAȚI GERMAFOSFAALCHENILICI: REACTIVITATE CU METALE TRANZIȚIONALE

III.1. Introducere

Includerea atomului de germaniu într-un ciclu fluorenilic cu proprietăți electronice extinse reprezintă o abordare nouă în studiul sistemelor germafosfapropenice. În acest context, doi noi derivați au fost obținuți și raportați în cadrul grupului nostru de cercetare:¹¹ 9-cloro-9-fosfaalchenilcloro-9-germafluoren **58** și 9,9-bis(fosfaalchenilcloro)-9-germafluoren **59**, cu scopul de a investiga influența sistemului electronic conjugat extins dat de unitatea germafluorenil.

Pentru a evalua efectele electronice și sterice suplimentare induse de fragmentele ce conțin metale tranziționale, raportăm aici un studiu de reactivitate al noilor derivați germafosfalchenilici cu metale din blocul *d*: Au, Pd, W și Fe. Se discută în special capacitatea de coordonare, metodele de sinteză, caracterizarea fizico-chimică și investigațiile structurale ale complexilor obținuți.

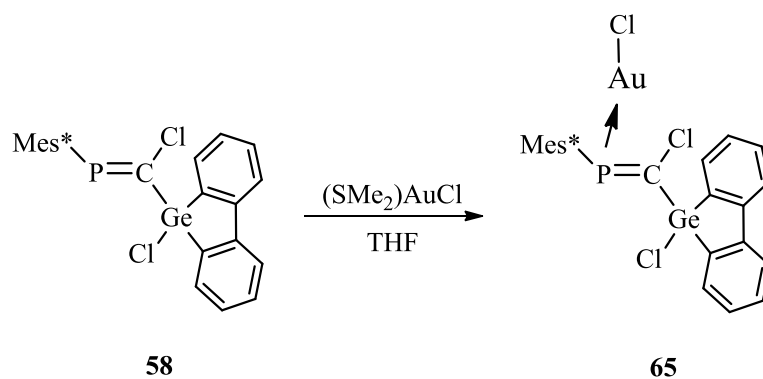
III.2. Reacția dintre derivații 9-cloro-9-fosfaalchenilcloro-9-germafluoren și 9,9-bis(fosfaalchenilcloro)-9-germafluoren cu metale tranziționale

III.2.1. Reacția dintre derivații $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{Ge}(\text{Cl})\text{Fl}$ și $[\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})]_2-\text{GeFl}$ cu Me_2SAuCl

Reacția dintre Me_2SAuCl și $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{Ge}(\text{Cl})\text{Fl}$ **58** sau $[\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})]_2-\text{GeFl}$ **59** a dus la obținerea complexilor metalici corespunzători: clorura de (9-cloro-9-fosfaalchenilcloro-9-germafluoren)aur(I) **65** (Schema 38) și clorura de [bis(9-cloro-9-fosfaalchenilcloro)-9-germafluoren]aur(I) **66** (Schema 39).

Ambii complecși metalici **65** și **66** au fost obținuți cu randamente foarte bune.

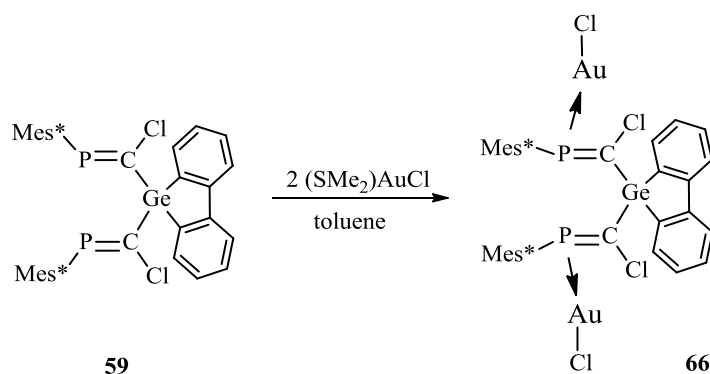
Ligandul $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{Ge}(\text{Cl})\text{Fl}$ **58** prezintă un semnal caracteristic de singlet în spectrul ^{31}P RMN cu deplasarea chimică de 297.9 ppm,¹⁴ pe când noul complex metalic corespunzător, **65**, prezintă un semnal mai ecranat cu deplasarea chimică de 239.7 ppm. Un al doilea singlet a fost de asemenea observat în spectrul de fosfor, cu deplasarea chimică de 244.5 ppm ce corespunde, cel mai probabil, izomerului *E* al complexului **65**.



Schema 38. Sinteza derivatului

clorură de (9-cloro-9-fosfaalchenilcloro-9-germafluoren)aur(I) **65**.

Pentru complexul metallic **66** un semnal specific se observă în spectrul ^{31}P RMN (δ : 238.4 ppm), semnal mai ecranat față de cel caracteristic ligandului corespunzător, **59** (δ : 290.1 ppm). Derivatul **66** are o structură moleculară simetrică. Câte un fragment de Au–Cl este legat de fiecare atom de fosfor ducând la formarea complexului bimetalic.



Schema 39. Sinteza derivatului

clorură de [bis(9-cloro-9-fosfaalchenilcloro)-9-germafluoren]aur(I) **66**.

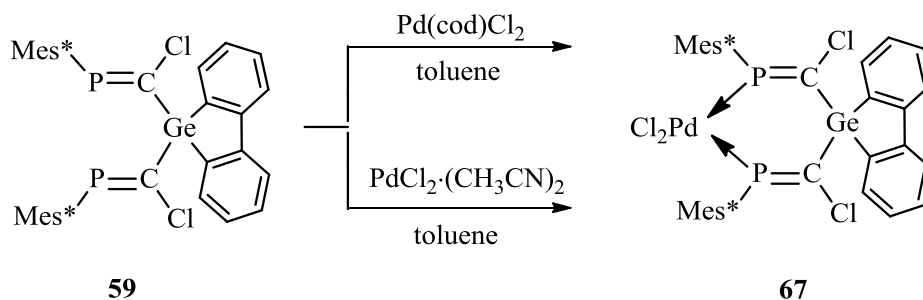
Noi complecși sunt stabili atât în stare solidă cât și în soluție pentru o perioadă nedefinită de timp.

III.2.2. Reacția dintre derivații $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})\text{-Ge}(\text{Cl})\text{Fl}$ și $[\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})]_2\text{-GeFl}$ cu agenți conținând paladiu

S-a testat capacitatea de coordinare a $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})\text{-Ge}(\text{Cl})\text{Fl}$ **58** și $[\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})]_2\text{-GeFl}$ **59** cu fragmente conținând paladiu.

$\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})\text{-Ge}(\text{Cl})\text{Fl}$ **58** a fost supus reacției cu $\text{Pd}(\text{cod})\text{Cl}_2$ în toluen, dar reacția nu a avut loc. O modalitate alternativă de sinteză a constat în utilizarea $\text{PdCl}_2 \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2$. Din păcate, niciunul dintre reactivii cu Pd menționați mai sus nu a dus la obținerea cu succes a complexului țintă. În ambele cazuri, spectrele ^{31}P RMN evidențiază formarea unor compuși cu deplasări chimice în intervalul 200–250 ppm, compuși care dau semnale specifice pentru derivați ce conțin unitatea $\text{P}=\text{C}$. Având în vedere formarea numeroșilor produși de reacție, încercările de a separa aceste specii au fost fără succes.

Prin contrast, reacția dintre $[\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})]_2\text{-GeFl}$ **59** și $\text{Pd}(\text{cod})\text{Cl}_2$ sau $\text{PdCl}_2 \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2$ a avut loc cu randamente foarte bune pentru ambele cazuri (Schema 40).



Schema 40. Sinteza derivatului

diclorură de [bis(9-cloro-9-fosfaalchenilcloro)-9-germafluoren]palladiu(II) **67**.

Structura moleculară a complexului metallic **67** este una simetrică în care fiecare atom de fosfor coordonează la același centru cu paladiu în mod bidentat, ducând la formarea unui chelat.

Nu au fost observate diferențe majore în ceea ce privește randamentele de obținere al complexului **67**, indiferent că s-a utilizat $\text{Pd}(\text{cod})\text{Cl}_2$ sau $\text{PdCl}_2 \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2$. Ambii catalizatori de paladiu au demonstrat eficiență asemănătoare pentru obținerea complexului de interes.

Diclorura de [bis(9-cloro-9-fosfaalchenilcloro)-9-germafluoren]palladiu(II) **67** a fost complet caracterizată în soluție și în stare solidă.

III.2.3. Capacitatea de coordinare a Mes*P=C(Cl)–Ge(Cl)Fl în reacție cu agenți conținând wolfram sau fier

Pentru a investiga comportamentul chimic al ligandului Mes*P=C(Cl)–Ge(Cl)Fl **58**, s-a testat capacitatea de coordinare în reacție cu W(CO)₅THF și Fe(CO)₅.

În urma reacției dintre Mes*P=C(Cl)–Ge(Cl)Fl **58** și W(CO)₅THF, s-a observat formarea unui nou compus cu o conversie de aproximativ 25% (δ : 318.2 ppm în spectrul ³¹P RMN), deci 75% din ligand rămânând nereacționat (Figura 45, verde). Refluxând amestecul de reacție pentru încă o oră, 70% din ligandul Mes*P=C(Cl)–Ge(Cl)Fl **58** a rămas nereacționat. În amestecul final de reacție, prin spectrele ³¹P RMN înregistrate, au fost evidențiați și alți produși de reacție cu semnale caracteristice având deplasări chimice de –88.4 ppm, 274.4 ppm și, respectiv, 339.7 ppm, produși care nu au putut fi separați și caracterizați (Figura 45, roșu).

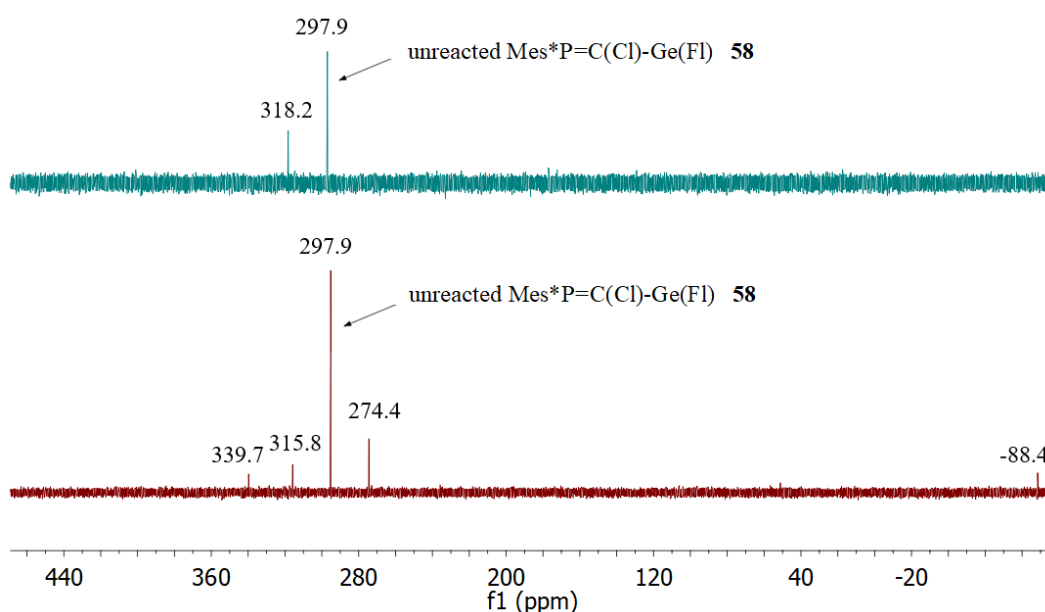


Figura 45. Spectre ³¹P RMN înregistrate pentru amestecul rezultat în urma reacției dintre W(CO)₅THF și Mes*P=C(Cl)–Ge(Cl)Fl **58**: după o oră de reflux (sus—verde); după două ore de reflux (jos—roșu).

Reacția dintre Mes*P=C(Cl)–Ge(Cl)Fl **58** și Fe(CO)₅ în THF a dus la formarea a trei produși de reacție în raport de 1:1:1 având deplasările chimice caracteristice de 293.1 ppm, 293.8 ppm și, respectiv, 299.8 ppm în spectrul ³¹P RMN (Figura 46). Încercările de a

separa acești derivați au eșuat până acum. S-a observat formarea unei cantități semnificative de precipitat care nu a putut fi solubilizat în solvenți organici frecvent utilizați.

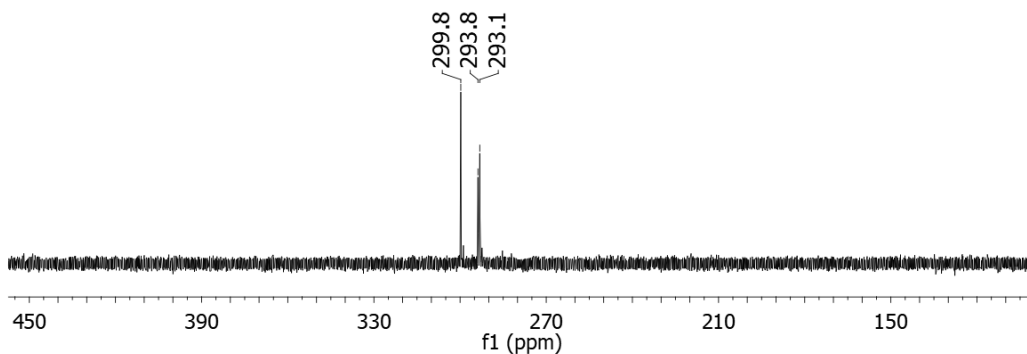


Figura 46. Spectru ³¹P RMN înregistrat pentru amestecul rezultat în urma reacției dintre $\text{Fe}(\text{CO})_5$ și $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})\text{-Ge}(\text{Cl})\text{Fl}$ **58**.

Într-un experiment paralel, s-a investigat reacția dintre $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})\text{-Ge}(\text{Cl})\text{Fl}$ **58** și $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. Trei produși de reacție au fost obținuți și evidențiați în spectrul ³¹P RMN aflându-se în raport de 1:1:1 (Figura 47).

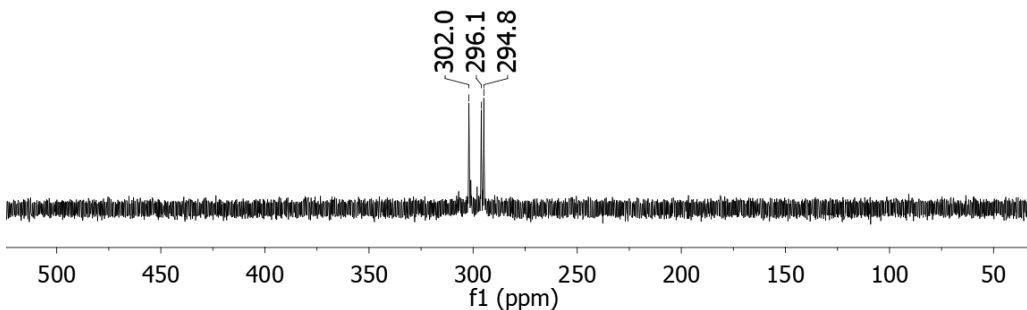


Figura 47. Spectru ³¹P RMN înregistrat pentru amestecul rezultat în urma reacției dintre $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ și $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})\text{-Ge}(\text{Cl})\text{Fl}$ **58**.

Sunt necesare investigații suplimentare pentru a descoperi condițiile optime care ar duce la obținerea complexilor metalici țărtați.

III.3. Proprietăți fizico-chimice ale noilor complecși cu metale tranziționale

III.3.1. Investigații prin spectroscopie RMN și spectrometrie de masă

Complecșii metalici mono- (**65**) și difosfaalchenil (**66**) germafluorenilici cu Au(I) au fost caracterizați în soluție prin spectroscopie RMN.

În spectrul ^{31}P RMN pentru derivatul **65** se disting două semnale caracteristice cu deplasări chimice de 239.7 ppm și 244.5 ppm, mai ecranate față de semnalul corespunzător ligandului **58** (297.9 ppm) (Figura 48).

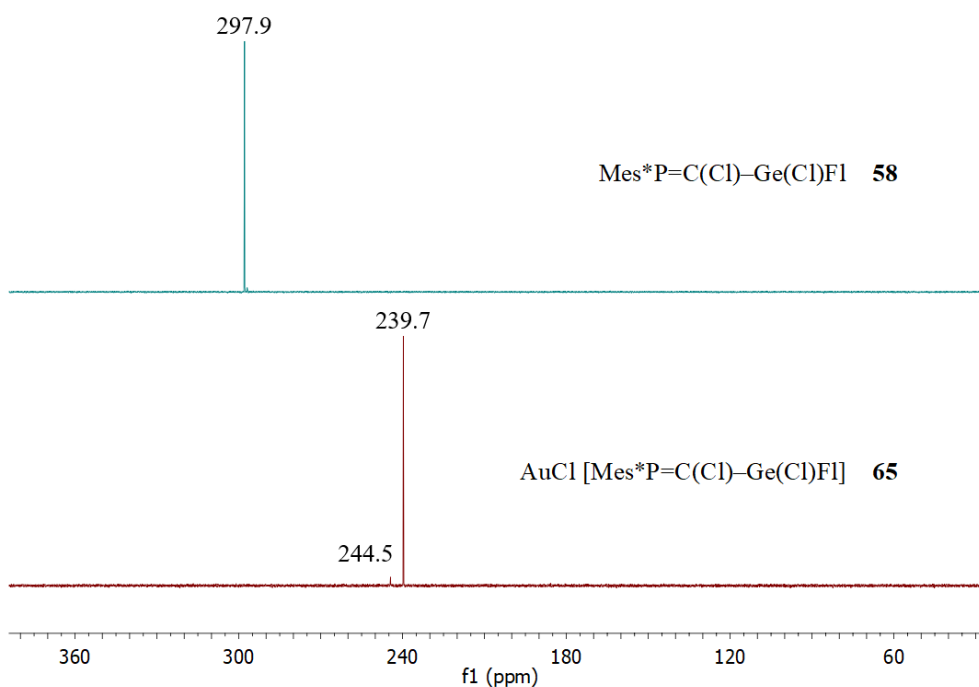


Figura 48. Spectre ^{31}P RMN înregistrate pentru $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{Ge}(\text{Cl})\text{Fl}$ **58** și complexul acestuia cu aur, $\text{AuCl}[\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{Ge}(\text{Cl})\text{Fl}]$ **65**.

Spectrele ^1H și ^{13}C RMN înregistrate pentru $\text{AuCl}[\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{Ge}(\text{Cl})\text{Fl}]$ **65** evidențiază formarea a doi izomeri **65a** și **65b** cu ușoare diferențe de geometrie care corespund, cel mai probabil, izomerilor *Z-E* ce coexistă în soluție.

Spectrul ^1H RMN pentru complexul **65** (Figura 49) prezintă semnalele caracteristice atribuite protonilor aparținând ciclului germafluorenil, având deplasări chimice între 7.4 ppm și 8.0 ppm. Dubletul cu deplasarea chimică de 7.55 ppm ($^4J_{\text{HH}} = 4.0$ Hz) este atribuit protonilor echivalenți din poziția *meta* a grupării Mes^* .

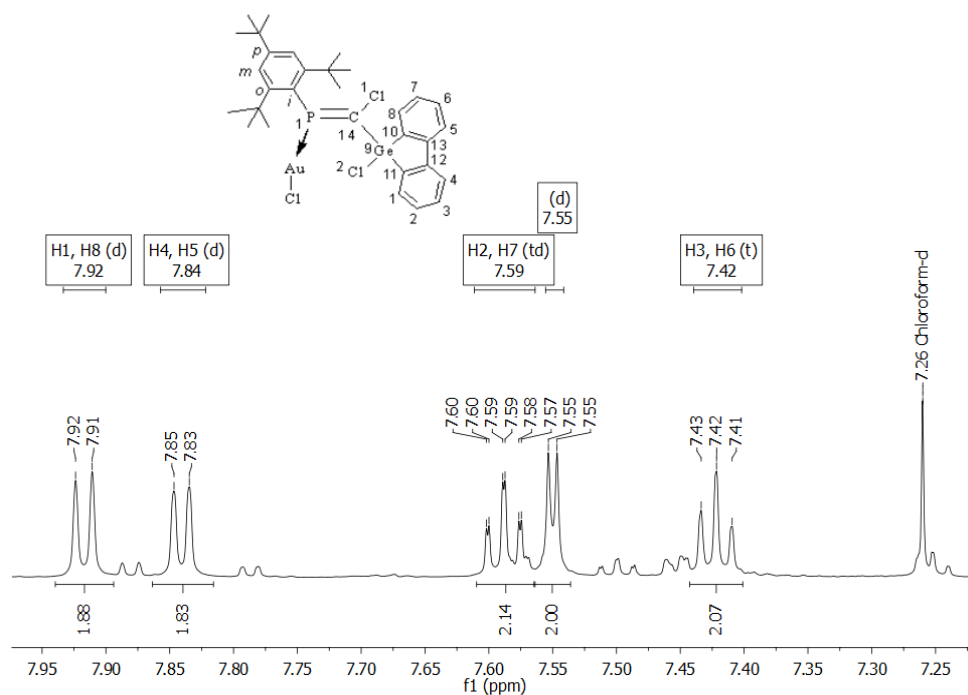


Figura 49. Fragment al spectrului ^1H RMN (600.13 MHz, CDCl_3) înregistrat pentru complexul de aur, $\text{AuCl}\cdot[\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})\text{--Ge}(\text{Cl})\text{Fl}]$ **65a**.

În spectrul ^{13}C RMN, semnalul caracteristic atribuit atomului de carbon din unitatea $\text{P}=\text{C}$ are o deplasare chimică de 162.2 ppm, cu o constantă de cuplaj considerabil mai mică (d, $^1J_{\text{P}=\text{C}} = 23.0$ Hz). În cazul compusului 9-cloro-9-fosfaalchenilcloro-9-germafluoren **58**, valoarea constantei de cuplaj este de 84.2 Hz ($\text{P}=\text{C}$).¹¹

În mod similar, reacția dintre 9,9-bis(fosfaalchenilcloro)-9-germafluoren **59** și $(\text{SMe}_2)\text{AuCl}$ a dus la formarea unui nou complex cu aur, având structură simetrică, **66**. În spectrul ^{31}P RMN se observă un semnal caracteristic cu o deplasare chimică de 238.4 ppm atribuit atomilor de fosfor echivalenți din compusul **66**. Ligandul **59** prezintă un semnal caracteristic cu o deplasare chimică de 290.1 ppm (Figura 50).

Noul complex **66** a fost caracterizat doar în soluție prin spectroscopie RMN. Determinarea structurii moleculare în stare solidă prin difracție de raze X pe monocristal nu a fost posibilă.

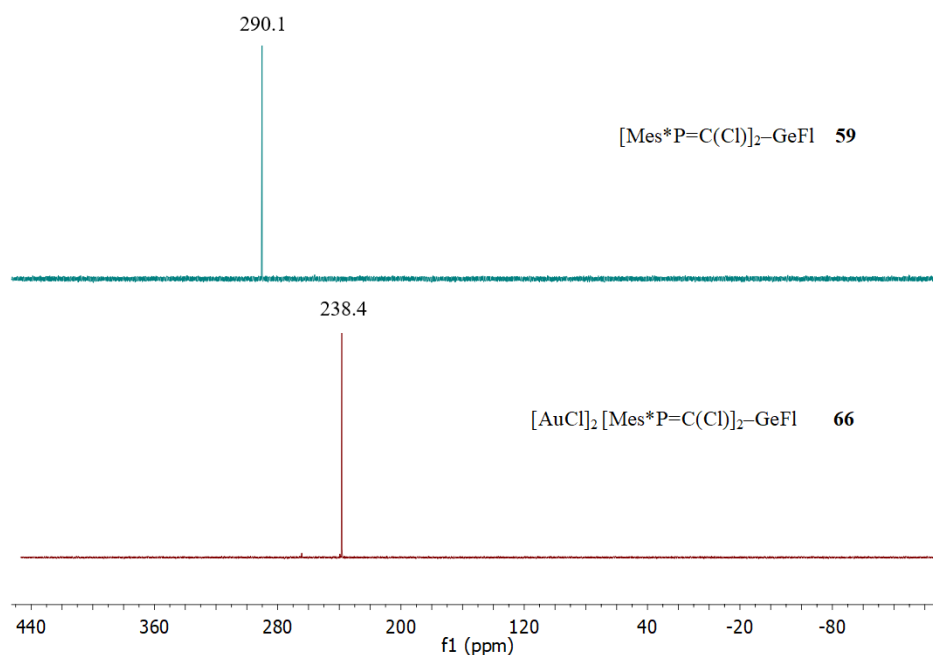


Figura 50. Spectre ^{31}P RMN înregistrate pentru $[\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})]_2\text{-GeFl}$ **59** și complexul cu aur $[\text{AuCl}]_2\cdot[\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})]_2\text{-GeFl}$ **66**.

Un alt complex metalic obținut a fost compusul **67**, o diclorură ce conține paladiu. Acesta a fost complet caracterizat atât în soluție, cât și în stare solidă. Singletul din spectrul ^{31}P RMN având deplasarea chimică de 236.3 ppm este atribuit atomilor de fosfor din complexul **67** (Figura 51).

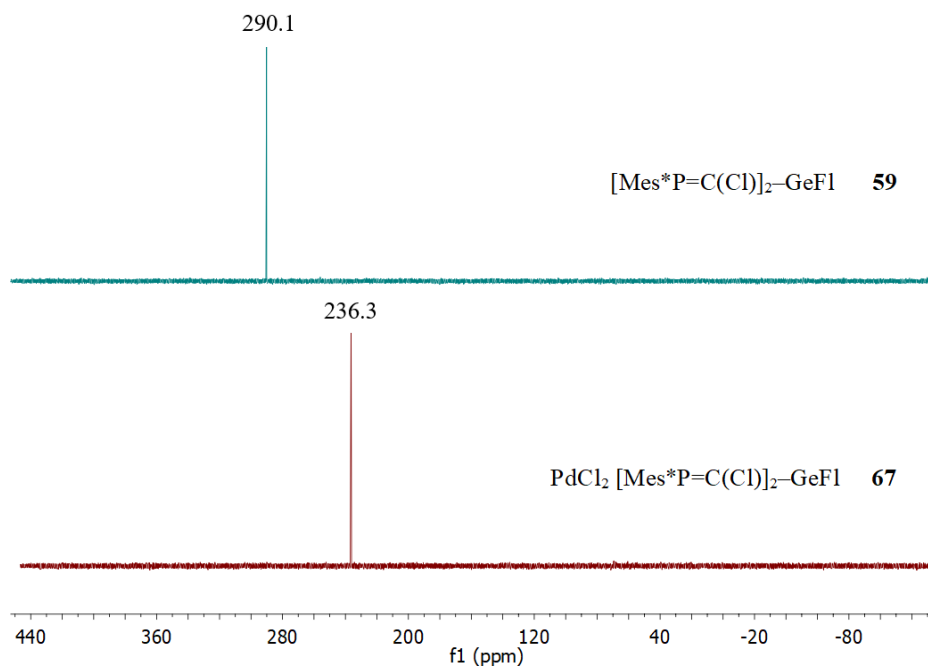


Figura 51. Spectre ^{31}P RMN înregistrate pentru $[\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})]_2\text{-GeFl}$ **59** și complexul cu paladiu $\text{PdCl}_2\cdot[\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})]_2\text{-GeFl}$ **67**.

Complexul **65**, clorură de (9-cloro-9-fosfaalchenilcloro-9-germafluoren)aur(I), a fost caracterizat și prin spectrometrie de masă de înaltă rezoluție. Picul molecular a fost evidențiat cu exactitate demonstrând obținerea complexului cu Au(I). Masa calculată pentru acest complex **65** este $[M+CH_3CN-Cl]$ 822.1146, pe când masa determinată în urma analizei de spectrometrie este 822.11458.

III.3.2. Analiza structurii moleculare în stare solidă pentru noii complecși cu metale tranziționale

III.3.2.1. Structura moleculară în stare solidă a noului complex cu aur(I): clorură de (9-cloro-9-fosfaalchenilcloro-9-germafluoren)aur(I)

Cristale de clorură de (9-cloro-9-fosfaalchenilcloro-9-germafluoren)aur(I) **65** au fost obținute dintr-un amestec de hexan și CH_2Cl_2 , la temperatura camerei, prin evapoarea lentă a amestecului de solvenți. Structura moleculară în stare solidă a fost determinată prin difracție de raze X pe monocristal și este prezentată în Figura 53.

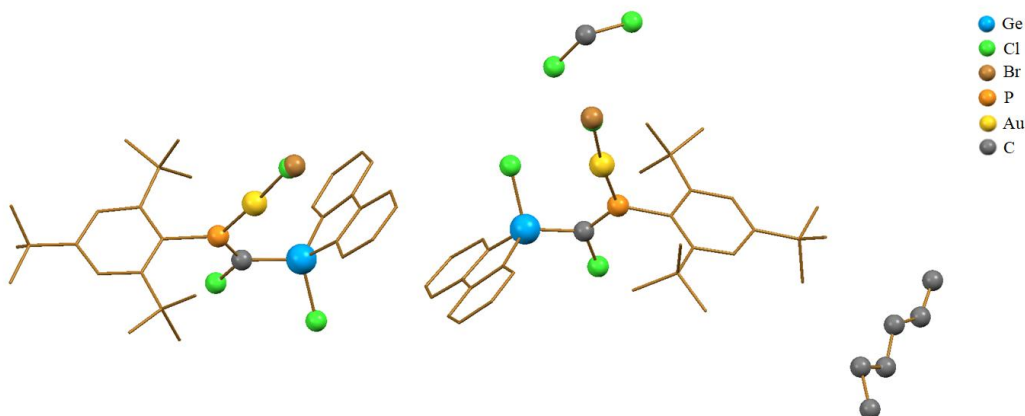


Figura 53. Structura moleculară în stare solidă a unității asimetrice a complexului $AuCl \cdot [Mes^*P=C(Cl)-Ge(Cl)Fl]$ **65** conținând doi izomeri și câte o moleculă de hexan și diclorometan. Atomii de hidrogen sunt omiși pentru claritate.

Unitatea asimetrică a derivatului **65** conține doi izomeri: **65a** (Figura 54) și **65b** (Figura 55). Ambii izomeri conțin ligandul corespunzător germafosfaalchenilic cu legătură P–Au. În mod surprinzător, o dezordine de substituție Cl/Br a fost observată.

Lungimea legăturii P=C este de 1.659(3) Å și de 1.658(3) Å în izomerii **65a** și, respectiv, **65b**, aceste valori fiind comparabile cu cele raportate în literatura de specialitate pentru compuși similari.²⁸ Lungimile de legături P–C_{ipso} (1.813(3) Å și 1.808(3) Å) sunt

ușor mai mici în comparație cu aceeași lungime de legătură în ligandul **58** (1.846(3) Å). Aceeași tendință se observă și pentru legăturile =C–Ge. Lungimile de legături caracteristice celor doi izomeri cu Au sunt cele specifice legăturilor P–Au (2.213(1) Å pentru **65a** și 2.208(1) Å pentru **65b**) și Au–Cl (2.246(4) Å pentru **65a** și 2.255(8) Å pentru **65b**).

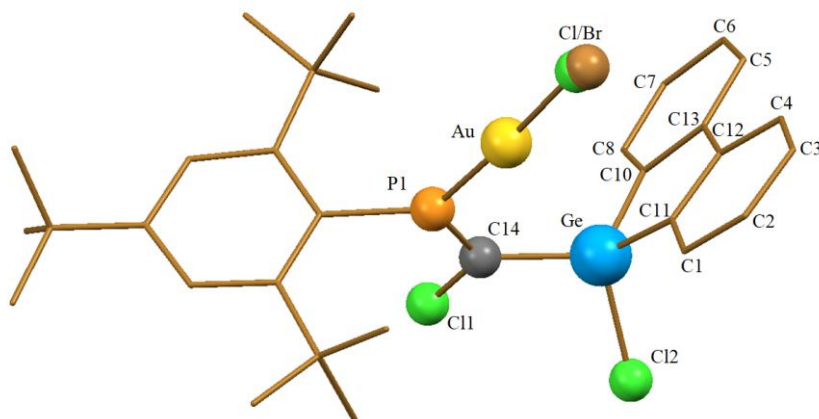


Figura 54. Structura moleculară a izomerului **65a**, AuCl·[Mes*P=C(Cl)–Ge(Cl)FI].

Atomii de hidrogen sunt omiși pentru claritate.

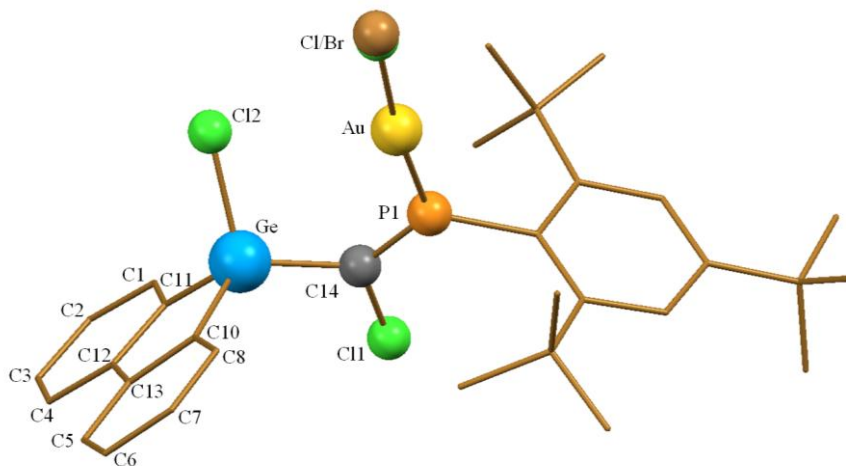


Figura 55. Structura moleculară a izomerului **65b**, AuCl·[Mes*P=C(Cl)–Ge(Cl)FI].

Atomii de hidrogen sunt omiși pentru claritate.

Principala diferență dintre cei doi izomeri **65a** și **65b** constă în unghiul diedric Cl–Ge–C–Cl. În izomerul **65a** [Cl2–Ge9–C14–C11 –45.70(15)°] o conformație sinclinală sau gauche se observă, pe când în izomerul **65b** [Cl2–Ge9–C14–C11 –145.04(12)°] se observă o conformație anticlinală. Unghiurile C=P–Au au valori de 120.17(10)° și 124.29(10)° pentru cei doi izomeri, **65a** și, respectiv, **65b** iar unghiurile Au–P=C–Cl sunt de –175.06(12)° pentru **65a** și –174.32(11)° pentru **65b**.

III.3.2.2. Structura moleculară în stare solidă a noului complex cu paladiu(II): diclorură de [bis(9-cloro-9-foşfaalchenilcloro)-9-germafluoren]paladiu(II)

Complexul cu Pd a fost obținut în urma reacției dintre $[\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})]_2\text{-GeFl } \mathbf{59}$ și $\text{Pd}(\text{cod})\text{Cl}_2$ sau $\text{PdCl}_2 \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2$.

Diclorura de [bis(9-cloro-9-foşfaalchenilcloro)-9-germafluoren]paladiu(II) **67**, cristalizează în sistem monoclinic ca solvat cu CH_2Cl_2 . Unitatea asimetrică conține o singură moleculă în care cele două unități germafosfaalchenil coordonează la același centru cu Pd în mod simetric, ducând la formarea unui complex bidentat chelatic (Figura 57).

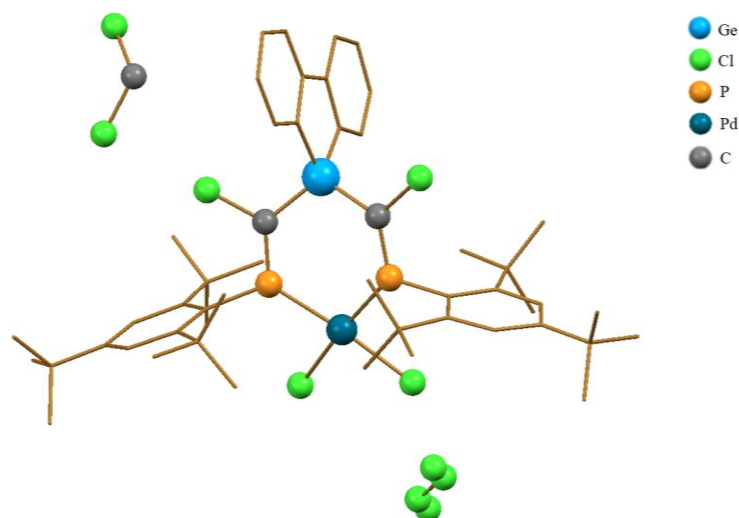


Figura 57. Structura moleculară a unității asimetrice pentru o moleculă de $\text{PdCl}_2 \cdot [\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})]_2\text{-GeFl } \mathbf{67}$ ce cristalizează cu CH_2Cl_2 . Atomii de hidrogen sunt omiși pentru claritate.

Așa cum se poate observa în Figura 57, geometria de coordinare în jurul atomului de paladiu este una plan pătrată, atomii de fosfor având un aranjament *cis*.

Diferențe notabile se pot observa prin compararea structurii ligandului **59** cu cea a complexului de Pd **67**. De exemplu, unghiurile *Cipso*-P=C în **59** sunt de $105.8(3)^\circ$ și $104.5(3)^\circ$, pe când în **67** aceste unghiuri au valori de $110.58(12)^\circ$ și, respectiv, $109.51(12)^\circ$. Aceeași tendință se observă și pentru unghiurile P=C-Ge.

Lungimile de legături P-Pd sunt de $2.253(1) \text{ \AA}$ și, respectiv, $2.254(1) \text{ \AA}$ în complexul **67**, pe când lungimile de legături Pd-Cl de $2.309(1) \text{ \AA}$ și, respectiv, $2.307(1) \text{ \AA}$ (Figura 58). Lungimile legăturilor P=C în ligandul disubstituit $[\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})]_2\text{-GeFl } \mathbf{59}$ ($1.661(6) \text{ \AA}$ și $1.672(5) \text{ \AA}$) au valori similare cu cele corespunzătoare din structura complexului de Pd **67** ($1.661(3) \text{ \AA}$ și $1.660(3) \text{ \AA}$). Unghiurile P-C*ipso* sunt ușor mai scurte

în complexul chelatic **67** (1.812(3) Å și 1.813(3) Å) față de aceleași unghiuri P–Cipso din structura ligandului **59** (1.822(7) Å and 1.842(5) Å).²⁸

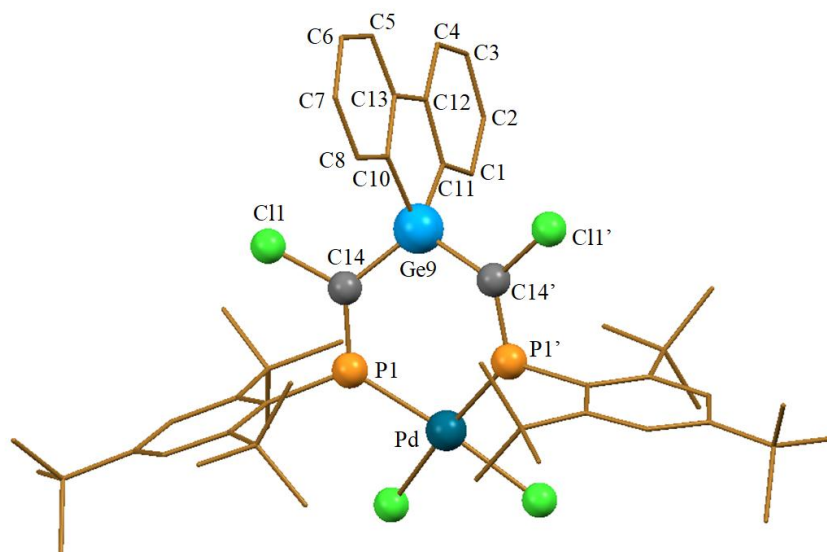


Figura 58. Structura moleculară pentru complexul $\text{PdCl}_2 \cdot [\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})]_2\text{-GeFI}$ **67**.
Atomii de hidrogen sunt omiși pentru claritate.

III.4. Calcule DFT pentru noii complecși cu metale tranziționale

Geometriile moleculare ale celor doi complecși cu aur și paladiu (**65** și **67**) au fost investigate prin intermediul calculelor DFT. Conform datelor obținute, parametrii geometrici calculați în fază gazoasă sunt comparabili cu cei determinați experimental în stare solidă.

De exemplu, lungimile legăturilor calculate prin metodele DFT pentru complexul **65** (Figura 60) (Ge–Cl 2.158 Å, =C–Ge 1.965 Å, P=C 1.663 Å, P–Au 2.226 Å, Au–Cl 2.268 Å, precum și valoarea unghiului P–Au–Cl 177.0°) sunt similare cu cele determinate prin difracție de raze X pe monocristal.

Efectele electronice secundare au fost, de asemenea, calculate prin analize NBO, evidențiind hiperconjugările care apar în structura moleculară a complexului de aur, și care duc la scurtarea considerabilă a legăturii Ge–Cl (2.158(1) Å măsurat, 2.158 Å calculat), în comparație cu valoarea de 2.22 Å calculată prin însumarea razelor covalente ale atomilor de Ge și Cl. Aceste observații sunt în acord cu constatările teoretice raportate anterior pentru derivați similari.^{33–37}

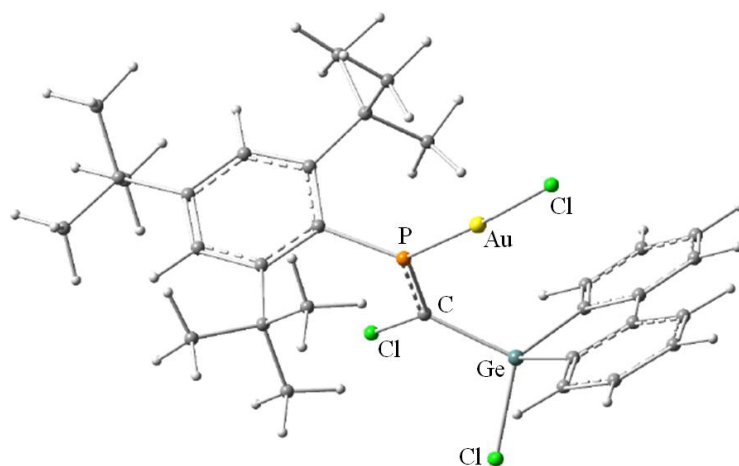


Figura 60. Structura DFT optimizată a complexului $\text{AuCl}\cdot[\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})\text{--Ge}(\text{Cl})\text{FI}]$ **65**.

Analizele DFT efectuate pentru derivatul **67**, complexul bidentat de paladiu, au evidențiat aceleași caracteristici structurale. Geometria moleculară optimizată a acestei specii este redată în Figura 61.

Printre cei mai semnificativi parametri geometrici (lungimi de legături și unghiuri) se numără: =C--Ge (1.947 Å), P=C (1.660 Å), P--Pd (2.269 Å), Pd--Cl (2.310 Å), P=C--Ge (126.8°), P--Pd--P (100.0°), P--Pd--Cl (85.3°), Cl--Pd--Cl (89.3°). Toate aceste valori calculate sunt în concordanță cu cele determinate experimental.

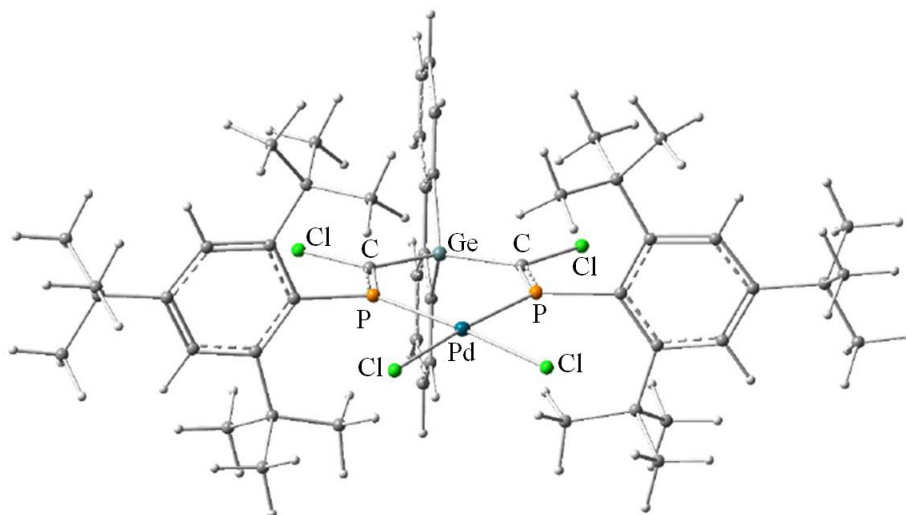


Figura 61. Structura DFT optimizată a complexului $\text{PdCl}_2\cdot[\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})]_2\text{--GeFI}$ **67**.

Au fost investigate și alte interacțiuni supramoleculare pentru a studia impactul efectelor electronice secundare asupra stabilității derivaților germafosfaalchenilici.

III.5. Concluzii

III.6. Parte experimentală

Anexa III

Referințe

1. El Harouch, Y., Heinz, G., Ranaivonjatovo, H., Escudié, J. The First Stable 3,1-Germaphosphaallene $\text{Tip}(t\text{Bu})\text{Ge}=\text{C}=\text{PAr}$. *J. Organomet. Chem.* **643–644**, 202–208 (2002).
2. Escudié, J., Ranaivonjatovo, H., Rigon, L. Heavy Allenes and Cumulenes $\text{E}=\text{C}=\text{E}'$ and $\text{E}=\text{C}=\text{C}=\text{E}'$ ($\text{E} = \text{P, As, Si, Ge, Sn}$; $\text{E}' = \text{C, N, P, As, O, S}$). *Chem. Rev.* **100**, 3639–3696 (2000).
3. Escudié, J., Ranaivonjatovo, H. Group 14 and 15 Heteroallenes $\text{E}=\text{C}=\text{C}$ and $\text{E}=\text{C}=\text{E}'$. *Organometallics* **26**, 1542–1559 (2007).
4. Escudié, J., Nemeș, G. Phosphasilaallenes $\text{Si}=\text{C}=\text{P}-$ and Phosphagermaallenes $>\text{Ge}=\text{C}=\text{P}-$. *Comptes Rendus Chim.* **13**, 954–963 (2010).
5. Sugamata, K., Sasamori, T., Tokitoh, N. Unique Synthetic Approach Toward a Phosphaalkene: Synthesis of a Selenium-Substituted Phosphaalkene with Bulky Substituents. *Chem. Lett.* **43**, 95–96 (2014).
6. Kocsor, T. -G., Deak, N., Ghereg, D., Nemeș, G., Escudié, J., Gornitzka, H., Ladeira, S., Castel, A. Comparison of Reactivity of Phosphagermaallene $\text{Tip}(t\text{Bu})\text{Ge}=\text{C}=\text{PMes}^*$ Towards Sulfur Ylides. *J. Organomet. Chem.* **755**, 120–124 (2014).
7. Petrar, P. M., Nemeș, G., Silaghi-Dumitrescu, I., Ranaivonjatovo, H., Gornitzka, H., Escudié, J. 1,3-Digermacyclobutanes with Exocyclic $\text{C}=\text{P}$ and $\text{C}=\text{P}=\text{S}$ Double Bonds. *Chem. Commun.* 4149–4151 (2007).
8. Matsumoto, T., Sasamori, T., Miyake, H., Tokitoh, N. Synthesis of a Rhodium Carbonyl Phosphaalkenyl-Phosphido Complex: A Phosphorus Congener of Schiff Base Type N,N' -Chelating Monoanionic Ligands. *Organometallics* **33**, 1341–1344 (2014).
9. Bedford, R. B., Hill, A. F., Jones, C., White, A. J. P., Williams, D. J., Wilton-Ely, J.

- D. E. T. Phosphaalkyne Hydrometalation: Synthesis and Reactivity of the Complexes $[\text{Ru}(\text{P}=\text{CHCMe}_3)\text{Cl}(\text{CA})(\text{PPh}_3)_2]$ (A = O, S). *Organometallics* **17**, 4744–4753 (1998).
10. Sasamori, T., Hirano, K., Miyake, H., Tokitoh, N. Photochemical (*E*)-(*Z*) Isomerization of the P=C Double Bond in Triphospha[3]radialene- $[\text{M}(\text{CO})_5]$ (M = W, Cr) Complexes. *Chem. Lett.* **44**, 1240–1242 (2015).
 11. Buta, L., Şeptelean, R., Moraru, I. -T., Soran, A., Silaghi-Dumitrescu, L., Nemeş, G. New Stable 3,1-Germaphosphapropenes. Synthesis and Structural Characterization. *Inorg. Chim. Acta* **486**, 648–653 (2019).
 12. Leung, W. -P., So, C. -W., Chong, K. -W., Chan, H. -S., Mak, T. C. W. Reactivity of Pyridyl-1-azaallyl Germanium(II) Chloride: Synthesis of Novel Lithium Germinate $[\{(\text{PhC}\equiv\text{C})_3\text{Ge}\}_3\text{GeLi}(\text{Et}_2\text{O})_3]$ and Ge(II)-M(I) (M = Cu and Au) Adducts. *Organometallics* **25**, 2851–2858 (2006).
 13. Carretero, J. C., Arrayas, R. G. Dichloro Bis(acetonitrile) Palladium, 1–16 (2008).
 14. Matioszek, D., Kocsor, T. -G., Castel, A., Nemeş, G., Escudié, J., Saffon, N. Phosphaalkenyl Germylenes and their Gold, Tungsten and Molybdenum Complexes. *Chem. Commun.* **48**, 3629–3631 (2012).
 15. Şeptelean, R., Moraru, I. -T., Kocsor, T. -G., Deak, N., Merceron-Saffon, N., Castel, A., Nemeş, G. Computational and Experimental Investigation of Phosphaalkenyl Germylenes from Donor-Acceptor Perspective. *Inorg. Chim. Acta* **475**, 112–119 (2018).
 16. Kocsor, T. -G., Petrar, P. M., Nemeş, G., Castel, A., Escudié, J., Deak, N., Silaghi-Dumitrescu, L. Designing Bis(phosphaalkenyl)germylenes and their Tungsten Complexes - A Theoretical Study. *Comput. Theor. Chem.* **974**, 117–121 (2011).
 17. Bartok, A., Şeptelean, R., Petrar, P. M., Nemeş, G. New Silyl-Substituted Phosphaalkenes $\text{Mes}^*\text{P}=\text{C}(\text{Cl})-\text{Si}(\text{Cl})\text{PhR}$, Promising Building Blocks in Silicon and Phosphorus Chemistry. *J. Organomet. Chem.* **724**, 200–205 (2013).
 18. Kocsor, T. -G., Nemeş, G., Saffon, N., Mallet-Ladeira, S., Madec, D., Castel, A., Escudié, J. *N*-Heterocyclic Carbene Stabilized Phosphaalkenyl(chloro)stannylene. *Dalt. Trans.* **43**, 2718–2721 (2014).
 19. Grutzmacher, H., Chen, X., Li, Z., Frenking, G., Fernandez, I., Zhao, L. Bent Phosphaallenes with “Hidden” Lone Pairs as Ligands. *Chem. - A Eur. J.* **25**, 7912–7920 (2019).
 20. Şeptelean, R., Nemeş, G., Escudié, J., Silaghi-Dumitrescu, I., Ranaivonjatovo, H.,

- Petrar, P. M., Gornitzka, H., Silaghi-Dumitrescu, L., Saffon, N. *vic*-Dichlorodiphosphapropenes - Synthesis and Coordination Ability. *Eur. J. Inorg. Chem.* 628–634 (2009).
21. Şeptelean, R., Ranaivonjatovo, H., Nemeş, G., Escudié, J., Silaghi-Dumitrescu, I., Gornitzka, H., Silaghi-Dumitrescu, L., Massou, S. Phosphavinylidene(oxo)phosphorane $\text{Mes}^*\text{P}(\text{O})=\text{C}=\text{PMes}^*$: A Diphosphaallene Featuring $\lambda^5\sigma^3$ - and $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphorus Atoms. *Eur. J. Inorg. Chem.* 4237–4241 (2006).
 22. Ito, S., Nishide, K., Yoshifuji, M. Structural and Coordination Properties of 3,3-Diphenyl-1-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)-2-(trimethylsilyl)-1,3-diphosphapropene Derivatives Showing Interesting Conformational Features. *Organometallics* **25**, 1424–1430 (2006).
 23. Ito, S., Yoshifuji, M. Preparation of Carbonyltungsten(0) Complexes of 2-Chloro-3,3-diphenyl-1-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)-1,3-diphosphapropene. *Chem. Commun.* **1**, 1208–1209 (2001).
 24. Liang, H., Nishide, K., Ito, S., Yoshifuji, M. Preparation, Properties, and Catalytic Activity of Transition-Metal Complexes Containing a Ligated 2-Methyl-3,3-diphenyl-1,3-diphosphapropene Skeleton. *Tetrahedron Lett.* **44**, 8297–8300 (2003).
 25. Kaaz, M., Locke, R. J. C., Merz, L., Benedikter, M., König, S., Bender, J., Schlindwein, S. H., Nieger, M., Gudat, D. Phosphines with *N*-Heterocyclic Boryl-Substituents: Ligands for Coordination Chemistry and Catalysis. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 1586–1593 (2019).
 26. Amgoune, A., Lадiera, S., Miqueu, K., Bourissou, D. Coordination of Phosphinoboranes $\text{R}_2\text{PB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ to Platinum: An Alkene-Type Behaviour. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 6560–6563 (2012).
 27. Bontemps, S., Bouhadir, G., Miqueu, K., Bourissou, D. On the Versatile and Unusual Coordination Behavior of Ambiphilic Ligands *o*- $\text{R}_2\text{P}(\text{Ph})\text{BR}'_2$. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 12056–12057 (2006).
 28. Buta, L., Şeptelean, R., Soran, A., Aghion, I. -A., Moraru, I. -T., Nemeş, G. The Modulation of 9-Chloro-9-Phosphaalkenylchloro-9-Germafluorene Reactivity through Organolithium Reagents. *Polyhedron* **210**, 115505 (2021).
 29. Nishio, M. The CH/ π Hydrogen Bond in Chemistry. Conformation, Supramolecules, Optical Resolution and Interactions Involving Carbohydrates. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 13873–13900 (2011).

30. Thakuria, R., Nath, N. K., Saha, B. K. The Nature and Applications of π - π Interactions: A Perspective. *Cryst. Growth Des.* **19**, 523–528 (2019).
31. Janiak, C. A Critical Account on π - π Stacking in Metal Complexes with Aromatic Nitrogen-Containing Ligands. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 3885–3896 (2000).
32. Bui, T. T. T., Dahaoui, S., Lecomte, C., Desiraju, G. R., Espinosa, E. The Nature of Halogen-Halogen Interactions: A Model Derived from Experimental Charge-Density Analysis. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **48**, 3838–3841 (2009).
33. Cordero, B., Gomez, V., Platero-Prats, A. E., Reves, M., Echeverria, J., Cremades, E., Barragan, F., Alvarez, S. Covalent Radii Revisited. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 2832–2838 (2008).
34. Moraru, I. -T., Teleanu, F., Nemeş, G. Theoretical Insights into the Structural Differences between Organic and Inorganic Amines/Ethers. *J. Phys. Chem. A* **124**, 8246–8253 (2020).
35. Moraru, I. -T., Petrar, P. M., Nemeş, G. Bridging a Knowledge Gap from Siloxanes to Germoxanes and Stannoxanes. A Theoretical Natural Bond Orbital Study. *J. Phys. Chem. A* **121**, 2515–2522 (2017).
36. Adamo, C., Barone, V. Toward Reliable Density Functional Methods without Adjustable Parameters: The PBE0 model. *J. Chem. Phys.* **110**, 6158–6170 (1999).
37. Moraru, I. -T., Nemeş, G. A DFT Investigation of a Polycyclic Stannylene Model; Structural Characterization and Stability Assessment. *Stud. Univ. Babeş-Bolyai Chem.* **64**, 435–446 (2019).

IV. CONCLUZII GENERALE

Această lucrare cuprinde un studiu complet despre chimia derivaților germafosfaalchenilici ce conțin unitatea P=C–Ge în structura lor.

Prima parte a lucrării cuprinde un studiu bibliografic, sumarizând cele mai relevante date raportate până în prezent. Sunt prezentate informații despre metodele de sinteză utilizate pentru obținerea compușilor germafosfaalchenilici de interes. De asemenea, sunt sumarizate și caracteristicile fizico-chimice, precum și multiplele posibilități de reacție. Aceste sisteme nesaturate sunt cunoscute ca fiind foarte reactive, prin urmare sunt necesare abordări noi pentru a găsi cele mai adecvate condiții de stabilizare.

Ca și contribuții suplimentare în acest domeniu, s-au obținut o serie de derivați de tip P=C–Ge în care atomul de germaniu este inclus într-un ciclu fluorenilic. Acest sistem ciclic poate oferi stabilitate suplimentară datorită unei posibile conjugări extinse.

Primul capitol din secțiunea de contribuții originale conține informații despre sinteza, caracterizarea fizico-chimică completă și structura moleculară a doi derivați noi: monosubstituitul 9-cloro-9-fosfaalchenilcloro-9-germafluoren **58**, și disubstituitul 9,9-bis(fosfaalchenilcloro)-9-germafluoren **59**, ambii derivați conținând atomul de germaniu inclus într-un ciclu fluorenilic.

Apoi, reactivitatea acestor noi derivați (**58** și **59**) a fost investigată și descrisă. Reacția cu agenții litiati (MeLi, *n*BuLi, *s*BuLi, *t*BuLi) a dus la formarea unor specii alchilate sau dimerice. Cinci compuși noi au fost obținuți dintre care patru au fost complet caracterizați, atât în soluție, cât și în stare solidă (prin spectrometrie de masă, spectroscopie RMN și difracție de raze X pe monocristal).

Reactivitatea derivatului 9-cloro-9-fosfaalchenilcloro-9-germafluoren **58** a fost testată și cu Li, NaH și Ag₂O. Probabil, aceste trei reacții au dus la formarea aceluiași produs de reacție, însă structura acestuia nu a putut fi încă determinată cu exactitate. Sunt necesare investigații adiționale pentru elucidarea structurii derivatului obținut.

Ultimul capitol conține informații despre capacitatea de coordonare a celor două germafosfaalchene, Mes*P=C(Cl)–Ge(Cl)Fl **58** și [Mes*P=C(Cl)]₂–GeFl **59**. Un complex cu paladiu(II) și doi complecși cu aur(I) au fost obținuți și caracterizați. Structurile moleculare dezvăluie moduri de coordonare monodentate sau bidentate, în funcție de metalul tranzițional.

Capacitatea de coordinare a fost investigată și în reacție cu wolfram sau fier. Reacțiile au decurs cu formarea mai multor compuși care nu au putut fi separați și identificați.

S-au efectuat calculele DFT corelate cu tehnici NBO pentru a obține informații adiționale despre caracteristicile structurale ale derivaților investigați. Datele obținute prin metode computaționale se află în bună concordanță cu cele determinate experimental.

În concluzie, se poate afirma faptul că noii derivați de tip P=C–Ge prezintă o reactivitate foarte bogată, iar stabilitatea lor este influențată atât de efecte sterice, cât și de efecte electronice. Includerea atomului de germaniu în ciclul fluorenilic a dus la o stabilizare suplimentară. Au fost obținute rezultate promițătoare prin testarea reactivității acestora. Alte investigații se pot încă efectua pentru a înțelege mai bine influența grupărilor stabilizatoare, precum și pentru a înțelege mai bine chimia fascinantă a acestor sisteme.

Anexe

Referințe

1. Bruker, APEX3, Bruker AXS Inc.: Madison, Wisconsin, USA, (2012).
2. Bruker, APEX4, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, (2012).
3. Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr. A* 64, 112–122 (2008).
4. Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr. C* 71, 3–8 (2015).
5. Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Li, X., Caricato, M., Marenich, A., Bloino, J., Janesko, B. G., Gomperts, R., Mennucci, B., Hratchian, H. P., Ortiz, J. V., Izmaylov, A. F., Sonnenberg, J. L., Williams-Young, D., Ding, F., Lipparini, F., Egidi, F., Goings, J., Peng, B., Petrone, A., Henderson, T., Ranasinghe, D., Zakrzewski, V. G., Gao, J., Rega, N., Zheng, G., Liang, W., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Throssell, K., Montgomery Jr., J. A., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Keith, T., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Millam, J. M.,

- Klene, M., Adamo, C., Cammi, R., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Farkas, O., Foresman, J. B., Fox, D. J. Gaussian 09, revision E.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT (2009).
6. Lee, C., Yang, W., Parr, R. G., Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. **37**, 785–789 (1988).
 7. Schafer, A., Huber, C., Ahlrichs, R. J. Chem. Phys. **100**, 5829–5835 (1998).
 8. Rappoport, D., Furche, F. J. Chem. Phys. **133**, 134105–134111 (2010).
 9. Weinhold, F., Landis, C. R. Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective; Cambridge Univ, Press, Cambridge, U.K. (2005).
 10. Weinhold, F., Landis, C. R. Discovering Chemistry with Natural Bond Orbitals, Wiley-Interscience, Hoboken, NJ (2012).
 11. Weinhold, F., Landis, C. R., Glendening, E. G. Int. Rev. Phys. Chem. **35**, 399–440 (2016).
 12. Glendening, E. D., Reed, A. E., Carpenter, J. E., Weinhold, F. NBO Version 3.1.
 13. Schleyer, P. v. R., Maerker, C., Dransfeld, A., Jiao, H., van Eikema Hommes, N. J. R., J. Am. Chem. Soc. **118**, 6317–6318 (1996).
 14. Reed, A. E., Curtiss, L. A., Weinhold, F. Chem. Rev. **88**, 899–926 (1988).
 15. Wiberg, K. B. Tetrahedron **24**, 1083–1096 (1968).
 16. Mayer, I. J. Comput. Chem. **28**, 204–221 (2007).

Listă de abrevieri

Lista publicațiilor, a prezentărilor orale și a posterelor