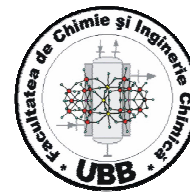




**UNIVERSITATEA
BABEŞ-BOLYAI**



Facultatea de chimie și inginerie chimică

Studiul de caz al unui substituent *m*-terfenil polifluorurat în chimia organometalică a unor elemente din grupele principale.

Sinteza, caracterizarea și reactivitatea unor compuși organosiliciu și organopnicogen având ca substituent gruparea



Marian OLARU

Rezumatul tezei de doctorat

**Conducător științific
Prof. Dr. Cristian Silvestru**

Cluj-Napoca

2016

Comisia de evaluare

Președinte: Prof. Dr. Ion Grosu
Universitatea Babeș-Bolyai

Conducător științific: Prof. Dr. Cristian Silvestru
Universitatea Babeș-Bolyai

Evaluatori: Prof. Dr. Ionel Haiduc
Universitatea Babeș-Bolyai

Prof. Dr. Jens Beckmann
Universität Bremen

Directeur de recherche 2 Dr. Narcis Avarvari
Université Angers

Conf. Dr. Augustin Mădălan
Universitatea București

Cuprins

I. Introducere	1
Tipuri de substituenți <i>m</i> -terfenil	3
Sinteza precursorilor <i>m</i> -terfenil	8
Grupări <i>m</i> -terfenil ca substituenți sau liganzi	13
II. Rezultate și discuții	25
Arene polifluorurate funcționalizate. Sintează și caracterizare	25
Scurt studiu asupra unor compuși organosiliciu cationici	37
Sinteza și caracterizarea halogenurilor organopnicogen(III)	56
Halogenuri monorganopnicogen(V)	76
Sinteza și caracterizarea hidrurilor monorganopnicogen	86
Prepararea unor dipnictene	89
Halogenuri și cationi diorganopnicogen(III)	94
Alte rezultate: derivați fenol voluminoși cu schelet <i>m</i> -terfenil	106
III. Concluzii	107
IV. Secțiunea experimentală	113
Informații generale	113
Materiale	114
Protocoale de sinteză	114
V. Mulțumiri	141
VI. Bibliografie	143
Anexa 1. Lista de articole publicate sau acceptate spre publicare	157

Cuvinte cheie: compuși organosiliciu, compuși organopnicogen, *m*-terfenil, derivați polifluorurati, ullmann

Introducere

Substituenții au un rol critic în legătură cu proprietățile fizice și chimice ale compușilor organometalici și ofera mijloace de control al reactivității centrului metalic. O diversitate de substituenți/liganzi au fost și continuă să fie dezvoltati în funcție de scopul final al unei cercetări.

m-Terfenilii sunt grupări voluminoase utilizate extensiv ca substituenți sau liganzi în chimia unui număr substanțial de metale.^{1,2} Anatomia unui substituent *m*-terfenil este simplă: două grupări aromatice sunt legate în poziție *meta* reciprocă pe un nucleu aromatic central. Cele două grupări aromatice, cunoscute și ca grupări flancante, nu sunt coplanare cu gruparea aromatică centrală și drept consecință formează o cavitate protectoare care poate acomoda un centru metalic (Figura 1).

Proprietățile electronice și sterice ale unui substituent *m*-terfenil pot fi modificate prin introducerea formală a unor grupări funcționale pe gruparea aril centrală sau pe cele flancante. În mod uzual grupările flancante sunt decorate cu grupări alchil precum metil, *izo*-propil, sau *terț*-butil (Figura 1) care duc la creșterea semnificativă a protecției sterice (stabilizare cinetică). În plus, densitatea de electroni a grupărilor aromatice laterale crește ceea ce permite stabilirea unor interacțiuni $M \cdots \pi$ (o formă de stabilizare termodinamică). Substituenții *m*-terfenil cu grupări precum 2,4,6-Me₃C₆H₂ (Mes), Me₅C₆, 2,6-(*i*-Pr)₂C₆H₃ sau 2,4,6-(*i*-Pr)₃C₆H₂ au fost frecvent utilizați pentru stabilizarea unor derivați organometalici ai elementelor din grupele principale având metalul în stare de oxidare joasă (de exemplu compuși cu legături multiple metal-metal).³⁻⁵

Prin introducerea de grupări voluminoase în pozițiile 3 și 5 ale nucleului aromatic central se poate de asemenea bloca rotația liberă a grupărilor laterale și în consecință se pot preveni reacții indezirabile de ciclometalare între centrul metalic și grupările aril flancante.⁶

Una din primele metode de preparare ale precursorilor *m*-terfenil a fost protocolul de sinteză dezvoltat de Hart *et al.* la mijlocul anilor '80.⁷ În acest protocol, 2,6-dibromiodobenzen se reacționa cu diferiți reactivi organomagneziu în urma cărora reacții se obțineau halogenuri 2,6-diarilfenilmagneziu care erau mai departe reacționați cu un electofil (apa sau iod) pentru obținerea derivaților *m*-terfenil. Derivații iodoterfenil au fost izolați prin această metodă cu randamente relativ bune.⁷ Metoda de sinteză a fost îmbunătățită ulterior prin introducerea 1,3-Cl₂C₆H₃ (mult mai rentabil economic) ca materie primă. În protocolul modificat, 1,3-Cl₂C₆H₃Li era reacționat în locul 2,6-Cl₂C₆H₃I cu doi sau mai mulți echivalenți de reactiv organolitium sau magnezium pentru a obține

derivați *m*-terfenil cu randamente foarte bune.⁸ Această metodă, încă utilizată în prezent pentru sinteza la scală multi-gram a precursorilor *m*-terfenil, a fost preferată de Power *et al.* care, în anii următori, au transformat-o în rutina și au contribuit semnificativ la dezvoltarea chimiei *m*-terfenililor respectiv a compușilor organometalici cu grupări *m*-terfenil.⁹⁻¹⁵

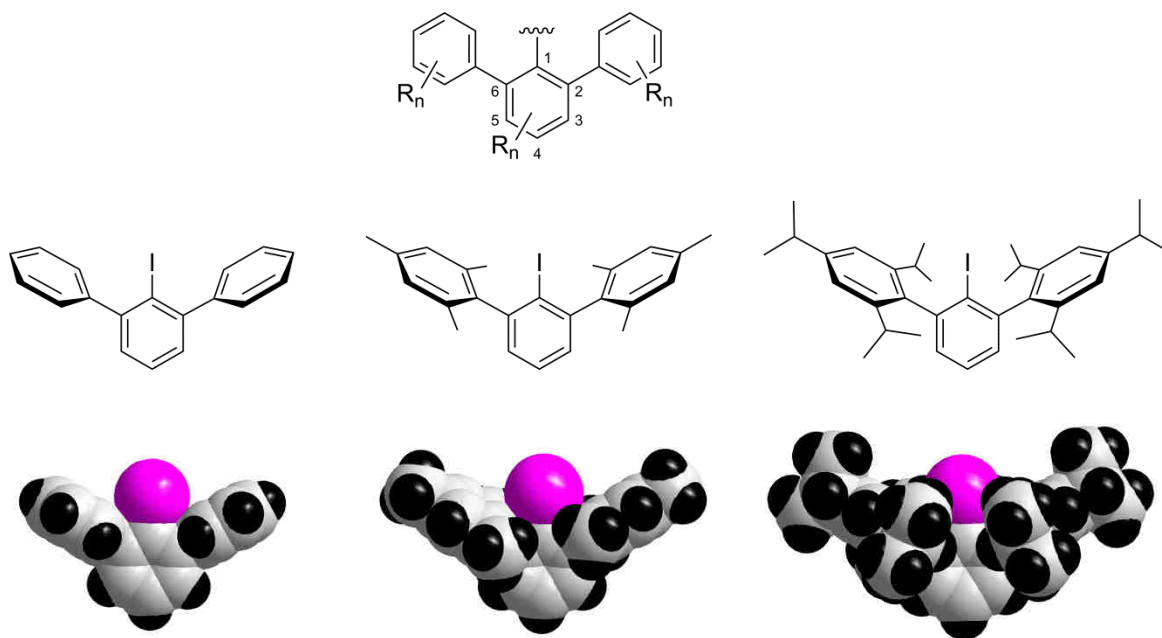


Figura 1. Schema generalizată a unui substituent *m*-terfenil (sus); iodoterfenili utilizați în mod uzual și reprezentările grafice ale structurilor lor determinate prin difracție de raze X pe monocristal (jos).^{9,16,17}

Odată cu dezvoltarea metodelor versatile și eficiente de cuplare carbon-carbon, o serie de protocoale alternative de sinteză a precursorilor *m*-terfenil au devenit disponibile. Un avantaj al acestor așa-numite metode de cross-coupling este că permit obținerea unor derivați *m*-terfenil cu grupări funcționale care ar fi incompatibile cu condiții de reacție drastice utilizate în metoda Hart (*i.e.* derivați foarte bazici organolitium sau magneziu și temperaturi înalte); protocoalele de cuplare Suzuki și Negishi, de exemplu, sunt considerate din acest punct de vedere a fi foarte tolerante față de o varietate de grupări funcționale.¹⁸

O căutare în baza de date *Cambridge Structural Database* realizată în 2014 a scos în evidență faptul că pentru un număr semnificativ de compuși organoelement cu substituent *m*-terfenil a fost determinată structura moleculară prin difracție de raze X pe monocristal. Acest fapt este valid pentru majoritatea elementelor grupelor principale (exceptând gazele nobile, elementele radioactive și K, Rb, Cs, Sr, Ba), un număr substanțial de elemente tranzitionale, și o parte din lantanide.¹⁹

Prima structură moleculară (determinată prin difracție de raze X pe monocristal) a unui compus organometalic conținând o grupare *m*-terfenil a fost raportată de Power *et al.* în 1991 pentru $[(2,4,6\text{-Ph}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{GaP}(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})]_3$.²⁰ Domeniul de cercetare în chimia compușilor organometalici conținând grupări *m*-terfenil s-a dezvoltat constant de atunci și a culminat cu izolarea primului compus stabil cu legătură de ordinul cinci între două metale (Figura 2).²¹

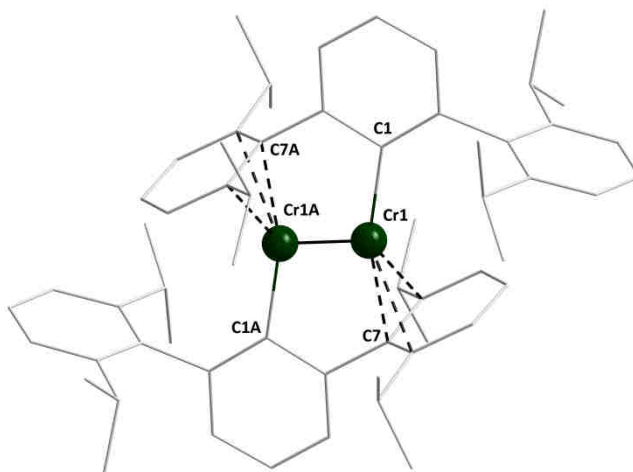


Figura 2. Structura moleculară a $[2,6\text{-}\{2',6'\text{-}(i\text{-Pr})_2\text{C}_6\text{H}_3\}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Cr}]_2$. Atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate.²¹

În partea introductivă a tezei au fost discutate succint rezultate raportate în literatura de specialitate referitoare la o serie de exemple de structuri remarcabile ale unor compuși ai unor metale tranzitionale, stabilizați de grupări *m*-terfenil.²²⁻²⁶ Multe alte rezultate au fost discutate în articole recente de tip review.^{27,28}

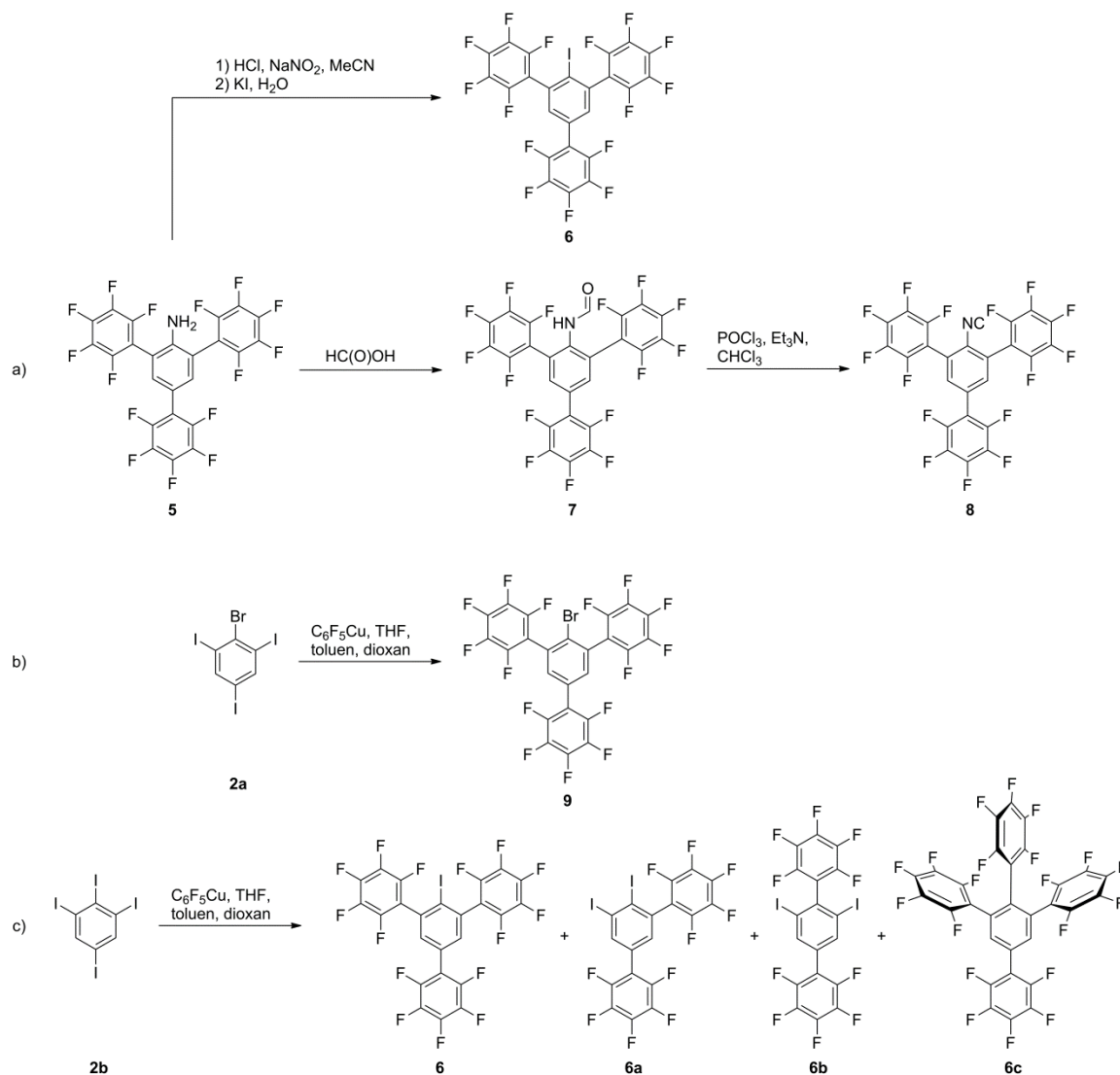
Și chimia derivaților metalelor din grupele principale a cunoscut o evoluție importantă.^{1,2,11} De asemenea secțiunea de introducere a tezei prezintă, prin discutarea în mod succint a unor rezultate raportate în literatură, impactul pe care l-a avut utilizarea substituenților de tip *m*-terfenil în chimia elementelor din grupele principale. Această discuție nu este exhaustivă și este constransă în principal la exemple de compuși organosiliciu și organopnicogen conținând cel puțin o grupare *m*-terfenil.^{4,29-35}

Rezultate

În acest studiu, s-a raportat sinteza unor derivați organometalici ai siliciului respectiv pnicogenilor precum și caracterizarea lor structurală prin metode spectroscopice (RMN, IR acolo unde a fost necesar), spectrometrie de masă și difracție de raze X pe monocristal.

Scopul principal al acestei lucrari a fost evaluarea comportamentului și proprietăților unui substituent polifluorurat electron-deficitar de tip *m*-terfenil, în speță 2,4,6-(C₆F₅)₃C₆H₂, și de a contribui la chimia elementelor principale (cu accent pe pnicogeni). S-a avut în vedere studierea reactivității unora dintre acești compuși. S-au făcut încercări de izolare a unor specii în prezent neraportate sau puțin studiate.

Secțiunea de rezultate și discuții a acestei teze este deschisă de o discuție referitoare la sinteza unor arene polifluorurate funcționalizate. (Schema 1).



Schema 1. Sinteza derivaților 6–9.

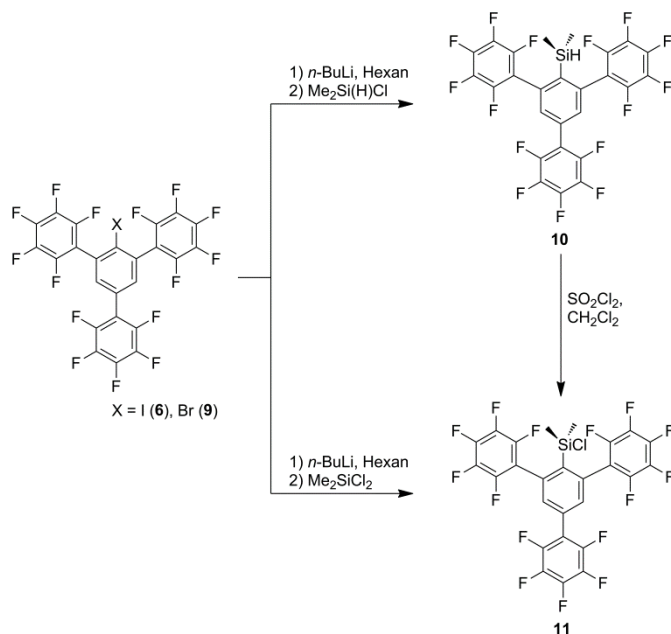
Precursorul 2,4,6-(C₆F₅)₃C₆H₂Br (**9**) [Schema 1, (b)] a fost obținut în reacția de cuplare de tip Ullmann dintre 2,4,6-I₃C₆H₂Br (**2a**) și C₆F₅Cu. Derivatul 2,4,6-(C₆F₅)₃C₆H₂NH₂ (**5**) a fost utilizat ca precursor pentru sinteza compusului 2,4,6-(C₆F₅)₃C₆H₂NC [Schema 1, (a)]. Halogenura aromatică 2,4,6-(C₆F₅)₃C₆H₂I (**6**) a fost obținută prin două metode diferite: utilizând 2,4,6-(C₆F₅)₃C₆H₂NH₂ ca materie primă într-o

reacție de tip Sandmeyer sau pornind de la 2,4,6-(C₆F₅)₃C₆H₂Br ce a fost supus unei reacții de litiere urmată de reacția intermediarului organolitiu cu iod. Sinteza directă a aceluiași compus **6** a fost testată de asemenea și prin reacția de cuplare dintre 1,2,3,5-I₄C₆H₂ (**2b**) și C₆F₅Cu [Schema 1, (c)]. Acest test a fost efectuat în ciuda faptului că **2b** prezintă patru atomi de iod de reactivitate relativ egală. Rațiunea a fost următoarea: dacă reacția de cuplare decurge inițial cu introducerea grupurilor C₆F₅ în pozițiile 1 sau 3 (statistic favorizate) atunci cuplarea în poziția 1 va fi defavorizată de conflictul steric impus de gruparea C₆F₅ prezentă în vecinătate. Acest raționament însă s-a dovedit invalid pentru că în urma reacției s-a obținut un amestec de produși de cuplare (inclusiv arena tetrasubstituită **6c**) fără selectivitate pentru derivatul **6**. Structurile compuşilor **6b** și **6c** au fost determinate prin difracție de raze X pe monocristal iar prezența derivatilor **6** și **6c** a fost dedusă din spectrele ¹H și ¹⁹F RMN.

Reacțiile de metalare au fost studiate utilizând ambele halogenuri aromatice, 2,4,6-(C₆F₅)₃C₆H₂Br respectiv 2,4,6-(C₆F₅)₃C₆H₂I, ca materii prime. Primul derivat organosiliciu obținut a fost 2,4,6-(C₆F₅)₃C₆H₂Si(H)Me₂ (**10**).³⁶ Condițiile inițiale de litiere au fost suficiente pentru obținerea derivatului **10** cu randamente bune. Așadar reacția dintre **6** și *n*-BuLi în hexan la -80 °C (2 h) urmată de adăugarea Me₂Si(H)Cl a dus la obținerea **10** cu randamente de până la 74% (Schema 2). Aceeași reacție dar în care s-a utilizat **9** ca materie primă a permis obținerea unei cantități mici de produs, cea mai mare parte a precursorului **9** fiind recuperată nereacționată, deși durata reacției de metalare a fost extinsă la 5 ore. Când reacția de schimb litiu brom a fost realizată la temperatura camerei (1.5 h), reactivitatea derivatului **9** a crescut semnificativ ceea ce a permis obținerea produsului **10** cu randament de 60%. Reacția dintre 2,4,6-(C₆F₅)₃C₆H₂Li și Me₂SiCl₂ a dus la obținerea 2,4,6-(C₆F₅)₃C₆H₂Si(Cl)Me₂ (**11**). Purificarea derivatului **11**, sensibil la hidroliza, s-a dovedit a fi dificilă. Reacția dintre **10** și SO₂Cl₂ în schimb a permis obținerea **11** aproape cantitativ fără a mai fi necesare etape suplimentare de purificare.

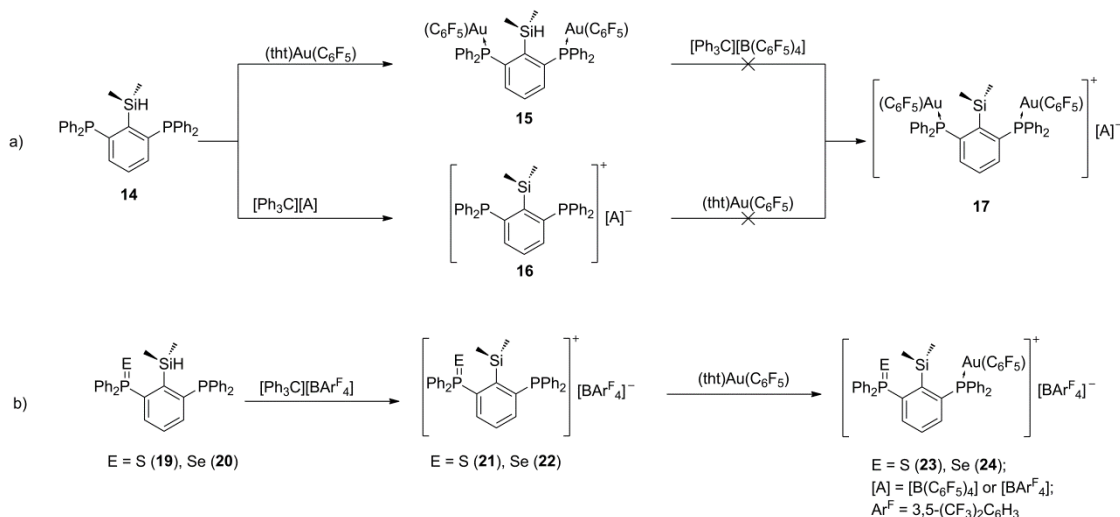
O serie de încercări de izolare a speciei cationice [2,4,6-(C₆F₅)₃C₆H₂SiMe₂][B(C₆F₅)₄] nu au avut succes. Surprinzător, reacția dintre **10** și [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] în C₆D₆ la temperatura camerei sau la temperaturi crescute nu a condus la obținerea speciei [2,4,6-(C₆F₅)₃C₆H₂SiMe₂][B(C₆F₅)₄] (**12**). Din toate încercările, materia primă **10** a fost recuperată nereacționată. Reacțiile dintre **11** și K[B(C₆F₅)₄] sau Ag[B(C₆F₅)₄] nu au avut nici ele succes, însă reacția dintre **11** și Ag[PF₆] în C₆D₆ a permis obținerea 2,4,6-(C₆F₅)₃C₆H₂Si(F)Me₂ (**13**). Acest rezultat a indicat faptul că formarea speciei **12** a avut loc, chiar dacă doar tranzitoriu, dar substituentul 2,4,6-(C₆F₅)₃C₆H₂ nu a

oferit suficientă protecție sterica. Deloc surprinzător, datorită acidității Lewis mari caracteristică speciei **12**, în urma unui transfer de ion fluorură de la contraanionul PF_6^- la atomul de siliciu s-a format **13**.



Schema 2. Sinteza derivaților **10** și **11**.

Având drept scop izolarea de specii siliciu-cationice și în parte motivat de un studiu referitor la specii siliciu-cationice cu interacțiuni $\text{Fe}\cdots\text{Si}$,³⁷ un proiect secundar a fost dezvoltat în continuare. Acest proiect a avut drept obiectiv izolarea de specii siliciu-cationice stabilizate prin interacțiuni $\text{Si}\cdots\text{Au}$ (Schema 3).

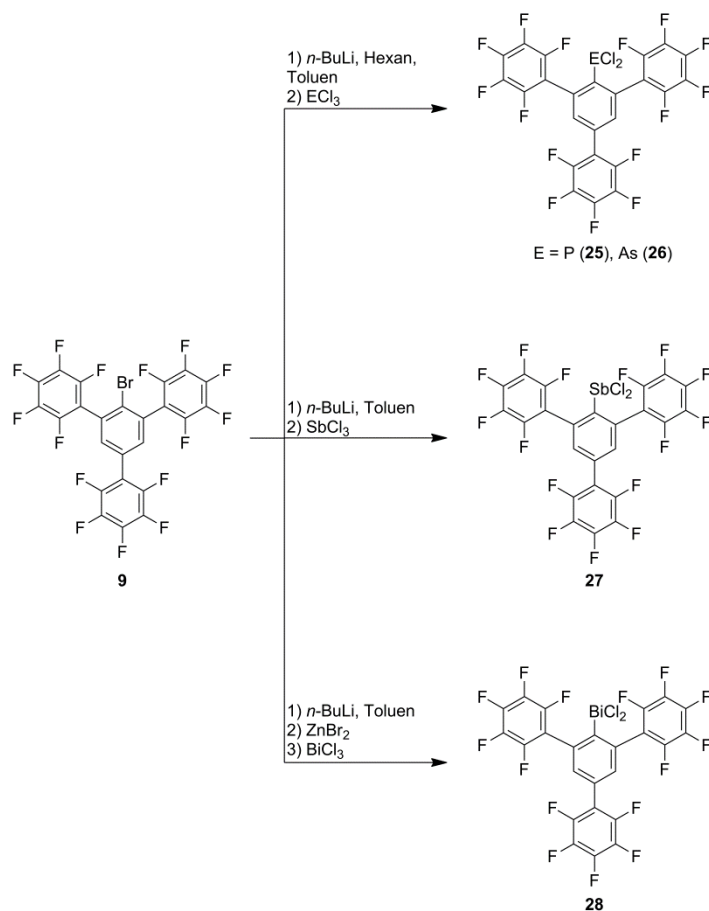


Schema 3. Strategii de sinteză a derivaților **17**, **23** and **24**.³⁸

Două strategii alternative au fost testate cu scopul de a obține specia țintă $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{AuC}_6\text{F}_5)]_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SiMe}_2[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**17**) și amandouă au eșuat ca urmare a

instabilității produsului. Ligandul *P,C,P* a fost modificat astfel încât o grupare electron donoare (S, Se) să poată coordina atomul de siliciu (cationic) în timp ce în cealaltă poziție flancantă sa se poată introduce o grupare funcțională conținând aur ce ar permite o eventuală interacțiune stabilizatoare Au...Si. Această strategie a redus considerabil aciditatea Lewis a compușilor siliciu-cationici și a permis obținerea speciilor vizate [2-Ph₂P(AuC₆F₅)-6-Ph₂P(E)-C₆H₃SiMe₂][BAR^F₄], E = S (**23**), Se (**24**).

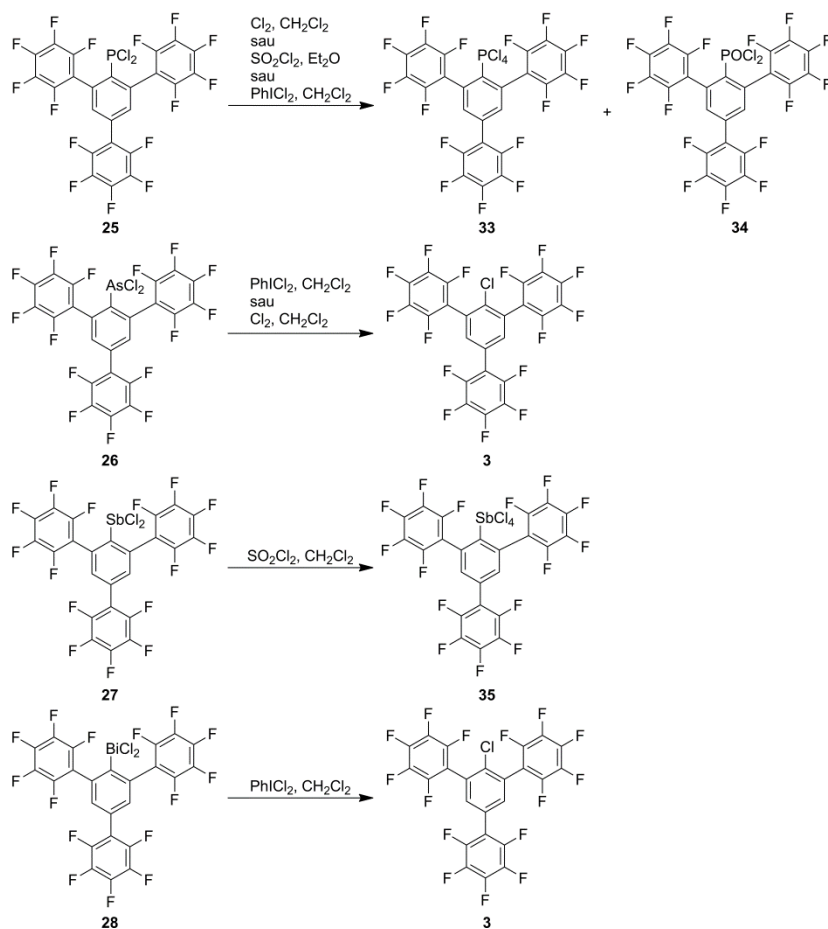
Halogenurile monoorganopnicogen(III), 2,4,6-(C₆F₅)₃C₆H₂EX₂ (E = P, As, Sb, Bi; X = F, Cl), au fost sintetizate și caracterizate complet. Reacția de litiere a fost îmbunătățită cu scopul obținerii clorurilor monorganopnicogen(III) cu o puritate bună. Reacția precursorului **9** cu un echivalent de *n*-BuLi efectuată într-un amestec de solvenți hexan și toluen (3:1, v/v) la 0 °C a avut o evoluție neproblematică în decursul a 2–4 h ducând la obținerea derivatului organolitium 2,4,6-(C₆F₅)₃C₆H₂Li. În următorul pas, 2,4,6-(C₆F₅)₃C₆H₂Li a fost reacționat cu PCl₃ respectiv AsCl₃ la temperaturi mai mici de –35 °C pentru a obține 2,4,6-(C₆F₅)₃C₆H₂PCl₂ (**25**) respectiv 2,4,6-(C₆F₅)₃C₆H₂AsCl₂ (**26**) (Schema 4).



Schema 4. Sinteza derivaților **25–28**.

Adăugarea rapidă a unei soluții concentrate de SbCl_3 în minimum de toluen peste o suspensie pre-racită ($-60\text{ }^\circ\text{C}$) conținând derivatul $2,4,6\text{-}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Li}$ a permis, după evaporarea materialelor volatile și înlăturarea LiCl , obținerea $2,4,6\text{-}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{SbCl}_2$ (**27**). Pentru a sintetiza $2,4,6\text{-}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{BiCl}_2$ (**28**) și defavoriza formarea $[2,4,6\text{-}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{C}_6\text{H}_2]_2\text{BiCl}$, intermediarul organolitiu a fost întâi reacționat cu ZnBr_2 . Adăugarea foarte lentă a intermediarilor organozinc astfel generați *in-situ* peste o soluție de BiCl_3 în toluen (la temperatura camerei) a dus la obținerea **28**.

Compușii **25–28** au fost izolați ca solide de culoare aproape albă care pot fi expuse la aer pe perioade lungi de timp fără semne de descompunere. În soluție **25–28** reacționează cu urme de apă și oxigen. Când o soluție a **25** a fost expusă la aer și apă, s-a observat formarea $2,4,6\text{-}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{P}(\text{O})\text{HCl}$ (**29**). Expus la aer și umezeală, derivatul **29** a reacționat în continuare cu formarea unui produs alb insolubil (în C_6D_6 , CDCl_3 , CH_2Cl_2) identificat ca fiind $2,4,6\text{-}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{P}(\text{O})\text{H}(\text{OH})$ (**29a**). Compușii **27** și **28** s-au descompus (treptat) cu formare de $1,3,5\text{-}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{C}_6\text{H}_3$ și săruri anorganice atunci când soluțiile lor au fost expuse la condiții atmosferice.



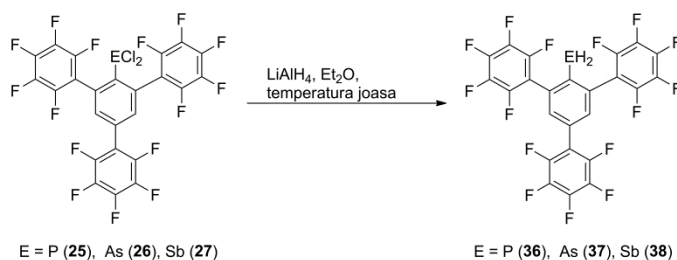
Schema 5. Sinteza derivaților **33–35**.

Derivații **25** și **26** au reactionat cu ZnF_2 cu obținerea $2,4,6-(C_6F_5)_3C_6H_2PF_2$ (**30**) și $2,4,6-(C_6F_5)_3C_6H_2AsF_2$ (**31**). Izolarea și purificarea compusului **31** nu a fost reușită.

Exemple de tetrahalogenuri monoorganopnicogen(V) (cu pnicogenul având număr de coordinare 5), bine caracterizate și având structura moleculară determinată prin difracție de raze X pe monocristal sunt rare. Acest lucru a motivat studiul de sinteză și caracterizare structurală al derivaților $2,4,6-(C_6F_5)_3C_6H_2ECl_4$ (E = P–Bi).

Reacțiile dintre $2,4,6-(C_6F_5)_3C_6H_2PCL_2$ și SO_2Cl_2 , $PhICl_2$ sau Cl_2 (Schema 5), au condus la obținerea, în toate cazurile, a doi produși: $2,4,6-(C_6F_5)_3C_6H_2PCL_4$ (**33**) ca produs principal respectiv o cantitate variabilă de $2,4,6-(C_6F_5)_3C_6H_2P(O)Cl_2$ (**34**). Din cauza sensibilității accentuate față de hidroliză, **33** nu a putut fi izolat în absența **34**. Cel din urmă a reacționat lent cu urmele de apă formând $2,4,6-(C_6F_5)_3C_6H_2P(O)(OH)_2$ (**34a**). Încercările de oxidare a **26** sau **28** în reacții cu Cl_2 sau $PhICl_2$ nu au avut rezultate pozitive. Singurul produs izolat din aceste reacții a fost $2,4,6-(C_6F_5)_3C_6H_2Cl$.³⁶ Oxidarea $2,4,6-(C_6F_5)_3C_6H_2SbCl_2$ cu SO_2Cl_2 a condus la obținerea $2,4,6-(C_6F_5)_3C_6H_2SbCl_4$ (**35**).

Reacțiile dintre $2,4,6-(C_6F_5)_3C_6H_2ECl_2$ [E = P (**25**), As (**26**), Sb (**27**)] și $LiAlH_4$ în Et_2O au decurs cu formarea hidrurilor corespunzătoare $2,4,6-(C_6F_5)_3C_6H_2EH_2$ [P (**36**), As (**37**), Sb (**38**)] (Schema 7).

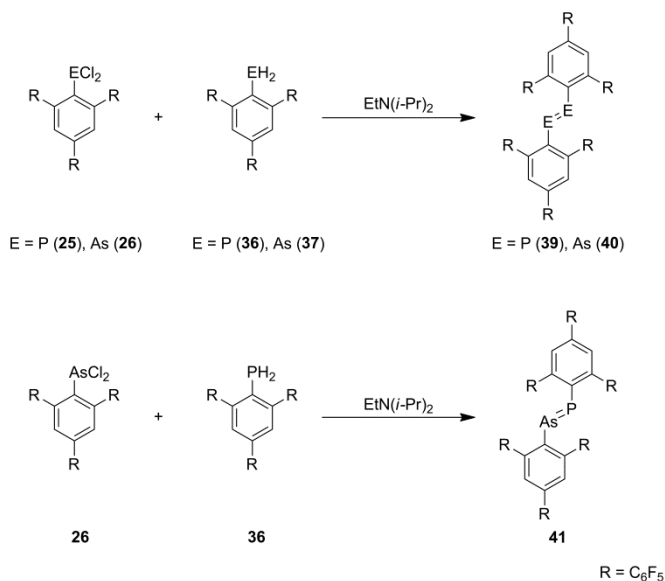


Schema 6. Sinteza derivaților **36–38**.

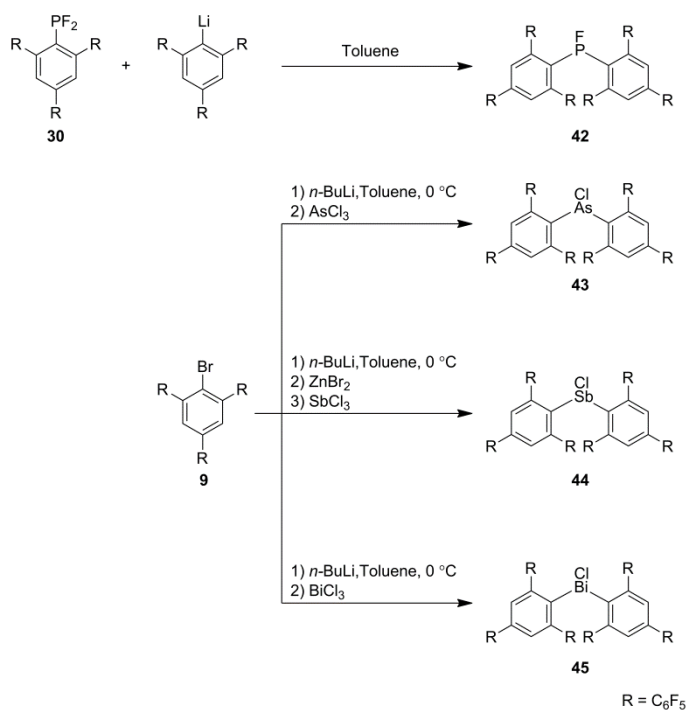
S-au făcut eforturi pentru obținerea unor cristale potrivite pentru determinarea structurii moleculare prin difracție de raze X pe monocristal însa fără succes. Identitatea hidrurilor **36–38** a fost însa stabilită fără echivoc prin spectroscopie RMN. Semnalele de rezonanță corespunzătoare atomilor de hidrogen legați de pnicogeni au fost observate, în toate cazurile, în spectrele 1H RMN.

Având clorurile și hidrurile monoorganopnicogen(III) la îndemâna, s-a încercat ulterior obținerea unor dipnictene. Toate încercările de obținere ale acestor derivați prin metode raportate în literatura au eșuat. În schimb, utilizarea bazei [$(i-Pr)_2N$ Et] ca agent de sechestrare a HCl a permis obținerea $[2,4,6-(C_6F_5)_3C_6H_2E]_2$ [E = P (**39**), As (**40**)] și $2,4,6-(C_6F_5)_3C_6H_2As=PC_6H_2(C_6F_5)_3-2,4,6$ (**41**) în reacțiile dintre cloruri respectiv hidruri

monoorganopnicogen(III) (Schema 7). Stabilitatea redusă a acestor specii nu a permis izolarea lor.



Schema 7. Sinteza derivaților **39–40**.



Schema 8. Sinteza derivaților **42–45**.

Seria completă de halogenuri diorganopnicogen(III) a fost obținută iar produșii complet caracterizați. Metodele de sinteză ale [2,4,6-(C₆F₅)₃C₆H₂]₂EX [E = P (**42**), As (**43**), Sb (**44**), Bi (**45**), X = F or Cl] sunt prezentate în Schema 8. Pentru a putea obține [2,4,6-(C₆F₅)₃C₆H₂]₂PF, fluorura 2,4,6-(C₆F₅)₃C₆H₂PF₂ a fost utilizată ca materie primă. Pentru sinteza derivaților **43–45**, această precauție nu a fost necesară. Mai mult, volumul

mai mare al atomului de bismut și presiunea sterică suficient de redusă a substituentului 2,4,6-(C₆F₅)₃C₆H₂, au permis obținerea fără efort a [2,4,6-(C₆F₅)₃C₆H₂]₂Bi[2-(Me₂NCH₂)C₆H₄] (**46**). Astfel, reacția dintre 2,4,6-(C₆F₅)₃C₆H₂Li și 2-(Me₂NCH₂)C₆H₄BiBr₂ în toluen la 0 °C a permis obținerea **46** cu randament 70%.^{Silyl}
Cations Stabilized by Pincer Type Ligands with Adjustable Donor Atoms. submitted.

39 Toți acești derivați au fost izolați ca solide nonvolatile caracterizate de puncte de topire înalte (mai mari de 200 °C). Producții **42–45** sunt stabili în stare solidă în condiții atmosferice. Doi dintre acești derivați au putut fi purificați prin cromatografie pe coloană. Încercările de a obține monocristale ale compusului **44** în condiții atmosferice au avut ca efect descompunerea derivatului la 2,4,6-(C₆F₅)₃C₆H₃ și săruri anorganice. O soartă similară a avut-o și produsul **45**. Toate încercările de obținere a unor specii cationice diorganopnicogen(III) au eșuat din cauza reactivității reduse a [2,4,6-(C₆F₅)₃C₆H₂]₂ECl [E = P (**42**), Bi (**45**)].

Alte rezultate referitoare la derivați voluminoși ai fenolilor cu schelet *m*-terfenil au fost menționate pe scurt.⁴⁰

Concluzii

În general, în privința proprietăților sterice, substituentul 2,4,6-(C₆F₅)₃C₆H₂ s-a comportat într-o anumită măsură similar unei grupări *m*-terfenil convenționale de dimensiuni medii. Este adevărat însă că *m*-terfenilul poliflorurat studiat este susceptibil în a se angaja în reacții secundare nedorite, și că din acest punct de vedere ar putea fi incompatibil cu unele grupări funcționale care prezintă reactivitate foarte mare. Unii compuși discutați în această lucrare au prezentat o reactivitate neobișnuit de mare. De exemplu se pare că 2,4,6-(C₆F₅)₃C₆H₂Li se descompune treptat la temperatura camerei iar 2,4,6-(C₆F₅)₃C₆H₂AsCl₄ s-a descompus rapid și facil la 2,4,6-(C₆F₅)₃C₆H₂Cl. O stabilizare cinetică insuficientă a substituentului nu poate fi invocată în ambele cazuri. Dacă pentru intermediarul organolitiu putem presupune eliminarea LiF ca fiind o posibilă explicație, instabilitatea derivatului 2,4,6-(C₆F₅)₃C₆H₂AsCl₄ nu poate fi pusă decât pe seama unor efecte electronice ale substituentului. O observație similară poate fi făcută în cazul sensibilității accentuate la hidroliză a [2,4,6-(C₆F₅)₃C₆H₂]₂ECl (E = Sb, Bi). Natura și măsura în care proprietățile electronice ale substituentului au influențat stabilitatea acestor compuși nu poate fi evaluată facil, fiind necesare studii (viitoare) suplimentare. Aceasta teză se dorește a fi un punct de plecare în cazul în care astfel de investigații vor fi demarate.

Proprietățile fizice estimate a fi impuse de substituentul 2,4,6-(C₆F₅)₃C₆H₂ asupra compușilor studiați s-au confirmat în majoritatea cazurilor. Astfel de proprietăți precum solubilitate crescută într-un spectru larg de solvenți organici, respectiv volatilitate (referitor la puncte de sublimare) observate la compusii studiați s-au aplicat din păcate și produșilor secundari sau impurităților generate în sinteze. Acest lucru a reprezentat frecvent o problemă din cauza faptului că eficacitatea multor metode de purificare a scăzut considerabil. În câteva situații, din această cauză câțiva produși nu au putut fi izolați în stare pură. În alte situații singurul mod de a evita reduceri semnificative ale randamentelor de sinteză a fost optimizarea reacțiilor în așa fel încât formarea de produși secundari să fie limitată considerabil.

Bibliografie

1. Clyburne, J. A. C.; McMullen, N. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 73–99.
2. Rivard, E.; Power, P. P. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10047–10064.
3. Pu, L.; Twamley, B.; Power, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3524–3525.
4. Twamley, B.; Sofield, C. D.; Olmstead, M. M.; Power, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3357–3367.
5. Twamley, B.; Power, P. P. *Chem. Commun.* **1998**, 1979–1980.
6. Vilardo, J. S.; Lockwood, M. A.; Hanson, L. G.; Clark, J. R.; Parkin, B. C.; Fanwick, P. E.; Rothwell, I. P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, *0*, 3353–3362.
7. Du, C. J. F.; Hart, H.; Ng, K. K. D. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3162–3165.
8. Saednya, A.; Hart, H. *Synthesis* **1996**, 1455–1458.
9. Twamley, B.; Hardman, N. J.; Power, P. P. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2000**, *56*, e514–e515.
10. Simons, R. S.; Haubrich, S. T.; Mork, B. V.; Niemeyer, M.; Power, P. P. *Main Group Chem.* **1998**, *2*, 275–283.
11. Twamley, B.; Haubrich, S. T.; Power, P. P. In *Advances in Organometallic Chemistry*; West, R., Hill, A. F., Eds.; Academic Press, 1999; Vol. 44; pp 1–65.
12. Schiemenz, B.; Power, P. P. *Organometallics* **1996**, *15*, 958–964.
13. Stanciu, C.; Richards, A. F.; Fettingner, J. C.; Brynda, M.; Power, P. P. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 2540–2545.
14. Stanciu, C.; Fox, A. R.; Richards, A. F.; Fettingner, J. C.; Power, P. P. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 2546–2553.
15. Hardman, N. J.; Twamley, B.; Stender, M.; Baldwin, R.; Hino, S.; Schiemenz, B.; Kauzlarich, S. M.; Power, P. P. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *643-644*, 461–467.
16. Zakharov, L. N.; Rheingold, A. L.; Protasiewicz, J. D. CCDC 206509: Private communication to the Cambridge Structural Database **2003**.
17. Niemeyer, M. *Organometallics* **1998**, *17*, 4649–4656.
18. Adrio, L. A.; Miguez, J. M. A.; Hii, K. K. *Org. Prep. Proced. Int.* **2009**, *41*, 331–358.
19. Sattler, A.; Parkin, G. *Organometallics* **2015**, *34*, 1828–1843.

20. Hope, H.; Pestana, D. C.; Power, P. P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1991**, *30*, 691–693.
21. Nguyen, T.; Sutton, A. D.; Brynda, M.; Fettinger, J. C.; Long, G. J.; Power, P. P. *Science* **2005**, *310*, 844–847.
22. Nguyen, T.; Merrill, W. A.; Ni, C.; Lei, H.; Fettinger, J. C.; Ellis, B. D.; Long, G. J.; Brynda, M.; Power, P. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9115–9117.
23. Ni, C.; Ellis, B. D.; Fettinger, J. C.; Long, G. J.; Power, P. P. *Chem. Commun.* **2008**, 1014–1016.
24. Lei, H.; Guo, J.-D.; Fettinger, J. C.; Nagase, S.; Power, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17399–17401.
25. Fox, B. J.; Millard, M. D.; DiPasquale, A. G.; Rheingold, A. L.; Figueroa, J. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 3473–3477.
26. Emerich, B. M.; Moore, C. E.; Fox, B. J.; Rheingold, A. L.; Figueroa, J. S. *Organometallics* **2011**, *30*, 2598–2608.
27. Ni, C.; Power, P. *Struct. Bond.* **2010**, *136*, 59–111.
28. Kays, D. L. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 769–778.
29. Gerdes, C.; Saak, W.; Haase, D.; Müller, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10353–10361.
30. Filippou, A. C.; Chernov, O.; Stumpf, K. W.; Schnakenburg, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 3296–3300.
31. Urnezius, E.; Protasiewicz, J. D. *Main Group Chem.* **1996**, *1*, 369–372.
32. Beckmann, J.; Finke, P.; Hesse, M.; Wettig, B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 9982–9984.
33. Hardman, N. J.; Twamley, B.; Power, P. P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 2771–2773.
34. Twamley, B.; Hwang, C.-S.; Hardman, N. J.; Power, P. P. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *609*, 152–160.
35. Lehmann, M.; Schulz, A.; Villinger, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8087–8091.
36. Olaru, M.; Beckmann, J.; Rat, C. I. *Organometallics* **2014**, *33*, 3012–3020.
37. Mütter, K.; Fröhlich, R.; Mück-Lichtenfeld, C.; Grimme, S.; Oestreich, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12442–12444.
38. Denhof, A.; Olaru, M.; Lork, E.; Mebs, S.; Checinska, L.; Beckmann, J. Silyl Cations Stabilized by Pincer Type Ligands with Adjustable Donor Atoms. submitted.
39. Olaru, M.; Nema, M. G.; Soran, A. P.; Breunig, H. J.; Silvestru, C. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 9419–9428.
40. Solea, A. B.; Olaru, M.; Silvestru, C.; Rat, C. I. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2015**, *70*, 77–81.