



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI  
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI ȘI  
PROTECȚIEI SOCIALE  
AMPOSDRU



Fondul Social European  
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale  
2007-2013



MINISTERUL  
EDUCAȚIEI  
CERCETĂRII  
TINERETULUI  
ȘI SPORTULUI

OIPOSDRU

UNIVERSITATEA BABEȘ–BOLYAI  
Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică



UNIVERSITÄT LEIPZIG  
Fakultät für Chemie und Mineralogie

UNIVERSITÄT LEIPZIG

## Rezumatul tezei de doctorat

# Sinteza și reactivitatea liganzilor heterotopici conținând ca atomi donori As/P, As/S/P și As/S/As

Conducători științifici

Prof. Dr. Luminița Silaghi-Dumitrescu  
Prof. Dr. Evamarie Hey-Hawkins

Doctorand

Imola Bartók (căs. Sárosi)

Cluj-Napoca  
–2012–

## **COMISIE**

### **Președinte**

Conf. Dr. Cornelia MAJDIK

### **Referenți**

CSI Dr. Otilia COSTIȘOR - Institutul de Chimie Timișoara al Academiei Române, Timișoara.

Prof. Dr. Simona Luminița OPREAN - Universitatea de Medicină și Farmacie Iuliu Hațieganu, Cluj-Napoca.

Acad. Prof. Dr. Ionel HAIDUC - Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică, Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca, Președintele Academiei Române.

Data susținerii publice: 27 Februarie, 2012

## CUPRINS

Introducere.....	5
1. Date din literatură .....	5
1.1. Liganzi hemilabili .....	5
1.2. Liganzi heterotopici cu donori P,S și As,S .....	7
1.2.1 Sinteza și chimia coordinativă ale liganzilor EPh <sub>2</sub> (SPh) .....	7
1.2.2 Sinteza și chimia coordinativă ale liganzilor 1-EPh <sub>2</sub> -2-SH-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .....	12
1.2.3 Sinteza și chimia coordinativă ale liganzilor 2,6-(Ph <sub>2</sub> PCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> SH și 2,6-(Ph <sub>2</sub> P) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> SH.....	17
Contribuții originale .....	23
2. Scopul tezei .....	23
3. Liganzi heterotopici cu atomi donori As/P, As/S/P și As/S/As.....	26
3.1. Liganzi heterotopici cu atomi donori As/P .....	26
3.1.1 Sinteza liganzilor 1-PPh <sub>2</sub> -2-S(AsPh <sub>2</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ( <b>1</b> ) și 1-AsPh <sub>2</sub> -2-S(PPh <sub>2</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ( <b>2</b> ).....	26
3.1.2 Structura moleculară a ligandului 1-PPh <sub>2</sub> -2-S(AsPh <sub>2</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ( <b>1</b> ).....	27
3.1.3 Calcule teoretice pe 1-PPh <sub>2</sub> -2-S(AsPh <sub>2</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ( <b>1</b> ) .....	29
3.2. Liganzi heterotopici cu atomi donori As/S/P și As/S/As.....	31
3.2.1 Sinteza liganzilor 1-PPh <sub>2</sub> -2-S(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )-3-AsPh <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ( <b>3</b> , <b>SPAs</b> ), 1,3-AsPh <sub>2</sub> -2-S(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ( <b>4</b> , <b>SAs2</b> ) și 1-PPh <sub>2</sub> -2-SH-3-AsPh <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ( <b>5</b> , <b>SHPAs</b> ) .....	31
3.2.2 Structura moleculară a liganzilor <b>4a</b> , <b>SPAs</b> , <b>SAs2</b> și <b>SHPAs</b> .....	34
3.2.3 Studii teoretice pe <b>SPAs</b> ( <b>3</b> ) și <b>SHPAs</b> ( <b>5</b> ) .....	37
4. Chimia coordinativă a ligandului 1-PPh <sub>2</sub> -2-S(AsPh <sub>2</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ( <b>1</b> ) cu complecși ai metalelor tranziționale .....	41
4.1. Chimia coordinativă a ligandului <b>1</b> cu complecși ai metalelor(II) din grupa a 10-a .....	41
4.1.1 Sinteza și proprietățile spectroscopice ale complecșilor cu Ni ( <b>6</b> ), Pd ( <b>7</b> , <b>8</b> ) și Pt ( <b>9</b> , <b>10</b> ).....	41
4.1.2 Structura moleculară a complecșilor cu Pd ( <b>7</b> , <b>8</b> ) și Pt ( <b>9</b> , <b>10</b> ).....	46
4.1.3 Studii teoretice pe complecșii cu Pd ( <b>7</b> , <b>8</b> ) și Pt ( <b>9</b> , <b>10</b> ) .....	49

4.2. Chimia coordinativă a ligandului <b>1</b> cu complecși metalcarbonilici (M = Mo, Mn, Fe).....	50
4.2.1 Sinteza și structura moleculară ale complexului [MoCp(CO) <sub>2</sub> {(SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-PPh <sub>2</sub> )-κS,P}] ( <b>11</b> ).....	50
4.2.2 Sinteza și structura moleculară ale complecșilor: [Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>7</sub> (μ-AsPh <sub>2</sub> ){(SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-PPh <sub>2</sub> )-κS,P}] ( <b>12</b> ) și [Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> (μ-AsPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>13</b> ).....	53
4.2.3 Sinteza și structura moleculară ale complexului [Fe(CO) <sub>2</sub> {(SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-PPh <sub>2</sub> )-κ <sup>2</sup> S,P}] <sub>2</sub> ] ( <b>14</b> ).....	57
4.2.4 Sinteza și structura moleculară ale complexului [FeCp(CO){(SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-PPh <sub>2</sub> )-κS,P}] ( <b>15</b> ).....	59
5. Chimia coordinativă a ligandului SPAs ( <b>3</b> ) față de rodium și cu complecși ai metalelor(II) din grupa a 10-a.....	62
5.1. Sinteza și structura moleculară ale complexului [RhCl <sub>2</sub> {(Rh(cod)(SC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -2-PPh <sub>2</sub> -3-AsPh <sub>2</sub> )-κS,P)-κS,As}] <sub>2</sub> ][RhCl <sub>2</sub> (cod)] ( <b>16</b> ).....	62
5.2. Sinteza și structura moleculară ale complexului <i>trans</i> -[Ni{(SC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -2-PPh <sub>2</sub> -3-AsPh <sub>2</sub> )-κ <sup>2</sup> S,P}] <sub>2</sub> ] ( <b>17</b> ).....	65
5.3. Sinteza și structura moleculară ale complexului [ {Pd <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (SC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -2-PPh <sub>2</sub> -3-AsPh <sub>2</sub> )} <sub>2</sub> (μ-Cl) <sub>2</sub> ] ( <b>18</b> ).....	68
5.4. Sinteza și structura moleculară ale complexului <i>cis</i> -[Pt{(SC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -2-PPh <sub>2</sub> -3-AsPh <sub>2</sub> )-κ <sup>2</sup> S,P}] <sub>2</sub> ] ( <b>19a</b> ).....	71
5.5. Sinteza și structura moleculară ale complexului [Pt{(PtI <sub>2</sub> (SC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -2-PPh <sub>2</sub> -3-AsPh <sub>2</sub> )-κS,P)-κS,As}] <sub>2</sub> ] ( <b>20</b> ).....	75
5.6. Studiul teoretic al izomeriei <i>cis-trans</i> al complecșilor <b>17</b> și <b>19a</b> .....	78
6. Chimia coordinativă a complexului <i>trans</i> -[Ni{(SC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -2-PPh <sub>2</sub> -3-AsPh <sub>2</sub> )-κ <sup>2</sup> S,P}] <sub>2</sub> ] ( <b>17</b> ) cu complecși ai metalelor(II) din grupa a 10-a.....	81
6.1. Structura moleculară a complexului [ {Pd <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (OH <sub>2</sub> )(SC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -2-PPh <sub>2</sub> -3-AsPh <sub>2</sub> )} <sub>2</sub> ] ( <b>21</b> ).....	83
6.2. Structura moleculară a complexului [ {NiI(μ-S-SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-PPh <sub>2</sub> )-κ <sup>2</sup> S,P}] <sub>2</sub> ] ( <b>22</b> )...	86
7. Concluzii generale.....	89
8. Partea experimentală.....	93
8.1. Materiale și metode.....	93
8.2. Metode analitice.....	93

8.3. Metode teoretice .....	94
8.4. Sinteza materiilor prime.....	95
8.4.1 Difenilclorarsină.....	95
8.4.2 1-EPh <sub>2</sub> -2-SH-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (E = P, As).....	97
8.4.3 1-EPh <sub>2</sub> -2-S(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (E = P, As ( <b>4a</b> )).....	97
8.5. Sinteza liganzilor heterotopici conținând ca atomi donori As/P, As/S/P și As/S/As .....	99
8.5.1 1-PPh <sub>2</sub> -2-S(AsPh <sub>2</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ( <b>1</b> ) .....	99
8.5.2 1-AsPh <sub>2</sub> -2-S(PPh <sub>2</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ( <b>2</b> ) .....	100
8.5.3 1-PPh <sub>2</sub> -2-S(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )-3-AsPh <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ( <b>3</b> , <b>SPAs</b> ).....	101
8.5.4 1,3-AsPh <sub>2</sub> -2-S(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ( <b>4</b> , <b>SAs2</b> ) .....	103
8.5.5 1-PPh <sub>2</sub> -2-SH-3-AsPh <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ( <b>5</b> , <b>SHPAs</b> ).....	104
8.6. Sinteza complecșilor metalici ai ligandului 1-PPh <sub>2</sub> -2-S(AsPh <sub>2</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ( <b>1</b> ) .....	105
8.6.1 <i>trans</i> -[Ni{(1-PPh <sub>2</sub> -2-S-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )-κ <sup>2</sup> S,P} <sub>2</sub> ] ( <b>6</b> ) .....	105
8.6.2 [PdCl{(μ-S-SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-PPh <sub>2</sub> )-κ <sup>2</sup> S,P} <sub>3</sub> ] ( <b>7</b> ).....	105
8.6.3 <i>cis</i> -[Pd{(1-PPh <sub>2</sub> -2-S-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )-κ <sup>2</sup> S,P} <sub>2</sub> ]-PdCl <sub>2</sub> -PdCl{(1-PPh <sub>2</sub> -2-S-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )-κS,P} <sub>2</sub> ] ( <b>8</b> ) .....	106
8.6.4 [PtI{(μ-S-SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-PPh <sub>2</sub> )-κ <sup>2</sup> S,P} <sub>3</sub> ] ( <b>9</b> ).....	106
8.6.5 [( <i>cis</i> -Pt{(μ-S-SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-PPh <sub>2</sub> )-κ <sup>2</sup> S,P} <sub>2</sub> )-PtI <sub>2</sub> -PtI{(μ-S-SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-PPh <sub>2</sub> )-κ <sup>2</sup> S,P}] ( <b>10</b> ).....	107
8.6.6 [MoCp(CO) <sub>2</sub> {(SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-PPh <sub>2</sub> )-κS,P}] ( <b>11</b> ) .....	107
8.6.7 [Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>7</sub> (μ-AsPh <sub>2</sub> ){(SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-PPh <sub>2</sub> )-κS,P}] ( <b>12</b> ) .....	108
8.6.8 [Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> (μ-AsPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>13</b> ) .....	109
8.6.9 [Fe(CO) <sub>2</sub> {(SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-PPh <sub>2</sub> )-κ <sup>2</sup> S,P}] ( <b>14</b> ).....	109
8.6.10 [FeCp(CO){(SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-PPh <sub>2</sub> )-κS,P}] ( <b>15</b> ) .....	110
8.7. Sinteza complecșilor metalici ai ligandului 1-PPh <sub>2</sub> -2-S(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )-3-AsPh <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ( <b>3</b> , <b>SPAs</b> ).....	111
8.7.1 {[RhCl <sub>2</sub> {(Rh(cod)(SC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -2-PPh <sub>2</sub> -3-AsPh <sub>2</sub> )-κS,P)-κS,As} <sub>2</sub> ]}[RhCl <sub>2</sub> (cod)] ( <b>16</b> ).....	111
8.7.2 <i>trans</i> -[Ni{(SC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -2-PPh <sub>2</sub> -3-AsPh <sub>2</sub> )-κ <sup>2</sup> S,P}] ( <b>17</b> ).....	111
8.7.3 [{Pd <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (SC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -2-PPh <sub>2</sub> -3-AsPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (μ-Cl) <sub>2</sub> ] ( <b>18</b> ).....	112
8.7.4 <i>cis</i> -[Pt{(SC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -2-PPh <sub>2</sub> -3-AsPh <sub>2</sub> )-κ <sup>2</sup> S,P}] ( <b>19a</b> ).....	113

8.7.5 [Pt{(PtI <sub>2</sub> (SC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -2-PPh <sub>2</sub> -3-AsPh <sub>2</sub> )-κ <i>S,P</i> )-κ <i>S,As</i> } <sub>2</sub> ] ( <b>20</b> ) .....	113
8.7.6 [{Pd <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> OH <sub>2</sub> (SC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -2-PPh <sub>2</sub> -3-AsPh <sub>2</sub> )} <sub>2</sub> ] ( <b>21</b> ) .....	114
8.7.7 [NiI(μ- <i>S</i> -SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-PPh <sub>2</sub> )-κ <sup>2</sup> <i>S,P</i> } <sub>2</sub> ] ( <b>22</b> ) .....	115
Bibliografie .....	116
Muțumiri .....	125
Anexe .....	127

**Cuvinte-cheie:** liganzi heteropolitopici S,P,As; complecși ai metalelor tranziționale, izomerie structurală; calcule DFT, structuri moleculare.

## Introducere

### 1. Date din literatură

Liganzii polidentăți care combină centrele donoare fosfinice sau arsinice terțiare cu grupări donoare având la bază atomi de azot, oxigen și/sau sulf sunt intens studiați în ultima perioadă, atât datorită interesului față de chimia lor coordinativă cât și potențialului aplicativ al complecșilor rezultați în domenii precum cataliza sau medicina.

Compușii care combină centre fosfinice sau arsinice cu grupări tiolice (P,S sau As,S) s-au dovedit liganzi versatili pentru o gamă variată de metale. Datorită energiei de ionizare scăzute a sulfului dar și prezenței perechilor de electroni neîmperecheați, liganzii tiolici oferă posibilități extinse de coordinare față de metale, atât cele din grupele principale cât și asupra celor tranziționale. În plus, tendința liganzilor tiolici de a forma punți între centrele metalice conduce la obținerea de complecși metalici cu nuclearități variabile și cu complexitate structurală ridicată.<sup>5</sup>

Datele din literatură se concentrează asupra studiului a trei grupe de liganzi tiolici de tip E,S (E = As, P):

- 1) liganzi feniltio(bifenil)fosfinici și -arsinici:  $\text{EPh}_2(\text{SPh})$
- 2) liganzi bidentăți fosfanil- și arsanilariltiolici:  $1\text{-EPh}_2\text{-2-SH-C}_6\text{H}_4$
- 3) liganzi tiolici tridentăți cu două grupări fosfinice terțiare:  $2,6\text{-(Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SH}$  și  $2,6\text{-(Ph}_2\text{P)}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SH}$ .

Următoarele trei subcapitole prezintă informații referitoare la chimia coordinativă a acestor liganzi față de metalele tranziționale; scindarea mediată de către metal a legăturii E–S în liganzii  $\text{EPh}_2(\text{SPh})$ , precum și date referitoare la coordonarea grupelor donore E,S a liganzilor bi- și tridentăți.

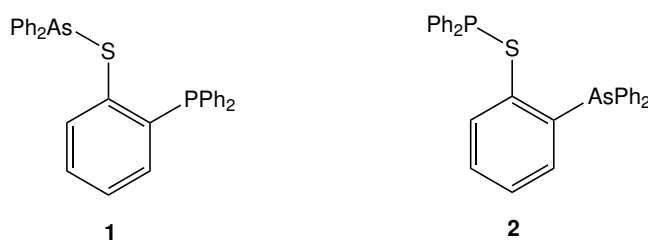
## Contribuții originale

### 2. Scopul tezei

Deși chimia coordinativă a liganzilor heterodonori P,S și As,S a fost intens studiată, liganzii care încorporează toate cele trei grupări donoare P,As,S nu sunt încă cunoscuți. Obținerea unor astfel de liganzi reprezintă astfel un scop rezonabil, întrucât toți cei trei atomi reprezintă grupări donoare excelente pentru o gamă largă de metale. Drept urmare, unul din obiectivele acestei teze l-a reprezentat sinteza și caracterizarea unor liganzi heterotopici P,As,S și investigarea chimiei lor coordinative față de metalele tranziționale.

Liganzii heterotopici P,As,S propuși pentru sinteză pot fi împărțiți în două categorii:

1. Liganzii 1-PPh<sub>2</sub>-2-S(AsPh<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**1**) și 1-AsPh<sub>2</sub>-2-S(PPh<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**2**) conțin o legătură E-S și au o grupare EPh<sub>2</sub> (E = As, P) în poziția *ortho* față de sulf. Astfel, acești liganzi combină proprietățile coordinative ale feniltio(bifenil)arsinei/-fosfinei și a 2-bifenilfosfanil-/arsanilbenzentiolului. În același timp permit studierea efectului grupării EPh<sub>2</sub> asupra scindării legăturii E-S, iar **1** și **2** (Schema 15) se pot comporta și ca liganzi tridentăți pentru o gamă variată de metale.

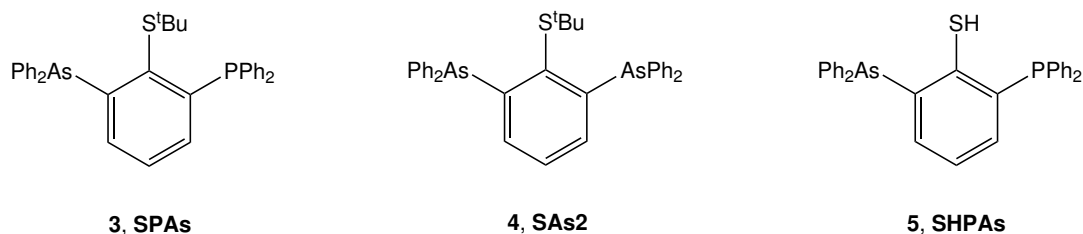


**Schema 15.** 1-PPh<sub>2</sub>-2-S(AsPh<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**1**), 1-AsPh<sub>2</sub>-2-S(PPh<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**2**).

2. Liganzii tiofenolici cu două grupări donoare EPh<sub>2</sub> terțiare (E = As, P) în poziția *ortho* (Schema 17) pot forma complexe bimetaliți cu heteroatomi în punte. Prin



introducerea a două grupări donoare identice sau diferite în poziția *orto*, se pot investiga preferințele de coordinare față de metale.



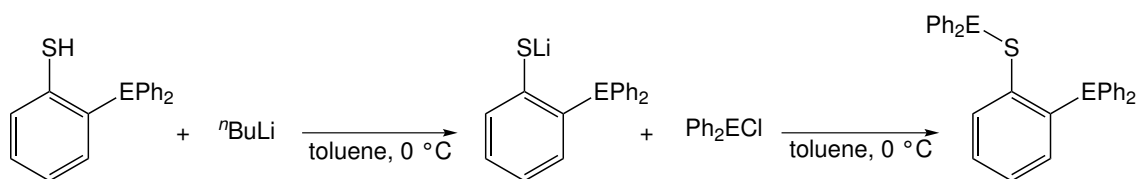
**Schema 17.** 1-PPh<sub>2</sub>-2-S(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)-3-AsPh<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**3, SPAs**), 1,3-AsPh<sub>2</sub>-2-S(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**4, SAs2**), 1-PPh<sub>2</sub>-2-SH-3-AsPh<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**5, SHPAs**).

### 3. Liganzi heterotopici cu atomi donori As/P, As/S/P și As/S/As

#### 3.1. Liganzi heterotopici cu atomi donori As/P

##### 3.1.1 Sinteza compușilor 1-PPh<sub>2</sub>-2-S(AsPh<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**1**) și 1-AsPh<sub>2</sub>-2-S(PPh<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**2**)

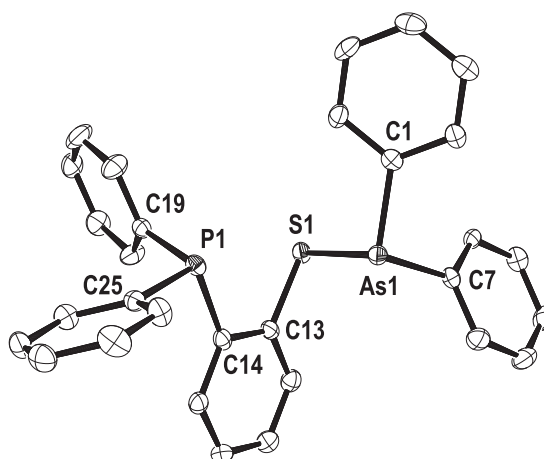
Sinteza acestor compuși necesită prepararea prealabilă a materiilor prime, astfel Ph<sub>2</sub>AsCl,<sup>64,65</sup> 1-PPh<sub>2</sub>-2-SH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (PSH)<sup>34,38</sup> și 1-AsPh<sub>2</sub>-2-SH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (AsSH)<sup>35</sup> au fost sintetizați conform procedurilor descrise în literatură. Prin tratarea unei soluții de PSH sau AsSH în toluen cu *n*-butillitiu la 0 °C s-a obținut o suspensie galben pal care a fost agitată pentru încă 20 de ore la temperatura camerei. Monolitiatul astfel obținut s-a tratat cu electofilul corespunzător, ceea ce a avut ca rezultat obținerea compușilor **1** și **2** (Schema 19). Spectrele <sup>1</sup>H RMN ale compușilor **1** și **2** prezintă semnalele caracteristice protonilor aromatici în intervalul 7.4–6.7 ppm, în timp ce spectrele <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} RMN indică formarea celor doi liganzi prin prezența semnalelor corespunzătoare la: –12.5 ppm pentru **1** și 37.5 ppm pentru compusul **2**. Spectrele de masă EI-MS confirmă obținerea compușilor **1** și **2** prin prezența atât a picurilor moleculare cât și a picurilor corespunzătoare diverselor fragmente ionice.



**Schema 19.** Sinteza compușilor 1-PPh<sub>2</sub>-2-S(AsPh<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**1**) și 1-AsPh<sub>2</sub>-2-S(PPh<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**2**).

### 3.1.2 Structura moleculară a 1-PPh<sub>2</sub>-2-S(AsPh<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**1**)

Compușul **1** cristalizează în grupul de simetrie monoclinic  $P2_1/c$  cu două molecule independente în unitatea asimetrică. Figura 12 prezintă structura moleculară a ligandului **1**. Atât atomul de fosfor cât și cel de arsen prezintă o geometrie trigonal piramidală ușor distorsionată (Tabel 1).



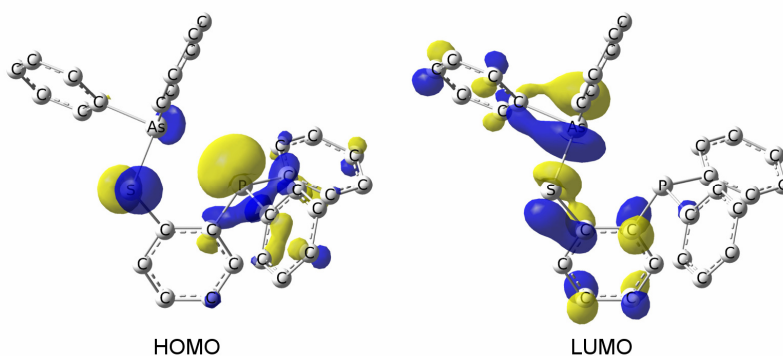
**Figura 12.** Structura moleculară a 1-PPh<sub>2</sub>-2-S(AsPh<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**1**).

**Tabelul 1.** Parametrii structurali selectați pentru compusul **1**.

Lungimi de legătură [pm]		Unghiuri de legătură [°]	
As(1)–S(1)	226.6(1)	C(1)–As(1)–C(7)	100.7(2)
S(1)–C(13)	178.4(4)	C(1)–As(1)–S(1)	99.2(1)
P(1)–C(19)	183.7(4)	C(7)–As(1)–S(1)	98.3(1)
P(1)–C(14)	183.8(4)	C(13)–S(1)–As(1)	94.4(1)
P(1)–C(25)	184.3(4)	C(19)–P(1)–C(14)	102.2(1)
		C(19)–P(1)–C(25)	103.2(2)
		C(14)–P(1)–C(25)	100.7(2)

### 3.1.3 Studii teoretice pe 1-PPh<sub>2</sub>-2-S(AsPh<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**1**)

Orbitalul HOMO al ligandului **1** (Figura 14) este predominant compus din perechile de electroni ale atomilor de fosfor și sulf. Această caracteristică a orbitalilor HOMO indică faptul că unitatea de chelatare P,S este cea mai potrivită pentru un atac electrofil. Orbitalul LUMO are un caracter de antilegătură As–S (Figura 14). Nu este surprinzător deci că energia de disociere homolitică a legăturii P–C(14) este mult mai mare decât energia necesară pentru ruperea legăturii As–S (Tabelul 2).



**Figura 14.** Orbitalii HOMO și LUMO ai ligandului **1**.

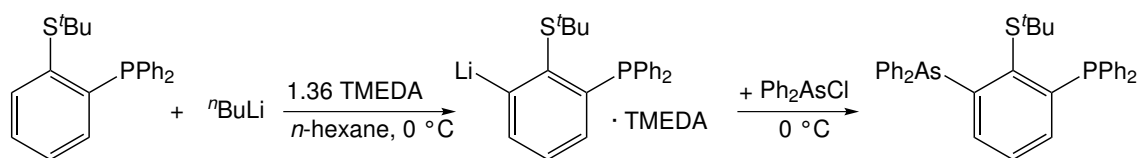
**Tabelul 2.** Energiile de disociere ale legăturilor în 1-PPh<sub>2</sub>-2-S(AsPh<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**1**), în kJ mol<sup>-1</sup>.

Proces	$\Delta G^\circ_{(\text{gas})}$	$\Delta G^\circ_{(\text{toluen})}$
1a: <b>1</b> → [AsPh <sub>2</sub> ] <sup>•</sup> + [1-PPh <sub>2</sub> -2-SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ] <sup>•</sup>	172.5	169.2
1b: <b>1</b> → [AsPh <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> + [1-PPh <sub>2</sub> -2-SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	579.5	390.6
1c: <b>1</b> → [AsPh <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> + [1-PPh <sub>2</sub> -2-SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	595.0	399.0
2a: <b>1</b> → [PPh <sub>2</sub> ] <sup>•</sup> + [S(AsPh <sub>2</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ] <sup>•</sup>	227.5	226.3
2b: <b>1</b> → [PPh <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> + [S(AsPh <sub>2</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	575.8	390.5
2c: <b>1</b> → [PPh <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> + [S(AsPh <sub>2</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	568.8	369.9

### 3.2. Liganzi heterotopici cu atomi donori As/S/P și As/S/As

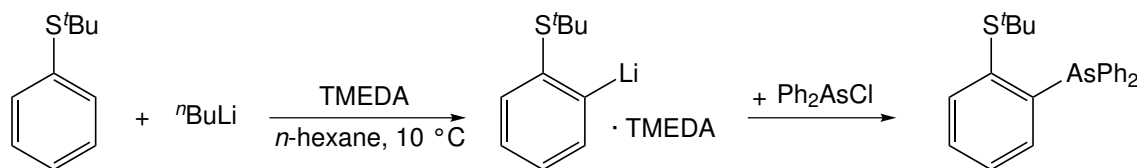
#### 3.2.1 Sinteza liganzilor 1-PPh<sub>2</sub>-2-S(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)-3-AsPh<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**3**, **SPAs**), 1,3-AsPh<sub>2</sub>-2-S(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**4**, **SAs2**) și 1-PPh<sub>2</sub>-2-SH-3-AsPh<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**5**, **SHPAs**)

1-PPh<sub>2</sub>-2-S(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> reacționează cu <sup>n</sup>BuLi în prezență de TMEDA și Ph<sub>2</sub>AsCl, conducând la formarea **SPAs** cu randament moderat. Schema 20 prezintă etapele de sinteză.



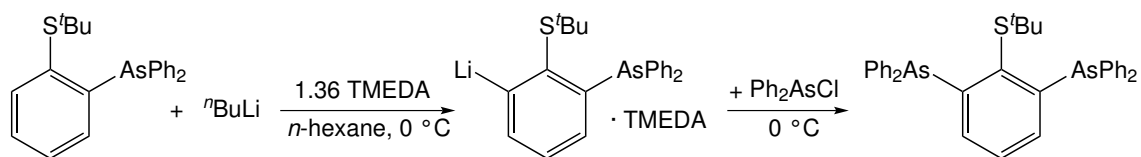
Schema 20. Sinteza ligandului **SPAs** (**3**).

Sinteza compusului **SAs2** implică prepararea prealabilă a 1-AsPh<sub>2</sub>-2-S(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**4a**). Prin tratarea unei soluții de sulfură de *tert*-butil-fenil cu *n*-butillitiu și TMEDA (în *n*-hexan)<sup>83</sup> s-a obținut 2-Li-<sup>t</sup>BuSC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> sub forma unui precipitat alb în suspensie. Adăugarea *in situ* a Ph<sub>2</sub>AsCl la această suspensie (Schema 21) a condus la obținerea (cu randament bun) a compusului **4a**.



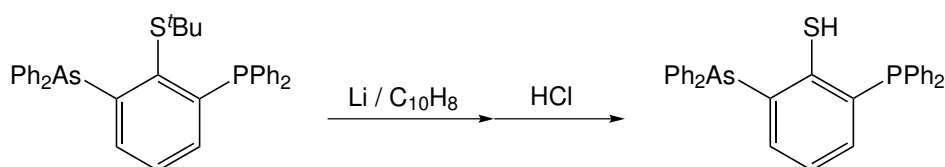
Schema 21. Sinteza ligandului **4a**.

Următoarea etapă de sinteză a ligandului **SAs2** presupune monolitiera compusului **4a** urmată de introducerea celei de-a doua grupări arsenice în a doua poziție *orto* (Schema 22). Etapele de sinteză sunt similare cu cele ale sintezei ligandului **SPAs**. **SAs2** s-a obținut cu randament moderat sub forma unui solid galben-pal.



Schema 22. Sinteza compusului SPAs (4).

În scopul reintroducerii grupării tiolice –SH, s-a recurs la tratarea SPAs cu litium naftalenidă urmată de acidifierea mediului de reacție (Schema 23). SHPAs s-a izolat cu randament bun sub forma unui solid amorf galben pal.

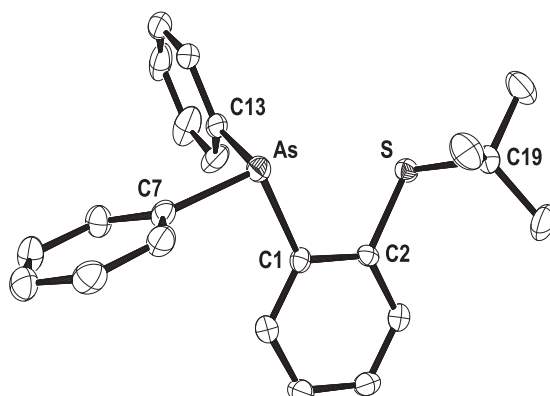


Schema 23. Sinteza ligandului SHPAs (5).

Spectrele  $^1\text{H}$  RMN ale compușilor **3–5** prezintă semnalele corespunzătoare protonilor aromatici în intervalul 7.4–6.7 ppm. Protonii corespunzători grupării terțbutilice apar ca singuleți la  $\delta = 1.65$  (SPAs),  $\delta = 1.35$  (**4a**) și  $\delta = 1.65$  (SAs2). Protonul tiolic SH apare ca un dublet la  $\delta = 4.75$  ( $^4J_{\text{PH}} = 4.5$  Hz) (SHPAs). Spectrele  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN ale compușilor SPAs și SHPAs se caracterizează prin prezența unui singlet la  $\delta = -6.7$  respectiv  $-11.7$ . Spectrele de masă ESI și EI ale compușilor **3–5** prezintă picurile moleculare și cele corespunzătoare diverselor fragmente ionice.

### 3.2.2 Structurile moleculare ale liganzilor **4a**, SPAs, SAs2 și SHPAs

Compusul **4a** (Figura 16) cristalizează în grupul de simetrie monoclinic  $P2_1/c$  cu opt molecule în celula elementară și două molecule în unitatea asimetrică. Figura 16 prezintă structura moleculară a compusului **4a**. Geometria în jurul atomului de arsen este de piramidă trigonală ușor distorsionată, As se leagă de trei atomi de carbon corespunzători a trei inele aromatice, unghiurile de legătură fiind aproape de valoarea tetraedrică de  $109.5^\circ$  (Tabelul 3).

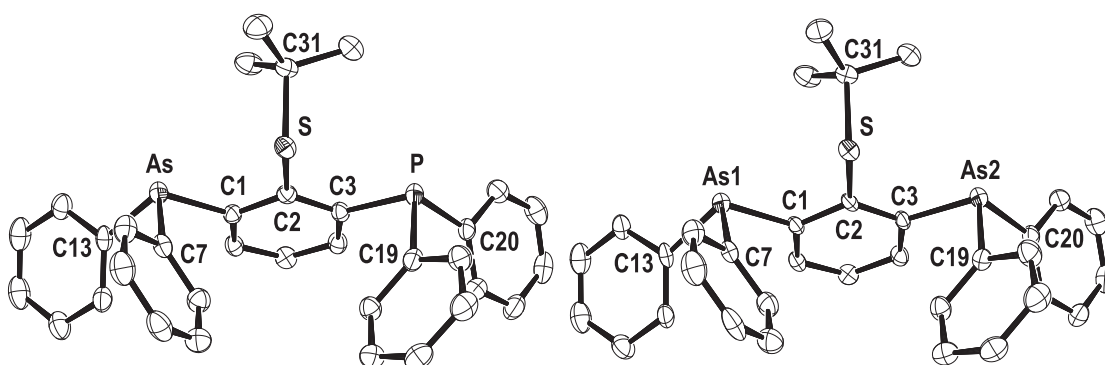


**Figura 16.** Structura moleculară a compusului **4a**. Atomii de hidrogen sunt omiși pentru claritate.

**Tabelul 3.** Parametrii structurali selectați pentru compusul **4a**.

Lungimi de legătură [pm]		Unghiuri de legătură [°]	
C(2)–S(1)	178.2(2)	C(13)–As(1)–C(7)	97.8(1)
S(1)–C(19)	185.0(3)	C(13)–As(1)–C(1)	101.0(1)
As(1)–C(13)	195.2(3)	C(7)–As(1)–C(1)	97.9(1)
As(1)–C(7)	196.3(3)	C(2)–S(1)–C(19)	105.5(1)
As(1)–C(1)	196.6(2)		

Fiecare dintre liganzii **SPAs**, **SAs2** și **SHPAs** cristalizează în grupul de simetrie triclinic  $P\bar{1}$  cu câte două molecule în celula elementară. Structurile moleculare ale liganzilor **SPAs** și **SHPAs** sunt izostructurale (Figura 17).



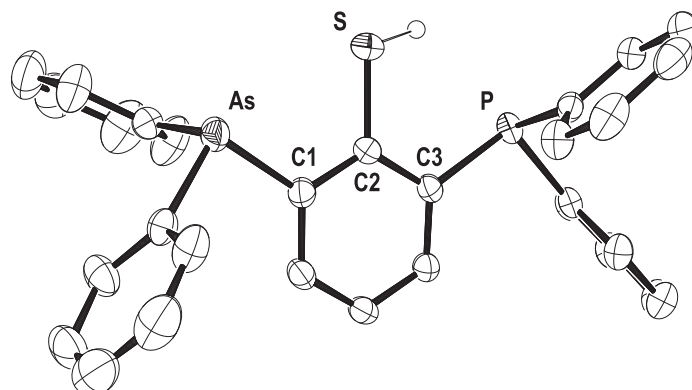
**Figura 17.** Structurile moleculare ale liganzilor **SPAs** (**3**) și **SAs2** (**4**). Atomii de hidrogen sunt omiși pentru claritate.

În ambele molecule, grupările  $PPh_2/AsPh_2$  și *tert*-butiltiolice sunt rotite în jurul legăturilor între heteroatom și inelul central pentru a reduce la minim interacțiunile

sterice între gruparea <sup>t</sup>Bu și grupările fenilice. Ca rezultat al absenței grupării terțbutilice și a împiedicării sterice impuse de aceasta, în ligandul **SHPAs** orientarea grupărilor PPh<sub>2</sub> și AsPh<sub>2</sub> nu mai este constrânsă doar la o parte a planului determinat de inelul fenilic central (Figura 18). În toate cele trei structuri, atomii de arsen respectiv fosfor prezintă geometrie piramidal trigonală ușor distorsionată. Distanțele și unghiurile de legătură sunt în intervalul valoric așteptat (Tabelul 4) și sunt comparabile cu valori regăsite în alți fosfanilariltioli<sup>36</sup> și în precursorul **4a**.

**Tabelul 4.** Parametrii structurali selectați ai compușilor **SPAs (3)**, **SAs2 (4)** și **SHPAs (5)**.

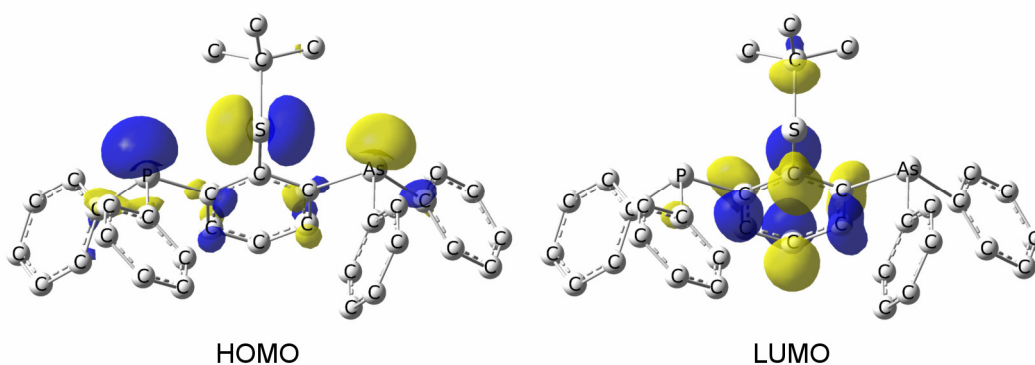
Lungimi [pm] și unghiuri [°] de legătură	<b>SPAs (3)</b>	<b>SAs2 (4)</b>	<b>SHPAs (5)</b>
As(1)–C(7)	191.2(2)	195.8(3)	192.2(2)
As(1)–C(13)	192.3(2)	197.2(3)	190.7(2)
As(1)–C(1)	192.4(2)	196.3(3)	194.1(2)
P(As2)–C(19)	190.4(2)	195.8(3)	189.6(2)
P(As2)–C(25)	190.5(2)	195.6(3)	189.3(2)
P(As2)–C(3)	192.3(2)	197.0(2)	190.2(2)
S(1)–C(2)	178.6(2)	178.7(3)	177.3(2)
S(1)–C(31)	187.3(2)	187.1(3)	
S(1)–H(1S)	–	–	130.7(2)
S(1)–H(1SF)	–	–	134.0(2)
C(7)–As(1)–C(13)	98.2(9)	98.1(1)	100.2(9)
C(7)–As(1)–C(1)	98.7(8)	98.6(1)	97.4(8)
C(13)–As(1)–C(1)	101.2(8)	101.0(1)	100.3(8)
C(19)–P(As2)–C(25)	98.5(9)	98.3(1)	98.8(8)
C(19)–P(As2)–C(3)	97.6(9)	97.9(1)	101.0(8)
C(25)–P(As2)–C(3)	100.1(8)	100.1(1)	99.5(8)
C(2)–S(1)–C(31)	105.0(9)	105.2(1)	
C(2)–S(1)–H(1S)			102.0(2)
C(2)–S(1)–H(1SF)			98.0(5)



**Figura 18.** Structura moleculară a ligandului SHPAs (5). Atomii de hidrogen aromatici sunt omiși pentru claritate.

### 3.2.3 Studii teoretice pe SPAs (3) și SHPAs (5)

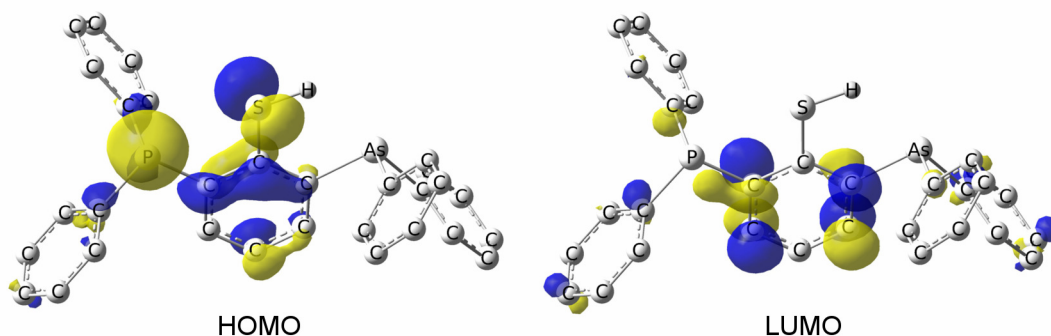
Orbitalul HOMO al ligandului SPAs este predominant compus din perechile de electroni ale atomilor de sulf, fosfor și arsen (Figura 19), cu un coeficient de contribuție din orbitalii atomici de 0.27 pe S, 0.18 pe P și 0.11 pe As. Acest lucru indică faptul că unitatea de chelatare P,S este favorizată în cazul unui atac electrofil, comparativ cu unitatea As,S. Orbitalul LUMO este alcătuit predominant din orbitalii neocupați ai atomilor de carbon din inelul aromatic central, dar prezintă și un ușor caracter de antilegătură S–C(<sup>t</sup>Bu) (Figura 19).



**Figura 19.** Orbitalii HOMO și LUMO ai ligandului SPAs.



După îndepărtarea grupării <sup>t</sup>Bu, orbitalul HOMO a ligandului **SPAs** se regăsește numai pe unitatea de chelatare P,S. Astfel, orbitalul HOMO al ligandului **SPAs** este alcătuit din perechile de electroni de pe atomii de sulf și fosfor (Figura 21), cu un coeficient de contribuție din orbitalii atomici de 0.24 pe S și 0.21 pe fosfor.



**Figura 21.** Orbitalii HOMO și LUMO ai ligandului **SHPAs**.

De asemenea, pentru compusul **SPAs** s-au calculat energiile de disociere ale legăturilor homo- și heterolitice As–C(1) și P–C(3) în faza gazoasă (vezi Figura 17 pentru numerotarea atomilor). În ambele cazuri, energiile corespunzătoare disocierii homolitice a legăturilor sunt semnificativ mai mici decât energiile necesare disocierii heterolitice (Tabelul 5). Energia de disociere homolitică a legăturii As–C(1) (1a) este ușor mai mare decât energia necesară pentru a rupe legătura P–C(3) (2a), ceea ce indică faptul că legătura As–C(1) pare să fie mai puternică decât legătura P–C(3).

**Tabelul 5.** Energiile de disociere ale legăturilor în **SPAs (3)**, în kJ mol<sup>-1</sup>.

Proces	$\Delta G^\circ_{(\text{gas})}$	$\Delta G^\circ_{(n\text{-hexan})}$
1a: <b>SPAs (3)</b> → [AsPh <sub>2</sub> ] <sup>•</sup> + [1-PPh <sub>2</sub> -2-S(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ] <sup>•</sup>	239.0	240.7
1b: <b>SPAs (3)</b> → [AsPh <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> + [1-PPh <sub>2</sub> -2-S(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	587.0	439.0
1c: <b>SPAs (3)</b> → [AsPh <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> + [1-PPh <sub>2</sub> -2-S(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	763.2	617.3
2a: <b>SPAs (3)</b> → [PPh <sub>2</sub> ] <sup>•</sup> + [1-AsPh <sub>2</sub> -S(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ] <sup>•</sup>	209.8	212.1
2b: <b>SPAs (3)</b> → [PPh <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> + [1-AsPh <sub>2</sub> -S(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	738.6	592.6
2c: <b>SPAs (3)</b> → [PPh <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> + [1-AsPh <sub>2</sub> -S(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	736.5	585.3

## 4. Chimia coordinativă a ligandului 1-PPh<sub>2</sub>-2-S(AsPh<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**1**) cu complecși ai metalelor tranzitionale

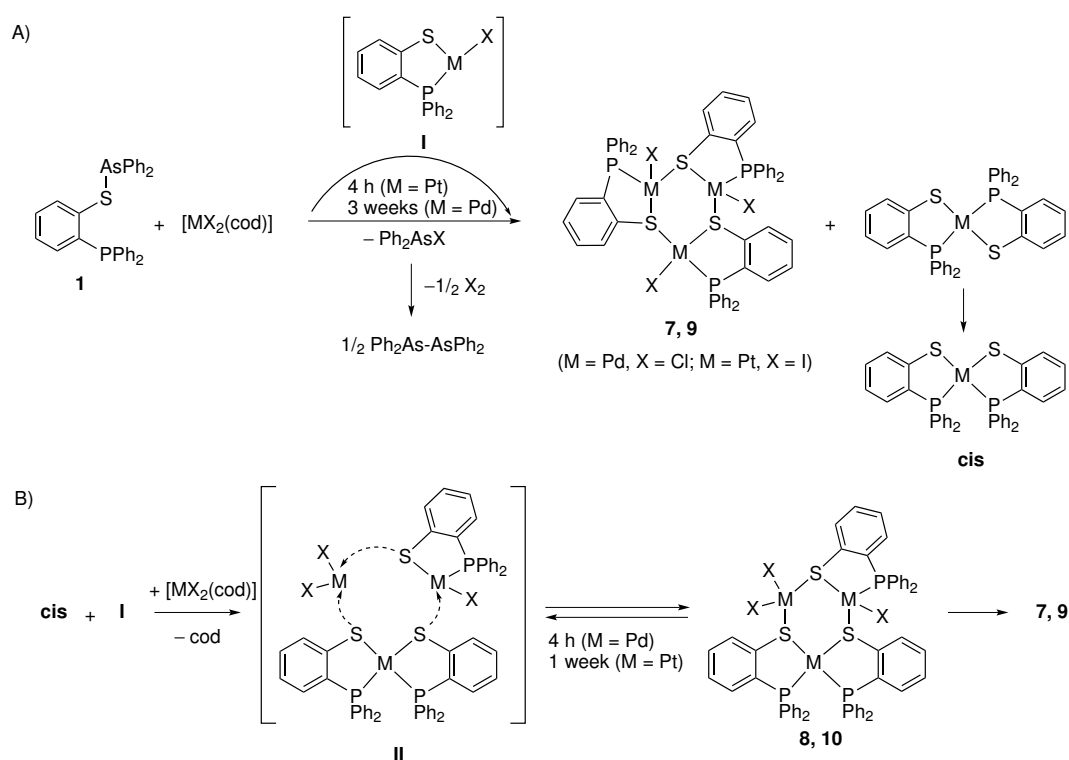
### 4.1. Chimia coordinativă a ligandului **1** cu complecși ai metalelor(II) din grupa a 10-a

#### 4.1.1 Sinteza și proprietățile spectroscopice ale complecșilor cu Ni (**6**), Pd (**7**, **8**) și Pt (**9**, **10**)

Complecșii de nichel(II) (**6**), paladiu(II) (**7**, **8**) și platină(II) (**9**, **10**) s-au sintetizat prin reacția lui **1** cu [NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O], [PdCl<sub>2</sub>(cod)] și [PtI<sub>2</sub>(cod)] (cod = 1,5-ciclooctadienă).<sup>85</sup> În fiecare caz s-a observat scindarea legăturii As–S a ligandului **1** și coordinarea fragmentul (SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-PPh<sub>2</sub>)<sup>-</sup> (SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-PPh<sub>2</sub> = P,S) la metalul respectiv.

Reacția 1:1 a ligandului **1** cu NiCl<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O în THF la temperatura camerei a rezultat în complexul bischelatat *trans*-[Ni{(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-PPh<sub>2</sub>)-κ<sup>2</sup>S,P}<sub>2</sub>] (**6**), cunoscut deja în literatură.<sup>54,55</sup> Spectrul <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN al amestecului de reacție a evidențiat compusul **6** ca singurul produs fosfinic, chiar și după un timp de reacție îndelungat. Complecșii de paladiu(II) și platină(II) **7–10** s-au sintetizat prin reacția ligandului **1** cu [MX<sub>2</sub>(cod)] (M = Pd, X = Cl; M = Pt, X = I), în raport molar 1:1. În timp ce pentru sinteza complecșilor trinucleari **8** și **10** [(*cis*-M{(μ-S-SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-PPh<sub>2</sub>)-κ<sup>2</sup>S,P}<sub>2</sub>)-MX<sub>2</sub>-MX{(μ-S-SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-PPh<sub>2</sub>)-κ<sup>2</sup>S,P}] (**8**: M = Pd, X = Cl și **10**: M = Pt, X = I) timpul de reacție a fost relativ scurt (4 h, M = Pd; 1 săptămână, M = Pt), obținerea izomerilor trimerici trinucleari [MX{(μ-S-SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-PPh<sub>2</sub>)-κ<sup>2</sup>S,P}]<sub>3</sub> (**7**: M = Pd, X = Cl și **9**: M = Pt, X = I) s-a realizat ca urmare a menținerii sub agitare a amestecului de reacție pentru o perioadă de două săptămâni. Producții trimerici trinucleari izolați conțin numai partea fosfanilariltiolică a ligandului **1**, care se coordonează prin unitatea chelatantă P,S. Gruparea AsPh<sub>2</sub> eliminată a fost detectată în filtrat (după izolarea complecșilor **7–10**) prin intermediul spectrometriei de masa ESI, care a indicat prezența diferitelor specii oxidate ale grupării AsPh<sub>2</sub> dimerizate. Schema 25 prezintă etapele formării complecșilor **7–10**.

Întrucât gruparea  $\text{AsPh}_2$  este eliminată și nu coordonează la centrele metalice implicate, reacția ligandului  $\text{HSC}_6\text{H}_4\text{-2-PPh}_2$  cu  $[\text{PdCl}_2(\text{cod})]$  și  $[\text{PtI}_2(\text{cod})]$  a fost reinvestigată. Reacțiile 1:1 și 2:1, desfășurate în prezența trietilaminei, au rezultat mereu în formarea bischelaților *cis* și *trans*. Excluderea agentului de deprotonare din amestecul de reacție conduce în mod exclusiv la formarea complexului trinuclear în cazul reacției cu  $[\text{PdCl}_2(\text{cod})]$ , în timp ce reacția cu  $[\text{PtI}_2(\text{cod})]$  a rezultat cu formarea complexelor *cis* și *trans*- $[\text{M}(\text{P,S})_2]$  ca și produși principali, alături de cantități mici de **7**.



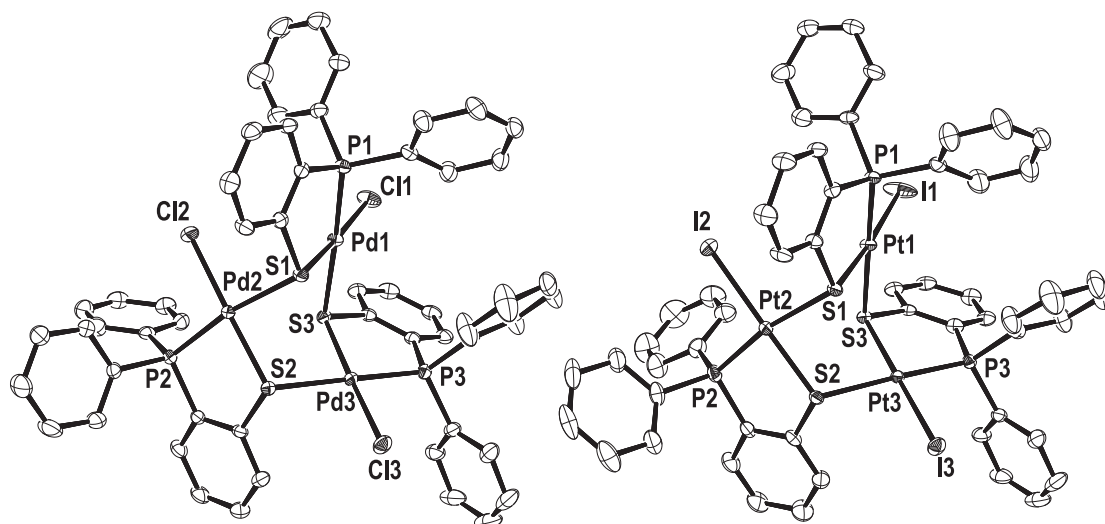
Schema 25. Etapele de formare ale complexelor 7–10.

#### 4.1.2 Structurile moleculare ale complexelor Pd (**7**, **8**) și Pt (**9**, **10**)

Complecșii **7–9** cristalizează în grupul de simetrie monoclinic  $P2_1/c$  iar compusul **10** în grupul  $P2_1/n$ , fiecare cu câte patru molecule în celula elementară. Complecșii sunt alcătuiți dintr-un inel cu șase atomi  $\text{M}_3\text{S}_3$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ) în care atomul de sulf leagă în punte doi atomi metalici. În cazul complecșilor trimerici simetrici **7** și **9**,

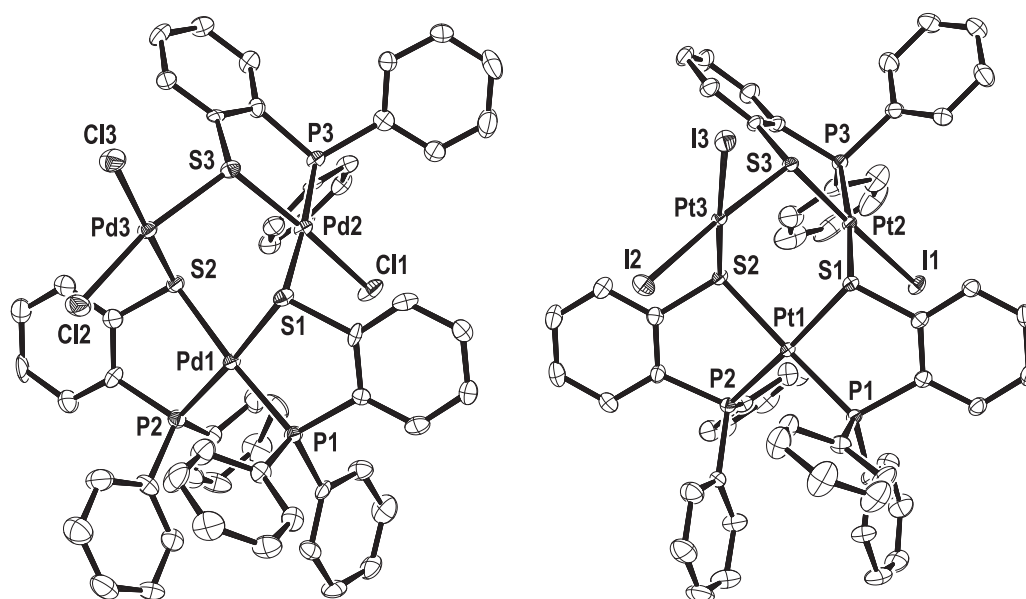
fiecare atom de fosfor coordinează la atomul metalic formând inele  $MSC_2P$ . Astfel, fiecare atom metalic este coordonat de către doi atomi de sulf, unul de fosfor și un halogen în poziția terminală [ $X = Cl$  (**7**),  $I$  (**9**)] într-o geometrie plan pătratică distorsionată, cu cei doi atomi de sulf în poziție *cis*.

Complecșii **8** și **10** sunt alcătuiți din trei subunități (Figura 26). O unitate  $M(P,S)_2$  *cis*-bischelat este conectată printr-un atom de sulf cu o unitate  $MX(P,S)$  și de  $MX_2$  pentru a forma inelul  $M_3S_3$ . Distanțele intramoleculare  $M \cdots M$  sunt mai mari decât 356 pm, indicând faptul că cele două centre metalice nu sunt legate una de alta.



**Figura 25.** Structurile moleculare ale complecșilor  $[PdCl\{(\mu-S-SC_6H_4-2-PPh_2)-\kappa^2S,P\}]_3$  (**7**) și  $[PtI\{(\mu-S-SC_6H_4-2-PPh_2)-\kappa^2S,P\}]_3$  (**9**). Atomii de hidrogen și moleculele de solvent sunt omiși pentru claritate.

Complecși similari compușilor **7** și **9** au fost raportați tot în cadrul grupului nostru de cercetare: fragmentele centrale ale compușilor  $[PtI\{(\mu-S-SC_6H_4-2-AsPh_2)-\kappa^2S,As\}]_3$ <sup>56</sup> și  $[PtI\{(\mu-S-SC_6H_4-2-P(Biph))-\kappa^2S,P\}]_3$  (Biph = 1,1'-biphenyl)<sup>94</sup> sunt similare cu unitatea centrală a complecșilor **7** și **9**. Cu toate acestea, s-a observat că inelul central al complexului  $[PtI\{(\mu-S-SC_6H_4-2-P(Biph))-\kappa^2S,P\}]_3$  este mai distorsionat din cauza rigidității mărite, introduse de către grupările bifenilice.



**Figura 26.** Structurile moleculare ale complexelor  $[(cis-Pd\{\mu-S-SC_6H_4-2-PPh_2\}-\kappa^2S,P\}_2)-PdCl_2-PdCl\{\mu-S-SC_6H_4-2-PPh_2\}-\kappa^2S,P\}]$  (**8**) și  $[(cis-Pt\{\mu-S-SC_6H_4-2-PPh_2\}-\kappa^2S,P\}_2)-PtI_2-PtI\{\mu-S-SC_6H_4-2-PPh_2\}-\kappa^2S,P\}]$  (**10**). Atomii de hidrogen și moleculele de solvent sunt omiși pentru claritate.

**Tabelul 6.** Parametrii structurali selectați pentru **7** și **9**.

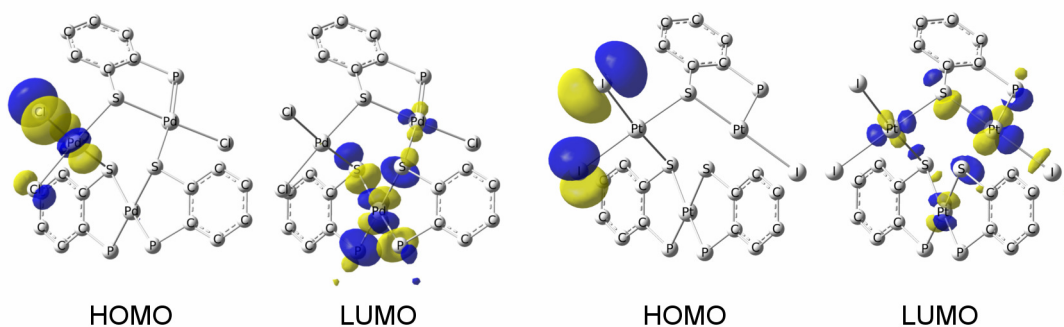
Lungimi de legătura [pm]	7 (M = Pd)	9 (M = Pt)	Unghiuri de legătura [°]	7 (M = Pd)	9 (M = Pt)
M(1)–P(1)	223.0(6)	222.8(1)	P(1)–M(1)–S(1)	86.1(2)	86.3(4)
M(1)–S(1)	228.8(6)	230.2(1)	S(1)–M(1)–S(3)	91.2(2)	91.1(4)
M(1)–S(3)	242.5(6)	242.8(1)	P(2)–M(2)–S(2)	86.7(2)	88.2(4)
M(2)–P(2)	223.4(6)	223.6(1)	S(2)–M(2)–S(1)	84.4(2)	81.9(4)
M(2)–S(2)	227.3(5)	227.3(1)	P(3)–M(3)–S(3)	86.5(2)	88.1(4)
M(2)–S(1)	237.3(6)	237.3(1)	S(3)–M(3)–S(2)	93.1(2)	91.6(4)
M(3)–P(3)	223.4(7)	223.5(2)	C(2)–S(1)–M(1)	105.6(8)	105.2(2)
M(3)–S(3)	228.7(6)	228.8(1)	C(20)–S(2)–M(2)	105.4(8)	105.2(2)
M(3)–S(2)	240.5(6)	238.7(1)	C(38)–S(3)–M(3)	105.3(8)	103.8(2)
			M(1)–S(1)–M(2)	97.3(2)	99.8(4)
			M(2)–S(2)–M(3)	105.6(2)	109.7(4)
			M(3)–S(3)–M(1)	103.9(2)	100.4(4)

**Tabelul 7.** Parametrii structurali selectați pentru **8** și **10**.

Lungimi de legătura [pm]	<b>8</b> (M = Pd)	<b>10</b> (M = Pt)	Unghiuri de legătura [°]	<b>8</b> (M = Pd)	<b>10</b> (M = Pt)
M(1)–P(2)	225.9(2)	225.3(9)	P(2)–M(1)–P(1)	98.4(7)	99.9(3)
M(1)–P(1)	227.5(2)	225.7(8)	P(2)–M(1)–S(2)	85.6(6)	84.5(3)
M(1)–S(1)	234.6(2)	235.7(8)	P(1)–M(1)–S(1)	84.1(6)	88.9(3)
M(1)–S(2)	233.9(2)	236.1(8)	S(2)–M(1)–S(1)	92.1(6)	91.9(3)
M(2)–P(3)	222.3(2)	222.4(9)	P(3)–M(2)–S(3)	87.7(6)	86.9(3)
M(2)–S(3)	227.6(2)	228.6(8)	S(3)–M(2)–S(1)	86.1(6)	84.7(3)
M(2)–S(1)	237.1(2)	237.8(8)	S(2)–M(3)–S(3)	89.1(6)	87.3(3)
M(3)–S(2)	228.6(2)	230.7(8)	C(2)–S(1)–M(1)	104.6(2)	104.7(1)
M(3)–S(3)	230.7(2)	231.0(8)	M(1)–S(1)–M(2)	92.8(6)	91.4(3)
			C(20)–S(2)–M(1)	104.6(2)	103.1(1)
			M(3)–S(2)–M(1)	102.8 (7)	103.6(3)
			C(38)–S(3)–M(2)	105.0(2)	104.6(1)
			M(2)–S(3)–M(3)	107.5(7)	110.2(3)

#### 4.1.3 Studii teoretice pe complexii cu Pd (**7**, **8**) și Pt (**9**, **10**)

Formele trimerice ale complexilor **7** și **9** sunt energetic favorizate comparativ cu omologii lor trinucleari, compușii **8** și **10**, indiferent de halogenura metalică folosită. Diferențele energiilor relative ale formelor trinucleară față de cele trimerice sunt: 15.7 kJ mol<sup>-1</sup> și 10.5 kJ mol<sup>-1</sup> pentru **7/8** și **9/10**. Interconversia dintre forma trinucleară **8** și cea trimerică **7** poate fi determinată de interacțiunea intramoleculară HOMO-LUMO în **8**. Orbitalul HOMO al complexului **8** este predominant compus din perechea de electroni a atomului Cl(3), care poate să interacționeze cu orbitalul  $\sigma^*(\text{Pd-E})$  LUMO (E = S, P) localizat pe atomul Pd(1) și să declanșeze rearanjarea izomerică (Figura 27). Orbitalul HOMO al complexului **10** este predominant compus din perechile de electroni ai atomilor I(2) și I(3), dar orbitalul LUMO al complexului **10** este împărțit între cei trei atomi de platină, cu coeficientul cel mai mare de contribuție din orbitalii atomici pe Pt(2). Acesta ar putea reprezenta unul dintre motivele pentru diferențele observate experimental în cazul celor două reacții de rearanjare izomerică.



**Figura 27.** Orbitalii moleculare ai complexilor **8** (stânga) și **10** (dreapta). Atomii de hidrogen și grupările fenil terminale sunt omiși pentru claritate.

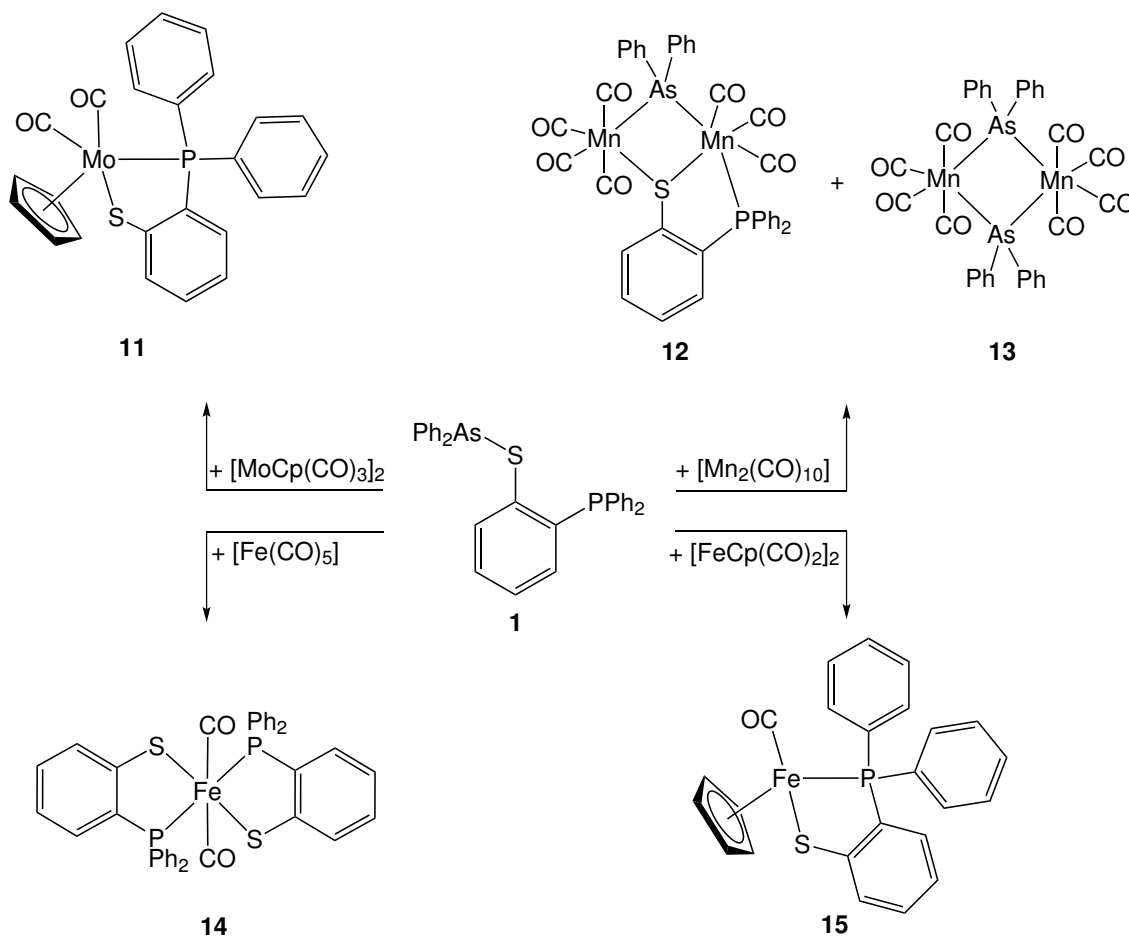
De asemenea, energia liberă Gibbs ( $\Delta G^{\circ}_{\text{gas}}$ ) a celor două rearanjări izomerice sugerează caracterul diferit al celor două procese. Conversia lui **8** în **7** ( $\Delta G^{\circ}_{\text{gas}} = -68.5$  kJ mol<sup>-1</sup>), este un proces mai exoterm decât conversia complexului **10** în **9** ( $\Delta G^{\circ}_{\text{gas}} = -36.4$  kJ mol<sup>-1</sup>). Includerea efectului solventului în calcule nu modifică această tendință.

#### 4.2. Chimia coordinativă a ligandului **1** cu complecși metalcarbonilici (M = Mo, Mn, Fe)

Reacțiile ligandului **1** cu complecșii metalcarbonilici: [MoCp(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, [Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>], [Fe(CO)<sub>5</sub>] și [FeCp(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> au avut ca rezultat formarea complecșilor **11**–**15** prezentați în Schema 28. Formarea complecșilor **11**–**15** presupune scindarea legăturii M–M din structurile inițiale, în plus fiecare reacție este caracterizată și de scindarea legăturii As–S din ligandul **1**. În complecșii **11**, **14** și **15**, ligandul fosfaniltiolat coordonează la atomul metalic.

[Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>7</sub>(μ-AsPh<sub>2</sub>){(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-PPh<sub>2</sub>)-κS,P}] (**12**) este singurul complex care încorporează toți cei trei atomi donori a ligandului **1**. Deși și în acest caz are loc clivarea grupării AsPh<sub>2</sub>, aceasta este prezentă în complexul final ca punte între cei doi atomi de mangan. Grupările donoare P,S funcționează atât ca unitate de chelatare (bidentată) față de unul dintre atomii de Mn, cât și punte între cele două centre metalice, coordinând monodentat prin atomul de sulf la cel de-al doilea centru metalic. Totodată, complexul [Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>(μ-AsPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (**13**) este singurul exemplu în care atomii metalici sunt

coordinați numai de către grupările  $\text{AsPh}_2$  (fragmentul  $(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-2-PPh}_2)^-$  al ligandului **1** este exclus).

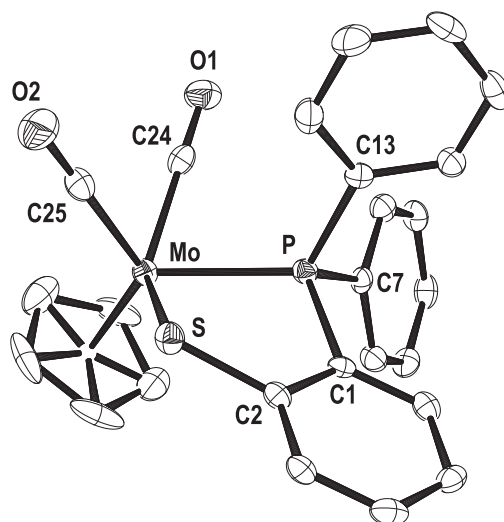


**Schema 28.** Reacția ligandului **1** cu complecși metal-carbonilici.

Complexul  $[\text{MoCp}(\text{CO})_2\{(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-2-PPh}_2)\text{-}\kappa\text{S},\text{P}\}]$  (**11**) cristalizează în grupul de simetrie monoclinic  $P2_1/n$  cu patru molecule în celula elementară. Figura 28 prezintă structura moleculară a complexului **11**. În complexul **11**, atomul de Mo este coordonat într-o geometrie de piramidă pătratică de către un atom de sulf, o grupare difenilfosfanidică, două grupări CO (în poziție *cis*) și un ligand ciclopentadienilic (în poziție apicală). Coordinarea bidentată a ligandului fosfaniltiolat conduce la formarea unui inel de cinci atomi:  $\text{MoSC}_2\text{P}$ . Grupările fenilici adoptă o astfel de conformație încât



interacțiunile sterice între acestea și ligandul ciclopentadienil sunt minime. Parametrii structurali selectați ai complexului **11** sunt prezentați în Tabelul 8.



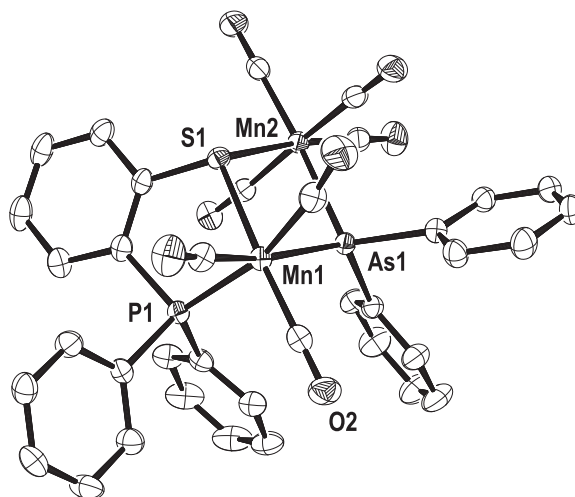
**Figura 28.** Structura moleculară a complexului  $[\text{MoCp}(\text{CO})_2\{(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-}2\text{-PPh}_2)\text{-}\kappa\text{S,P}\}]$  (**11**). Atomii de hidrogen sunt omiși pentru claritate.

**Tabelul 8.** Parametrii structurali selectați ai complexului **11**.

Lungimi de legătură [pm]		Unghiuri de legătură [°]	
Mo(1)–P(1)	244.8(5)	P(1)–Mo(1)–S(1)	74.8(2)
Mo(1)–S(1)	251.1(5)	Mo(1)–P(1)–C(1)	109.7(6)
Mo(1)–C(24)	195.9(2)	Mo(1)–S(1)–C(2)	107.0(7)
Mo(1)–C(25)	196.4(2)	C(24)–Mo(1)–C(25)	75.7(9)

Figurile 29 și 30 prezintă structurile moleculare ale complecșilor  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_7(\mu\text{-AsPh}_2)\{(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-}2\text{-PPh}_2)\text{-}\kappa\text{S,P}\}]$  (**12**) și  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-AsPh}_2)_2]$  (**13**). Complexul **12** cristalizează în grupul de simetrie monoclinic  $C2/c$  cu opt molecule în celula elementară. Cei doi atomi de mangan sunt legați în punte de către cele două grupări  $\text{AsPh}_2$  și atomul de sulfură. Atomul de fosfor coordonează la un atom de mangan formând un inel  $\text{Mn}(1)\text{SC}_2\text{P}$  din cinci atomi.  $\text{Mn}(1)$  se leagă adițional de trei, iar  $\text{Mn}(2)$  de patru grupări carbonilice. Geometria în jurul fiecărui atom de mangan este octaedrică.

Distanța mare Mn···Mn de 372 pm indică absența unei legături directe între cei doi atomi de mangan (Tabelul 9).

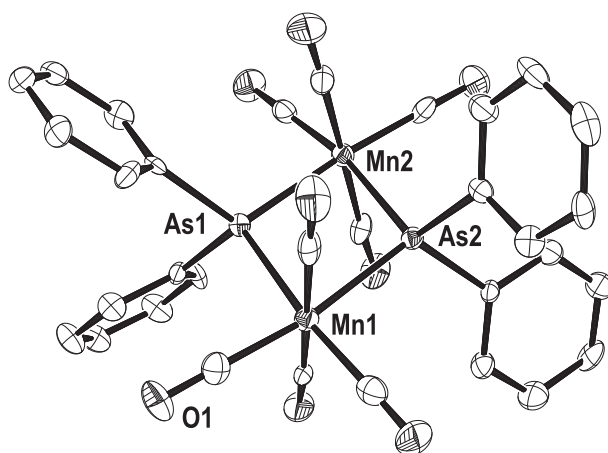


**Figura 29.** Structura moleculară a complexului  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_7(\mu\text{-AsPh}_2)\{(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-2-PPH}_2)\text{-}\kappa\text{S,P}\}]$  (**12**). Atomii de hidrogen sunt omiși pentru claritate.

**Tabelul 9.** Parametrii structurali selectați ai complexului **12**.

Lungimi de legătură [pm]		Unghiuri de legătură [°]	
Mn(1)–As(1)	248.3(4)	Mn(1)–As(1)–Mn(2)	97.2(1)
Mn(1)–S(1)	229.7(6)	Mn(1)–S(1)–Mn(2)	102.0(2)
Mn(1)–P(1)	236.9(6)	S(1)–Mn(1)–As(1)	80.7(2)
Mn(1)–C(31)	180.5(2)	S(1)–Mn(2)–As(1)	80.1(2)
Mn(1)–C(32)	180.2(2)	Mn(1)–S(1)–C(2)	105.8(7)
Mn(1)–C(33)	181.9(2)	Mn(1)–P(1)–C(1)	107.1(8)
Mn(2)–As(1)	247.2(4)	P(1)–Mn(1)–C(33)	165.9(8)
Mn(2)–S(1)	241.6(6)	As(1)–Mn(1)–C(31)	170.3(8)
Mn(2)–C(34)	185.0(2)	S(1)–Mn(1)–C(32)	173.7(7)
Mn(2)–C(35)	180.9(2)	C(34)–Mn(2)–C(36)	175.5(9)
Mn(2)–C(36)	186.1(2)	As(1)–Mn(2)–C(37)	172.2(8)
Mn(2)–C(37)	183.2(2)	S(1)–Mn(2)–C(35)	173.7(7)

În complexul **13**, cei doi atomi de mangan sunt legați în punte de către cele două grupări  $\text{AsPh}_2$ , în plus de fiecare atom metalic coordinează patru grupări carbonilice. Geometria în jurul fiecărui atom de mangan este octaedrică. Distanța mare dintre cele două centre metalice ( $\text{Mn}\cdots\text{Mn}$  de 384 pm) indică faptul că între cei doi atomi de mangan nu există o legătură (Tabelul 10).



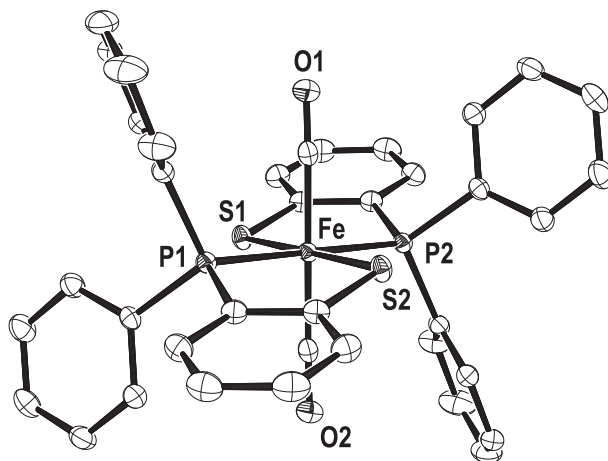
**Figura 30.** Structura moleculară a complexului  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-AsPh}_2)_2]$  (**13**). Atomii de hidrogen sunt omiși pentru claritate.

**Tabelul 10.** Parametrii structurali selectați ai complexului **13**.

Lungimi de legătură [pm]		Unghiuri de legătură [°]	
Mn(1)–As(1)	245.9(9)	Mn(1)–As(1)–Mn(2)	102.4(3)
Mn(2)–As(1)	246.5(9)	Mn(1)–As(2)–Mn(2)	101.8(3)
Mn(1)–As(2)	247.0(9)	As(1)–Mn(1)–As(2)	77.9(3)
Mn(2)–As(2)	247.5(9)	As(1)–Mn(2)–As(2)	77.7(3)
		C(26)–Mn(1)–C(27)	172.8(2)
		C(30)–Mn(2)–C(31)	176.8(2)

$[\text{Fe}(\text{CO})_2\{(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-2-PPh}_2)\text{-}\kappa^2\text{S,P}\}]_2$  (**14**) cristalizează în grupul monoclinic  $P2_1/n$  cu două molecule în celula elementară. Structura este centrosimetrică (Fe este localizat într-un centru cristalografic de simetrie) cu grupările donoare în poziție *trans*:

*trans*-CO, *trans*(P,P) și *trans*(S,S). Atomul de fier este coordonat, într-o dispoziție octaedrică, de către două grupări carbonilice și doi liganzi P,S (coordinarea chelată). Geometria în jurul atomului de fosfor este tetraedrică. Parametrii structurali selectați ai complexului **14** sunt prezentați în Tabelul 11.



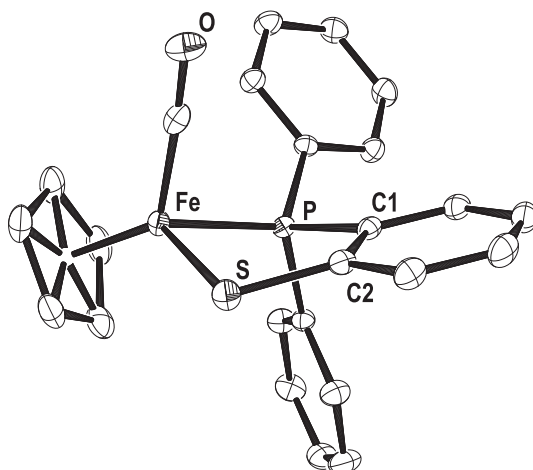
**Figura 31.** Structura moleculară a complexului  $[\text{Fe}(\text{CO})_2\{(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-2-PPh}_2)\text{-}\kappa^2\text{S,P}\}_2]$  (**14**). Atomii de hidrogen și moleculele de solvent sunt omiși pentru claritate.

**Tabelul 11.** Parametrii structurali selectați ai complexului **14**.

Lungimi de legătură [pm]		Unghiuri de legătură [°]	
Fe–P(1)	223.5(4)	P(1)–Fe–S(2)	86.6(2)
Fe–P(2)	223.5(4)	S(2)–Fe–P(2)	93.4(2)
Fe–S(2)	230.9(3)	P(2)–Fe–S(1)	86.6(2)
Fe–S(1)	230.9(3)	S(1)–Fe–P(1)	93.4(2)
Fe–C(1)	180.8(2)	C(1)–Fe–C(2)	180.0
Fe–C(2)	180.8(2)		

Figura 32 prezintă structura moleculară a complexului  $[\text{FeCp}(\text{CO})\{(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-2-PPh}_2)\text{-}\kappa\text{S,P}\}]$  (**15**). Complexul **15** cristalizează în grupul de simetrie monoclinic  $P2_1/n$  cu două molecule în celula elementară. Atomul de fier este coordonat, într-o geometrie piramidal-trigonală, de către o grupare CO, una difenilfosfanidică, una tiolică –prezente

la baza piramidei, în timp ce poziția apicală este ocupată de către o grupare ciclopentadienică. Structura complexului **15** este similară cu cea a complexului **11**. Parametrii structurali selectați a complexului **15** sunt prezentați în Tabelul 12.



**Figura 32.** Structura moleculară a complexului  $[\text{FeCp}(\text{CO})\{(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-2-PPh}_2)\text{-}\kappa\text{S,P}\}]$  (**15**). Atomii de hidrogen sunt omiși pentru claritate.

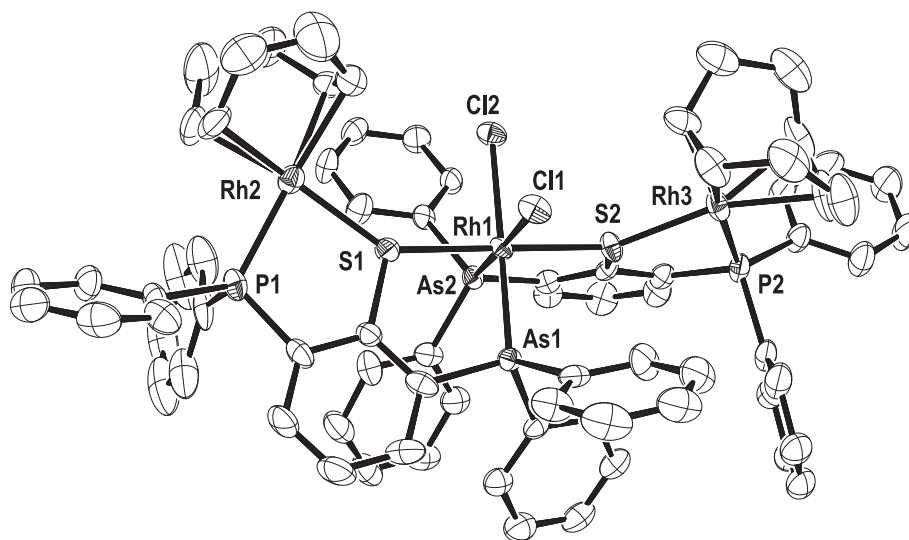
**Tabelul 12.** Parametrii structurali selectați ai complexului **15**.

Lungimi de legătură [pm]		Unghiuri de legătură [°]	
Fe(1)–P(1)	217.1(4)	P(1)–Fe(1)–S(1)	85.2(2)
Fe(1)–S(1)	227.6(5)	Fe(1)–P(1)–C(1)	107.8(5)
Fe(1)–C(24)	174.5(2)	Fe(1)–S(1)–C(2)	104.1(5)

## 5. Chimia coordinativă a ligandului SPAs (3) față de rodii și cu complecși ai metalelor(II) din grupa a 10-a

### 5.1. Sinteza și structura moleculară ale complexului $[\text{RhCl}_2\{(\text{Rh}(\text{cod})(\text{SC}_6\text{H}_3\text{-2-PPH}_2\text{-3-AsPh}_2)\text{-}\kappa\text{S},\text{P})\text{-}\kappa\text{S},\text{As}\}_2][\text{RhCl}_2(\text{cod})]$ (16)

Reacția ligandului SPAs cu  $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$  în THF, în raport molar 1:1.5, a condus la formarea complexului trinuclear cationic  $[\text{RhCl}_2\{(\text{Rh}(\text{cod})(\text{SC}_6\text{H}_3\text{-2-PPH}_2\text{-3-AsPh}_2)\text{-}\kappa\text{S},\text{P})\text{-}\kappa\text{S},\text{As}\}_2][\text{RhCl}_2(\text{cod})]$  (16) (Figura 33). Spectrul  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN al compusului 16 prezintă doi singleți, ceea ce sugerează prezența a doi atomi de fosfor neechivalenți, care sunt cuplați cu atomii de rodii. Complexul 16 cristalizează în grupul monoclinic  $P2_1/c$  cu patru cationi și patru anioni în celula elementară. Parametrii structurali selectați sunt prezentați în Tabelul 13.



**Figura 33.** Structura moleculară a complexului  $[\text{RhCl}_2\{(\text{Rh}(\text{cod})(\text{SC}_6\text{H}_3\text{-2-PPH}_2\text{-3-AsPh}_2)\text{-}\kappa\text{S},\text{P})\text{-}\kappa\text{S},\text{As}\}_2]^+$  în 16. Atomii de hidrogen, moleculele de solvent și anionul  $[\text{RhCl}_2(\text{cod})]^-$  sunt omiși pentru claritate.

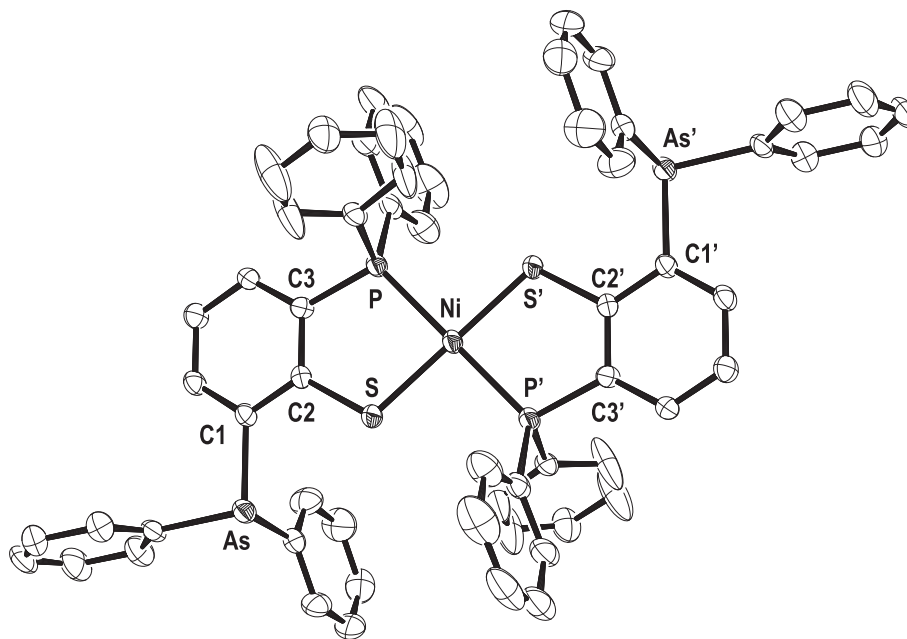
**Tabelul 13.** Parametrii structurali selectați ai complexului **16**.

Lungimi de legătură [pm]		Unghiuri de legătură [°]			
Rh(1)–As(1)	233.4(1)	As(2)–Rh(1)–As(1)	96.1(4)	S(1)–Rh(1)–Cl(2)	91.6(7)
Rh(1)–As(2)	232.8(1)	As(2)–Rh(1)–S(1)	93.3(6)	S(2)–Rh(1)–Cl(2)	88.5(7)
Rh(1)–S(1)	235.2(2)	As(1)–Rh(1)–S(1)	86.3(6)	Cl(1)–Rh(1)–Cl(2)	89.0(7)
Rh(1)–S(2)	235.5(2)	As(2)–Rh(1)–S(2)	85.8(6)	P(1)–Rh(2)–S(1)	82.1(6)
Rh(1)–Cl(1)	239.6(2)	As(1)–Rh(1)–S(2)	93.7(6)	P(2)–Rh(3)–S(2)	83.1(6)
Rh(1)–Cl(2)	239.8(2)	S(1)–Rh(1)–S(2)	179.1(8)	C(2)–S(1)–Rh(2)	109.0(3)
Rh(2)–P(1)	230.6(1)	As(2)–Rh(1)–Cl(1)	177.2(6)	C(2)–S(1)–Rh(1)	107.5(3)
Rh(2)–S(1)	233.4(2)	As(1)–Rh(1)–Cl(1)	86.6(6)	C(32)–S(2)–Rh(3)	107.8(3)
Rh(3)–P(2)	231.6(1)	S(1)–Rh(1)–Cl(1)	87.7(7)	C(32)–S(2)–Rh(1)	108.2(3)
Rh(3)–S(2)	231.6(2)	S(2)–Rh(1)–Cl(1)	93.2(7)	Rh(2)–S(1)–Rh(1)	143.1(9)
		As(2)–Rh(1)–Cl(2)	88.3(6)	Rh(3)–S(2)–Rh(1)	142.3(9)
		As(1)–Rh(1)–Cl(2)	175.3(6)		

Structura de raze X arată că **16** este un complex cationic trinuclear de rodium în care doi atomi de sulf ai ligandului  $(1\text{-PPH}_2\text{-2-S-3-AsPh}_2\text{-C}_6\text{H}_3)^-$  se găsesc în punte. Atomul central de rodium(II) este coordonat, într-o geometrie octaedrică, de către doi atomi de arsen, doi atomi de sulf și doi atomi de clor terminali. Întrucât acești liganzi acționează ca donori de 2, 2 respectiv 1 electron, atomul central de rodium are 18 electroni de valență. Cei doi atomi terminali de rodium(I) sunt coordinați, într-o geometrie plan-pătratică, de către donorii P și S al ligandului  $\text{SPAs}^-$  și de către molecula de 1,5-ciclooctadienă. În acest caz, liganzii P, S și COD acționează ca donori de 2, 1 respectiv 4 electroni, astfel fiecare atom de rodium(I) are 16 electroni de valență. Ca urmare a modului de coordonare a ligandului la cele trei centre metalice, structura compusului **16** prezintă patru cicluri de câte cinci atomi fiecare: doua de tip PCCSRh și două AsCCSRh.

## 5.2. Sinteza și structura moleculară ale complexului *trans*-[Ni{(SC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2-PPh<sub>2</sub>-3-AsPh<sub>2</sub>)-κ<sup>2</sup>S,P}<sub>2</sub>] (17)

Complexul *trans*-[Ni{(SC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2-PPh<sub>2</sub>-3-AsPh<sub>2</sub>)-κ<sup>2</sup>S,P}<sub>2</sub>] (17) s-a obținut din reacția lui SPAs cu [NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O] în THF. Indiferent de raportul molar folosit (ligand/metal, 2:1, 1:1, și 1:2), complexul 17 s-a obținut întotdeauna ca unic produs de complexare. 17 cristalizează în grupul triclinic  $P\bar{1}$  cu o moleculă în celula elementară. Figura 34 arată structura complexului 17, iar parametrii structurali selectați ai complexului 17 sunt prezentați în Tabelul 14. 17 este un complex mononuclear care conține doi liganzi identici ce coordonează în poziția *trans* la atomul de nichel, prin unitățile de chelatare P,S. Atomul de nichel este situat în centrul cristalografic de inversie. Unghiurile de legătură între doi atomi donori adiacenți sunt aproape de valoarea teoretică de 90°.



**Figura 34.** Structura moleculară a complexului *trans*-[Ni{(SC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2-PPh<sub>2</sub>-3-AsPh<sub>2</sub>)-κ<sup>2</sup>S,P}<sub>2</sub>] (17). Atomii de hidrogen și moleculele de solvent sunt omise pentru claritate.

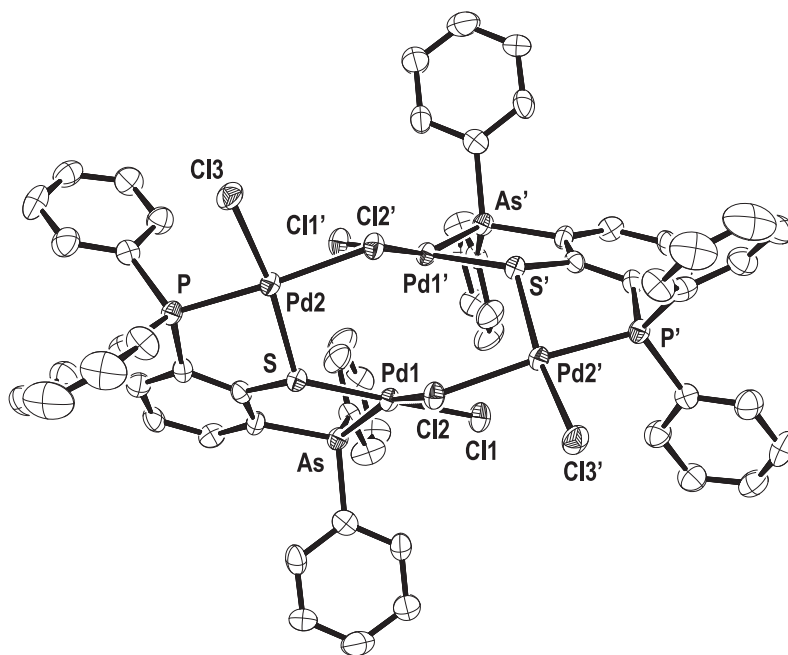


**Tabelul 14.** Parametrii structurali selectați ai complexului **17**.

Lungimi de legătură [pm]		Unghiuri de legătură [°]	
Ni–S	217.0(1)	S–Ni–P	88.4(4)
Ni–P	218.2(1)	S'–Ni–P	91.6(4)
S–C(2)	177.2(4)	P–Ni–P'	180.0(1)
P–C(3)	179.8(4)	C(2)–S–Ni	106.7(1)
		C(3)–P–Ni	107.7(1)

### 5.3. Sinteza și structura moleculară ale complexului $[\{\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\text{SC}_6\text{H}_3\text{-2-PPH}_2\text{-3-AsPh}_2)\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$ (**18**)

Reacția ligandului SPAs cu 2 echivalenți de  $[\text{PdCl}_2(\text{cod})]$  în THF a condus la obținerea complexului tetranuclear simetric  $[\{\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\text{SC}_6\text{H}_3\text{-2-PPH}_2\text{-3-AsPh}_2)\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$  (**18**). Simetria compusului reiese și din spectrul  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN prin prezența unui singur semnal la  $\delta = 53.1$  aferent celor doi atomi de fosfor echivalenți. Complexul **18** cristalizează în grupul monoclinic  $P2_1/n$  cu două molecule în unitatea asimetrică.



**Figura 35.** Structura moleculară a complexului  $[\{\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\text{SC}_6\text{H}_3\text{-2-PPH}_2\text{-3-AsPh}_2)\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$  (**18**). Atomii de hidrogen și moleculele de solvent sunt omiși pentru claritate.

Structura de raze X a compusului **18** a arătat ca acesta este un complex tetranuclear cu patru cicluri intramoleculare din cinci atomi, formate prin coordinarea grupărilor de chelatare E,S la atomii de paladiu, și cu un ciclu central din opt atomi format prin conectarea a două fragmente dinucleare prin atomii de clor. Coordinarea plan pătrată a fiecărei atom de paladiu este completată de către un atom de clor terminal și unul în punte (Figura 35 și Tabelul 18).

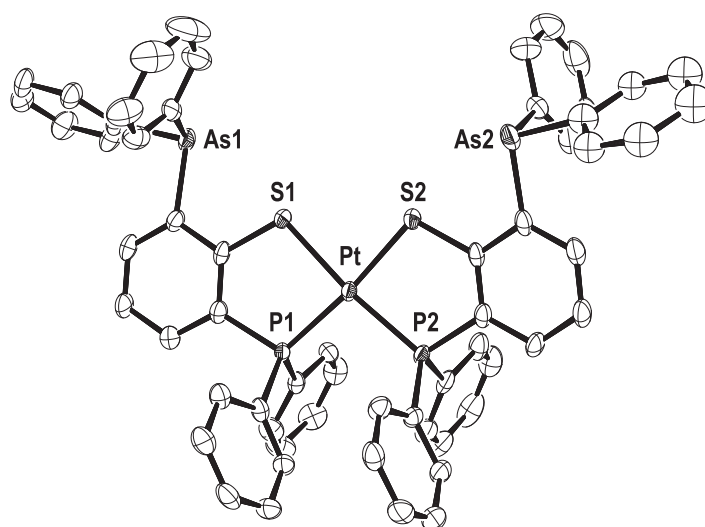
**Tabelul 15.** Parametrii structurali selectați ai complexului **18**.

Lungimi de legătură [pm]		Unghiuri de legătură [°]	
Pd(1)–As(1)	229.4(1)	As(1)–Pd(1)–Cl(2)	157.3(6)
Pd(1)–S(1)	226.6(2)	S(1)–Pd(1)–Cl(1)	178.0(8)
Pd(2)–P(1)	225.5(2)	S(1)–Pd(2)–Cl(3)	168.0(8)
Pd(2)–S(1)	228.9(2)	Cl(2)–Pd(2)–P(1)	173.1(7)
Pd(1)–Cl(1)	231.6(2)	Pd(1)–S(1)–Pd(2)	122.7(9)
Pd(1)–Cl(2)	240.1(2)	Pd(2)–Cl(2)–Pd(1)	111.3(8)
Pd(2)–Cl(3)	231.0(2)		
Pd(2)–Cl(2)	236.9(2)		

#### 5.4. Sinteza și structura moleculară ale complexului *cis*-[Pt{(SC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2-PPh<sub>2</sub>-3-AsPh<sub>2</sub>)-κ<sup>2</sup>S,P}₂] (**19a**)

Reacția 2:1 a ligandului **SPAs** cu [PtI<sub>2</sub>(cod)] (în THF) are ca rezultat formarea complexului mononuclear *cis*-[Pt{(SC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2-PPh<sub>2</sub>-3-AsPh<sub>2</sub>)-κ<sup>2</sup>S,P}₂] (**19a**). Spectrul <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN al amestecului de reacție prezintă doi singleți cu sateliți la δ = 40.8 (*J*<sub>P,Pt</sub> = 2901 Hz) (**19a**) respectiv la δ = 48.7 (*J*<sub>P,Pt</sub> = 2642 Hz) (**19b**). Cel de-al doilea semnal s-a atribuit complexului *trans*-[Pt{(SC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2-PPh<sub>2</sub>-3-AsPh<sub>2</sub>)-κ<sup>2</sup>S,P}₂] (**19b**), care în soluție se transformă în izomerul *cis* (**19a**) mai stabil termodinamic. Procesul de izomerizare, care durează aproximativ două săptămâni la temperatura camerei, s-a monitorizat prin spectroscopie <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN. Complexul **19a** s-a izolat în stare solidă iar difracția de raze X a permis determinarea structurii cristaline. **19a** (Figura 38)

crystalizează în grupul monoclinic  $P\bar{1}$  cu două molecule în celula elementară. Parametrii structurali selectați ai complexului **19a** sunt prezentați în Tabelul 16. **19a** este un complex mononuclear ce conține doi liganzi identici ce coordonează prin unitățile de chelatare P,S la atomul metalic, în poziția *cis*. Coordinarea plan-pătrată puțin distorsionată la atomul de platină se datorează efectelor sterice (Tabelul 16).



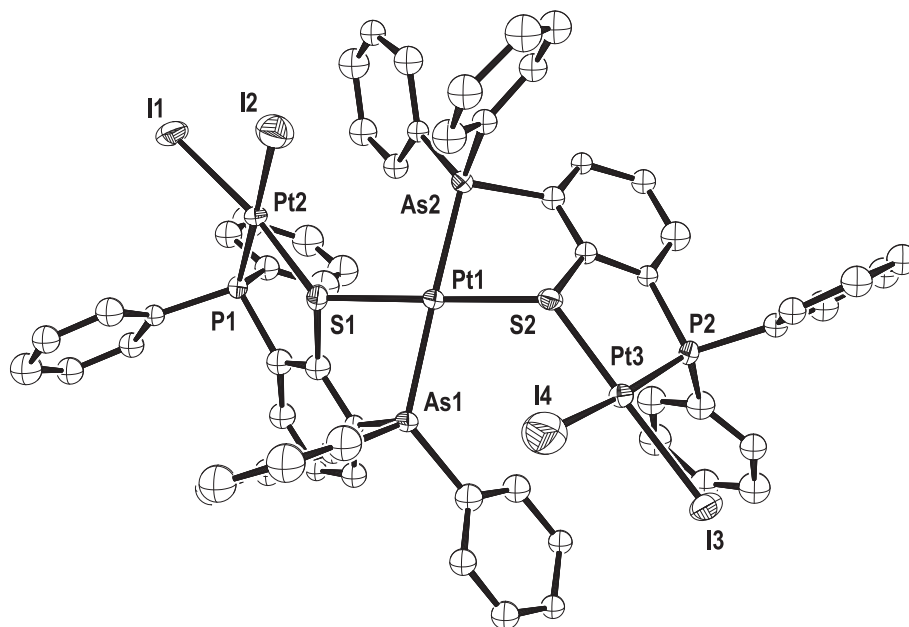
**Figura 38.** Structura moleculară a complexului *cis*-[Pt{(SC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2-PPh<sub>2</sub>-3-AsPh<sub>2</sub>)-κ<sup>2</sup>S,P}<sub>2</sub>] (**19a**). Atomii de hidrogen și moleculele de solvent sunt omiși pentru claritate.

**Tabelul 16.** Parametrii structurali selectați ai complexului **19a**.

Lungimi de legătură [pm]		Unghiuri de legătură [°]	
Pt(1)–P(1)	224.4(1)	P(2)–Pt(1)–S(1)	173.6(5)
Pt(1)–P(2)	224.8(1)	P(1)–Pt(1)–S(2)	173.9(4)
Pt(1)–S(2)	231.2(1)	P(1)–Pt(1)–P(2)	98.6(5)
Pt(1)–S(1)	231.8(1)	S(1)–Pt(1)–S(2)	86.6(5)

### 5.5. Sinteza și structura moleculară ale complexului $[\text{Pt}\{(\text{PtI}_2(\text{SC}_6\text{H}_3\text{-2-PPH}_2\text{-3-AsPh}_2)\text{-}\kappa\text{S},\text{P})\text{-}\kappa\text{S},\text{As}\}_2]$ (**20**)

Reacția a doi echivalenți de SPAs cu trei echivalenți de  $[\text{PtI}_2(\text{cod})]$  (în THF) a rezultat cu formarea complexului trinuclear  $[\text{Pt}\{(\text{PtI}_2(\text{SC}_6\text{H}_3\text{-2-PPH}_2\text{-3-AsPh}_2)\text{-}\kappa\text{S},\text{P})\text{-}\kappa\text{S},\text{As}\}_2]$  (**20**). Cele trei atomi de platină sunt legați în punte de către atomii de sulf aferenți a doi liganzi  $\text{SPAs}^-$ . Spectrul  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN al compusului **20** arată un singlet la  $\delta = 39.2$  cu sateliți ( $J_{\text{P,Pt}} = 3293$  Hz), datorită cuplajului P–Pt. Complexul **20** (Figura 39) cristalizează în grupul monoclinic  $P2_1/n$  cu patru molecule în celula elementară. Parametrii structurali selectați ai complexului **20** sunt prezentați în Tabelul 17. Unitatea centrală este formată prin coordinarea în poziția *trans* a atomilor donori As,S la Pt(1). Atomii Pt(2) și Pt(3) sunt coordinați de către atomii donori P,S și doi atomi de iod, într-o geometrie plan pătrată.



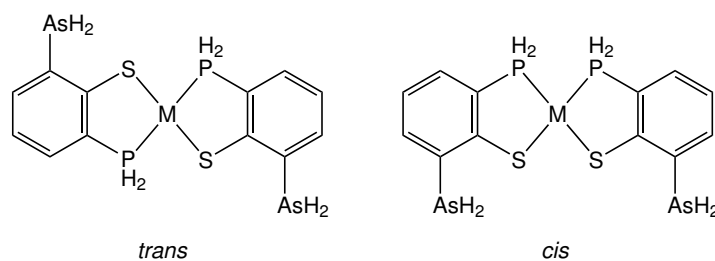
**Figura 39.** Structura moleculară a complexului  $[\text{Pt}\{(\text{PtI}_2(\text{SC}_6\text{H}_3\text{-2-PPH}_2\text{-3-AsPh}_2)\text{-}\kappa\text{S},\text{P})\text{-}\kappa\text{S},\text{As}\}_2]$  (**20**). Atomii de hidrogen și moleculele de solvent sunt omiși pentru claritate.

**Tabelul 17.** Parametrii structurali selectați ai complexului **20**.

Lungimi de legătură [pm]		Unghiuri de legătură [°]	
Pt(1)–S(2)	232.4(5)	S(2)–Pt(1)–S(1)	177.2(2)
Pt(1)–S(1)	234.4(5)	S(2)–Pt(1)–As(2)	80.6(1)
Pt(1)–As(2)	240.1(2)	S(1)–Pt(1)–As(2)	99.4(2)
Pt(1)–As(1)	241.2(2)	S(2)–Pt(1)–As(1)	100.6(2)
Pt(2)–P(1)	222.4(6)	S(1)–Pt(1)–As(1)	79.8(2)
Pt(2)–S(1)	226.6(6)	As(2)–Pt(1)–As(1)	172.3(8)
Pt(2)–I(1)	259.4(2)	P(1)–Pt(2)–S(1)	88.9(2)
Pt(2)–I(2)	261.9(2)	P(1)–Pt(2)–I(1)	90.7(2)
Pt(3)–P(2)	222.2(5)	S(1)–Pt(2)–I(1)	171.2(1)
Pt(3)–S(2)	227.9(6)	P(1)–Pt(2)–I(2)	176.3(2)
Pt(3)–I(4)	257.5(2)	S(1)–Pt(2)–I(2)	89.2(2)
Pt(3)–I(3)	261.9(2)	I(1)–Pt(2)–I(2)	90.7(7)

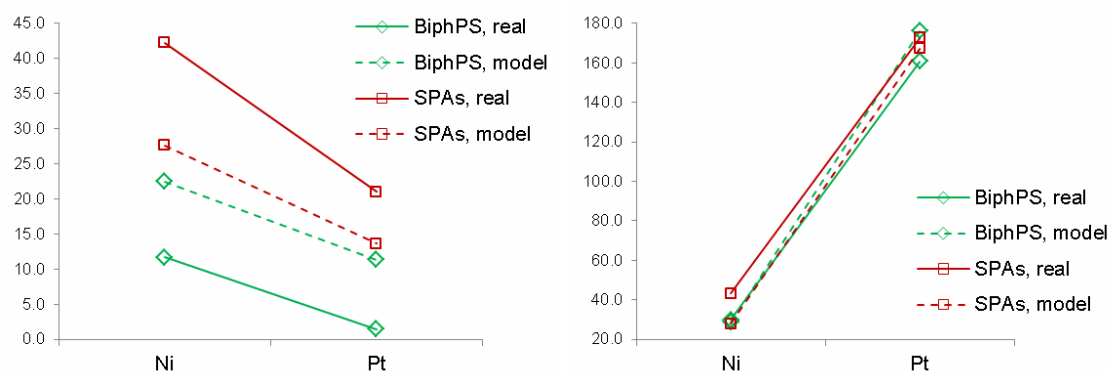
### 5.6. Studiul teoretic al izomeriei *cis-trans* pentru complexii **17** și **19a**.

În scopul studierii efectul substituenților asupra stabilității relative a acestor sisteme, s-au optimizat compușii model  $[M\{(S-C_6H_3-2-PH_2-3-AsH_2)-\kappa^2S,P\}_2]$  (Schema 37). Calculele s-au efectuat cu aceeași configurare (vezi capitolul 8.3) ca și într-un alt studiu efectuat de grupul nostru,<sup>94</sup> pentru a putea compara rezultatele dintre complexii  $[M\{(SPAs)-\kappa^2S,P\}_2]$  (M = Ni, Pt) și  $[M\{(BiphPS)-\kappa^2S,P\}_2]$  (M = Ni, Pt).



**Schema 37.** Sistemele model  $[M\{(SPAs)-\kappa^2S,P\}_2]$ , M = Ni, Pt.

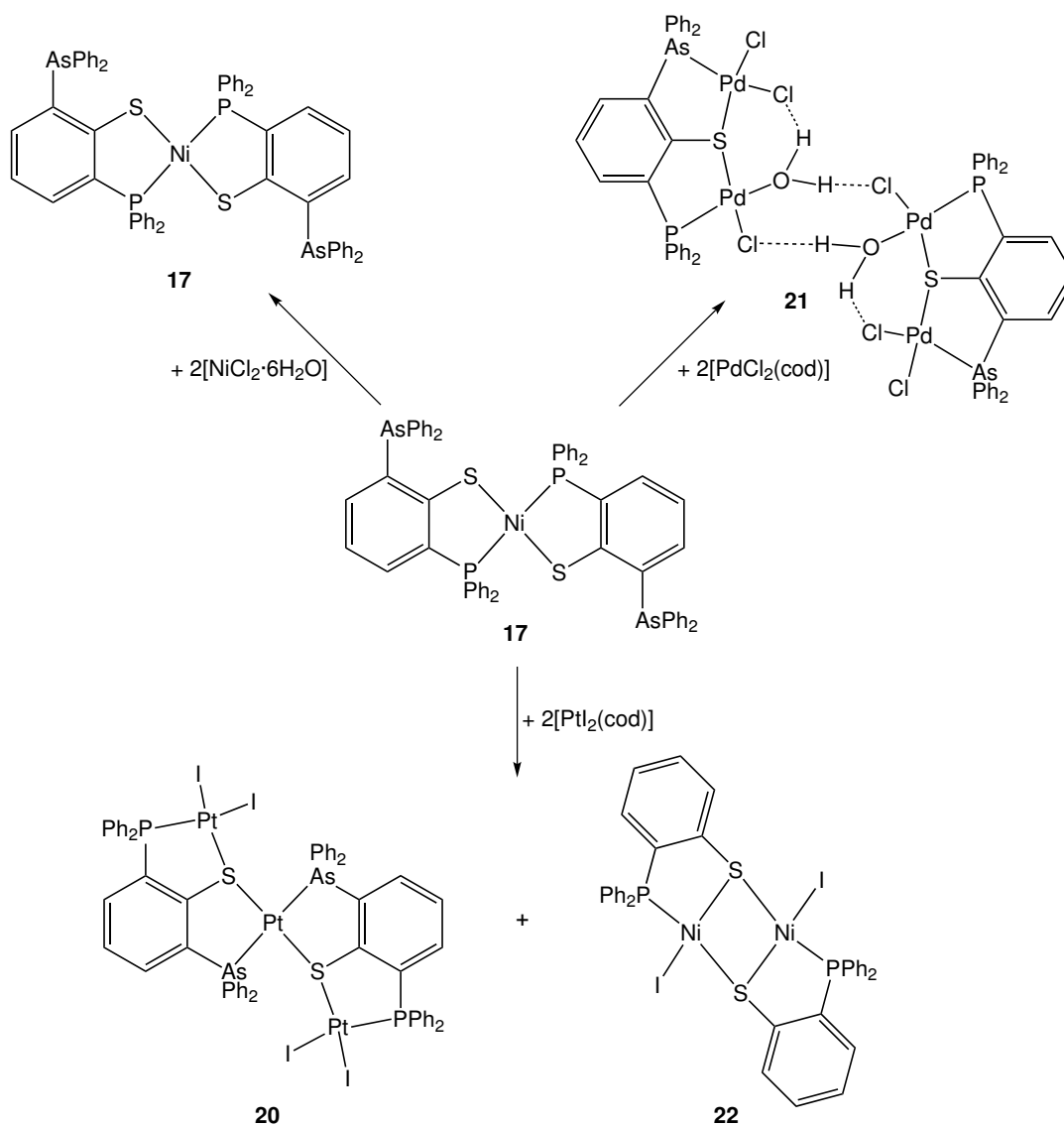
Diferența de energie relativă *cis-trans* ( $\Delta E$ ) pentru  $[M\{(\text{SPAs})-\kappa^2S,P\}_2]$  scade de la Ni la Pt, dar valorile  $\Delta E$  pentru complexii model sunt mai mici decât valorile  $\Delta E$  pentru sistemele reale. În plus izomerul *trans* se află mereu la valori  $\Delta E$  mai scăzute decât izomerul *cis*, atât pentru sistemele reale cât și pentru cele model (Figura 41). Acest fapt explică de ce în cazul complexului de Ni (17) doar izomerul *trans* s-a observat experimental. În cazul analogilor cu platină, interacțiunile  $\pi-\pi$  intramoleculare ar putea fi cele care favorizează formarea izomerului *cis* (19a). În cazul complexșilor model  $[M\{(\text{SPAs})-\kappa^2S,P\}_2]$ , diferența de energie singlet-triplet (S-T) este mai mică decât energia S-T a sistemului real, ceea ce sugerează că substituenții de pe fosfor măresc bariera de inversie *cis-trans* (față de model). Studiul teoretic anterior realizat pe sistemele  $[M\{(\text{BiphPS})-\kappa^2S,P\}_2]$  a arătat că atât  $\Delta E$  cât și S-T ai compușilor model sunt mai mari decât valorile corespunzătoare sistemului real.<sup>94</sup> S-a observat deci o tendință generală opusă a sistemelor reale și model corespunzătoare complexșilor  $[M\{(\text{SPAs})-\kappa^2S,P\}_2]$  față de cele ale sistemelor  $[M\{(\text{BiphPS})-\kappa^2S,P\}_2]$ , în ceea ce privește diferențele energetice  $\Delta E$  și S-T, ceea ce indică diferențe între intensitatea interacțiunilor  $\pi-\pi$  posibile între cele două tipuri de liganzi. Se pare că interacțiunile  $\pi-\pi$  între doi liganzi SPAs sunt mai slabe decât interacțiunile  $\pi-\pi$  între doi liganzi mai rigizi BiphPs, dar totuși destul de puternice ca să conducă la formarea izomerului *cis*  $[Pt\{(\text{SPAs})-\kappa^2S,P\}_2]$ .



**Figura 41.** Variația energiei relative *trans/cis* (stânga) și singlet-triplet (dreapta) pentru  $[M\{(\text{SPAs})-\kappa^2S,P\}_2]$  (roșu) și  $[M\{(\text{BiphPS})-\kappa^2S,P\}_2]$  (verde, valorile sunt luate din ref. 94). M = Ni, Pt; în  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

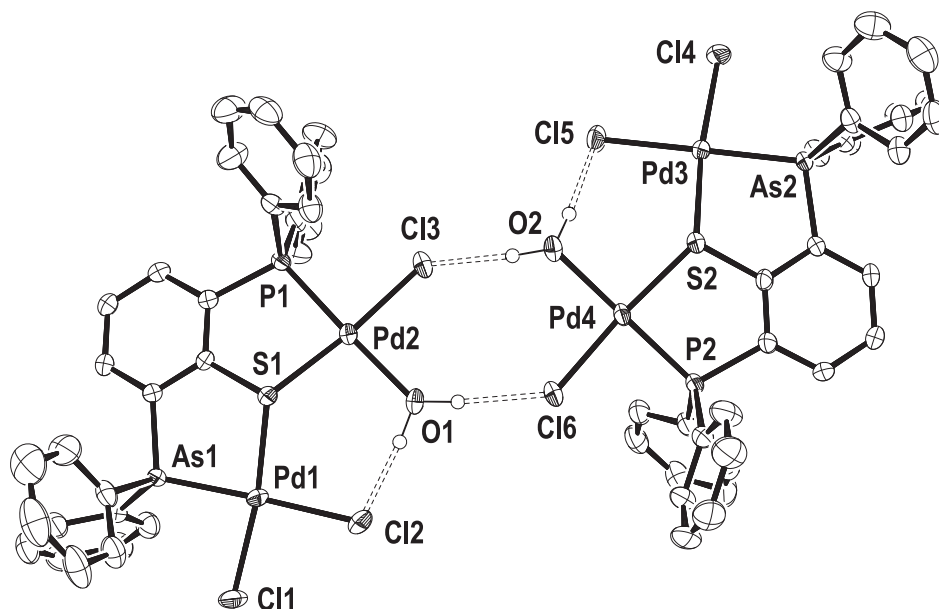
## 6. Chimia coordinativă a complexului *trans*-[Ni{(SC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2-PPh<sub>2</sub>-3-AsPh<sub>2</sub>)-κ<sup>2</sup>S,P<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (17) cu complecși ai metalelor(II) din grupa a 10-a

Compusul **17** are două grupări AsPh<sub>2</sub> disponibile pentru coordinare. Prin urmare, s-a studiat reactivitatea complexului **17** față de NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, [PdCl<sub>2</sub>(cod)] și [PtI<sub>2</sub>(cod)] (Schema 38).



Schema 38. Reacția lui **17** cu complecși ai metalelor(II) din grupa a 10-a.

S-a observat că indiferent de condițiile de reacție –agitare la temperatura camerei în THF timp de 48 h sau la temperaturi ridicate (toluen reflux) timp de 24 h- reacția cu  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  nu a avut loc. Reacția complexului **17** cu  $[\text{PdCl}_2(\text{cod})]$  la temperatura camerei în THF a rezultat cu obținerea de microcristale, de culoare maro, aproape insolubile ce s-au dovedit a fi complexul  $[\{\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\text{OH}_2)(\text{SC}_6\text{H}_3\text{-2-PPH}_2\text{-3-AsPh}_2)\}_2]$  (**21**). Compusul **21** (Figura 42) cristalizează în grupul monoclinic  $P2_1/c$  cu patru molecule în celula elementară. Parametrii structurali selectați ai complexului **21** sunt prezentați în Tabelul 19. Complexul **21** prezintă o structură dimerică cu patru cicluri intramoleculare de cinci atomi, formate prin coordonarea compartimentelor de chelatare E,S la atomii de paladiu. Coordonarea aproape plan pătrată este completată de către doi atomi de clor în cazul atomului Pd(1) și de către un atom de clor și o moleculă de apă care se coordonează în poziția *trans* față de atomul de fosfor în cazul atomului Pd(2). Cele două unități monomerice sunt legate prin intermediul a două legături de hidrogen intramoleculare.



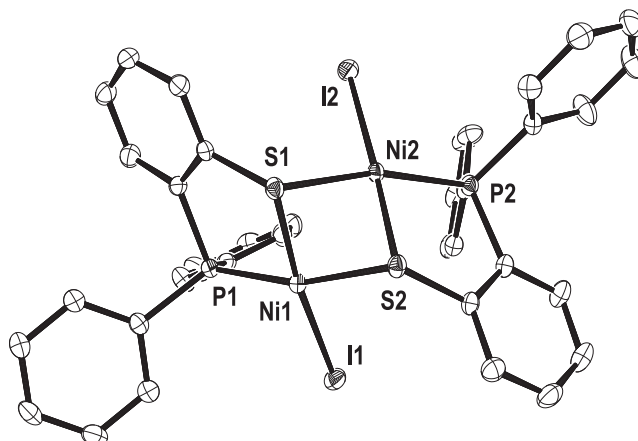
**Figura 42.** Structura moleculară a complexului  $[\{\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\text{OH}_2)(\text{SC}_6\text{H}_3\text{-2-PPH}_2\text{-3-AsPh}_2)\}_2]$  (**21**). Atomii de hidrogen aromatici și moleculele de solvent sunt omiși pentru claritate.



**Tabelul 19.** Parametrii structurali selectați ai complexului **21**.

Lungimi de legătură [pm]	Unghiuri de legătură [°]		
Pd(1)–As(1)	227.8(5)	As(1)–Pd(1)–Cl(2)	176.9(4)
Pd(1)–S(1)	229.3(9)	S(1)–Pd(1)–Cl(1)	170.5(4)
Pd(2)–P(1)	223.1(7)	S(1)–Pd(2)–Cl(3)	173.6(4)
Pd(2)–S(1)	229.0(8)	O(1)–Pd(2)–P(1)	175.8(2)
Pd(3)–As(2)	230.3(4)	As(2)–Pd(3)–Cl(5)	178.0(3)
Pd(3)–S(2)	228.3(9)	S(2)–Pd(3)–Cl(4)	169.8(3)
Pd(4)–P(2)	222.6(8)	S(2)–Pd(4)–Cl(6)	171.96(4)
Pd(4)–S(2)	226.6(8)	O(2)–Pd(4)–P(2)	176.1(8)
Pd(1)–Cl(1)	231.3(9)	Pd(4)–S(2)–Pd(3)	132.9(4)
Pd(1)–Cl(2)	234.8(1)	Pd(2)–S(1)–Pd(1)	128.5(4)
Pd(2)–Cl(3)	230.5(9)	O(1)–H(2O1)···Cl(2)	174.4(3)
Pd(3)–Cl(4)	230.4(9)	O(1)–H(1O1)···Cl(6)	174.6(3)
Pd(3)–Cl(5)	236.1(9)	O(2)–H(2O2)···Cl(3)	175.0(2)
Pd(4)–Cl(6)	231.6(9)	O(2)–H(1O2)···Cl(5)	175.1(2)
Pd(2)–O(1)	210.2(3)		
Pd(4)–O(2)	212.3(3)		

Reacția lui **17** cu  $[\text{PtI}_2(\text{cod})]$  s-a realizat la temperatură ridicată - refluxare în toluen timp de 24 h. Ca urmare a unor cristalizări repetate s-au obținut pe de o parte cristale portocalii corespunzătoare compusului **20** (deja descrise în capitolul 5.5) iar pe de altă parte cristale violete care s-au dovedit a fi  $[\{\text{NiI}(\mu\text{-S-SC}_6\text{H}_4\text{-2-PPH}_2)\text{-}\kappa^2\text{S,P}\}_2]$  (**22**). În complexul **22** s-a observat clivarea grupărilor  $\text{AsPh}_2$  cel mai probabil cauzată de temperatura ridicată la care s-a lucrat. **22** (Figura 43) cristalizează în grupul triclinic  $P\bar{1}$  cu două molecule în celula elementară. Parametrii structurali selectați sunt prezentați în Tabelul 21. Structura dinucleară constă din două unități nichel–fosfaniltiolato legate în punte de către doi atomi de sulf. Coordinarea în jurul fiecărui atom metallic este plan pătratică, fiind completată de câte un atom de iod terminal. Distanța  $\text{Ni}\cdots\text{Ni}$  (248 pm) este mai mare decât suma razelor covalente ale celor doi atomi, ceea ce indică că între cele două centre metalice nu există o legătură.



**Figure 43.** Structura moleculară a complexului  $[\{\text{Ni}(\mu\text{-}S\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-}2\text{-PPh}_2)\text{-}\kappa^2\text{S},\text{P}\}_2]$  (**22**). Atomii de hidrogen sunt omiși pentru claritate.

**Tabelul 21.** Parametrii structurali selectați ai complexului **22**.

Lungimi de legătură [pm]			Unghiuri de legătură [°]		
Ni(1)–P(1)	216.8(6)	Ni(2)–P(2)	215.9(6)	P(1)–Ni(1)–S(2)	165.1(2)
Ni(1)–S(1)	217.2(6)	Ni(2)–S(1)	226.6(6)	S(1)–Ni(1)–I(1)	177.0(2)
Ni(1)–S(2)	226.8(6)	Ni(2)–S(2)	219.7(6)	P(2)–Ni(2)–S(1)	163.3(2)
Ni(1)–I(1)	248.7(3)	Ni(2)–I(2)	249.4(3)	S(2)–Ni(2)–I(2)	173.4(2)
Ni(1)–Ni(2)	268.3(4)				

## 7. Concluzii generale

Prima parte a contribuțiilor originale (capitolul 3) prezintă sinteza și caracterizarea unor noi liganzi heterotopici cu atomi donori As/P, As/S/P și As/S/As: 1-PPh<sub>2</sub>-2-S(AsPh<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**1**), 1-AsPh<sub>2</sub>-2-S(PPh<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**2**), 1-PPh<sub>2</sub>-2-S(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)-3-AsPh<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**3**, **SPAs**), 1,3-AsPh<sub>2</sub>-2-S(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**4**, **SAs2**) și 1-PPh<sub>2</sub>-2-SH-3-AsPh<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**5**, **SHPAs**). Sinteza compusului **SAs2** necesită prepararea precursorului AsPh<sub>2</sub>-2-S(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**4a**) care s-a dovedit el însuși a fi un compus inedit. Compușii s-au

caracterizat prin metode de RMN, spectroscopie IR, spectrometrie de masă, analiză elementară și analize de raze X (în cazul compușilor **1**, **3–5**).

În continuare, teza descrie proprietățile coordinative ale ligandului **1** față de metalele din grupa a 10-a (capitolul 4.1) și cu complecșii metalcarbonilici ai Mo, Mn și Fe (capitolul 4.2). S-a studiat scindarea legăturii As–S în cadrul ligandului și rolul jucat de către gruparea PPh<sub>2</sub> în coordinarea asupra centrelor metalice. Fiecare reacție a ligandului **1** cu metale tranziționale a rezultat în scindarea legăturii As–S a ligandului și în coordinarea fragmentului fosfanilariltio (SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-PPh<sub>2</sub>)<sup>–</sup>. Rezultatele pot fi rezumate astfel:

- Reacțiile lui **1** cu [MX<sub>2</sub>(cod)] (M = Pd, X = Cl; M = Pt, X = I) au condus la obținerea de complecși trinucleari [(*cis*-M{(μ-S-SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-PPh<sub>2</sub>)-κ<sup>2</sup>S,P}<sub>2</sub>)-MX<sub>2</sub>-MX{(μ-S-SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-PPh<sub>2</sub>)-κ<sup>2</sup>S,P}] [M = Pd, X = Cl (**8**); M = Pt, X = I (**10**)] ca produși cinetici, urmat de formarea produșilor termodinamici: [PtI{(μ-S-SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-PPh<sub>2</sub>)-κ<sup>2</sup>S,P}]<sub>3</sub> (M = Pd, X = Cl (**7**); M = Pt, X = I (**9**)). Procesul de izomerizare s-a urmărit prin spectroscopie <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN; fiecare izomer s-a izolat și s-a caracterizat prin analize de difracție de raze X. Reacția cu NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O a condus doar la complexul bischelatat *trans*-[Ni{(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-PPh<sub>2</sub>)-κ<sup>2</sup>S,P}]<sub>2</sub> (**6**).
- Reacțiile lui **1** cu [MoCp(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> și [FeCp(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> au avut ca rezultat complecșii [MoCp(CO)<sub>2</sub>]{(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-PPh<sub>2</sub>)-κS,P} (**11**) și [FeCp(CO)]{(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-PPh<sub>2</sub>)-κS,P} (**15**). S-a observat atât scindarea legăturii As–S în ligand cât și dezagregarea complecșilor dimerici prin scindarea legăturilor metal-metal în reactanți.
- Reacția lui **1** cu [Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>] conduce la doi complecși metalici. [Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>7</sub>(μ-AsPh<sub>2</sub>)]{(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-PPh<sub>2</sub>)-κS,P} (**12**) este singurul complex al ligandului **1** care încorporează toate cele trei grupări donoare P,As,S. Gruparea AsPh<sub>2</sub> se rupe și în acest caz dar face parte din structura finală legând doi atomi de mangan în punte, în timp ce unitatea de chelatare P,S coordinează la un atom de Mn. Cel de-al doilea complex, [Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>(μ-AsPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (**13**), este singurul în care atomii metalici sunt coordinați doar de către grupările AsPh<sub>2</sub> în timp ce fragmentul (SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-PPh<sub>2</sub>)<sup>–</sup> este absent.

- Obținerea complexului  $[\text{Fe}(\text{CO})_2\{(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-2-PPh}_2)\text{-}\kappa^2\text{S,P}\}]_2$  (**14**) evidențiază faptul că liganzii cu unități chelatante mixte P,S au tendința de a forma complecși mononucleari de tip  $\text{M}(\text{P,S})_2$ .

Capitolul 5 descrie chimia coordinativă a ligandului **SPAs** față de rodii și cu metalele(II) din grupa a 10-a. Datorită grupărilor fosfinice și arsinice terțiare din pozițiile *orto* față de sulf, reacțiile de complexare au condus atât la complecși trimetalici:  $([\text{RhCl}_2\{(\text{Rh}(\text{cod})(\text{SC}_6\text{H}_3\text{-2-PPh}_2\text{-3-AsPh}_2)\text{-}\kappa\text{S,P}\})\text{-}\kappa\text{S,As}\}]_2)[\text{RhCl}_2(\text{cod})]$  (**16**),  $[\text{Pt}\{(\text{PtI}_2(\text{SC}_6\text{H}_3\text{-2-PPh}_2\text{-3-AsPh}_2)\text{-}\kappa\text{S,P}\})\text{-}\kappa\text{S,As}\}]_2$  (**20**)) cât și bimetalici:  $([\{\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\text{SC}_6\text{H}_3\text{-2-PPh}_2\text{-3-AsPh}_2)\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$  (**18**). Contrar caracterului tridentat al lui **SPAs**, reacțiile cu  $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  au condus în mod exclusiv la complexul *trans*- $[\text{Ni}\{(\text{SC}_6\text{H}_3\text{-2-PPh}_2\text{-3-AsPh}_2)\text{-}\kappa^2\text{S,P}\}]_2$  (**17**), în timp ce reacția 2:1 cu  $[\text{PtI}_2(\text{cod})]$  a rezultat cu complexul monomeric *cis*- $[\text{Pt}\{(\text{SC}_6\text{H}_3\text{-2-PPh}_2\text{-3-AsPh}_2)\text{-}\kappa^2\text{S,P}\}]_2$  (**19a**). Cele două specii trinucleare **16** și **20** conțin  $\text{Rh}(\text{As,S})_2$  și  $\text{Pt}(\text{As,S})_2$  ca unități centrale, în timp ce grupările donoare P,S se leagă de centre metalice terminale. În complecșii mononucleari menționați mai sus, doi liganzi se coordonează la atomul metalic într-un aranjament *trans* (**17**) sau *cis* (**19a**), iar grupările  $\text{AsPh}_2$  rămân disponibile pentru o potențială coordonare ulterioară. Calcule teoretice efectuate pe **SPAs** și **SHPAs** au anticipat că unitatea de chelatare P,S va fi favorizată la un atac electrofil față de unitatea As,S, lucru confirmat și prin obținerea complecșilor mononucleari **17** și **19a**. În plus, studiul teoretic al izomerizării *cis-trans* al complecșilor **17** și **19a** a arătat că izomerul *trans* se află mereu la valori de energii relative mai scăzute decât izomerul *cis*. Acest fapt explică de ce pentru complexul **17** doar izomerul *cis* a putut fi observat. Pentru analogii cu platină, interacțiunile  $\pi\text{-}\pi$  intramoleculare ar putea fi răspunzătoare pentru formarea izomerului *cis* (**19a**), chiar dacă interacțiunile  $\pi\text{-}\pi$  între doi liganzi **SPAs** sunt mai slabe decât interacțiunile  $\pi\text{-}\pi$  între doi liganzi mai rigizi **BiphPs**.<sup>94</sup> **18** este alcătuit din două unități dimerice legate în punte de către atomi de clor. Fiecare dintre unitățile de chelatare P,S respectiv As,S ale ligandului **SPAs** coordonează la câte un atom de paladiu, iar centrele metalice sunt aduse aproape unul de celălalt prin intermediul atomului de sulf.

Întrucât **17** are două grupări  $\text{AsPh}_2$  disponibile pentru coordinare, s-a investigat chimia lui coordinativă cu complecși ai metalelor(II) tranziționale din grupa a 10-a (capitolul 6). Reacția lui **17** cu  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  nu a avut loc, nici chiar la temperaturi ridicate ( $>110^\circ\text{C}$ ). Reacțiile dintre **17** și  $[\text{PdCl}_2(\text{cod})]$  respectiv  $[\text{PtI}_2(\text{cod})]$  au rezultat cu obținerea complecșilor **20-22**, contrar așteptărilor noastre legate de obținerea de complecși heterobimetalici. În  $[\{\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\text{OH}_2)(\text{SC}_6\text{H}_3\text{-2-PPH}_2\text{-3-AsPh}_2)\}_2]$  (**21**) unitățile de chelatare sunt coordonate la paladiu; complexul este alcătuit din două unități monomere legate prin două legături de hidrogen intramoleculare ( $\text{OH} \cdots \text{Cl}$ ). Reacția complexului **17** cu  $[\text{PtI}_2(\text{cod})]$  a condus la complexul **20** deja descris și compusul  $[\{\text{NiI}(\mu\text{-S-SC}_6\text{H}_4\text{-2-PPH}_2)\text{-}\kappa^2\text{S,P}\}_2]$  (**22**). În timp ce atomul de nichel a fost substituit de către Pt în **20**, dimerul **22** încorporează doi atomi de nichel cu o unitate centrală ușor deviată de planaritate  $\text{Ni}_2\text{S}_2$ . Analiza NBO a arătat că efectele care duc la această structură sunt interacțiunile donor–acceptor  $d \rightarrow p^*$  între cele doi atomi de nichel. De asemenea, în **22** s-a observat clivarea grupărilor  $\text{AsPh}_2$  în timp ce două unități  $(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-2-PPH}_2)^-$  și doi atomi de iod au coordonat la atomii de nichel. Cel mai probabil cauza care stă la baza scindării legăturilor C–As a fost temperatura ridicată la care s-au realizat reacțiile. Motivul pentru substituirea atomului de nichel cu Pd sau Pt în reacțiile lui **17** cu  $[\text{PdCl}_2(\text{cod})]$  sau  $[\text{PtI}_2(\text{cod})]$  nu a fost încă determinat. Raza atomică mai mică și afinitatea mai scăzută a atomului de nichel față de atomul de fosfor în comparație cu atomii de platină și paladiu ar putea fi o explicație a acestui mecanism. Pentru elucidarea acestor mecanisme sunt necesare însă studii suplimentare, oferind astfel premisele continuării temei de cercetare prezentate și chiar a unor noi direcții de cercetare.

## Bibliografie

1. P. Braunstein, F. Naud, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 680; P. Braunstein, F. Naud, *Angew. Chem.*, **2001**, *113*, 702.
2. C. S. Slone, D. A. Weinberger, C. A. Mirkin, *Prog. Inorg. Chem.*, **1999**, *48*, 233.
3. M. Bassetti, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 4473.
4. A. Bader, E. Linder, *Coord. Chem. Rev.*, **1991**, *108*, 27.
5. J. R. Dilworth, N. Wheatley, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, *199*, 89.
6. J. J. Schneider, *Nachr. Chem.*, **2000**, *48*, 614.
7. J. J. Schneider, *Nachr. Chem.*, **2000**, *48*, 618.
8. K. N. Gavrilov, A. I. Polosukhin, *Russ. Chem. Rev.*, **2000**, *69*, 661.
9. G. Delapierre, G. Buono, *Actualite Chimique*, **2003**, *2*, 3.
10. J. C. Jeffrey, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.*, **1979**, *18*, 2658.
11. P. Braunstein, D. Matt, F. Mathey, D. Thavard, *J. Chem. Res. Synop.*, **1978**, 232.
12. P. Braunstein, D. Matt, F. Mathey, D. Thavard, *J. Chem. Res. Miniprint*, **1978**, 3041.
13. P. Braunstein, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, *689*, 3953.
14. J. S. Kingsbury, J. P. A. Harrity, P. J. Bonitatebus, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 791.
15. S. B. Garber, J. S. Kingsbury, B. L. Gray, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 868.
16. H. Fritzsche, U. Hasserodt, F. Korte, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1964**, *3*, 64; H. Fritzsche, U. Hasserodt, F. Korte, *Angew. Chem.*, **1963**, *75*, 1205.
17. R. Fusco, C. A. Peri, V. Corradini, Montecatini, *Patent*, **1963**, BE621008.
18. R. A. N. McLean, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **1969**, *5*, 745.
19. S. C. Peake, R. Schmutzler, *J. Chem. Soc. A, Inorg. Phys. Theor.*, **1970**, 1049.
20. L. Horner, J. Manfred, *Phosphorus and Sulfur*, **1980**, *8*, 215.
21. C. D. Hall, B. R. Tweedy, R. Kayhanian, J. R. Lloyd, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1992**, 775.
22. V. Cadierno, M. Zablocka, B. Donnadiou, A. Igau, J.-P. Majoral, A. Skowronska, *Chem. Eur. J.*, **2001**, *7*, 221.
23. L.-B. Han, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 13698.
24. T. D. Sideris, P. V. Ioannou, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **2006**, *181*, 751.
25. B. E. Job, R. A. N. McLean, D. T. Thompson, *Chem. Commun.*, **1966**, 895.
26. G. Le Borgne, R. Mathieu, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, *208*, 201.
27. G. Conole, J. E. Davies, J. D. King, M. J. Mays, M. McPartlin, H. R. Powell, P. R. Raithby, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, *585*, 141.
28. A. J. Edwards, A. Martin, M. J. Mays, P. R. Raithby, G. A. Solan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 1416.
29. G. Conole, M. Kessler, M. J. Mays, G. E. Pateman, G. A. Solan, *Polyhedron*, **1998**, *17*, 2993.
30. A. J. Edwards, A. Martin, M. J. Mays, D. Nazar, P. R. Raithby, G. A. Solan, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 355.

31. A. Martin, M. J. Mays, P. R. Raithby, G. A. Solan, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 1431.
32. S. L. Ingham, M. J. Mays, P. R. Raithby, G. A. Solan, B. V. Sundavadra, G. Conole, M. Kessler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 3607.
33. J. D. King, M. J. Mays, G. E. Pateman, P. R. Raithby, M. A. Rennie, G. A. Solan, N. Choi, G. Conole, M. McPartlin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 4447.
34. E. Block, G. Ofori-Okai, J. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 2327.
35. A. Hildebrand, *PhD Thesis*, Universität Leipzig, **2006**.
36. A. Hildebrand, P. Lönnecke, L. Silaghi-Dumitrescu, E. Hey-Hawkins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2008**, 4639.
37. S. E. Livingstone, T. N. Lockyer, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **1967**, *3*, 35.
38. G. D. Figuly, C. K. Loop, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 654.
39. E. Block, V. Eswarakrishnan, M. Gernon, G. Ofori-Okai, C. Saha, K. Tang, J. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 658.
40. K. Smith, C. M. Lindsay, G. J. Pritchard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 665.
41. B. J. Wakefield, în *The Chemistry of Organolithium Compounds*, Pergamon, Oxford, UK, **1974**.
42. M. Gray, M. Tinkl, V. Sniekus, în *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. Abel, Eds., Pergamon, Oxford, UK, **1991**, vol. 1, ch. 1.
43. Jr. A. Streitwieser, *Acc. Chem. Res.*, **1984**, *17*, 353.
44. D. Kost, J. Klein, Jr. A. Streitwieser, G. W. Schriver, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **1982**, *79*, 3922.
45. E. Block, H. Kang, G. Ofori-Okai, J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta*, **1989**, *166*, 155.
46. J. R. Dilworth, J. R. Miller, N. Wheatley, M. J. Baker, J. G. Sunley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 1579.
47. A. Hildebrand, M. B. Sárosi, P. Lönnecke, L. Silaghi-Dumitrescu, E. Hey-Hawkins, *Rev. Roum. Chim.*, **2010**, *55*, 885.
48. A. Benefiel, D. M. Roundhill, W. C. Fultz, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.*, **1984**, *23*, 3316.
49. J. Real, E. Prat, A. Polo, A. Álvarez-Larena, J. F. Piniella, *Inorg. Chem. Commun.*, **2000**, *3*, 221.
50. D. Canseco-González, V. Gómez-Benitez, S. Hernández-Ortega, R. A. Toscano, D. Morales-Morales, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, *679*, 101.
51. J. Fierro-Arias, D. Morales-Morales, S. Hernández-Ortega, *Acta Cryst. E*, **2008**, *64*, m1196.
52. A. Benefiel, D. M. Roundhill, *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 4027.
53. J. R. Dilworth, A. J. Hutson, J. Zubieta, Q. Chen, *Trans. Met. Chem.*, **1994**, *19*, 61.
54. J. S. Kim, J. H. Reibenspies, M. Y. Darensbourg, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4115.
55. E. Block, G. Ofori-Okai, H. Kang, J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta*, **1991**, *188*, 7.
56. A. Hildebrand, I. Sárosi, P. Lönnecke, L. Silaghi-Dumitrescu, Menyhárt B. Sárosi, I. Silaghi-Dumitrescu, E. Hey-Hawkins, *Inorg. Chem.*, **2012**, submitted.
57. J. R. Dilworth, Y. Zheng, D. V. Griffiths, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 1877.

58. A. Beganskiene, L. R. Pignotti, V. Baltramiejunaite, R. L. Luck, E. Urnezis, *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, *361*, 1349.
59. C. Zhu, N. Yukimura, M. Yamane, *Organometallics*, **2010**, *29*, 2098.
60. E. Nakamura, N. Yoshikai, M. Yamanaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 7181.
61. Y. Nishibayashi, M. D. Milton, Y. Inada, M. Yoshikawa, I. Wakiji, M. Hidai, S. Uemura, *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 1433.
62. J. Mason, *Multinuclear NMR*, Plenum Press, New York, USA, **1987**.
63. S. B. Wild, *The Chemistry of Organic Arsenic, Antimony and Bismuth Compounds*, S. Patai Ed.; John Wiley & Sons Ltd.: Chichester, **1994**.
64. F. F. Blicke, F.D. Smith, *J. Chem. Soc.*, **1929**, *51*, 1558.
65. R. D. Gigauri, G. N. Chachava, B. D. Chernokal'skii, M. M. Ugulava, *Z. Obšč. Chim.*, **1972**, *42*, 1537.
66. A. L. Mackay, *Acta Cryst. A*, **1984**, *40*, 165.
67. P. Suomalainen, S. Jääskeläinen, M. Haukka, R. H. Laitinen, J. Pursiainen, T. A. Pakkanen, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 2607.
68. K. Tani, S. Hanabusa, S. Kato, S. Mutoh, S. Suzuki, M. Ishida, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 518.
69. P. Perez-Lourido, J. A. Garcia-Vasquez, J. Romero, A. Sousa, E. Block, K. P. Maresca, J. Zubieta, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 538.
70. R. H. Laitinen, H. Riihimäki, M. Haukka, S. Jaaskelainen, T. A. Pakkanen, J. Pursiainen, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 1253.
71. A. P. West Junior, N. Smyth, C. M. Krami, D. M. Ho, R. A. Pascal Junior, *J. Org. Chem.*, **1993**, *58*, 3502.
72. J. I. van der Vlugt, J. M. Bonet, A. M. Millis, A. L. Spek, D. Vogt, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, *44*, 4389.
73. W. Goertz, D. Vogt, U. Englert, M. D. K. Boele, L. A. van der Veen, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 2981.
74. C. Bauduin, E. B. Kaloun, C. Darcel, S. Juge, *J. Org. Chem.*, **2003**, *68*, 4293.
75. A. Pintado-Alba, H. de la Riva, M. Nieuwhuyzen, D. Bautista, P. R. Raithby, H. A. Sparkes, S. J. Teat, J. M. Lopez-de-Luzuriaga, M. C. Lagunas, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2004**, 3459.
76. D. W. Allen, J. C. Coppola, O. Kennard, F. G. Mann, W. D. S Motherwell, D. G. Watson, *J. Chem. Soc. C*, **1970**, 810.
77. R. Bally, *Acta Cryst.*, **1967**, *23*, 295.
78. P. H. Javora, R. A. Zingaro, E. A. Meyers, *Cryst. Struct. Commun.*, **1975**, *4*, 67.
79. G. C. Pappalardo, *Acta Cryst. C*, **1983**, *39*, 1618.
80. H. Gilman, F. J. Webb, *J. Am. Chem. Soc.*, **1940**, *62*, 987.
81. H. Gilman, F. J. Webb, *J. Am. Chem. Soc.*, **1949**, *71*, 4062.
82. M. Micha-Screttas, C. G. Screttas, *J. Org. Chem.*, **1977**, *42*, 1462.
83. L. Horner, A. J. Lawson, G. Simons, *Phosphorus and Sulfur*, **1982**, *12*, 353.
84. T.-S. Chou, C.-H. Tsao, S. C. Hung, *J. Organomet. Chem.*, **1986**, *312*, 53.
85. I. Sárosi, A. Hildebrand, P. Lönnecke, L. Silaghi-Dumitrescu, E. Hey-Hawkins, *Dalton Trans.*, **2012**, DOI:10.1039/C2DT12506D.
86. R. M. Bozorth, *J. Am. Chem. Soc.*, **1923**, *45*, 1621.
87. J. Kopf, K. von Deuten, G. Klar, *Inorg. Chim. Acta*, **1980**, *37*, 67.



88. B. J. McKerley, K. Reinhardt, J. L. Mills, G. M. Reisner, J. D. Kopf, I. Bernal, *Inorg. Chem. Acta*, **1978**, *31*, L411.
89. I. Bernal, H. Brunner, W. Meier, H. Pfisterer, J. Wachter, M. L. Ziegler, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1984**, *23*, 438; I. Bernal, H. Brunner, W. Meier, H. Pfisterer, J. Wachter, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.*, **1984**, *96*, 428.
90. H. Brunner, H. Kauermann, B. Nuber, J. Wachter, M. L. Ziegler, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1986**, *25*, 557; H. Brunner, H. Kauermann, B. Nuber, J. Wachter, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.*, **1986**, *98*, 551.
91. H. Brunner, B. Nuber, L. Poll, J. Wachter, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1993**, *32*, 1627; H. Brunner, B. Nuber, L. Poll, J. Wachter, *Angew. Chem.*, **1993**, *105*, 1699.
92. H. Brunner, L. Poll, J. Wachter, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, *471*, 117.
93. H. Brunner, L. Poll, J. Wachter, *Polyhedron*, **1996**, *15*, 573.
94. H. Brunner, H. Kauermann, L. Poll, B. Nuber, J. Wachter, *Chem. Ber.*, **1996**, *129*, 657.
95. A. Hildebrand, I. Sárosi, P. Lönnecke, L. Silaghi-Dumitrescu, Menyhárt B. Sárosi, I. Silaghi-Dumitrescu, E. Hey-Hawkins, *Dalton Trans.*, **2012**, submitted.
96. D. Sellmann, D. Häußinger, F. W. Heinemann, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 1715.
97. C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, G. Scapacci, A. Vacca, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, *461*, C4.
98. J. H. Chou, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 5372.
99. Y. Y. Davidson, S. Ch. Chang, R. E. Norman, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 77.
100. M. Capdevila, W. Clegg, P. Gonzáles-Duarte, I. Mira, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1992**, 173.
101. G. A. Barclay, E. M. McPartlin, N. C. Stephenson, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **1967**, *3*, 397.
102. E. M. McPartlin, N. C. Stephenson, *Acta Cryst. B*, **1969**, *25*, 1659.
103. D. Sellmann, F. Geipel, F. W. Heinemann, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 271.
104. Z. Zhu, T. Kajino, M. Kojima, K. Nakajima, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, *355*, 197.
105. L. Adrio, J. M. Antelo, J. J. Fernández, K. K. (M.) Hii, M. T. Pereira, J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.*, **2009**, *694*, 747.
106. H. Adams, N. A. Bailey, A. N. Day, M. J. Morris, M. M. Harrison, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, *407*, 247.
107. R. F. Lambert, *Chem. Ind. (London)*, **1961**, 830.
108. H. Ashton, B. Brady, A. R. Manning, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, *221*, 71.
109. S. Hayashida, T. Kawamura, T. Yonezawa, *Chem. Soc. Jpn., Chem. Lett.*, **1981**, 985.
110. T. Kawamura, S. Enoki, S. Hayashida, T. Yonezawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1982**, *55*, 3417.
111. N. Chaozhou, Z. Zhiming, X. Zuowei, Q. Changtao, H. Yaozeng, *Jiegou Huaxue (Chin. J. Struct. Chem.)*, **1986**, *5*, 181.
112. J. D. Franolic, M. Millar, S. A. Koch, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 1981.
113. H.-F. Hsu, S.A. Koch, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 8371.
114. E. A. Laifa, N. Benali-Cherif, *Acta Cryst. E*, **2003**, *59*, m283
115. J. Takács, L. Markó, L. Párkányi, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, *361*, 109.
116. M. M. Van Dyk, P. H. Van Rooyen, S. Lotz, *Inorg. Chim. Acta*, **1989**, *163*, 167.

117. O. Baldovino-Pantaleón, G. Ríos-Moreno, R. A. Toscano, D. Morales-Morales, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 2880.
118. G. Hogarth, M. O'Brien, D. A. Tocher, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 672, 29.
119. P. Pérez-Lourido, J. Romero, J.A. García-Vázquez, J. Castro, A. Sousa, L. Cooper, J. R. Dilworth, R.L. Richards, Y. Zheng, J.A. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, 356, 193.
120. A. M. Vălean, *PhD Thesis*, "Babes-Bolyai" University, **2008**.
121. R. Atencio, M. A. Casado, M. A. Ciriano, F. J. Lahoz, J. J. Perez-Torrente, A. Tiripicchio, L. A. Oro, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 514, 103.
122. T. Iwasa, H. Shimada, A. Takami, H. Matsuzaka, Y. Ishii, M. Hidai, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 2851.
123. J. A. Camerano, M. A. Casado, M. A. Ciriano, F. J. Lahoz, L. A. Oro, *Organometallics*, **2005**, 24, 5147.
124. P. G. Eller, J. M. Riker, D. W. Meek, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 3540.
125. P. Perez-Lourido, J. Romero, J. A. Garcia-Vazquez, A. Sousa, J. Zubieta, K. Maresca, *Polyhedron*, **1998**, 17, 4457.
126. C. Kluwe, J. A. Davies, *Organometallics*, **1995**, 14, 4257.
127. J. P. Beale, N. C. Stephenson, *Acta Cryst. B*, **1971**, 27, 73.
128. R. Poli, J. N. Harvey, *Chem. Soc. Rev.*, **2003**, 32, 1.
129. A search in the CCDC database (December 2011) for OH...Cl hydrogen bonds gives 60 OH...Cl distances in the 187.4 and 229.3 pm range (mean: 217.7 pm, median: 220.9 pm).
130. A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.*, **1988**, 88, 899.
131. P. Pérez-Lourido, J. Romero, J. A. García-Vázquez, A. Sousa, J. Zubieta, K. Maresca, *Polyhedron*, **1988**, 17, 4457.
132. E. Block, G. Ofori-Okai, H. Kang, J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, 188, 7.
133. P. Fernández, A. Sousa-Pedrares, J. Romero, M. L. Durán, A. Sousa, P. Pérez-Lourido, J. A. García-Vázquez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 814
134. F. A. Cotton, M. Matusz, R. Poly, X. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1144.
135. E. Erkizia, R. R. Conry, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 1674 and references therein.
136. G. Aullón, P. Alemany, S. Alvarez, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 5061.
137. G. Aullón, G. Ujaque, A. Lledós, S. Alvarez, P. Alemany, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 804.
138. K. B. Wiberg, *Tetrahedron*, **1968**, 24, 1083.
139. G. Giordano, R. H. Crabtree, in *Reagents for Transition Metal Complex and Organometallic Synthesis*, *Inorg. Synth.*, R. J. Angelici, Ed., Wiley and Sons, New York, **1990**, vol. 28, ch. 2.
140. D. Drew, J. R. Doyle, in *Inorg. Synth.*, A. Cotton, Ed., McGraw-Hill, Inc., New York, **1972**, vol. 13, ch. 2.
141. G. Bauer, *Handbuch der Präparativen Anorganische Chemie*, Band III, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1981**.
142. CrysAlisPro: Data collection and data reduction software package, Agilent Technologies; SCALE3 ABSPACK: Empirical absorption correction using spherical harmonics.

143. SHELX includes SHELXS-97, SHELXL-97: G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A*, **2008**, *64*, 112; SIR92 – A program for crystal structure solution, A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, *J. Appl. Crystallogr.*, **1993**, *26*, 343.
144. ORTEP3 for Windows: L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, **1997**, *30*, 565.
145. GaussView, Version 4.1, Semicem Inc., **2000-2006**.
146. 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**.
147. D. Feller, *J. Comput. Chem.*, **1996**, *17*, 1571.
148. 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.
149. J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.*, **2005**, *105*, 2999.
150. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 5648.
151. C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **1988**, *37*, 785.
152. R. Ditchfield, W. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **1971**, *54*, 724.
153. P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **1985**, *82*, 270.
154. P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **1985**, *82*, 284.
155. P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **1985**, *82*, 299.
156. T. H. Dunning Jr., P. J. Hay, în *Modern Theoretical Chemistry*, H. F. Schaefer III, Ed., Plenum, New York, **1976**, vol. 3, p. 1-28.
157. Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.*, **2008**, *120*, 215.
158. Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Acc. Chem. Res.*, **2008**, *41*, 157.
159. P.J. Hay, W.R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **1985**, *82*, 299.
160. A.W. Ehlers, M. Bohme, S. Dapprich, A. Gobbi, A. Hollwarth, V. Jonas, K.F. Kohler, R. Stegmann, A. Veldkamp, G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, *208*, 111.
161. C.E. Check, T.O. Faust, J.M. Bailey, B.J. Wright, T.M. Gilbert, L.S. Sunderlin, *J. Phys. Chem. A*, **2001**, *105*, 8111.
162. L.E. Roy, P.J. Hay, R.L. Martin, *J. Chem. Theory Comput.*, **2008**, *4*, 1029.

## **Mulțumiri**

Realizarea tezei a fost sprijinit financiar din următoarele surse:

### **Investește în oameni!**

FONDUL SOCIAL EUROPEAN

Programul Operațional Sectorial pentru Dezvoltarea Resurselor Umane 2007 – 2013

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

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

Contract nr. **POSDRU/6/1.5/S/3:** „STUDII DOCTORALE: PRIN ȘTIINȚĂ SPRE SOCIETATE”

Deutscher Akademischer Austausch Dienst (**DAAD**).

Stabilitätspakt für Südosteuropa gefördert durch Deutschland (**SOE**).