

TEZA DE HABILITARE

-REZUMAT-

Contribuții la chimia elementelor grupei 14

GABRIELA-NICOLETA NEMEȘ (CREȚIU)

Teza de abilitare prezintă o sinteză a activității de cercetare desfășurate, subliniind principalele preocupări științifice referitoare la chimia compușilor elementelor p aflate în stare de coordinare joasă, cu accent pe contribuțiile autoarei la chimia elementelor grele din grupa 14 (Si, Ge, Sn) și utilizarea acestora ca liganzi în obținerea de noi compuși coordinativi.

Teza de abilitare este structurată în două părți. Prima parte debutează cu o scurtă prezentare a temei de cercetare abordată în cadrul tezei de doctorat și este urmată de o trecere succintă în revistă a cercetărilor din perioada postdoctorală. În continuare sunt prezentate cercetările de după perioada postdoctorală clasificate în *a*) derivați organici ai grupei 14 conținând un element greu E(IV) (E = Si, Ge, Sn) și care conțin o unitate de tip fosfaalchenil P=C (derivați heterofosfaalchenilici) și respectiv *b*) derivați :EX₂ conținând un element greu din grupa 14 (Si, Ge, Sn) în starea de oxidare (II), denumiți în continuare metalilene. Pe lângă rezultate obținute în cele două tematici de cercetare principalele, teza prezintă succint și câteva direcții de cercetare secundare (calixarene funcționalizate, formarea legăturilor în sisteme de tip oxani). Pe lângă principalele proiecte de cercetare abordate până în prezent, lucrarea prezintă, în partea a doua, principalele direcții de cercetare de perspectivă.

În prima parte a lucrării sunt prezentate succint contribuțiile la chimia compușilor elementelor grupei 14. Prima direcție de cercetare se referă la sinteza și caracterizarea unor specii chimice nesaturate conținând unitatea E-C=P sau unitatea E=C=P (E = Si,

Ge, Sn). Acest tip de compuși denumiți generic heterofosfapropene și respectiv heterofosfaalene sunt interesanți atât din punct de vedere al aspectelor legate de cunoștințele fundamentale dar și din punct de vedere aplicativ. Cercetările efectuate în acest domeniu contribuie la îmbogățirea cunoștințelor fundamentale prin abordarea unor aspecte legate de parametrii structurali, natura legăturii chimice, formarea și stabilizarea unor sisteme nesaturate conținând fragmentul $-E=C<$, efectul substituenților conectați la elementul p în stabilizarea acestor clase de compuși etc. Studiile de reactivitate sunt la rândul lor extrem de interesante datorită existenței în moleculă a multiplelor centre de reactivitate, cum ar fi prezența dublelor legături, perechile de electroni neparticipante situate pe atomii p din moleculă, prezența orbitalilor vacanți etc. Cercetările din acest domeniu sunt direcționate în găsirea celor mai eficiente metode de stabilizare a unor astfel de combinații.

În acest sens, au fost sintetizați și caracterizați o serie de derivați conținând fragmentul $E-C=P$ sau $E=C=P$ cu un atom de siliciu, germaniu sau staniu. Trebuie menționat faptul că prima fosfastanapropenă stabilă a fost obținută și caracterizată în grupul nostru de cercetare.

Datorită multiplelor situri de reacție acești compuși sunt extrem de ofertanți ca liganzi în obținerea de noi compuși coordinativi. Pe lângă modularea proprietăților acestor compuși în funcție de structură, un rol important în cercetările abordate îl are, așa cum am menționat mai sus, stabilizarea lor. În acest sens cele mai uzuale metode utilizate de noi sunt utilizarea unor grupări organice voluminoase conectate la atomul de fosfor și la elementul greu din grupa 14 (Si, Ge, Sn) și/sau coordinarea la fragmente conținând metale tranziționale. Această ultimă variantă care oferă atât stabilitate sterică cât și electronică este des utilizată în grupul nostru de cercetare.

În ultima perioadă am inițiat o serie de noi teme de cercetare axate pe studiul derivaților organici ai elementelor p aflate în stare de oxidare joasă, mai exact studiul analogilor grei ai carbenelor cunoscuți și sub denumirea de metalilene ale elementelor grupei 14 sau tetrilene ($:EX_2$). În acest caz au fost intens studiate două metode de stabilizare a metalilenelor și anume *a*) prin conectarea la fragmentul $:EX_2$ a unităților fosfaalchenilice și a unor carbene N-heterociclice (NHC) sau *b*) printr-o coordinare intramoleculară utilizând liganzi de tip "pincer". Rezultate semnificative s-au obținut atât

În ceea ce privește sinteza și caracterizarea acestor compuși cât și în studiul capacității de coordonare a acestor metalilene la metale tranziționale. De exemplu am raportat pentru prima dată obținerea și caracterizarea unor noi germilene și stanilene de tipul $\text{NHC-E(II)[C(Cl)=PMes}^*]_2$ ($E = \text{Ge, Sn, Mes}^* = 2,4,6\text{-tri-tert-butilfenil}$; $\text{NHC} = [:\text{C}\{\text{N}(\text{iPr})\text{C}(\text{Me})_2\}]$) stabilizate cu unități fosfaalchenilice și cu carbene de tip NHC. De asemenea, în cazul utilizării liganzilor pincer de tip O,C,O cu grupări funcționale bis-sulfonă și sulfonă-sulfoxid am obținut noi germilene și stanilene și am studiat comportamentul acestora față de fragmente conținând un metal tranzițional. Rezultatele obținute în ultimii ani, publicate în reviste cu factor de impact crescut, sunt extrem de promițătoare și oferă noi perspective de studiu, mai ales din punct de vedere al aplicabilității.

Luând în considerare progresele în acest domeniu, considerăm îndreptățită continuarea acestor activități în primul rând pentru a aduce mai multe informații referitoare la rolul efectelor electronice și sterice în stabilizarea metalilenelor grupe 14 și de asemenea pentru utilizarea lor ca potențiali catalizatori. Datorită prezenței în sistemele coordinative studiate a centrelor metalice d alături de elemente grele din grupa 14 considerăm că acești derivați sunt promițători (în funcție de tipul de element d și p conținut) și din punct de vedere al activității biologice.

Rezultatele științifice din fiecare domeniu sunt prezentate detaliat în publicațiile care au rezultat și care sunt listate la sfârșitul fiecărui capitol.

A doua parte a lucrării intitulată „Perspective științifice” conține principalele subiecte de cercetare, prezentate pe scurt, pe care îmi propun să le abordez în perioada următoare.

Referințele bibliografice au fost incluse în text, ca note de subsol, cât mai aproape posibil de locul unde acestea au fost citate.