



UNIVERSITATEA BABEȘ–BOLYAI
Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică

UNIVERSITÄT LEIPZIG
Facultatea de Chimie și Mineralogie



UNIVERSITÄT LEIPZIG

STUDIUL TEORETIC AL ELEMENTELOR GRUPELOR PRINCIPALE ȘI AL COMPLECȘILOR ACESTORA CU METALE TRANZIȚIONALE

Rezumatul tezei de doctorat

Conducători Științifici

Prof. Dr. Ioan Silaghi-Dumitrescu

Prof. Dr. Luminița Silaghi-Dumitrescu

Prof. Dr. Evamarie Hey-Hawkins

Doctorand

Menyhárt-Botond Sárosi

Cluj-Napoca
–2011–

UNIVERSITATEA BABEȘ–BOLYAI
Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică

Menyhárt-Botond SÁROSI

**STUDIUL TEORETIC AL ELEMENTELOR
GRUPELOR PRINCIPALE ȘI AL COMPLECȘILOR
ACESTORA CU METALE TRANZIȚIONALE**

Rezumatul tezei de doctorat

Comisie

Președinte:

Conf. Dr. Castelia CRISTEA

Universitatea Babeș-Bolyai

Referenți:

Prof. Dr. Ion GROSU

Universitatea Babeș-Bolyai

Prof. Dr. R. Bruce KING

The University of Georgia

CȘI Dr. Ioan TURCU

I.N.C.D.T.I.M. Cluj-Napoca

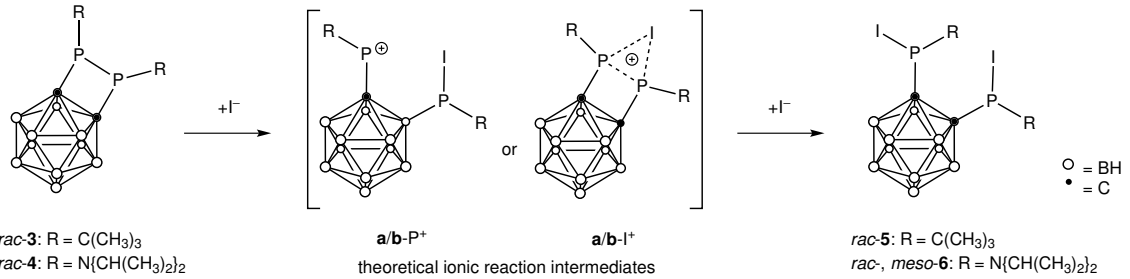
Susținerea publică: 30. Septembrie 2011.

Cuprins

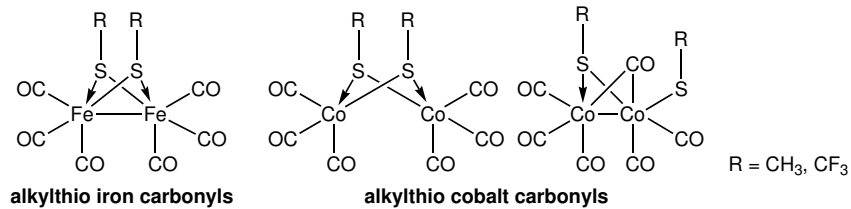
Rezumat	3
1. 1,2-Difosfetani substituiți cu carbaborani	4
1.1. Introducere	4
1.2. Metode teoretice	7
1.3. Contribuții originale.....	8
1.4. Concluzii.....	14
2. Carbonil-sulfurile metalelor tranziționale	15
2.1. Introducere	15
2.2. Carbonil-sulfurile de fier	16
2.2.1. Date experimentale și teoretice privind carbonil-sulfurile de fier	16
2.2.2. Contribuții originale	24
2.2.3. Concluzii.....	35
2.3. Carbonil-sulfurile de cobalt	37
2.3.1. Date experimentale și teoretice privind carbonil-sulfurile de cobalt.....	37
2.3.2. Contribuții originale	40
2.3.3. Concluzii.....	53
2.4. Metode teoretice	55
3. Nitrozil-sulfurile metalelor tranziționale	56
3.1. Introducere	56
3.2. Metode teoretice	57
3.3. Nitrozil-sulfurile de fier	62
3.3.1. Date experimentale și teoretice privind nitrozil-sulfurile de fier	62
3.3.2. Contribuții originale	66
3.3.3. Concluzii.....	76
3.4. Nitrozil-sulfurile de cobalt.....	77
3.4.1. Date experimentale și teoretice privind nitrozil-sulfurile de cobalt	77
3.4.2. Contribuții originale	78
3.4.3. Concluzii.....	88
4. Complecși dinucleari asimetrici de rodiiu	90
4.1. Introducere	90
4.2. Metode teoretice	94
4.3. Contribuții originale.....	94
4.4. Concluzii.....	98
Sumar.....	99
Lista de referințe.....	101
Mulțumiri.....	111
Lista de publicații	113
Apendice.....	115

Rezumat grafic

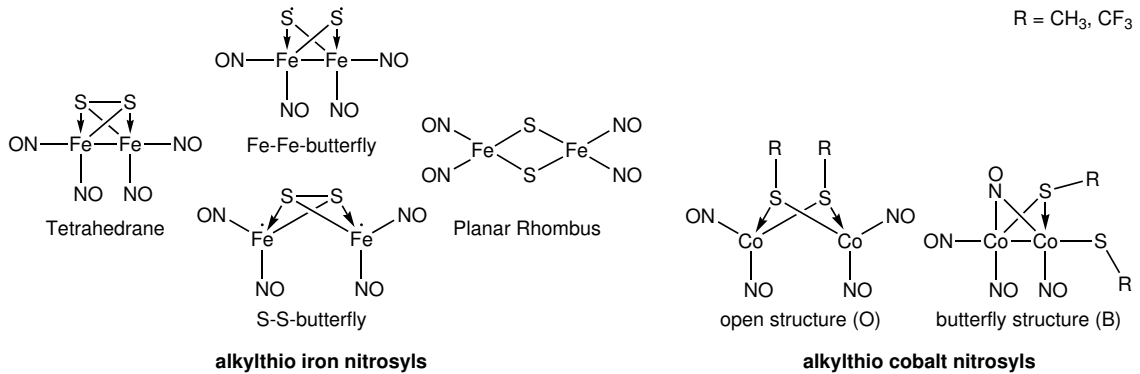
1. 1,2-Difosfetani substituiți cu carbaborani



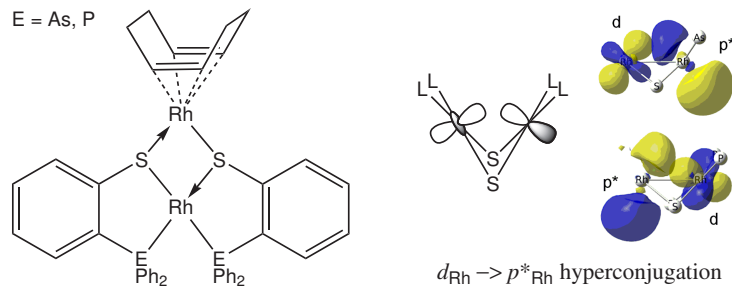
2. Carbonil-sulfurile metalelor tranziționale



3. Nitrozil-sulfurile metalelor tranziționale



4. Complecși dinucleari asimetrici de rodiu



Rezumat

În această lucrare sunt prezentate rezultate obținute în patru domenii ale chimiei elementelor grupelor principale și a metalelor tranziționale, unde cercetările teoretice conduc la o înțelegere mai profundă a problemelor ridicate. În primul capitol este prezentată dependența comportamentului diastereoselectiv de natura substituentului în 1,2-difosfetani substituiți cu carbaborani. Al doilea și al treilea capitol prezintă rezultate și evidențiază probleme nerezolvate în domeniul complexilor carbonilici ai metalelor tranziționale conținând grupări organosulf și cel al sulfurilor metalelor tranziționale funcționalizate cu grupări nitrozil. În ultimul capitol sunt discutate structura electronică și interacțiunile intramoleculare ale complexilor cu grupări arsanilaril și fosfanilariltiol a metalelor tranziționale.

Cuvinte-cheie: 1,2-difosfetani, carbaborani, fier, cobalt, alchiltio metalcarbonili, alchiltio metalnitrozili, complecși de rodiu dinuclear, teoria funcționalelor de densitate.

1. 1,2-Difosfetani substituiți cu carbaborani

1.1. Introducere

Compușii **3** și **4** reacționează cu iod elementar rezultând primii 1,2-bis(iodofosfanil)-1,2-dicarba-closo-dodecaborani(12) - compușii **5** și **6** (Figura 1). În cazul compusului **3**, reacția de deschidere de ciclu este diastereoselectivă, rezultând în mod exclusiv diastereomerul *rac* **5**, în timp ce reacția compusului **4** cu iod conduce la formarea ambilor diastereomeri. Aceste comportamente diastereoselective diferite au fost cercetate prin metode bazate pe teoria funcționalelor de densitate (DFT).

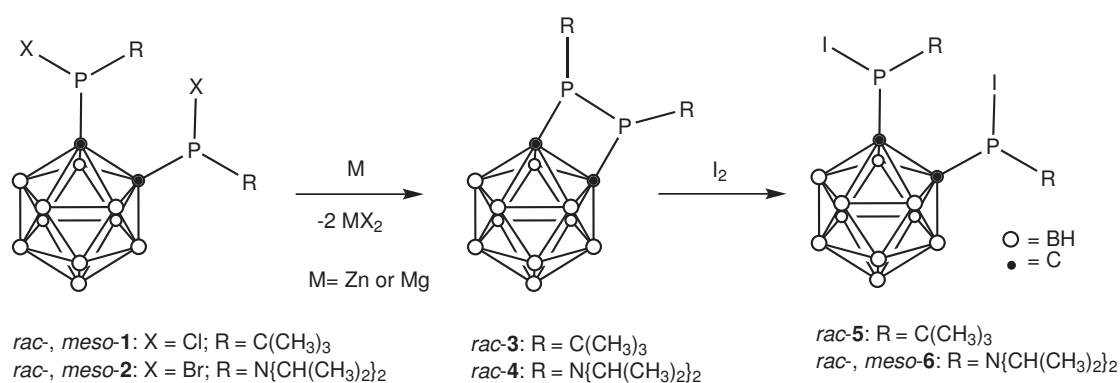


Figura 1 – Sinteza 1,2-difosfetanilor *rac*-**3** și *rac*-**4** și reacția ulterioară de deschidere de ciclu.

1.3. Contribuții originale

Tabelul 3 rezumă energiile relative B3LYP/6-311G** pentru toate structurile optimizate. Formele *rac* ale compușilor **3** și **4** sunt clar favorizate energetic cu aproximativ 10 kcal mol^{-1} , ceea ce este în acord cu rezultatele experimentale. Cu toate acestea, diferența de energie dintre formele *rac/meso* ale compușilor **5** și **6** nu este destul de semnificativă (în jur de 1 kcal mol^{-1}) pentru a sugera o preferință energetică pentru unul dintre izomeri.

Stările de tranziție corespunzătoare inversiei piramidale a unuia dintre atomii de P atât pentru reactanți (**TS3**, **TS4**), cât și pentru produși (**TS5**, **TS6**), se situează la valori semnificativ mai înalte ale energiei relative, sugerând o barieră energetică considerabilă (Tabelul 3). Astfel, rearanjarea conformațională trebuie să aibă loc pentru intermediarii de reacție, pentru structura cărora se pot lua în considerare unii dintre compușii ionici ilustrați în Figura 5. Diferența de energie dintre formele *trans/cis* atât pentru intermediarii substituiți cu alchil, cât și pentru cei substituiți cu grupări amidice este din nou ne semnificativ (Tabelul 3).

Tabelul 3 – Energiile relative (cu corecții de energie de punct zero, kcal mol⁻¹) B3LYP/6-311G** și frecvențele imaginare (cm⁻¹) ale 1,2-difosfetanilor substituiți cu carbaborani analizați.

Reactanți	Produse		Intermediari teoretici				
			R = C(CH ₃) ₃		R = N{CH(CH ₃) ₂ } ₂		
<i>rac</i> -3	0.0	<i>rac</i> -5	0.0	<i>trans</i> -a P ⁺	0.0	<i>trans</i> -b I ⁺	0.0
<i>meso</i> -3	10.0	<i>meso</i> -5	1.5	<i>cis</i> -a P ⁺	3.1	<i>cis</i> -b I ⁺	0.5
TS3	35.5 [299 <i>i</i>]	TS5	51.3 [198 <i>i</i>]	<i>cis</i> -a I ⁺	9.7	<i>trans</i> -b P ⁺	2.8
<i>rac</i> -4	0.0	<i>rac</i> -6	0.0	<i>trans</i> -a I ⁺	10.6	<i>cis</i> -b P ⁺	5.3
<i>meso</i> -4	11.9	<i>meso</i> -6	1.1	TSa P ⁺	27.9 [240 <i>i</i>]	TSb P ⁺	12.9 [16 <i>i</i>]
TS4	35.9 [294 <i>i</i>]	TS6	34.0 [311 <i>i</i>]	TSa I ⁺	50.2 [353 <i>i</i>]	TSb I ⁺	18.1 [29 <i>i</i>]

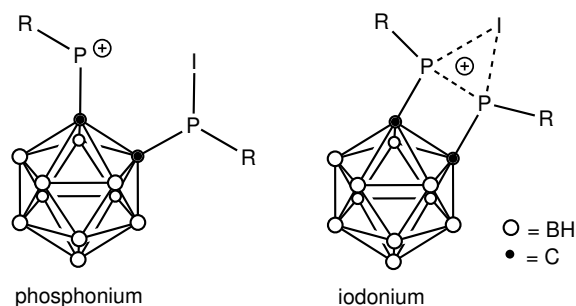


Figura 5 – Intermediarii ionici în concepție teoretică.

Barierile de energie obținute pentru intermediarii substituiți cu grupări amidice (**TSb** P⁺ și **TSb** I⁺) sunt de aproape trei ori mai mici decât cele prezise pentru intermediarii substituiți cu alchil (**TSa** P⁺ și **TSa** I⁺). Se pare că rearanjarea de conformațională poate să aibă loc în cazul intermediarilor amido-substituiți, având ca rezultat formarea unui amestec *rac/meso* al compusului **6**, observată experimental, în timp ce în cazul intermediarilor substituiți cu alchil, barierele de energie sunt mai

ridicate. Nu poate fi exclus faptul că motivul reducerii valorii barierei de inversie îl constituie prezența hiperconjugării de tip $n_N \rightarrow \sigma^*(P-A)$ (Figura 9).

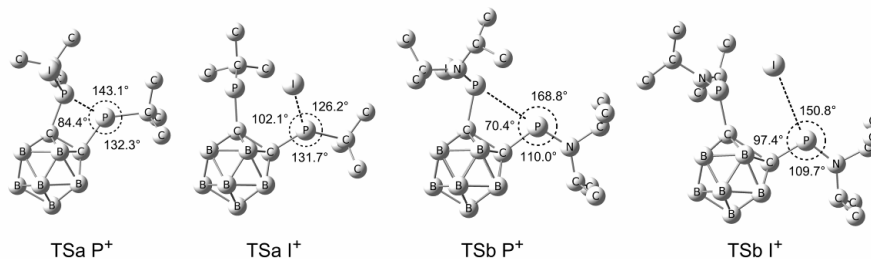


Figura 7 – Geometriile stărilor de tranziție corespunzătoare inversiei piramidale a unuiu dintre atomii de P ai intermediarilor ionici. (Atomii de H nu sunt ilustrați).

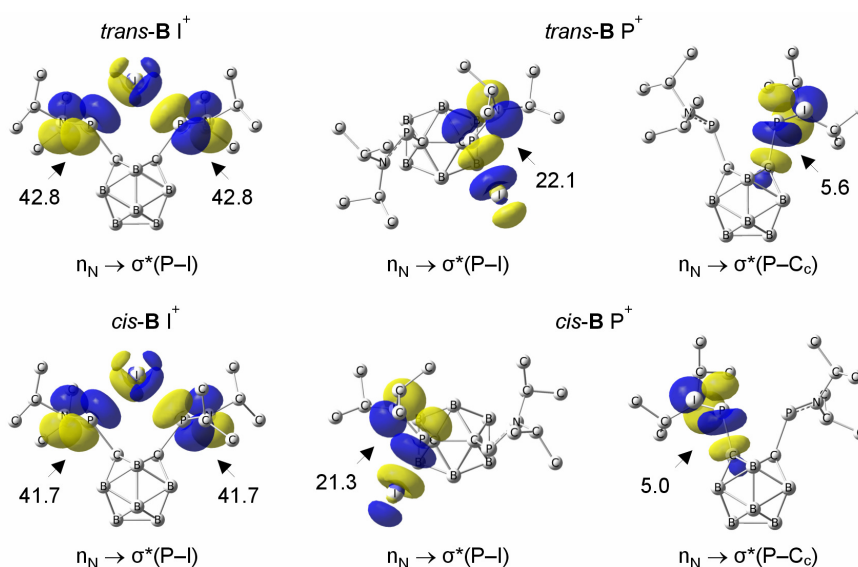


Figura 9 – Hiperconjugarea perechii izolate ocupate de pe azot (n_N) prin orbitalul vacant de anti-legătură situate pe un atom de fosfor și substituentul acestuia ($\sigma^*(P-A)$) pentru intermediarii substituiți cu grupări amidice. Numerele reprezintă valorile energiei de interacție secundară exprimate în kcal mol^{-1} (contururile la izovaloarea de 0.07, atomii de hydrogen nu sunt ilustrați).

1.4. Concluzii

Calculule teoretice indică faptul că rearanjarea conformațională de la *rac* la *meso* poate să aibă loc în cazul intermediarilor substituiți cu grupări amidice, având ca rezultat formarea unui amestec *rac/meso* observată experimental, în timp ce în cazul intermediarilor substituiți cu alchil, bariera de inversie este mai ridicată.

2. Carbonil-sulfurile metalelor tranziționale

2.2.1. Date experimentale și teoretice privind carbonil-sulfurile de fier (*literatură de specialitate*)

2.2.2. Contribuții originale

Cele șase geometrii singlet inițiale pentru $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SCH}_3)_2$ au fost optimizate (Figura 15) și frecvențele lor vibraționale au fost calculate în conformitate cu metodologia descrisă în capitolul 2.4. Diferențele de energie prezise între structurile neplanare cu unități $\text{Fe}(\text{CO})_3$ eclipsate și decalateintercalate sunt de $6.5 \pm 1 \text{ kcal mol}^{-1}$, o valoare mult mai scăzută decât cea de $13.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ determinată de Tye *et al.*⁴² Ambele seturi de bază prezic tendințe foarte asemănătoare pentru variația energiilor relative ale celor șase $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SCH}_3)_2$ izomeri (Figura 18).

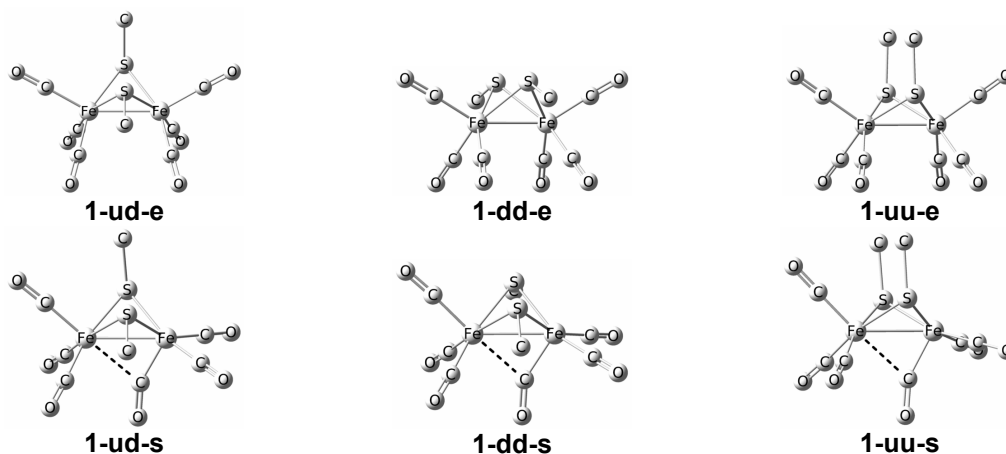


Figura 15 – Geometrii ale $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SR})_2$ optimizate prin metoda BP86/6-31G(d) cu grupări carbonil în afara planului Fe-S-Fe-S. Atomii de hidrogen și fluor au fost omiși în scopul unei clarități sporite.

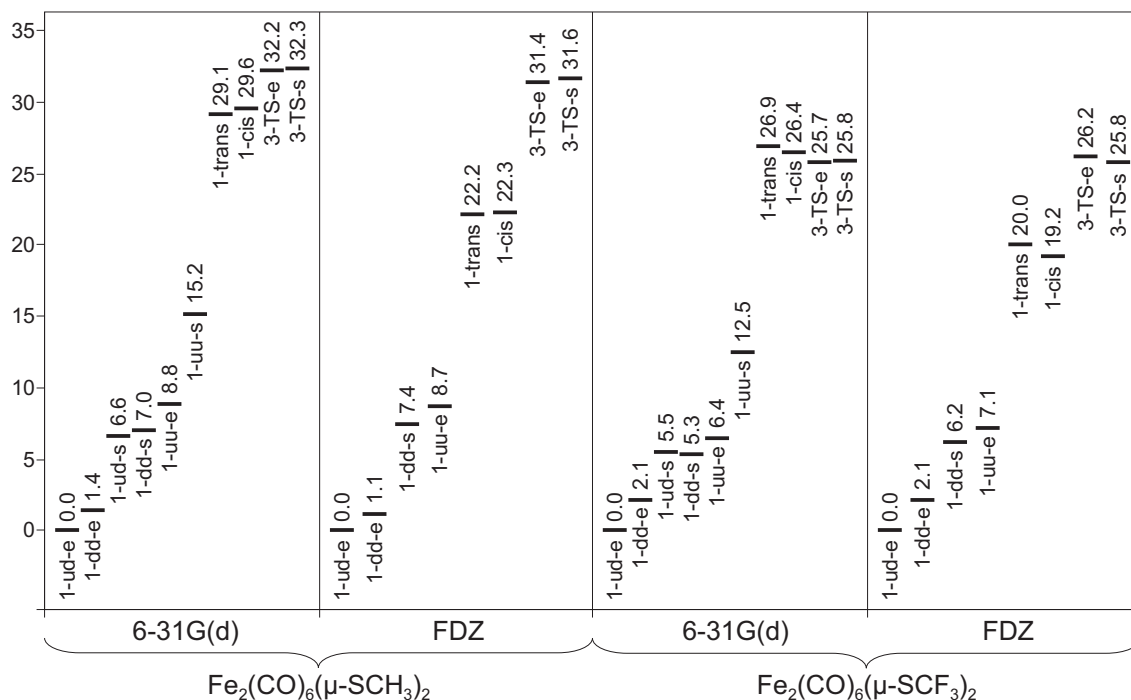


Figura 18 – Energiile relative (kcal mol⁻¹) ale geometriilor optimizate Fe₂(CO)₆(μ-SCH₃)₂ pentru starea singlet.

În plus, două structuri Fe₂(CO)₆(μ-SCH₃)₂ cu multiplicitatea singlet având energie ridicată au fost localizate cu ajutorul ambelor metode (Figura 16). Energiile relative ale structurilor **1-trans** și **1-cis** sunt semnificativ mai ridicate decât cele ale minimumului global **1-ud-e**.



Figura 16 – Geometrii ale Fe₂(CO)₆(μ-SR)₂ optimizate prin metoda BP86/6-31G(d) cu grupări carbonil în planul Fe-S-Fe-S. Atomii de hidrogen și fluor au fost omiși în scopul unei clarități sporite.

Stările de tranziție pentru inversarea structurilor tip fluture neplanare Fe₂S₂ cu grupări carbonil atât eclipsate, cât și intercalate au fost identificate ca fiind structurile triplet **3-TS-e** și **3-TS-s** (Figura 17). Ambele stări de tranziție sunt prezise ca izomerul cu energia relativă cea mai ridicată.



Figura 17 – Geometriile stărilor de tranziție BP86/6-31G(d) pentru inversia structurilor neplanare Fe_2S_2 . Atomii de hidrogen și fluor au fost omiși în scopul unei clarități sporite.

Optimizarea geometriei structurilor $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SCF}_3)_2$ a dus la aceeași ordonare a energiilor relative ale izomerilor (Figura 18) și la parametri structurali foarte similari cu cei ai compușilor substituiți cu metil (Tabelul 10). Aceasta indică faptul că electronegativitatea grupării RS are un efect redus asupra energiilor relative ale stereoizomerilor. Cu toate acestea, în contrast cu analogul său substituit cu metil, structura **1-dd-s** $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SCF}_3)_2$ care conține unități intercalate de $\text{Fe}(\text{CO})_3$ este minimul local calculat prin metoda BP86/FDZ. Acest fapt poate să indice că prezența grupării RS mai electronegativă asigură o stabilizare suplimentară structurilor $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SR})_2$ care conțin unități intercalate de $\text{Fe}(\text{CO})_3$.

Folosind minimul global atât în cazul structurii $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SR})_2$ substituite cu metil, cât și în cazul celei substituite cu trifluorometil (**1-ud-e**), au fost calculate energiile de disociere în cazul pierderii unei grupări CO (Figura 19).

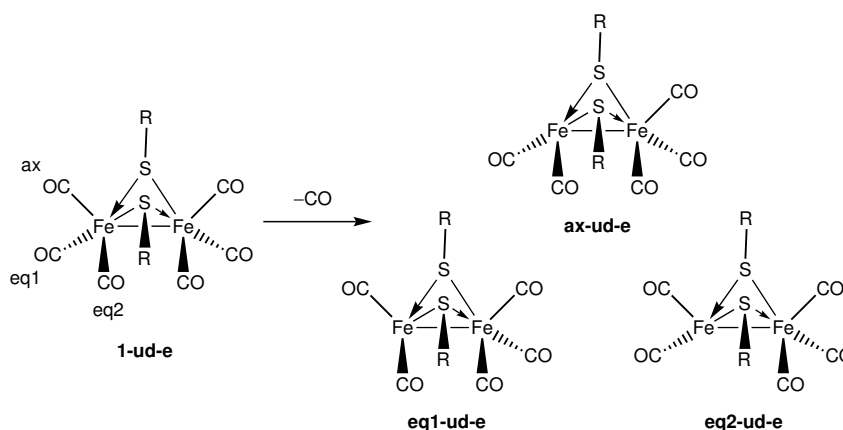


Figura 19 – Decarbonilarea structurii **1-ud-e** $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SR})_2$.

Energia de disociere în cazul pierderii unei singure grupări CO dintr-o structură **1-ud-e** $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SCH}_3)_2$ este de calculată la valoarea de 55 kcal mol^{-1} prin metoda BP86/6-31G(d) și în jur de 50 kcal mol^{-1} prin BP86/FDZ. Energia de disociere în cazul structurii corespunzătoare **1-ud-e** $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SCF}_3)_2$ este prezisă a fi foarte asemănătoare: în jur de 52 kcal mol^{-1} prin BP86/6-31G(d) și în jur de $\sim 48 \text{ kcal mol}^{-1}$ prin BP86/FDZ. Energia necesară pentru disocierea suplimentară a unei grupări carbonil din $(\text{SR})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_5$ pentru a obține $(\text{SR})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4 + \text{CO}$ este mult mai scăzută atât în cazul structurilor substituie cu metil, cât și în cazul celor substituie cu trifluorometil. Metoda BP86/6-31G(d) conduce la o energie calculată de aproximativ 38 kcal mol^{-1} , iar cea BP86/FDZ, în jur de 34 kcal mol^{-1} (Tabelul 12). Astfel, $(\text{SR})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ pare să fie mai stabil în ce privește îndepărtarea unei grupări CO în comparație cu derivații pentacarbonilici.

Tabelul 12 – Energiile de disociere (kcal mol^{-1}) în cazul înlăturării succesive a grupărilor de carbonil din derivații $(\text{SR})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_n$ ($n = 4, 5, 6$) bazate pe structurile de energie cele mai scăzute (valorile BP86/6-31G(d) scrise cu cifre normale; valorile BP86/FDZ scrise cu cifre *cursive*).

	Me		CF ₃	
$(\text{SR})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6 \rightarrow (\text{SR})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_5 + \text{CO}$				
1-ud-e → ax-ud-e + CO	54.3	<i>50.1</i>	52.9	<i>48.4</i>
1-ud-e → eq1-ud-e + CO	53.9	<i>47.9</i>	53.8	<i>48.6</i>
1-ud-e → eq2-ud-e + CO	56.6	<i>50.7</i>	47.8	<i>45.7</i>
$(\text{SR})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_5 \rightarrow (\text{SR})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4 + \text{CO}$				
ax-ud-e → 4CO-trans + CO	38.5	<i>33.9</i>	36.9	<i>33.4</i>
eq1-ud-e → 4CO-trans + CO	38.9	<i>36.1</i>	35.9	<i>33.2</i>
eq2-ud-e → 4CO-trans + CO	36.1	<i>33.3</i>	42.0	<i>36.1</i>

2.2.3. Concluzii

Structurile cu unitățile Fe_2S_2 centrate planar și cu unghiurile diedre S–Fe–Fe–S de 180° au fost identificate și în cazul derivaților $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SR})_2$, dar întotdeauna la nivele de energie semnificativ mai ridicate decât structurile-fluture. În plus, stările de tranziție pentru inversia structurilor $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SR})_2$ neplanare prin intermediul unor geometrii planare au fost de asemenea localizate, iar energia lor relativă de $26\text{-}32 \text{ kcal mol}^{-1}$ sugerează o barieră de inversie considerabilă.

Setul de bază FDZ a fost capabil să identifice diferențe subtile între sistemele $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SR})_2$ substituie cu metil și cele substituie cu trifluorometil.

Energiile de disociere a legăturilor în cazul pierderii succesive a unei singure grupări carbonil din structurile $\text{Fe}_2(\text{CO})_n(\mu\text{-SR})_2$ sugerează că derivații de hexacarbonil sunt mai stabili în ce privește îndepărtarea unei grupări CO, decât derivații pentacarbonili.

2.3.1. Date experimentale și teoretice privind carbonil-sulfurile de cobalt (*literatură de specialitate*)

2.3.2. Contribuții originale

Geometriile optimizate ale $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{SR})_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{CF}_3$) sunt ilustrate în Figura 25. Toate aceste structuri au energii foarte asemănătoare, situându-se la 8 kcal mol^{-1} una de cealaltă (Figura 26). Toate calculele au fost efectuate conform metodologiei descrise din capitolul 2.4. Cu toate acestea, vor fi prezentate doar rezultatele obținute cu metoda BP86/FDZ.

Sistemul $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{SCF}_3)_2$ este diferit de sistemul $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{SCH}_3)_2$, din moment ce structura cu energia cea mai mică nu este una deschisă, ci izomerul tip fluture **B-ud**. Astfel, aparent există o preferință mai mare pentru structurile cu legătură metal-metal în cazul $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{SCF}_3)_2$, decât în cel al $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{SCH}_3)_2$. Totuși, electronegativitatea grupării SR nu pare să aibă un impact mare asupra parametrilor geometrici atât pentru stereoizomerii-fluture, cât și pentru stereoizomerii deschiși, așa cum a fost indicat de către distanțele foarte asemănătoare $\text{Co}\cdots\text{Co}$ și Co-S calculate pentru structurile $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{SCF}_3)_2$ și $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{SCH}_3)_2$ (Tabelul 14). Cu toate acestea, efectul caracterului grupării SR este resimțit în distribuțiile sarcinii atomice.

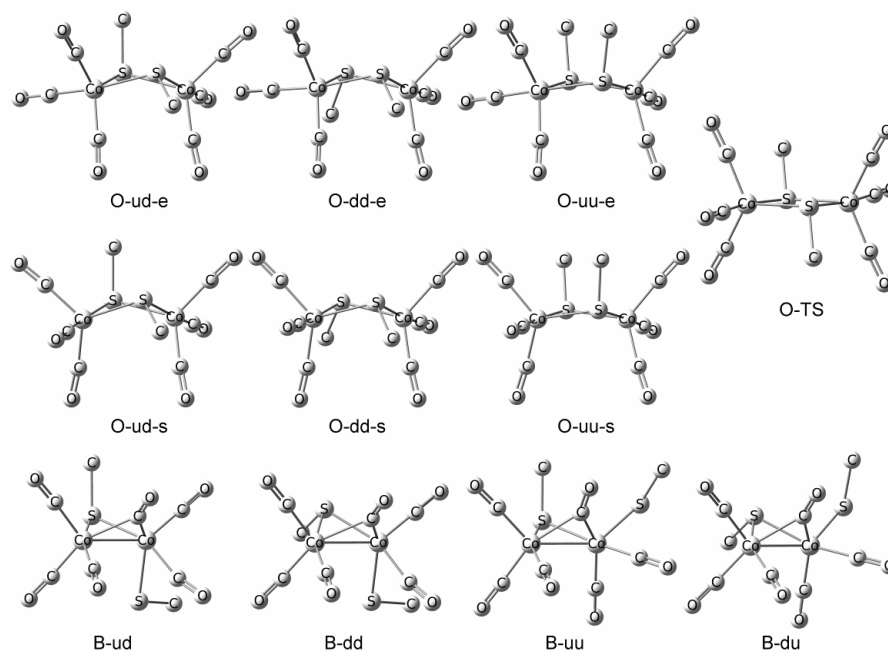


Figura 25 – Cele 11 structuri $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{SR})_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3$ or CF_3) optimizate. Atomii de hidrogen și fluor au fost omiși în scopul unei clarități sporite.

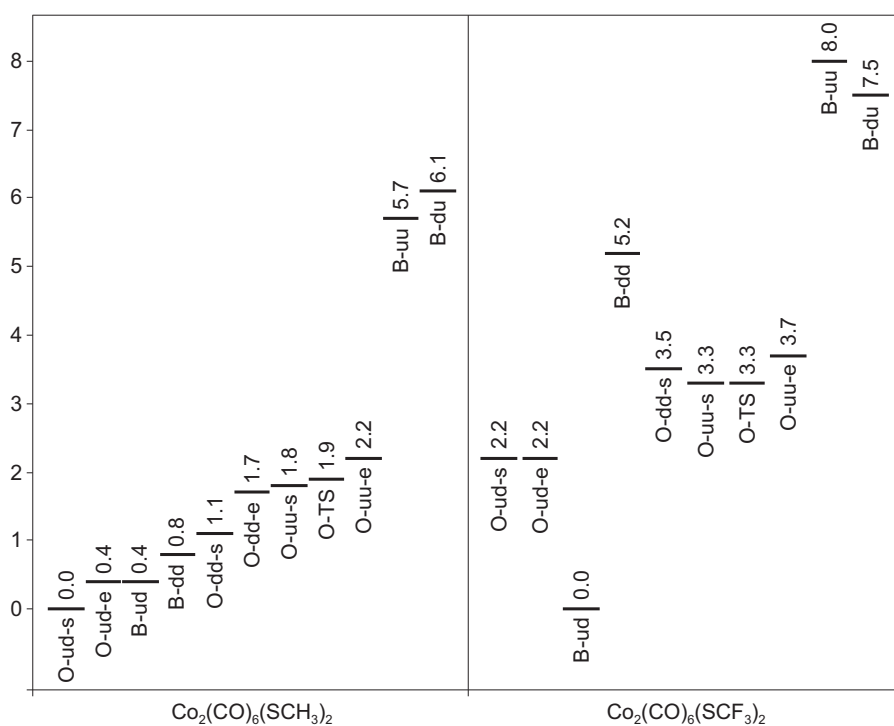
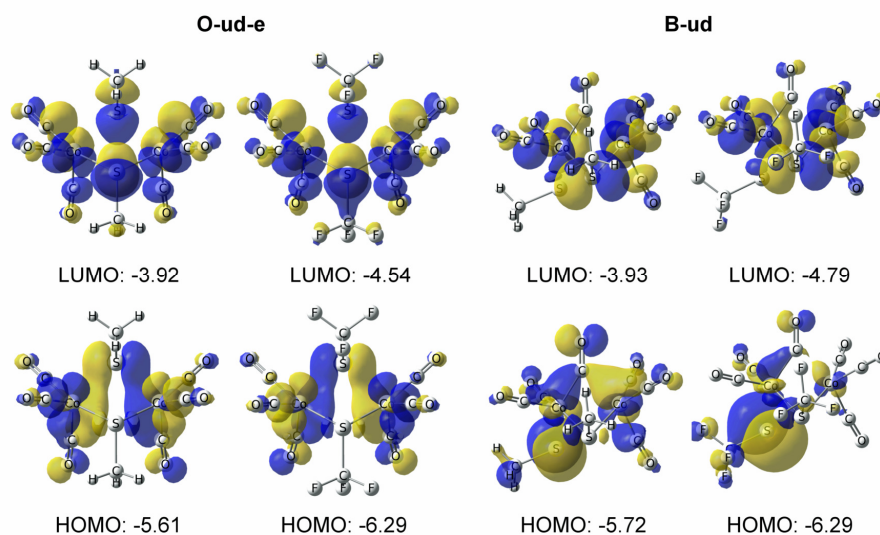


Figura 26 – Energiile relative exprimate în kcal mol⁻¹ în cazul structurilor $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{SR})_2$ studiate.

Tabelul 14 – Distanțele calculate Co–Co și Co–S (Å), frecvențele imaginare (cm⁻¹) și diferența energetică HOMO-LUMO (eV) pentru structurile Co₂(CO)₆(SR)₂.

	Co–Co		Co–S		imag. freq.		HOMO-LUMO	
	R=CH ₃	R=CF ₃	R=CH ₃	R=CF ₃	R=CH ₃	R=CF ₃	R=CH ₃	R=CF ₃
O-ud-s	3.359	3.387	2.314, 2.323, 2.342, 2.362	2.313, 2.315, 2.357, 2.360	niciuna		1.6	1.6
O-ud-e	3.402	3.417	2.292, 2.369	2.292, 2.364	niciuna		1.7	1.7
B-ud	2.523	2.523	2.242, 2.289, 2.363	2.222, 2.278, 2.361	niciuna		1.8	1.5
B-dd	2.514	2.514	2.272, 2.288, 2.356	2.262, 2.277, 2.350	none		1.8	1.4
O-dd-s	3.402	3.457	2.326, 2.351	2.320, 2.358	niciuna	8i	1.6	1.6
O-dd-e	3.419	–	2.299, 2.373	–	niciuna	–	1.5	–
O-uu-s	3.393	3.433	2.320, 2.354	2.314, 2.360	niciuna		1.5	1.6
O-TS	3.472	3.469	2.325, 2.347	2.320, 2.358	31i	16i	1.5	1.5
O-uu-e	3.396	3.436	2.305, 2.362	2.301, 2.363	niciuna		1.7	1.8
B-uu	2.518	2.510	2.271, 2.296, 2.303	2.269, 2.278, 2.296	niciuna		0.9	1.1
B-du	2.522	2.515	2.240, 2.311, 2.309	2.257, 2.282, 2.303	niciuna		1.0	1.2

**Figura 27** – Energii (eV) și contururi la izovaloaarea de 0.03 ale HOMO și LUMO pentru câteva structuri Co₂(CO)₆(SR)₂ (R = CH₃ or CF₃) relevante. Valorile pozitive: galben; valorile negative: albastru.

Nu numai că geometriile nu sunt afectate în mod semnificativ de către caracterul grupării SR, dar și structura electronică a conformerilor corespunzători este influențată foarte slab de acesta. Atât HOMO, cât și LUMO ale structurilor corespunzătoare **O-ud-e** și **B-ud** substituie cu metil sau cu trifluorometil au forme foarte similare (Figura 27).

Energiile de disociere a legăturilor în cazul pierderii succesive a unei singure grupări CO au fost calculate atât pentru speciile $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{SR})_2$ substituie cu metal, cât și pentru cele substituie cu trifluorometil folosind structurile **O-ud-e** și **B-ud** (Figura 28).

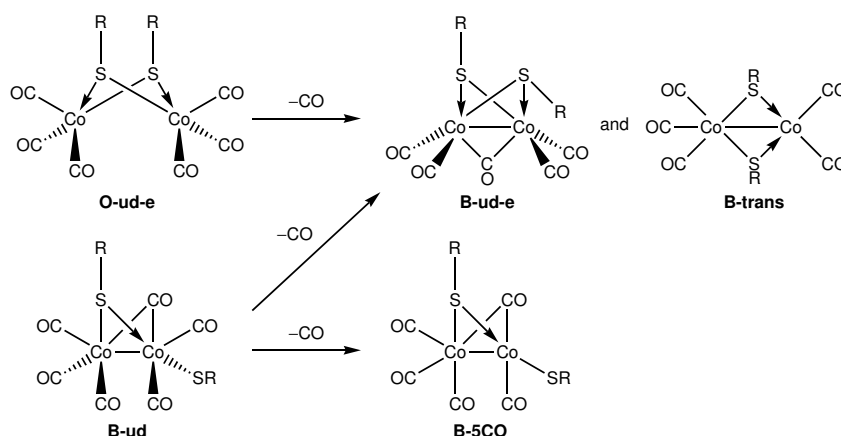


Figura 28 – Decarbonilarea derivaților $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{SR})_2$ **O-ud-e** și **B-ud**.

Energiile de disociere a legăturilor prezise în cazul pierderii succesive a unei singure grupări carbonil din structura $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{SR})_2$ **O-ud-e** sunt de 14 kcal mol^{-1} în cazul speciilor substituie cu metil și de 17 kcal mol^{-1} pentru $\text{R} = \text{CF}_3$. Energia necesară pentru disocierea suplimentară a unui carbonil din $(\text{SR})_2\text{Co}_2(\text{CO})_5$ **B-ud-e** pentru a obține $(\text{SR})_2\text{Co}_2(\text{CO})_4 + \text{CO}$ este considerabil mai ridicată atât în cazul speciilor substituie cu metil, cât al celor substituie cu trifluorometil (Tabelul 16).

Tabelul 16 – Energiile de disociere (kcal mol^{-1}) în cazul înlăturării succesive a grupărilor de carbonil din derivații $(\text{SR})_2\text{Co}_2(\text{CO})_n$ ($n = 4, 5, 6$), calculate pentru structurile cu energia cea mai scăzută.

Process	Me	CF_3
$(\text{SR})_2\text{Co}_2(\text{CO})_6$ [O-ud-e] \rightarrow $(\text{SR})_2\text{Co}_2(\text{CO})_5$ [B-ud-e] + CO	14.0	17.0
$(\text{SR})_2\text{Co}_2(\text{CO})_6$ [B-ud] \rightarrow $(\text{SR})_2\text{Co}_2(\text{CO})_5$ [B-ud-e] + CO	14.0	19.2
$(\text{SR})_2\text{Co}_2(\text{CO})_5$ [B-ud-e] \rightarrow $(\text{SR})_2\text{Co}_2(\text{CO})_4$ [O-4CO] + CO	27.7	29.0

2.3.3. Concluzii

Calcululele DFT pentru compușii $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{SR})_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{CF}_3$) prezic două tipuri diferite de structuri concurente. Structura $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{SCH}_3)_2$ cu energia cea mai scăzută este de tip deschis. Totuși, acest izomer deschis este situat cu numai $0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ sub izomerul corespunzător de tip fluture. În cazul derivatului corespunzător fluorinat $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{SCF}_3)_2$, există o preferință mai mare pentru legăturile directe metal-metal.

Electronegativitatea grupării RS în structurile $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{SR})_2$ are efect redus asupra principalilor parametrii geometrici și asupra structurii electronice a conformerilor corespunzători, însă exercită o influență mai mare asupra distribuției sarcinii atomice.

Energiile de disociere a legăturilor în cazul pierderii succesive a unei grupări CO din structura $(\text{SR})_2\text{Co}_2(\text{CO})_6$ sugerează că derivații de hexacarbonil sunt instabili în ce privește îndepărtarea unui ligand carbonil, însă cel mai important este faptul că derivații pentacarbonil rezultați sunt exclusiv de tip fluture cu o legătură directă Co-Co.

2.4. Metode teoretice

Toate optimizările au fost efectuate în faza gazoasă, folosind funcționala de densitate BP86^{77,78} din pachetele de programe Gaussian 03⁸⁶ și Gaussian 09²⁶. Primul tip de calcule a fost efectuat folosind setul de bază 6-31G(d)⁸² standard pentru fiecare atom, în timp ce al doilea tip de calcule a folosit un set de bază particular, obținut prin combinarea setului primitiv Watchers⁸³ pentru fier și cobalt cu setul de bază Dunning-Huzinaga⁸⁵ augmentat cu o funcție de polarizare d pentru toți ceilalți atomi. Această combinație a seturilor de bază a fost denumită „FDZ”.

3. Nitrozil-sulfurile metalelor tranziționale

3.2. Metode teoretice

Pentru efectuarea unui studiu DFT al energiei stărilor de spin a sistemelor cu metalele tranziționale, recomandarea generală este ca cel puțin două funcționale diferite să fie comparate, și anume: una de tip non-hibrid, care în general favorizează descripții covalente, spin-cuplate și una de tip hibrid care în mod obișnuit favorizează mai degrabă descripții spin-polarizate.¹⁰² Totodată ar trebui luat în considerare și o funcțională care oferă rezultate intermediare. Astfel, următoarele trei funcționale vor fi folosite: (1) funcționala pură BP86,^{77,78} (2) metoda hibridă B3LYP,^{24,25} și (3) funcționala meta-GGA M06-L.^{108,109} Setul de bază 6-311G(d) a fost folosit pentru toate calculele.

3.3.1. Date experimentale și teoretice privind nitrozil-sulfurile de fier (*literatură de specialitate*)

3.3.2. Contribuții originale

Analogul cu nitrozil al derivaților neutri de tip $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{S}_2$, și anume $\text{Fe}_2(\text{NO})_4\text{S}_2$, nu a fost încă sintetizat, cu toate că se poate aștepta ca acesta să fie un produs al oxidării dianionului roșu $\text{Fe}_2(\text{NO})_4\text{S}_2^{2-}$ al lui Roussin.

Geometriile optimizate sunt ilustrate în Figura 37, în timp ce energiile lor relative sunt rezumate în Figura 38. Conform așteptărilor, funcționala BP86 și B3LYP oferă ordonări foarte diferite ale energiei relative pentru izomerii structurali. Contradicția cea mai evidentă dintre cele două metode este separarea singlet–triplet prezisă pentru structurile tip Fe-fluture și S-fluture. Nu este surprinzător că BP86 preferă starea singlet în defavoarea celei de triplet, în timp ce B3LYP prezice tocmai contrariul.

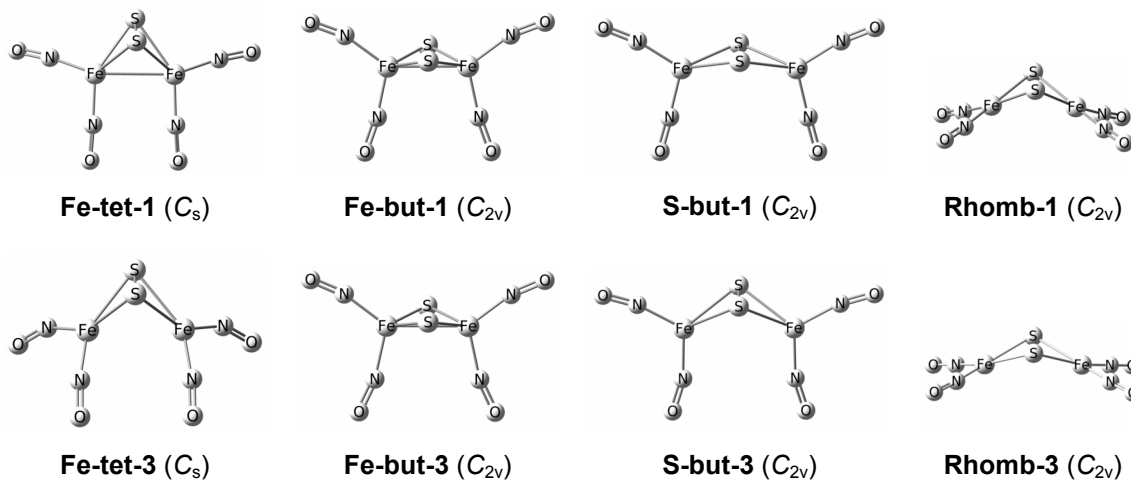


Figura 37 – Geometrii singlet și triplet ale $\text{Fe}_2(\text{NO})_4\text{S}_2$ optimizate prin metoda B3LYP.

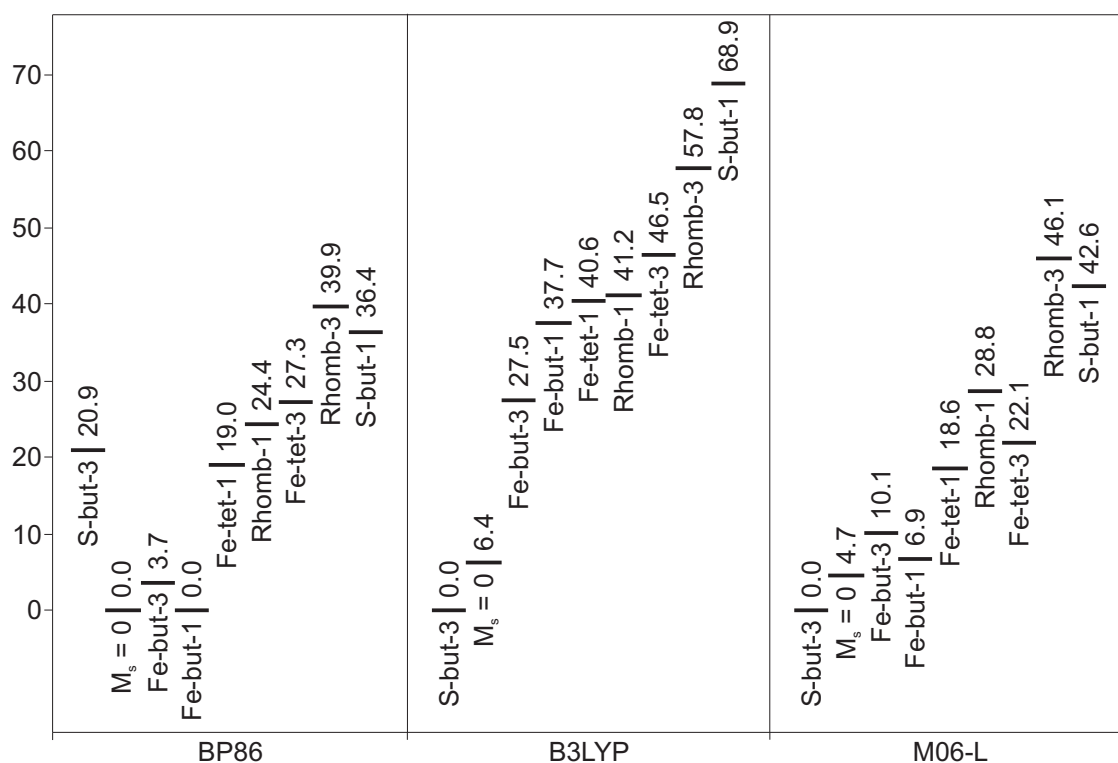


Figura 38 – Energiile relative ale geometriilor optimizate $\text{Fe}_2(\text{NO})_4\text{S}_2$ exprimate în kcal mol^{-1} .

Rezultatele M06-L sunt în acord cu cele B3LYP. Funcționala M06-L prezice de asemenea izomerul triplet diradical **S-but-3** ca starea fundamentală pentru $\text{Fe}_2(\text{NO})_4\text{S}_2$ (Figura 38) și a fost capabilă să identifice aceeași structură cu simetrie pierdută și cuplaj antiferomagnetic ca și funcționala B3LYP (Figura 41).

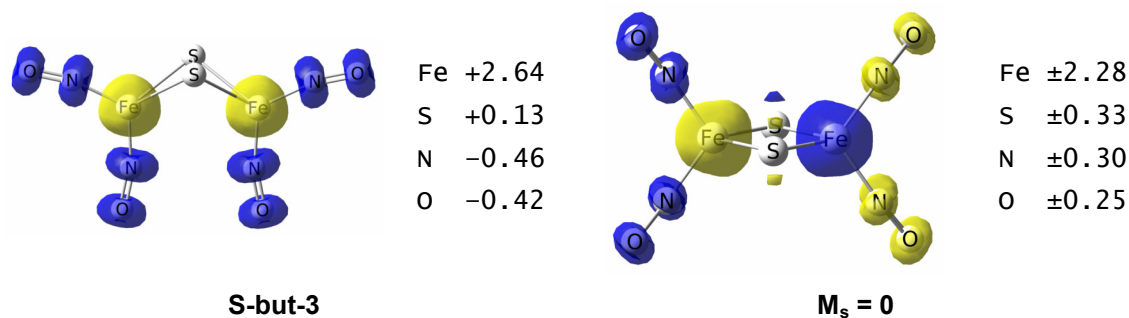


Figura 41 – Geometrii M06-L, valori și reprezentări grafice ale densității spin ale $\text{Fe}_2(\text{NO})_4\text{S}_2$ **S-but-3** și $M_s = 0$. (valoarea izodensității: 0.02; zonele pozitive de spin sunt ilustrate cu galben, iar cele negative cu albastru).

Din moment ce funcționala M06-L confirmă rezultatele B3LYP, se poate constata cu un grad de probabilitate sporit faptul că starea fundamentală teoretică corectă a speciilor neutre este tripletul diradical **S-but-3** și nu singletul diradical **Fe-but-1**. Prezența unei stări fundamentale triplet diradicale pentru sistemul neutru $\text{Fe}_2(\text{NO})_4\text{S}_2$ ar putea explica de ce nu a fost sintetizat până acum.

3.3.3. Concluzii

Calcululele DFT pentru sistemele de tip $\text{Fe}_2(\text{NO})_4(\mu\text{-S})_2$ necunoscute experimental au fost efectuate în încercarea de a furniza indicii cu privire la proprietățile chimice ale acestui compus și la motivul pentru care nu a fost încă sintetizat.

Rezultatele obținute prin folosirea funcționalelor B3LYP și M06-L au prezis o structură-fluture triplet S ca starea fundamentală a $\text{Fe}_2(\text{NO})_4(\mu\text{-S})_2$. Prezența unei stări de bază triplet diradicale ar putea juca un rol important în studiul extensiv al chimiei de agregare a dianionului $[\text{Fe}_2(\text{NO})_4\text{S}_2]^{2-}$, ceea ce conduce la $\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3^-$, sau chiar la clusteri Fe/NO/S polinucleari.^{125,131,132}

3.4.1. Date experimentale și teoretice privind nitrozil-sulfurile de cobalt (*literatură de specialitate*)

3.4.2. Contribuții originale

Chimiei analogilor de cobalt ai esterilor sărurilor roșii ale lui Roussin, și anume $\text{Co}_2(\text{NO})_4(\mu\text{-SR})_2$, i-a fost acordată mult mai puțină atenție decât chimiei derivaților înrudiți $[\text{Fe}_2(\text{NO})_4\text{S}_2]^{2-}$ și $\text{Fe}_2(\text{NO})_4(\text{SR})_2$.

Geometriile optimizate cu BP86 ale celor mai relevanți izomeri sunt ilustrate în Figura 46, în timp ce energiile lor relative prezise de toate cele trei funcționale sunt rezumate în Figura 48 pentru a compara performanța celor trei metode diferite.

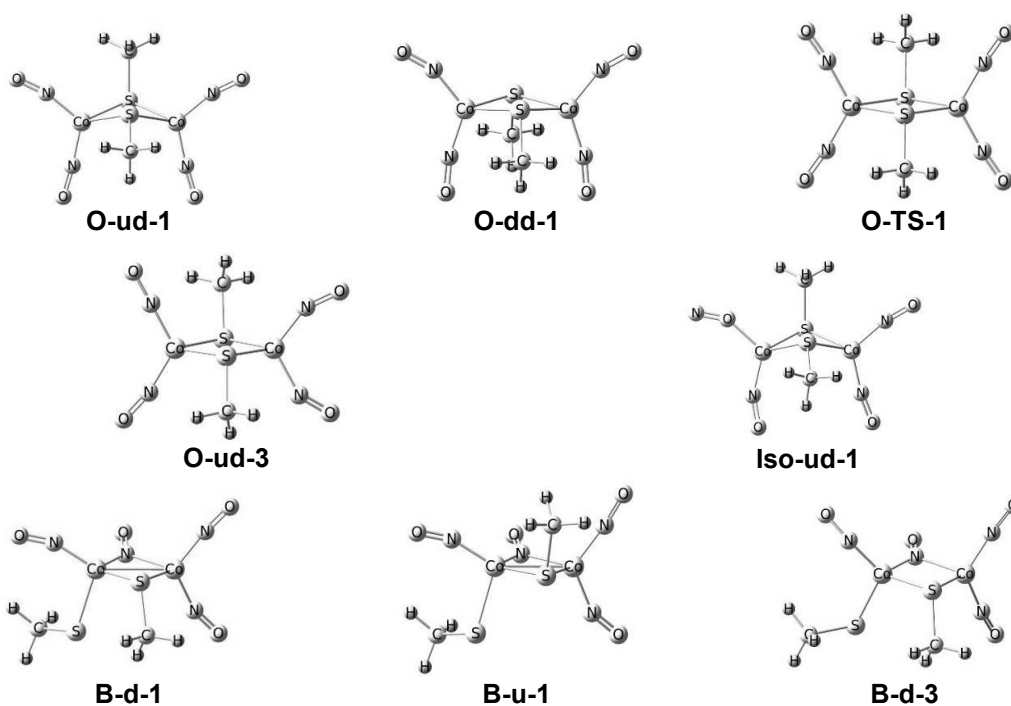


Figura 46 – Geometrii selecționate ale $\text{Co}_2(\text{NO})_4(\text{SCH}_3)_2$ optimizate prin BP86.

În contrast cu rezultatele obținute în cazul speciilor neutre înrudite $\text{Fe}_2(\text{NO})_4\text{S}_2$ (capitolul 3.3.2) și $\text{Fe}_2(\text{NO})_4(\mu\text{-SCH}_3)_2$ (capitolul 3.2), metoda M06-L este în acord cu cealaltă funcțională nelocală, și anume BP86, și nu cu funcționala hibridă B3LYP în

cea ce privește derivații $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{SR})_2$. Atât BP86, cât și M06-L prezic structurile singlet izoenergetice de tip deschis ca starea fundamentală. Izomerii triplet corespunzători au energii relative semnificativ mai mari (Figura 48).

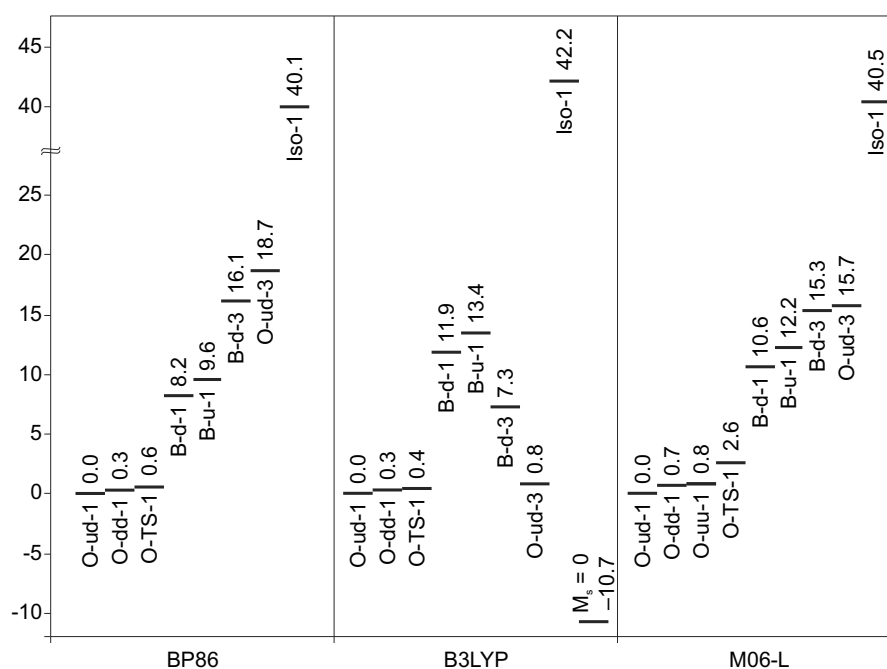


Figura 48 – Energiile relative (exprimate în kcal mol^{-1}) în cazul geometriilor optimizate $\text{Co}_2(\text{NO})_4(\text{SCH}_3)_2$ tratate.

Întrucât metoda M06-L susține rezultatele BP86, în cele ce urmează, examinările se vor concentra numai asupra datelor obținute cu cea de-a doua funcțională pentru a face comparații valabile cu derivații înrudiți $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{SR})_2$ dezbătuți anterior. Examinarea speciilor triplet va fi de asemenea omisă, fiindcă acestea se situează la nivele de energie relativă semnificativ mai ridicate în comparație cu structurile singlet corespunzătoare.

Atât în ce privește derivații $\text{Co}_2(\text{NO})_4(\text{SCH}_3)_2$, cât și cei $\text{Co}_2(\text{NO})_4(\text{SCF}_3)_2$, structurile cu cea mai redusă energie sunt cele de tip deschis **O-ud-1**. Structurile-fluture corespunzătoare ale $(\text{NO})_4(\text{SCH}_3)_2$ și $\text{Co}_2(\text{NO})_4(\text{SCF}_3)_2$ sunt calculate la nivele de energie relativă mai ridicate decât izomerii deschiși $\text{Co}_2(\text{NO})_4(\text{SR})_2$. Mai mult, există o diferență între ordinea energiilor relative ale celor două structuri-fluture. Această tendință diferită în ordonarea energiilor relative poate fi explicată prin interacțiunile

electrostatice între atomul terminal de sulf și substituentul R de pe sulful din punte (Figura 50). Cu toate acestea, trendurile generale în energiile relative ale izomerilor $\text{Co}_2(\text{NO})_4(\text{SCH}_3)_2$ și $\text{Co}_2(\text{NO})_4(\text{SCF}_3)_2$ respectivi rămân neschimbate atunci când grupările CH_3 sunt înlocuite cu grupările CF_3 . Izomerul de izonitrozil (**Iso-1**) este prezis de către toate cele trei funcționale la $\sim 40 \text{ kcal mol}^{-1}$ peste nivelul structurii de minimului global corespunzător.

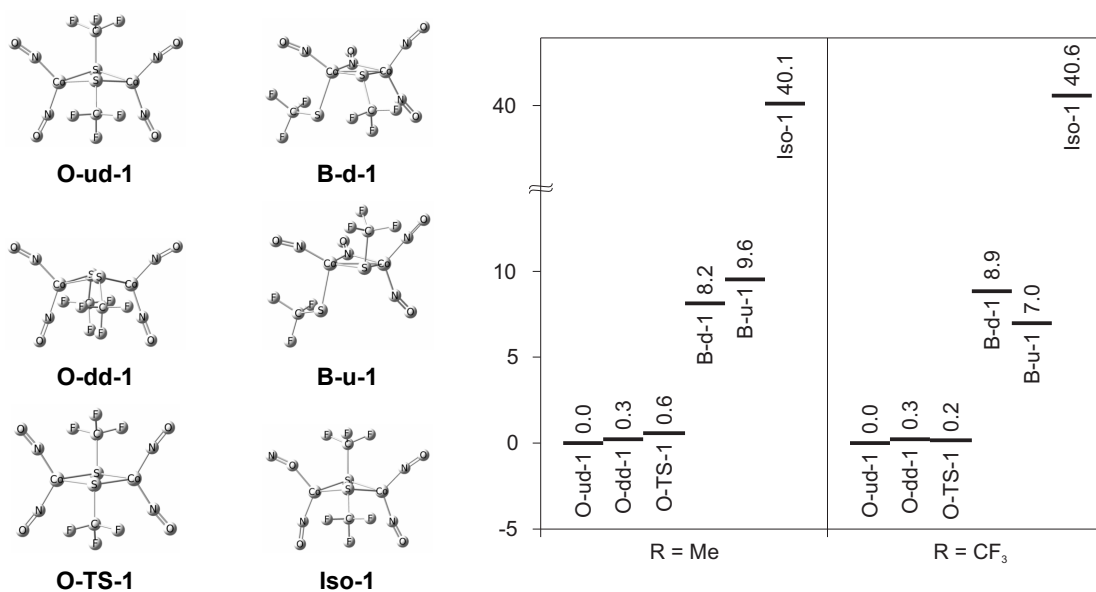


Figura 49 – Energiile relative ale geometriilor $\text{Co}_2(\text{NO})_4(\mu\text{-SCF}_3)_2$ optimizate prin BP86 (exprimate în kcal mol^{-1}). Energiile relative ale speciilor substituite cu CH_3 se repetă numai în scopuri comparative.

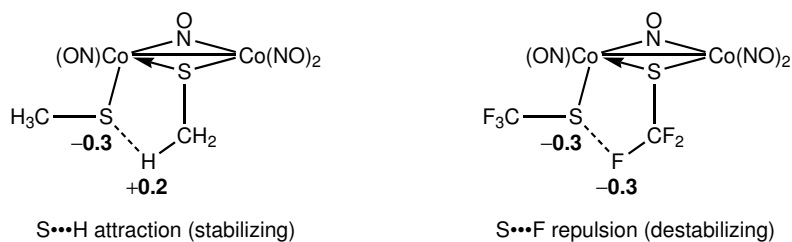


Figura 50 – Interacțiunile electrostatice între atomul terminal de sulf și substituentul R pe sulful din punte din speciile $\text{Co}_2(\text{NO})_4(\text{SR})_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3$, schema din stânga; $\text{R} = \text{CF}_3$, schema din dreapta; sarcinile naturale sunt scrise cu cifre **aldine**).

Structura electronică a conformerilor $\text{Co}_2(\text{NO})_4(\text{SR})_2$ corespunzătorii este doar slab influențată de către caracterul grupării SR. Atât HOMO, cât și LUMO al structurilor corespunzătoare **O-ud-1** substituite cu metil sau trifluorometil au forme și contribuții foarte similare (Figura 51).

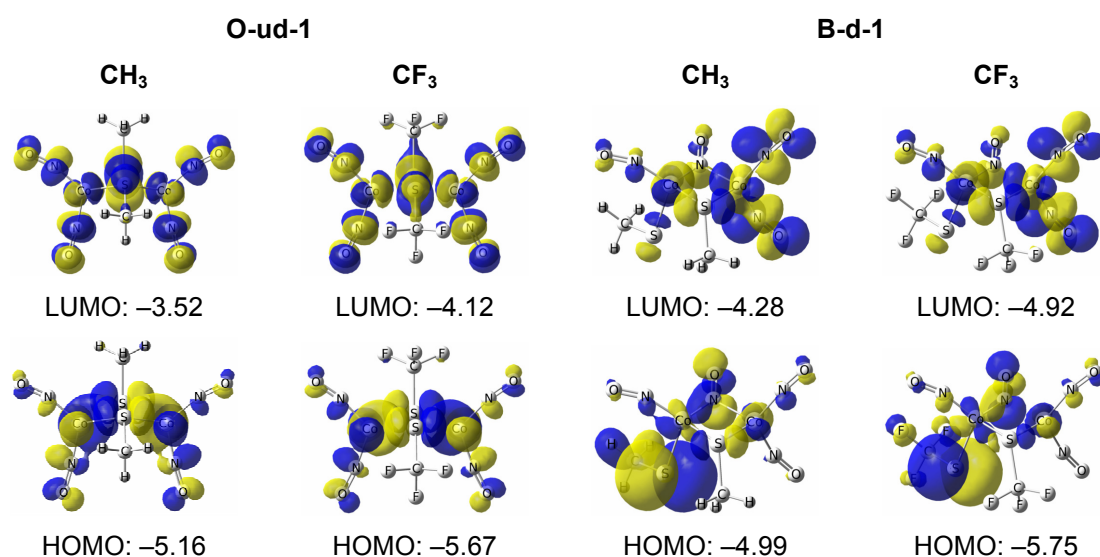


Figura 51 – Energii (eV) și contururi la izovaloaarea de 0.03 ale HOMO și LUMO ai unor structuri $\text{Co}_2(\text{NO})_4(\text{SR})_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3$ or CF_3) relevante. Valorile pozitive: galben; valorile negative: albastru.

3.4.3. Concluzii

Calcululele cu funcționale de densitate privind compușii $\text{Co}_2(\text{NO})_4(\mu\text{-SR})_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{CF}_3$) prezic un sistem fluxional cu o preferință pentru structurile care nu conțin o legătură directă Co–Co.

Structura electronică a conformerilor $\text{Co}_2(\text{NO})_4(\text{SR})_2$ este doar slab influențată de către caracterul grupării SR, așa cum a fost indicat de către formele și componentele similare HOMO/LUMO ale structurilor corespunzătoare de tip fluture și de tip deschis substituie cu metil sau trifluorometil. Pe de altă parte, distribuția sarcinii atomice a structurilor de ambele tipuri este vizibil influențată de către caracterul grupării SR.

4. Complecși dinucleari asimetrici de rodiiu

4.1. Introducere

Distanțele experimentale de Rh··Rh în **1** și **2** se află la limita sumei razelor covalente a doi atomi de rodiiu, adică 2.84 Å, ceea ce poate sugera o interacțiune puternică între cele două centre metalice. Totuși, conform regulii celor 16 electroni aplicată în cazul acestor sisteme și rezultatelor teoretice pentru complecșii de Rh dimerici similari cu sulf în punte,¹⁶⁶ nu se preconizează existența unei legături simple între cei doi atomi de rodiiu ai **1** și **2**. Cu toate acestea, în **1** și **2** poate fi prezentă o interacțiune metal-metal de tip $d_z^2 \rightarrow p^*$, așa cum a fost descrisă în cazul sistemelor dimerice de metale tranzitionale d^8 . Au fost efectuate calcule teoretice cu ajutorul funcționalelor de densitate pentru caracterizarea interacțiunilor rodiiu-rodiiu în acești compuși $[\text{Rh}(\mu\text{-S-2-EPh}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}\kappa^2\text{S},\text{E})_2\text{Rh}(\text{cod})]$.

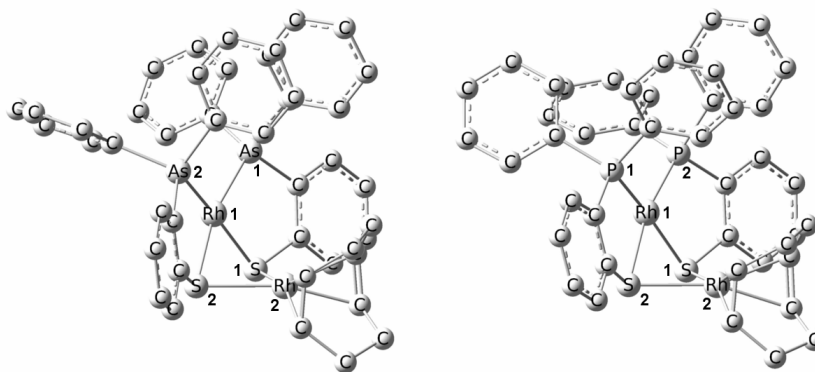


Figura 53 – Structurile moleculare în stare solidă ale **1** și **2**.

4.2. Metode teoretice

Optimizările de geometrie în faza gazoasă au fost efectuate cu ajutorul pachetului de programe Gaussian 09,²⁶ folosind funcționala pură M06-L^{108,109} și folosind setul de bază DZQ recomandat de Schultz *et al.*¹⁷¹ pentru atomii de rodiiu și setul de bază standard 6-31G(d) pentru atomii de As, P, S și C, respectiv 6-31G pentru hidrogen.

Setul de bază DZQ folosește potențialii relativistici de nucleu efectiv (ECP) ai lui Stevens *et al.*^{172,173,174} împreună cu un set de bază pentru electronii de valență de mărimea (8s8p6d)/[4s4p3d].¹⁷⁵

4.3. Contribuții originale

Au fost optimizate atât geometriile obținute din analize de difracție cu raze X, cât și cele cu unghiul diedru θ constrâns la 180° . Conform așteptărilor, în ambele cazuri formele planare se situează la nivele de energie relativă semnificativ mai ridicate (Tabelul 27).

Tabelul 27 – Energiile relative corectate la punctul zero, distanțele calculate Rh...Rh și indicele Wiberg de legătură (WBI) în cazul geometriilor neplanare și planare ale **1** și **2**.

	Unghi de îndoire θ [°]	Rel. E [kcal mol ⁻¹]	Rh...Rh [Å]	Rh...Rh WBI
1	99.7 (exp: 105.4)	0	2.837	0.21
	180.00	30.96	3.643	0.06
2	98.5 (exp: 102.6)	0	2.837	0.21
	180.00	30.34	3.614	0.06

Întrucât s-a determinat că principala contribuție la îndoirea acestor compuși o au interacțiunile donor-acceptor $d \rightarrow p^*$ între cei doi atomi de metal¹⁶⁹, au fost efectuate calcule NBO²⁹ cu scopul de a le identifica (Figura 57). Conform așteptărilor, nu s-au găsit orbitali naturali de legătură Rh–Rh, ceea ce este în acord cu studiile teoretice anterioare ale complecșilor similari dimerici de Rh cu grupări tiolat în puncte.¹⁶⁶

În cazul structurii neplanare, nu numai orbitalii d_z^2 , ci și ceilalți orbitali de tip d interacționează cu perechile izolate vacante p^* și suprapunerile NBO sunt atât în fază cât și în antifază. Forma planară a **1** prezintă de asemenea interacțiuni donor-acceptor similare (Figura 57). Totuși, hiperconjugările în fază $d \rightarrow p^*$ sunt clar predominante în forma neplanară a **1**, și deci trebuie să joace un rol important în stabilizarea structurii de acest tip.

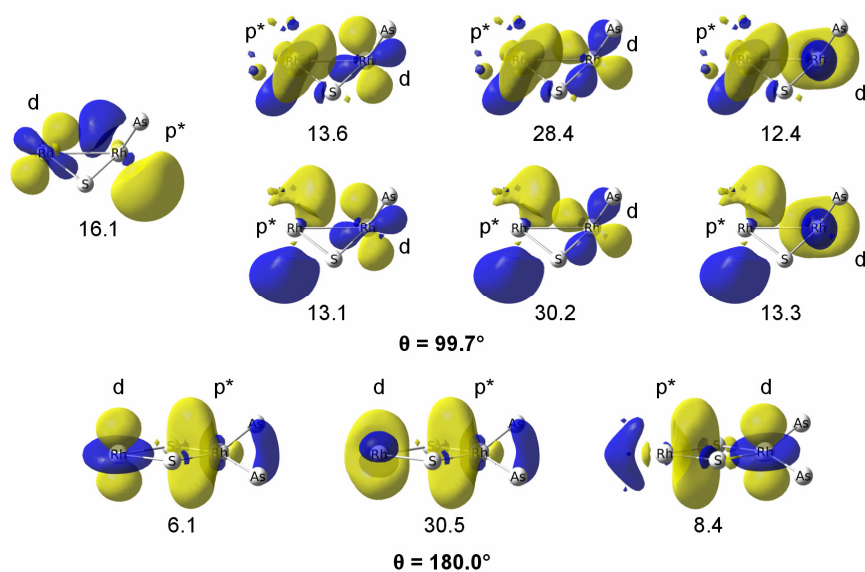


Figura 57 – Contuurile și valorile energiei de stabilizare de ordinul doi ($\Delta E^{(2)}$, kcal mol⁻¹) aferente fiecărei hiperconjugări d → p* identificate în **1**. Valorile pozitive ale conturilor orbitelor sunt ilustrate cu galben (izovaloare de 0.05), iar cele negative cu albastru (izovaloare de -0.05).

4.4. Concluzii

Au fost efectuate calcule DFT în scopul de a caracteriza interacțiunile rodiu-rodiiu în cadrul complecșilor dinucleari de $[\text{Rh}(\mu\text{-S-2-EPh}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}\kappa^2\text{S,E})_2\text{Rh}(\text{cod})]$ (**1**: E = As; **2**: E = P).

Prezența unei interacțiuni Rh...Rh a fost confirmată de analiza NBO, care a descris cuplarea Rh...Rh ca o interacțiune donor-acceptor între cei doi atomi de metal tranzițional.

Lista de referințe

1. P. Kilian, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 215.
2. K. Diemert, W. Kuchen, J. Kutter, *Chem. Ber.*, **1982**, *115*, 1947.
3. T. Mizuta, T. Nakazono, K. Miyoshi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 3897.
4. G. Becker, W. Becker, G. Uhl, W. Uhl, H.-J. Wessely, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.*, **1983**, *18*, 7.
5. G. Becker, W. Becker, O. Mundt, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.*, **1983**, *14*, 267.
6. R. Appel, F. Knoch, H. Kunze, *Chem. Ber.*, **1984**, *117*, 3151.
7. N. Hoa Tran Huy, F. Mathey, *Organometallics*, **1987**, *6*, 207.
8. L. Weber, M. Frebel, R. Boese, *Chem. Ber.*, **1990**, *123*, 733.
9. V. I. Bregadze, *Chem. Rev.*, **1992**, *92*, 209.
10. A search in the CCDC database (August 2011) for unsubstituted 1,2-dicarba-closo-dodecaborane(12) structures (*o*-carbaborane) gives 26 C_c-C_c distances in the 1.51–1.71 Å range (mean: 1.63 Å; median: 1.63 Å).
11. A search in the CCDC database (August 2011) for unsubstituted cyclohexa-1,3,5-triene structures gives 7261 C-C distances in the 0.99–1.97 Å range (mean: 1.37 Å; median: 1.38 Å).
12. J. M. Oliva, N. L. Allan, P. von R. Schleyer, C. Viñas, F. Teixidor, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 13538.
13. A. Krienbrink, M. B. Sárosi, E. G. Rys, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 4701.
14. A. Sterzik, E. Rys, S. Blaurock, E. Hey-Hawkins, *Polyhedron*, **2001**, *20*, 3007.
15. S. Stadlbauer, R. Frank, I. Maulana, P. Lönnecke, B. Kirchner, E. Hey-Hawkins, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 6072.
16. E. G. Rys, P. Lönnecke, S. Stadlbauer, V. N. Kalinin, E. Hey-Hawkins, *Polyhedron*, **2009**, *28*, 3467.
17. I. Maulana, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 8638.
18. J. M. Oliva, C. Viñas, *J. Mol. Struct.*, **2000**, *556*, 33.
19. M. R. Sundberg, R. Uggla, C. Viñas, F. Teixidor, S. Paavola, R. Kivekäs, *Inorg. Chem. Commun.*, **2007**, *10*, 713.
20. A. V. Belyakov, A. Haaland, D. J. Shorokhov, V. I. Sokolov, O. Swang, *J. Mol. Struct.*, **1998**, *445*, 303.
21. M. D. Wodrich, A. Vargas, P.-Y. Morgantini, G. Merino, C. Corminboeuf, *J. Phys. Org. Chem.*, **2009**, *22*, 101.
22. S. Zahn, R. Frank, E. Hey-Hawkins, B. Kirchner, *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 6034.
23. P. P. Graczyk, M. Mikolajczyk, in *Topics in Stereochemistry*, E. L. Eliel, S. H. Wilen, Eds., Wiley, New York, **1994**, Vol. 21, p. 159.
24. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 5648.
25. C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **1988**, *37*, 785.
26. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. Montgomery, J. A. , J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision A.02*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
27. D. Feller, *J. Comput. Chem.*, **1996**, *17*, 1571.
28. K. L. Schuchardt, B. T. Didier, T. Elsethagen, L. Sun, V. Gurumoorthi, J. Chase, J. Li, T. L. Windus, *J. Chem. Inf. Model.*, **2007**, *47*, 1045.

29. A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.*, **1988**, 88, 899.
30. B. Machura, M. Wolff, R. Kruszynski, J. Kusz, *Polyhedron*, **2009**, 28, 1211.
31. G. Henkel, S. Weißgräber, in *Metal clusters in chemistry*, P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby, Eds., Wiley-VCH: Weinheim, **1999**, p 165.
32. Y. Jean, *Molecular Orbitals of Transition Metal Complexes*, Oxford University Press: New York, **2005**, pp. 29.
33. R. H. Crabtree, *The organometallic chemistry of the transition metals*, John Wiley & Sons: Hoboken, **2005**, pp. 87-89.
34. N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102 ed., Walter de Gruyter: Berlin, **2007**, pp. 1787-1789.
35. W. Hieber, P. Spacu, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1937**, 233, 353.
36. R. B. King, M. B. Bisnette, *Inorg. Chem.*, **1963**, 4, 1965.
37. R. B. King, *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, 84, 2460.
38. L. F. Dahl, C.-H. Wei, *Inorg. Chem.*, **1963**, 2, 328.
39. R. B. King, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 1584.
40. P. C. Ellgen, J. N. Gerlach, *Inorg. Chem.*, **1973**, 12, 2526.
41. J. Messelhäuser, I. P. Lorenz, K. Haug, W. Hiller, *Z. Naturforsch.*, **1985**, 40b, 1064.
42. J. W. Tye, M. Y. Darensbourg, M. B. Hall, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 1552.
43. M. C. Ortega-Alfaro, N. Hernández, I. Cerna, J. G. López-Cortés, E. Gómez, R. A. Toscano, C. Alvarez-Toledano, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 885.
44. J. Grobe, F. Kober, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **1969**, 24b, 1346.
45. C. H. Wei, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.*, **1965**, 4, 1.
46. W. Hieber, J. Gruber, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1958**, 296, 91.
47. D. Seyferth, R. S. Henderson, L. C. Song, *Organometallics*, **1982**, 1, 125.
48. I. Silaghi-Dumitrescu, T. E. Bitterwolf, R. B. King, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 5342.
49. A. Kramer, I. P. Lorenz, *J. Organomet. Chem.*, **1990**, 388, 187.
50. D. Seyferth, R. S. Henderson, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, 419, 113.
51. M. D. Westmeyer, C. P. Galloway, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 4615.
52. J. Messelhäuser, K. U. Gutenson, I. P. Lorenz, W. Hiller, *J. Organomet. Chem.*, **1987**, 321, 377.
53. K. M. Flynn, R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics*, **1986**, 5, 813.
54. R. L. DeKock, E. J. Baerends, R. Hengelmolen, *Organometallics*, **1984**, 3, 289.
55. J. W. Peters, W. N. Lanzilotta, B. J. Lemon, L. C. Seefeldt, *Science*, **1998**, 282, 1853.
56. Y. Nicolet, B. J. Lemon, J. C. Fontecilla-Camps, J. W. Peters, *Trends Biochem. Sci.*, **2000**, 25, 138.
57. M. Y. Darensbourg, E. J. Lyon, X. Zhao, I. P. Georgakaki, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2003**, 100, 3683.
58. D. Seyferth, G. B. Womack, M. K. Gallagher, M. Cowie, B. W. Hames, J. P. Fackler, A. M. Mazany, *Organometallics*, **1987**, 6, 283.
59. A. Winter, L. Zsolnai, G. Huttner, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **1982**, 37, 1430.
60. E. J. Lyon, I. P. Georgakaki, J. H. Reibenspies, M. Y. Darensbourg, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 3178.
61. I. P. Georgakaki, L. M. Thomson, E. J. Lyon, M. B. Hall, M. Y. Darensbourg, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 238-239, 255.
62. J. L. Davidson, D. W. A. Sharp, *Dalton Trans.*, **1972**, 107.
63. E. Klumpp, L. Markó, G. Bor, *Chem. Ber.*, **1964**, 97, 926.
64. E. Klumpp, G. Bor, L. Markó, *Chem. Ber.*, **1967**, 100, 1451.
65. C. H. Wei, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 3960.
66. C. H. Wei, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 3969.
67. C. H. Wei, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 3977.
68. G. Bor, G. Natile, *J. Organomet. Chem.*, **1971**, 26, C33.
69. H. Greenfield, H. W. Sternberg, R. A. Friedel, J. H. Wotiz, R. Markby, I. Wender, *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, 78, 120.
70. R. S. Dickson, P. J. Fraser, *Adv. Organomet. Chem.* **1974**, 12, 323.
71. M. J. Went, *Adv. Organomet. Chem.* **1997**, 41, 69.
72. G. Gervasio, S. Vastag, G. Bor, G. Natile, L. Markó, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 251, 35.
73. R. Minkwitz, H. Borrmann, J. Nowicki, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **1992**, 47, 915.

74. G. Li, Q.-S. Li, I. Silaghi-Dumitrescu, R. B. King, H. F. Schaefer III, *Dalton Trans.*, **2009**, 10474.
75. G. Bor, G. Natile, *J. Organomet. Chem.*, **1971**, *26*, C33.
76. O. Heyke, G. Beuter, I.-P. Lorenz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1992**, 2405.
77. A. Shaver, S. Morris, R. Turrin, V. W. Day, *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 3622.
78. A. D. Becke, *Physical Review A*, **1988**, *38*, 3098.
79. J. P. Perdew, *Phys. Rev. B*, **1986**, *33*, 8822.
80. F. Furche, J. P. Perdew, *J. Chem. Phys.*, **2006**, *124*, 044103.
81. M. Zhou, L. Andrews, C. W. Bauschlicher, *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 1931.
82. S. G. Andrade, L. C. S. Gonçalves, F. E. Jorge, *J. Mol. Struct.-THEOCHEM*, **2008**, *864*, 20.
83. R. Ditchfield, W. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **1971**, *54*, 724.
84. A. J. H. Wachters, *J. Chem. Phys.*, **1970**, *52*, 1033.
85. J. C. W. Bauschlicher, S. R. Langhoff, H. Partidge, L. A. Barnes, *J. Chem. Phys.*, **1989**, *91*, 2399.
86. T. H. Dunning, Jr., P. J. Hay, in *Modern Theoretical Chemistry*, H. F. Schaefer, III, ed., Plenum, New York, **1976**, Vol. 3, p. 1.
87. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople *Gaussian 03, Revision B.02*; Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.
88. *Spartan'06* Wavefunction, Inc. Irvine, CA.
89. Z. Zhang, Q.-s. Li, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer III, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 6167.
90. B. N. Papas, H. F. Schaefer III, *J. Mol. Struct.-THEOCHEM*, **2006**, *768*, 175.
91. H. Jacobsen, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 4631.
92. J. M. L. Martin, C. W. Bauschlicher, A. Ricca, *Comput. Phys. Commun.*, **2001**, *133*, 189.
93. A. R. Butler, D. L. H. Williams, *Chem. Soc. Rev.*, **1993**, *22*, 233.
94. T. W. Hayton, P. Legzdins, W. B. Sharp, *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 935.
95. A. R. Butler, C. Glidewell, M.-H. Li, in *Adv. Inorg. Chem.*, A. G. Sykes, Ed., Academic Press, London, **1988**, Vol. 32, p. 335.
96. J. A. McCleverty, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 403.
97. B. Machura, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, *249*, 2277.
98. B. L. Wescott, J. H. Enemark, in *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy*, A. B. P. Lever, E.I. Solomon, Eds., Wiley and Sons, New York, **1999**, Vol. 2, p. 403.
99. C. A. Brown, M. A. Pavlosky, T. E. Westre, Y. Zhang, B. Hedman, K. O. Hodgson, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 715.
100. F. Neese, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2006**, *11*, 702.
101. K. H. Hopmann, J. Conradie, A. Ghosh, *J. Phys. Chem. B*, **2009**, *113*, 10540.
102. R. Silaghi-Dumitrescu, I. Silaghi-Dumitrescu, *J. Inorg. Biochem.* **2006**, *100*, 161.
103. A. Ghosh, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **2006**, *11*, 712.
104. J. P. Perdew, K. Schmidt, in *Density Functional Theory and Its Applications to Materials*; V. E. Van Doren, K. Van Alsenoy, P. Geerlings, eds.; American Institute of Physics: Melville, NY, **2001**.
105. I. Silaghi-Dumitrescu, T. E. Bitterwolf, R. B. King, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 5342.
106. M. Radoń, E. Broclawik, K. Pierloot, *J. Phys. Chem. B*, **2010**, *114*, 1518.
107. M. Jaworska, Z. Stasicka, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 604.
108. N. Sanina, N. Emel'yanova, A. Chekhlov, A. Shestakov, I. Sulimenkov, S. Aldoshin, *Russ. Chem. Bull.*, **2010**, *59*, 1126.
109. Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.*, **2006**, *125*, 194101.
110. Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Acc. Chem. Res.*, **2008**, *41*, 157.
111. Y. Zeng, S. Wang, H. Feng, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer III, *New J. Chem.*, **2011**, *35*, 920.

-
112. R. Valero, R. Costa, I. d. P. R. Moreira, D. G. Truhlar, F. Illas, *J. Chem. Phys.*, **2008**, *128*, 114103.
113. V. Bachler, G. Olbrich, F. Neese, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 4179.
114. R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **1977**, *66*, 3045.
115. G. Schenk, M. Y. Pau, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 505.
116. P. J. Linstrom, W. G. Mallard (Eds.), NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, June 2005. Available from: <<http://webbook.nist.gov>>.
117. A. Shestakov, Y. Shul'ga, N. Emel'yanova, N. Sanina, S. Aldoshin, *Russ. Chem. Bull.*, **2006**, *55*, 2133.
118. M. Güell, J. M. Luis, M. Solà, M. Swart, *J. Phys. Chem. A*, **2008**, *112*, 6384.
119. F. Z. Roussin, *Ann. Chim. Phys.*, **1858**, *52*, 285.
120. A. R. Butler, *J. Chem. Ed.* **1982**, *58*, 549.
121. L. Xianti, Z. An, L. Shanhua, H. Jinling, L. Jiayi, *Jiegou Huaxue (Chin. J. Struct. Chem.)*, **1982**, *1*, 79.
122. D. Seyferth, M. K. Gallagher, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, *218*, C5.
123. W. Beck, R. Grenz, F. Götzfried, E. Vilsmaier, *Chem. Ber.*, **1981**, *114*, 3184.
124. T. B. Rauchfuss, T. D. Weatherill, *Inorg. Chem.*, **1982**, *21*, 827.
125. C. Glidewell, M. E. Harman, M. B. Hursthouse, I. L. Johnson, M. Motevalli, *J. Chem. Res.*, **1988**, *212*, 1676.
126. A. R. Butler, I. L. Megson, *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 1155.
127. A. Dobry, F. Boyer, *Ann. Inst. Pasteur*, **1945**, *71*, 455.
128. C. S. Yang, *Cancer Res.*, **1980**, *40*, 2633.
129. Z. Wen-Xin, X. Meng-Shan, W. Guang-Hui, W. Ming-Yao, *Cancer Res.*, **1983**, *43*, 339.
130. R. B. King, T. E. Bitterwolf, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, *206–207*, 563.
131. J. T. Thomas, J. H. Robertson, E. G. Cox, *Acta Cryst.*, **1958**, *11*, 599.
132. M. Lewin, K. Fisher, I. Dance, *Chem. Comm.*, **2000**, 947.
133. D. Seyferth, M. K. Gallagher, M. Cowie, *Organometallics*, **1986**, *5*, 539.
134. S. S. Sung, C. Glidewell, A. R. Butler, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 3856.
135. L. Noodleman, C. Y. Peng, D. A. Case, J. M. Mouesca, *Coord. Chem. Rev.*, **1995**, *144*, 199.
136. L. Noodleman, T. Lovell, T. Liu, F. Himu, R. A. Torres, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **2002**, *6*, 259.
137. R. A. Torres, T. Lovell, L. Noodleman, D. A. Case, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 1923.
138. N. Sanina, O. Filipenko, S. Aldoshin, N. Ovanesyana, *Russ. Chem. Bull.*, **2000**, *49*, 1109.
139. M.-L. Tsai, W.-F. Liaw, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 6583.
140. T.-T. Lu, C.-C. Tsou, H.-W. Huang, I. J. Hsu, J.-M. Chen, T.-S. Kuo, Y. Wang, W.-F. Liaw, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 6040.
141. R. Wang, M. A. Camacho-Fernandez, W. Xu, J. Zhang, L. Li, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2009**, 777.
142. J. H. Enemark, R. D. Feltham, *Coord. Chem. Rev.*, **1974**, *13*, 339.
143. N. Sanina, I. Chuev, S. Aldoshin, N. Ovanesyan, V. Strelets, Y. Geletii, *Russ. Chem. Bull.*, **2000**, *49*, 444.
144. N. A. Sanina, S. M. Aldoshin, *Russ. Chem. Bull.*, **2004**, *53*, 2428.
145. F. Neese, *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, *253*, 526.
146. M. Reiher, O. Salomon, B. Artur Hess, *Theor. Chem. Acc.*, **2001**, *107*, 48.
147. K. H. Hopmann, L. Noodleman, A. Ghosh, *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 10397.
148. G. Aullón, P. Alemany, S. Alvarez, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, *478*, 75.
149. S. Alvarez, A. A. Palacios, G. Aullón, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, *185–186*, 431.
150. W. Manchot, H. Gall, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1927**, *60*, 2318.
151. W. Manchot, F. Kaess, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1927**, *60*, 2175.
152. W. Hieber, I. Bauer, G. Neumair, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1965**, *335*, 250.
153. W. Hieber, R. Marin, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1939**, *240*, 241.
154. W. Hieber, J. Ellermann, *Chem. Ber.*, **1963**, *96*, 1650.
155. P. Bladon, M. Dekker, G. R. Knox, D. Willison, G. A. Jaffari, R. J. Doedens, K. W. Muir, *Organometallics*, **1993**, *12*, 1725.
156. T. E. Bitterwolf, P. Pal, *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, *359*, 1501.
157. A. Bader, E. Linder, *Coord. Chem. Rev.*, **1991**, *108*, 27.

-
158. J. R. Dilworth, N. Wheatley, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, *199*, 89.
 159. C. S. Slone, D. A. Weinberger, C. A. Mirkin, *Prog. Inorg. Chem.*, **1999**, *48*, 233.
 160. P. Braunstein, F. Naud, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2001**, *40*, 680.
 161. G. D. Figuly, C. K. Loop, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 654.
 162. E. Block, V. Eswarakrishnan, M. Gernon, G. Ofori-Okai, C. Saha, K. Tang, J. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 658.
 163. K. Smith, C. M. Lindsay, G. J. Pritchard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 665.
 164. E. Block, G. Ofori-Okai, J. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 2327.
 165. A. Hildebrand, M. B. Sárosi, P. Lönnecke, L. Silaghi-Dumitrescu, E. Hey-Hawkins, *Rev. Roum. Chim.*, **2010**, *55*, 885.
 166. A search in the CCDC database (August 2011) for unsubstituted sulfur bridged dimeric rhodium complexes gives 248 Rh...Rh distances in the 2.55–3.78 Å range (mean: 3.25 Å; median: 3.24 Å).
 167. A. M. Masdeu, A. Ruiz, S. Castellón, C. Claver, P. B. Hitchcock, P. A. Chaloner, C. Bó, J. M. Poblet, P. Sarasa, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1993**, 2689.
 168. G. Aullón, G. Ujaque, A. Lledós, S. Alvarez, P. Alemany, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 804.
 169. J. Novoa, G. Aullón, P. Alemany, S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 7169.
 170. G. Aullón, P. Alemany, S. Alvarez, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 5061.
 171. P. Hofmann, C. Meier, W. Hiller, M. Heckel, J. Riede, M. U. Schmidt, *J. Organomet. Chem.*, 1995, **490**, 51.
 172. N. E. Schultz, Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*, 11127.
 173. W. J. Stevens, H. Basch, M. Krauss, *J. Chem. Phys.*, **1984**, *81*, 6026.
 174. W. J. Stevens, M. Krauss, H. Basch, P. G. Jasien, *Can. J. Chem.*, **1992**, *70*, 612.
 175. T. R. Cundari, W. J. Stevens, *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 5555.
 176. N. E. Schultz, Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*, 4388.
 177. K. B. Wiberg, *Tetrahedron*, **1968**, *24*, 1083.
 178. G. Aullón, G. Ujaque, A. Lledós, S. Alvarez, P. Alemany, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 804.