



**UNIVERSITATEA
BABEȘ-BOLYAI**



Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică

**Contribuții la chimia compușilor hipervalenți din grupele
15 și 16**

Ana Maria TOMA

Rezumatul tezei de doctorat

**Conducător științific
Prof. Dr. Anca Silvestru**

Cluj-Napoca
2017

Comisia de evaluare

Presedinte: Prof. Dr. Ion Grosu
Universitatea Babeş-Bolyai, România

Conducator științific: Prof. Dr. Anca Silvestru
Universitatea Babeş-Bolyai, România

Evaluatori: Acad. Ionel Haiduc
Universitatea Babeş-Bolyai, România

Prof. Dr. Michael Mehring
Technische Universität Chemnitz, Germania

Acad. Marius Andruh
Universitatea București, România

Prof. Dr. Vasile Pârvulescu
Universitatea București, România

Cuprins

Introducere generală.....	Fehler! Textmarke nicht definiert.
I. Compuși din grupa a 16-a	Fehler! Textmarke nicht definiert.
I. 1. Introducere	Fehler! Textmarke nicht definiert.
I. 2. Date de literatură.....	Fehler! Textmarke nicht definiert.
I. 3. Contribuții originale.....	Fehler! Textmarke nicht definiert.
I. 3. 1. Diorganodicalcogenuri. Sintează și caracterizare structurală.....	Fehler! Textmarke nicht definiert.
I. 3. 2. Reacții ale diorganodicalcogenurilor cu SO_2Cl_2	Fehler! Textmarke nicht definiert.
I. 3. 3. Studii electrochimice pe procesul de oxidare a diorganodicalcogenurilor with SO_2Cl_2	Fehler! Textmarke nicht definiert.
I. 3. 4. Concluzii.....	Fehler! Textmarke nicht definiert.
II. Compuși organobismut.....	Fehler! Textmarke nicht definiert.
II. 1. Date de literatură.....	Fehler! Textmarke nicht definiert.
II. 2. Contribuții originale.....	Fehler! Textmarke nicht definiert.
II. 2. 1. Sinteza și caracterizarea unor compuși diorganobismut(III) ce conțin fragmentul $[(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{S}]$	Fehler! Textmarke nicht definiert.
II. 2. 2. Calcule teoretice.....	Fehler! Textmarke nicht definiert.
II. 2. 3. Concluzii.....	Fehler! Textmarke nicht definiert.
II. 2. 4. Sinteza și caracterizarea unor compuși diorganobismut(III) ce conțin fragmentele $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2$ sau $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2$	Fehler! Textmarke nicht definiert.
II. 2. 5. Activitatea catalitică a unor azabismocine față de oxidarea tiofenolului la difenil disulfură	13
II. 2. 6. Concluzii.....	Fehler! Textmarke nicht definiert.
II. 2. 7. Sinteza și caracterizarea unor compuși diorganobismut(III) ce conțin fragmentul $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2$	Fehler! Textmarke nicht definiert.
II. 2. 8. Concluzii.....	Fehler! Textmarke nicht definiert.

III. Partea experimentală	Fehler! Textmarke nicht definiert.
III. 1. Informații generale	Fehler! Textmarke nicht definiert.
III. 2. Protocole de sinteză.....	Fehler! Textmarke nicht definiert.
III. 2. 1. Compuși organocalcogen.....	Fehler! Textmarke nicht definiert.
III. 2. 2. Reacții în mediu apos.....	Fehler! Textmarke nicht definiert.
III. 2. 3. Reducții cu Na ₂ SO ₃	Fehler! Textmarke nicht definiert.
III. 2. 4. Compuși organobismut(III)	Fehler! Textmarke nicht definiert.
III. 3. Date de cristalografie și detalii de rafinare.....	Fehler! Textmarke nicht definiert.
IV. Mulțumiri	Fehler! Textmarke nicht definiert.
V. Lista articolelor relevante și a manuscriselor acceptate	Fehler! Textmarke nicht definiert.

Cuvinte-cheie: compuși hipervalenți, compuși organocalcogen, compuși organobismut, legatură transannulară, difenil eter, interacțiuni Bi \cdots π .

Introducere

Conceptul de hipervalență a apărut la propunerea lui J. I. Musher în 1969 și este încă definiția folosită universal. Pentru ca o moleculă ce conține elemente din grupa V-VIII să fie descrisă ca fiind hipervalentă, elementele trebuie să se afle în cea mai joasă stare de valență stabilă.¹

Nomenclatura $N-X-L$ a fost introdusă în 1980 și este încă folosită pentru a clasifica tipurile de molecule hipervalente. N reprezintă numărul de electroni de valență, X este simbolul chimic pentru atomul central și L este numărul de liganzi (atomi donori) de la atomul central.²

Importanța hipervalenței în stabilitatea unor astfel de compuși a permis sinteza și caracterizarea unor specii interesante, având diverse numere de coordinare la atomul central. Moleculele hipervalente și-au găsit aplicații în diverse domenii, cum ar fi știința materialelor, cataliză, captare de CO₂ și chiar în domeniul biologic, astfel explicându-se interesul din ce în ce mai crescut în acest domeniu, alături de preocuparea cercetătorilor pentru a dobândi cunoștințe fundamentale și o mai bună înțelegere a legăturii metal – carbon și a unor specii organometalice neobișnuite.^{3,4}

Compuși din grupa a 16-a

Introducere

Grupa a 16-a a tabelului periodic este cunoscută ca și grupa calcogenilor și conține următoarele elemente: oxigen, sulf, seleniu, telur și un element radioactiv, poloniul. Toate elementele au o configurație electronică s^2p^4 pe stratul de valență. În timp ce pentru oxigen, numărul de oxidare caracteristic este 2–, pentru S, Se și Te numerele de oxidare 1+, 2+, 4+ sau 6+ sunt de asemenea întâlnite. Proprietățile combinațiilor organice ale acestor elemente sunt influențate puternic de electronegativitatea calcogenului în compus. Aceasta scade în grupă și este invers proporțională cu creșterea caracterului metalic al atomului. Astfel, telurul este un metaloid, iar sulful și seleniul sunt mai degrabă descrise ca nemetale. Oxigenul este în

¹ J. I. Musher, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1969**, 8, 54.

² K. K.-y. Akiba (Ed.), *Chemistry of Hypervalent Compounds*, Wiley-VCH, New York, **1999**.

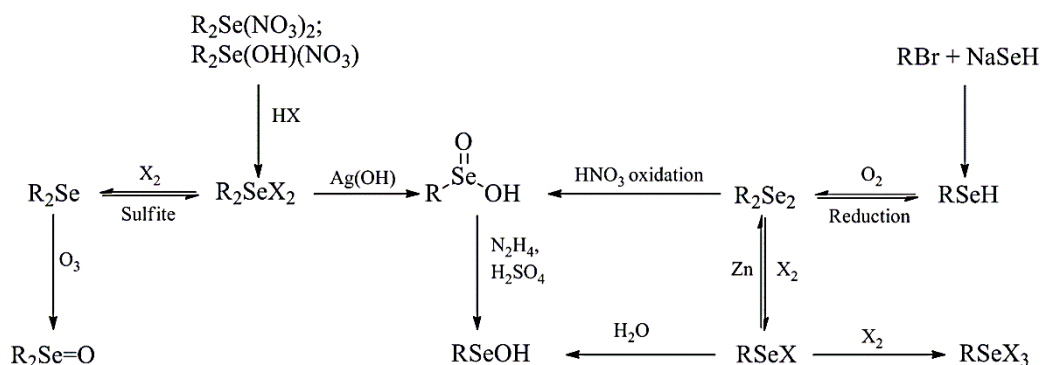
³ A. J. Mukherjee, S. S. Zade, H. B. Singh, R. B. Sunoj, *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 4357 [and the references therein].

⁴ C. I. Raț, C. Silvestru, H. J. Breunig, *Coord. Chem. Rev.*, **2013**, 257, 818 [and the references therein].

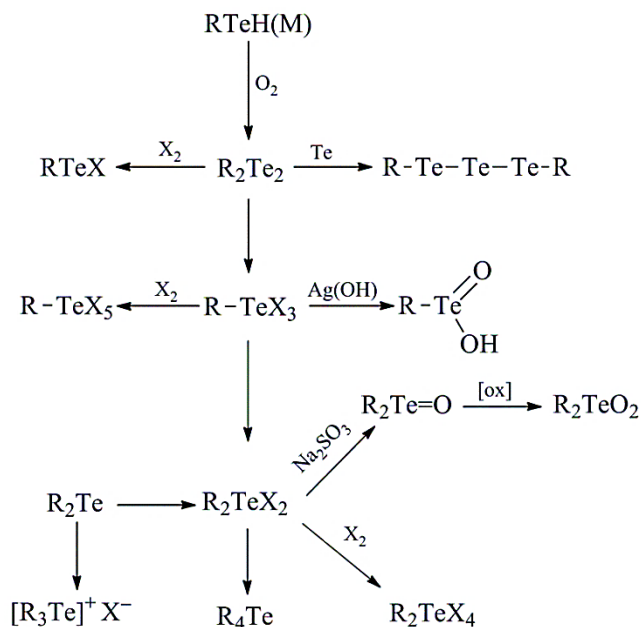
general discutat separate fata de celelalte elemente din cauza faptului ca nu poseda orbitali d accesibili energetic si datorita faptului ca formeaza alte combinatii cu carbonul fata de celelalte elemente din grupa.

Date de literatura

Cele mai intalnite numere de oxidare pentru sulf, seleniu si telur se regasesc in intervalul 2- pana la 6+ si tranzitia de la un numar la altul are loc relativ usor. Deoarece acest comportament de oxidare/reducere este relevant pentru rezultatele prezentate in cuprinsul tezei, Schema 1.1 si 1.2 prezinta tipurile de transformari potentiale pentru compusii de seleniu- si telurorganici.⁵



Schema 1.1. Reactivitatea unor compusii organoseleniu, incluzand procese redox.



Schema 1.2. Reactivitatea unor compusii organotelur, incluzand procese redox.

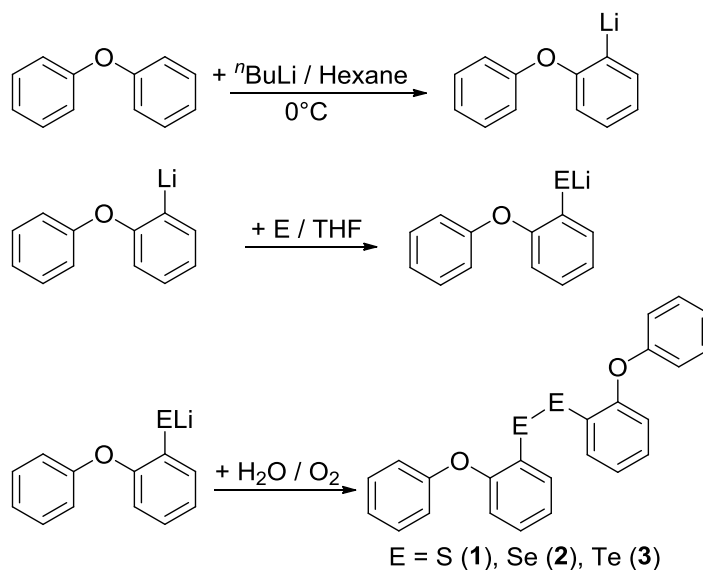
⁵ N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 1985, Pergamon Press, Second Edition.

Contributii originale

Acest capitol prezinta sinteza, caracterizarea structurala si proprietatile electrochimice ale unor noi diorganodicalcogenuri continand o grupare difenil eter, comportamentul lor redox in reactii cu diversi agenti reducatori sau oxidanti cat si modul de obtinere a unor derivati ciclici pornind de la aceste dicalcogenuri.

Diorganodicalcogenuri. Sinteza și caracterizare structurală.

Compusii $[(C_6H_5)O(C_6H_4)]_2S_2$ (**1**), $[(C_6H_5)O(C_6H_4)]_2Se_2$ (**2**) si $[(C_6H_5)O(C_6H_4)]_2Te_2$ (**3**) au fost sintetizati conform schemei 1.3 si pentru compusii **2** si **3** monocristale adecvate pentru difractie de raze x pe monocristal au putut fi obtinute. In ambele cazuri s-a putut observa o interactiune $O \cdots E$, avand lungimea sub suma razelor van der Waals ale elementelor, ceea ce duce la obtinere de specii hipervalente de tip $10-E-3$.



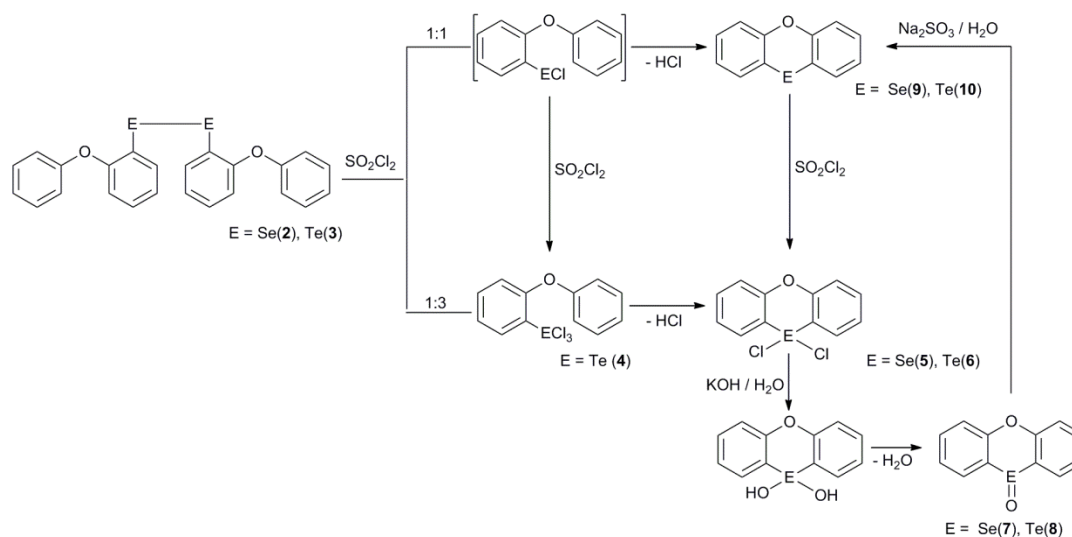
Schema 1.3. General reaction scheme for the synthesis of the diorganodichalcogenides containing diphenyl ether.

Reacții ale diorganodicalcogenurilor cu SO_2Cl_2

In incercarea de a sintetiza specii de tipul $RECl$, compusii **1** – **3** au fost reactionati cu SO_2Cl_2 intr-un raport molar de 1:1 la temperatura camerei. Dupa hidroliza cu o solutie concentrata de KOH si prelucrare, din reactia dintre **2** si SO_2Cl_2 se obtine un amestec de doi compusi, phenoxaselenina 10-oxid **7** si phenoxaselenina **9**. Ambii

compusi au fost separati pe baza solubilitatii diferite in THF si pentru compusul **7**, structura moleculara a fost determinata prin difractie de raze X pe monocristal. La atomul de seleniu o geometrie trigonala piramidala este regasita. Pentru compusii **1** si **3**, un amestec complex de produse se obtin, care nu pot fi separati. Pentru a elucida mecanismul prin care acest amestec de doi compusi a fost obtinut, compusii **2** si **3** au fost reactionati cu SO_2Cl_2 sub atmosfera inerta si fara a fi supusi tratamentului cu KOH . Cand are loc reactia pornind de la diorgaodiseleniura **2**, se obtine compusul ciclic **5**, care prezinta la atomul de seleniu o geometrie de coordinare de tip see-saw. In cazul diorganoditelururii **3**, a fost obtinuta o tricolorura de organotelur, **4**, si intr-o cantitate mai mica, compusul **6**, asa cum a fost pus in evidenta de spectrul de ^{125}Te RMN.

Astfel, reactia are loc cel mai probabil prin urmatorul mecanism, asa cum este evidentiata in Schema 1.4.



Scheme 1.4. Metoda de obtinere pentru compusii **4** – **10**

Pentru a intelege de ce, in cazul reactiei dintre **2** si SO_2Cl_2 in conditii de hidroliza basica, se obtine un amestec atat de phenoxaselenina **9** si oxidul **7**, urmatorul mecanism a fost propus: SO_2 generat din reactie reactioneaza cu KOH pentru a genera *in situ* agentul reductor K_2SO_3 si o molecula de apa. Astfel, compusii **5** si **6** au fost reactionati cu solutii concentrate de KOH si dupa prelucrare, au fost obtinuti compusii **7** si respectiv **8**, cu randamente cantitative. In continuare, compusii astfel izolati au fost tratati cu un agent reductor similar, Na_2SO_3 , generand compusii **9** si **10**.

Studii electrochimice pe procesul de oxidare a diorganodicalcogenurilor with SO_2Cl_2

Pentru a intelege procesul de oxidare a diorganodicalcogenurilor 2 si 3 cu SO_2Cl_2 au fost efectuate experimente electrochimice in domeniul pozitiv de potential. Ambii compusi prezinta un peak la +1.95 V, care corespunde oxidarii electrolitului si unul la +1.5 V caracteristic pentru ligandul organic. Pentru diorganodiseleniura 2, peak-ul de la +1.08 V poate fi corelat cu atomul de seleniu. Pentru compusul 3, trei peak-uri ireversibile pot fi identificate la +0.75 V, +1.1 V si +1.32 V si trebuie corelate cu oxidarea atomului de telur printr-un proces mai complex decat pentru compusul 2.

In intervalul de potential in care au fost efectuate masuratorile, nu s-a putut observa reducerea compusilor de seleniu (IV) 7 si telur (IV) 6 desi in cazul reactiei urmate de hidroliza bazica, acest comportament a putut fi observat.

Concluzii

- Au fost preparate urmatoarele diorganodicalcogenuri $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)]_2\text{E}_2$ [E = S (1), Se (2), Te (3)] si a fost investigat comportamentul lor in reactii de oxidare cu SO_2Cl_2 . In cazul compusilor 2 si 3 structura lor moleculara a fost determinata prin difractie de raze X pe monocristal si datorita interactiunii intramoleculare O→E (E = Se, Te), compusii pot fi descrisi ca specii hipervalente $10-E-3$.

- Reactiile cu SO_2Cl_2 nu au generat clorurile de organocalcogen asteptate – pentru diorganodiseleniura 2 a fost obtinut un amestec de 7 si 9. Pentru compusii 1 si 3 un amestec complex de produsi se obtine din reactie.

- Cand reactiile au fost efectuate in conditii inerte, compusii 5 si 4 au fost obtinuti, unde 5 este o diclorura ciclica iar 4 o tricolorura de organotelur. Prin difractie de raze X pe monocristal a putut fi observat faptul ca, in cazul compusului 4 se obtine o specie 14-Te-6 hipervalenta, prin interactiuni $\text{Te}\cdots\text{Cl}$. Pentru 5, moleculele se asociaza in lanturi polimerice pe baza interactiunilor $\text{H}\cdots\text{Cl}$.

- Cand reactiile au fost efectuate in conditii de hidroliza bazica, compusii 7 si 9 au fost obtinuti. Pentru 7, a fost determinata si structura prin difractie de raze X pe monocristal.

- Pentru a identifica procese de transfer de sarcina, reactia de oxidare a 2 si 3 cu SO_2Cl_2 au fost studiate prin metode electrochimice. Probabil, datorita faptului ca acest

proces este foarte rapid, nu au putut fi pusi in evidenta intermediari si nici o dovada clara pentru un mecanism de tip ECE nu a putut fi gasita.

- Dintre compusii prezentati in acest capitol, compusii 3 si 4 au fost caracterizati pentru prima data in cadrul acestei teze, in timp ce altii au fost doar mentionati in literatura (7) sau preparati prin alte metode sau incomplet caracterizati.

Compusi organobismut

In ultimii ani, chimia compusilor cu bismut a castigat mai mult interes datorita importantei unor asemenea compusi care prezinta aplicatii in diverse domenii dar si datorita interesului pentru domeniu si dorintei de a dobandi cunostiinte fundamentale in chimia compusilor organobismut.

Bismutul este cel mai greu pnicozen, avand masa de 208.9804 a.m.u. si numarul atomic 83. Configuratia lui electronica de $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$ genereaza cu usurinta atat compusi cu numarul de oxidare 3+ cat si cu 5+. Majoritatea compusilor raportati in literatura sunt compusi de Bi^{3+} , deoarece in general, cei trei electroni de pe orbitalul p sunt cei implicati in formarea de legaturi.

Date de literatura

Compusii organobismut pot sa isi mareasca valenta prin coordinare. In literatura au fost deja clasificate cateva sisteme hipercoordonate precum urmeaza. Compusii de tip *8-Bi-3*⁶ au in general structura de piramida trigonala. In aceasta categorie intra de obicei majoritatea compusilor triorganobismut.

Speciile *10-Bi-4* au in general o geometrie de coordinare *pseudo* bipiramida trigonala si in aceasta categorie intra majoritatea compusilor ionici.

Speciile *10-Bi-5* prezinta fie o geometrie de coordinare de bipiramida trigonala sau de piramida patrata. Pentru a identifica care geometrie descrie mai bine aceasta clasa de compusi, trebuie calculat parametrul τ_5 . τ_5 se defineste ca raportul dintre $(\beta - \alpha)/60^\circ$, $\beta > \alpha$, unde β si α sunt unghiurile cele mai mari de la centrul de coordinare. Daca valoarea parametrului τ_5 este mai aproape de 0, structura poate fi descrisa ca o piramida patrata, pe cand daca valoarea e mai aproape de 1, descrierea corecta este cea

⁶ H. Suzuki, T. Ogawa, N. Komatsu, Y. Matano, T. Murafuji, T. Ikegami, *Organobismuth Chemistry*, 2001, Elsevier, Amsterdam, *First Edition*.

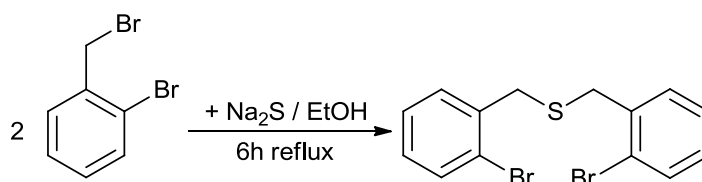
de bipiramida trigonala. In cazurile exceptionale in care acest raport este fie 0 fie 1, structurile pot fi descrise ca fiind ideale, insa in majoritatea cazurilor acest comportament nu este intalnit.⁷ In mod similar, parametrul τ_4 se foloseste pentru a descrie geometria de coordinare pentru complecsi tetracoordinati, unde poate fi vorba fie de compusi tetraedrici fie plan-patratici.

In cazul compusilor hexacoordinati, speciile pot fi descrise ca *12-Bi-6* hipervalente iar in cazul in care atomul de bismut este heptacoordinat, speciile sunt hipervalente *14-Bi-7*. Mai rar, exista compusi organobismut ce pot fi descrisi ca fiind specii *18-Bi-9* hipervalente.

Contributii originale

Sinteza și caracterizarea unor compuși diorganobismut(III) ce conțin fragmentul [(C₆H₄CH₂)₂S]

Ligandul organic **11** a fost obtinut cu randamente mari folosind un procedeu descris in literatura⁸ (Scheme 2.1) si puritatea lui a fost confirmata prin spectroscopie RMN.

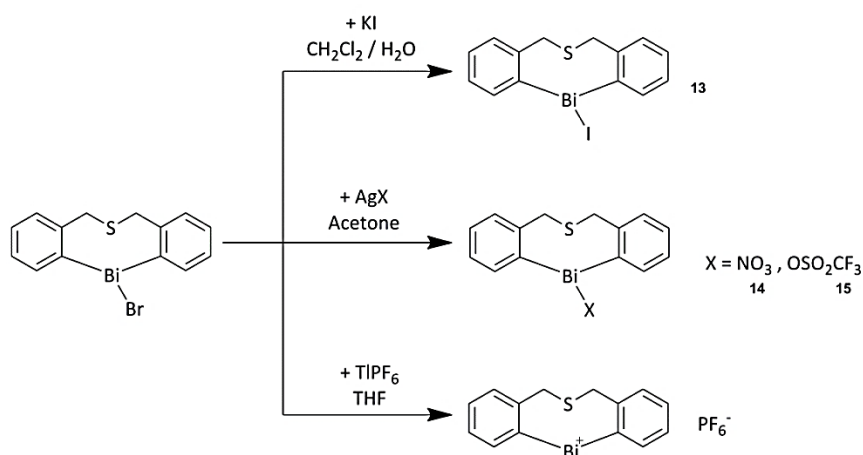


Schema 2.1. Metoda de sinteza pentru compusul **11**.

Bromura de diorganobismut(III) **12** a fost obtinut prin reactia dintre ligandul litiat si BiBr₃ la -78°C in Et₂O. Pentru a proba influenta ligandului anionic asupra interactiunii transanulare au fost efectuate o serie de experimente, prezentate in schema de mai jos.

⁷ A. W. Addison, T. Nageswara Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1984**, 1349.

⁸ S. Shimada, O. Yamazaki, T. Tanaka, Y. Suzuki, M. Tanaka, *J. Organomet.Chem.*, **2004**, 689, 3012.



Schema 2.2. Schema de sinteza pentru compusii organobismut(III).

5 compusi noi au fost sintetizati, $[(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{S}]\text{BiBr}$ (**12**), $[(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{S}]\text{BiI}$ (**13**), $[(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{S}]\text{BiONO}_2$ (**14**), $[(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{S}]\text{BiOSO}_2\text{CF}_3$ (**15**) si $[\{(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{S}\}\text{Bi}]^+\text{PF}_6^-$ pornind de la ligandul **11**. Compusii **12** – **15** au putut fi caracterizati atat in solutie cat si in stare solida atat prin spectroscopie RMN cat si prin difractie de raze X pe monocristal. Diorganobismut hexafluorofosfatul este foarte sensibil la urme de apa si se descompune rapid in solutie. Caracterul bidentat al liganzilor din compusii **14** si **15** a fost confirmat atat prin spectroscopie IR, unde a putut fi observata despicarea benzii caracteristice vibratiei asimetrice pentru gruparea NO_2 si SO_3 dar si prin determinarea structurii moleculare. A fost investigata influenta ligandului fata de legatura $\text{S} \rightarrow \text{Bi}$ in solutie si acolo unde a fost posibil, in stare solida. In Tabelul 2.1 este prezentata o corelare dintre deplasarea chimica inregistrata in RMN pentru protonii din gruparea CH_2 si lungimea interactiunii transanulare determinata experimental.

Tabelul 2.1. Corelarea deplasare chimica – legatura transanulara

Compusi $\text{R} = (\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{S}$	H_a δ (ppm)	H_b δ (ppm)	$d \text{S} \rightarrow \text{Bi}$ (Å)
RBiI	4.43	4.18	2.853(5)
RBiBr	4.49	4.23	2.832(3)
RBiONO_2	4.69	4.41	2.765(3)
$[\text{RBi}]^+\text{PF}_6^-$	4.77	4.41	–
$\text{RBiOSO}_2\text{CF}_3$	4.87	4.58	2.674(1)

Aceasta corelatie respecta trendul propus de valoarea electronegativitatii ligandului si valoarea constantei lui Hammett pentru halogenuri (pentru Br^- σ_m de 0.39

si pentru $\Gamma \sigma_m$ de 0.35^9) si se reflecta in diferentele mici in lungimea interactiuni transanulare, 2.853 (**13**) si 2.832 (**12**) Å. Acest caracter se reflecta si in deplasarea chimica a semnalului de tip sistem AB pentru cei doi protoni din gruparea CH₂. In cazul compusului 12, protonii din gruparea metilen apar mai dezecranati decat in cazul iodurii 13, datorita diferitelor valori pentru efectul atragator de electroni ale halogenurilor iar acest caracter se transmite prin legatura transanulara.

In cazul liganzilor continand oxigen, continand gruparile ONO₂⁻ si CF₃OSO₂⁻, legatura transanulara S→Bi este mai puternica in structura moleculara decat in cazul halogenurilor 12 si 13, si pentru compusul 15 continand triflat este cea mai puternica. Acest lucru este in concordanta cu faptul ca OTf prezinta cea mai mare constanta Hammett, σ_m 0.56. Semnalul de rezonanta pentru protonii din gruparea metilen sunt cei mai dezecranati din serie, la valori de ppm unde se regasesc de obicei rezonantele pentru grupari metilen din thiabismocine cationice¹⁰, indicand ca in solutie, legatura bismut oxigen este partial ionica.

Halogenurile 12 si 13 pot fi descrise ca fiind specii hipervalente *10-Bi-4* avand o geometrie de coordinare la bismut de tip see-saw iar pentru compusii 14 si 15, datorita comportamentului de ligand bidentat, geometria de coordinare este de tip bipiramida trigonala distorsionata, ca o specie *12-Bi-5* hipervalenta.

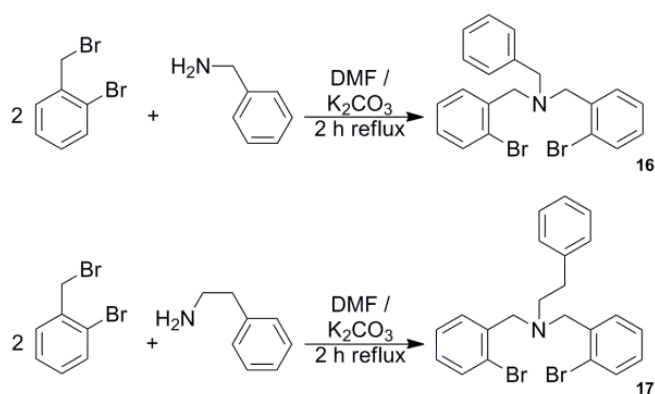
Compusii 14 si 15 prezinta in structura interactiuni π Bi...Ph_{centroid} iar acest lucru poate fi explicat datorita asociierilor mai slabe dintre ligand si metal, care favorizeaza formarea de specii dimerice care sa stabilizeze centrul metalic. Pentru halogenurile 12 si 13, aceasta interactiune este mai puternica si astfel, moleculele se asociaza prin intermediul legaturilor bismut ···halogen interactions. Prin colaborare cu Lect. Dr. Ciprian Raț de la Universitatea Babes-Bolyai au fost efectuate calcule teoretice pe compusii 12 – 15 si pe clorura [(C₆H₄CH₂)₂S]BiCl care au indicat o descrestere a interactiunii transanulare in serie de la **15** > **14** > [(C₆H₄CH₂)₂S]BiCl > **12** > **13** in acord cu scaderea caracterului ionic al legaturii Bi–X (X = Cl, Br, I, O).

⁹ C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.*, **1991**, *91*, 165.

¹⁰ T. Kotani, D. Nagai, K. Asahi, H. Suzuki, F. Yamao, N. Kataoka, T. Yagura, *Antimicrob. Agents Chemother.*, **2005**, *49*, 2729.

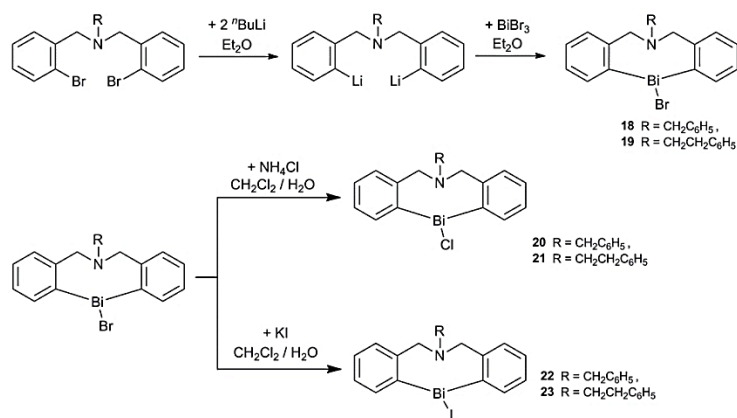
Sinteza și caracterizarea unor compuși diorganobismut(III) ce conțin fragmentele $C_6H_5CH_2N(CH_2C_6H_4)_2$ sau $C_6H_5CH_2CH_2N(CH_2C_6H_4)_2$

Ligandul organic 16 a fost sintetizat pornind de la un protocol existent in literatura¹¹ dintre amina si bromura de 2-brombenzil. Ligandul 17 a fost preparat printr-o procedura similara, ca in schema 2.3.



Schema 2.3. Schema de sinteza pentru 16 si 17.

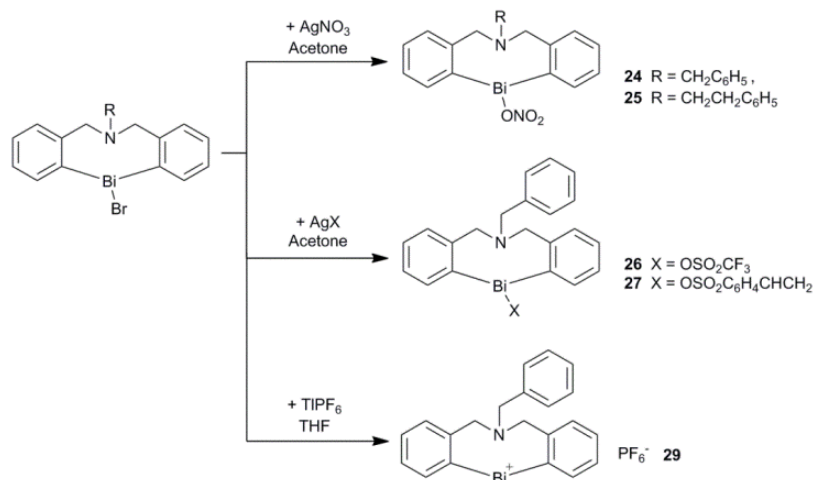
Pornind de la liganzi au fost sintetizate bromurile 18 si 19 iar acestea au fost mai apoi folosite in reactii de schimb de halogeni pentru obtinerea clorurilor (20, 21) si iodurilor (22, 23) (Scheme 2.4). Sinteze au fost efectuate intr-un sistem bifazic unde bromura organometalica a fost dizolvata in diclormetan iar sarea anorganica in apa, urmata de extractie. Clorurile se obtin ca solide incolore, cu randamente bune iar iodurile, ca solide galbene, cu randament aproape cantitativ. Toti compusii sunt stabili atat in solutie cat si in stare solida insa iodurile se descompun dupa 2 luni.



Schema 2.4. Schema de sinteza a 18-23.

¹¹ F. H. Carré, R. J. P. Corriu, G. F. Lanneau, P. Merle, F. Soulairol, J. Yao, *Organometallics*, **1997**, *16*, 3878.

Mai apoi, bromurile au fost folosite in reactii cu saruri de argint sau de taliu a altor liganzi cum ar fi NO_3^- , CF_3SO_3^- , $\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ sau PF_6^- cum este prezentat in Schema 2.5.



Schema 2.5. Schema de reactie pentru sinteza azabis(mo)cinelor(III) continand nitrat, triflat, vinylsulfonat sau PF_6^- .

Activitatea catalitică a unor azabis(mo)chine față de oxidarea tiofenolului la difenil disulfură

Testele de activitate catalitica au fost realizate in colaborare cu Prof. Dr. V. Pârvulescu de la Universitatea Bucuresti. Ciclohexan si 1-butyl-1-metilpirrolidinium bis(trifluorometansulfonil) imida (lichid ionic – IL) au fost folositi ca solventi, atat separat cat si ca amestec. Pentru testarea activitatii catalitice, au fost utilizate doua clase de compusi organobismut, avand fie o grupare CH_2 pe bratul pendant fie doua. Compusii apartinand acestor doua clase, care au fost testati, au fost fie bromurile **18** si **19** fie compusii care au liganzi continand oxigen, **24** – **27**.

Intre cele doua halogenuri, cele mai bune rezultate se obtin pentru compusul **19**, unde se obtin conversii de 51%. Compusul **18** prezinta o activitate catalitica mai buna decat NaOH, insa conversia maxima obtinuta este de doar 21%. Compusii **24** – **27** prezinta activitate catalitica mai buna decat bromurile iar trendul este $24 > 26 > 25 > 27$ avand conversii de $100\% > 94.8\% > 92.9\% > 86.1\%$ intr-un timp de reactie de 5h.

Concluzii

In acest capitol sunt prezentate sinteza si caracterizarea a 2 noi clase de compusi pornind de la un sistem de liganzi similari. O clasa de compusi porneste de la *N,N*-bis(2-bromobenzil)benzilamina, **16**, ligand raportat deja in literatura insa insuficient caracterizat si

contine 7 compusi noi, halogenurile $[C_6H_5CH_2N(CH_2C_6H_4)_2]BiX$ [$X = Cl$ (**20**), Br (**18**), I (**22**)], si compusii continand liganzi oxo- sau PF_6 $[C_6H_5CH_2N(CH_2C_6H_4)_2]BiONO_2$ (**24**), $[C_6H_5CH_2N(CH_2C_6H_4)_2]BiOSO_2CF_3$ (**26**), $[C_6H_5CH_2N(CH_2C_6H_4)_2]BiOSO_2C_6H_4(CHCH_2)-4$ (**27**), respectiv $[C_6H_5CH_2N(CH_2C_6H_4)_2]Bi^+PF_6^-$ (**29**). A doua clasa de compusi porneste de la *N,N*-bis(2-bromobenzil)-2-feniletanamina **17**, si contine un numar de 4 noi compusi: $[C_6H_5CH_2CH_2N(CH_2C_6H_4)_2]BiX$ [$X = Cl$ (**21**), Br (**19**), I (**23**), ONO_2 (**25**)]. Bromurile 18 si 19 au fost folosite intr-un sistem bifazic pentru a genera iodurile si clorurile corespunzatoare. Compusii continand liganzi cu oxigen au fost sintetizati pornind de la sarurile de argint corespunzatoare. Prin spectroscopia IR a fost determinat un caracter bidentat pentru compusi, pe baza splittingului benzii de vibratie asimetrica a gruparilor ONO_2 si OSO_2 . Compusul **29** a fost sintetizat pornind de la $TiPF_6$ iar structura sa a fost propusa pe baza datelor de spectroscopie RMN. Pentru a analiza influenta substituentilor asupra legaturii transanulare si asupra deplasarii chimice a rezonantelor pentru protonii din gruparile metilen prin coroborarea datelor obtinute prin difractie de raze X si prin RMN. Rezultatele sunt prezentate in tabele 2.2 si 2.3. Pentru seria de compusi continand o grupare CH_2 pe bratul pendent, corelatia dintre electronegativitatea substituentului si lungimea interactiunii transanulare urmeaza trendul prezis din constantele Hammett ale substituentilor. In cazul halogenurilor, diferentele in lungimea legaturii $N \rightarrow Bi$ nu sunt reprezentative. In cazul compusului **26**, continand o grupare triflat, se obtine cea mai puternica interactiunie, ceea ce este in concordanta cu constanta Hammett pentru OTf care este cea mai mare din serie. Pentru compusii care contin doua grupari CH_2 in bratul pendent rezultate reflecta acelasi trend ca in compusilor cu o grupare metilen.

Tabelul 2.2. Corelatie intre lungimea interactiunii transanulare si deplasarea chimica a rezonantelor pentru protonii din grupare CH_2

Compusi $R = C_6H_5CH_2N(CH_2C_6H_4)_2$	H_a δ (ppm)	H_b δ (ppm)	$d_{N \rightarrow Bi}$ (Å)
RBiI	4.25	4.06	2.537(4)
RBiBr	4.30	4.10	2.531(4)
RBiCl	4.32	4.11	2.548(4)
$[RBi]^+PF_6^-*$	4.89	4.53	—
RBiONO ₂	4.47	4.26	2.463(7)
RBiOSO ₂ C ₆ H ₄ CHCH ₂	4.48	4.22	2.454(4)
RBiOSO ₂ CF ₃	4.59	4.39	2.402(3)

* Spectru in Acetona- d_6 ; pentru ceilalti compusi in $CDCl_3$

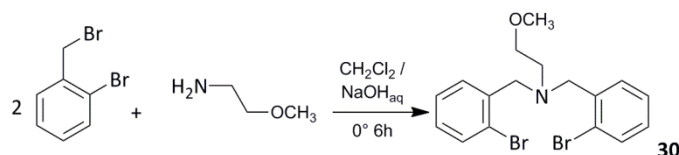
Table 2.3. Corelatie între lungimea interacțiunii transulare și deplasarea chimică a rezonanțelor pentru protonii din grupările CH₂

Compuși R = C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ N(CH ₂ C ₆ H ₄) ₂	H _{a+b} δ (ppm)	H ₁₅ δ (ppm)	H ₁₆ δ (ppm)	d N→Bi (Å)
RBiI	4.22	3.25	2.91	2.502(5)
RBiBr	4.26	3.26	2.91	2.531(1)
RBiCl	4.27	3.25	2.91	2.476(7)
RBiONO ₂	4.39	3.35	2.93	2.479(5)

În afara compusilor **24** și **25**, unde datorită liganzilor ONO₂ care coordonează bidentat *O,O*-la bismut, toți compuşii pot fi descriși ca fiind specii hipervalente *10-Bi-4*, având la metal o geometrie de coordonare distorsionată de tip *see-saw*. Compuşii **24** și **25** pot fi descriși ca specii hipervalente *12-Bi-5*, având o geometrie de coordonare la metal de tipul bipiramida trigonală distorsionată. Compuşii **18** și **23** se asociază în dimeri pe baza interacțiunilor Bi⋯halogen iar în cazul compusului **25**, pe baza de interacțiuni Bi⋯O. Compuşii **20**, **22**, **24**, **26** și **27** se asociază tot în dimeri însă pe baza interacțiunilor π Bi⋯Ph_{centroid}. Cea mai puternică interacțiune metal⋯Ph_{centroid} se regăsește la compusul **26**, de 3.535 Å. Cea mai slabă interacțiune metal⋯Ph_{centroid} se regăsește în **22**, 4.136 Å, la limita superioară a acestui tip de interacțiuni, raportate în literatură.¹² Compuşii **18**, **19**, **24** – **27** au fost testați în reacția de oxidare a tiofenolului la difenil disulfura. Conversii bune au fost obținute pentru **24** – **27** atât în ciclohexan cât și în IL. Cea mai bună conversie (100%) în IL a fost obținută după doar o oră, pentru compusul **25**.

Sinteza și caracterizarea unor compuși diorganobismut(III) ce conțin fragmentul CH₃OCH₂CH₂N(CH₂C₆H₄)₂

Ligandul organic **30** a fost obținut cu randament foarte bun din reacția dintre doi echivalenți de bromura de 2-bromobenzil cu un echivalent de 2-metoxietilamina în CH₂Cl₂ la 0° în prezența unei soluții de NaOH în apă.

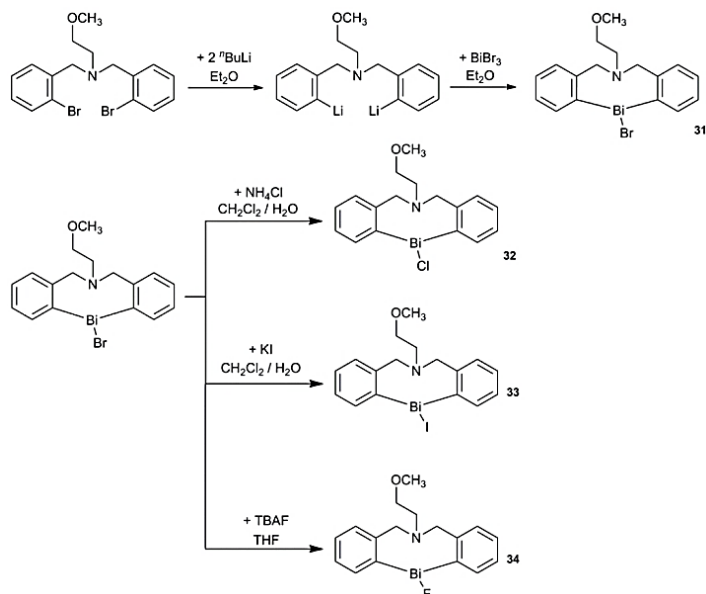


Schema 2.6. Schema de obținere a ligandului **30**.

¹² a) A. A. Auer, D. Mansfeld, C. Nolde, W. Schneider, M. Schürmann, M. Mehring, *Organometallics*, **2009**, *28*, 5405.

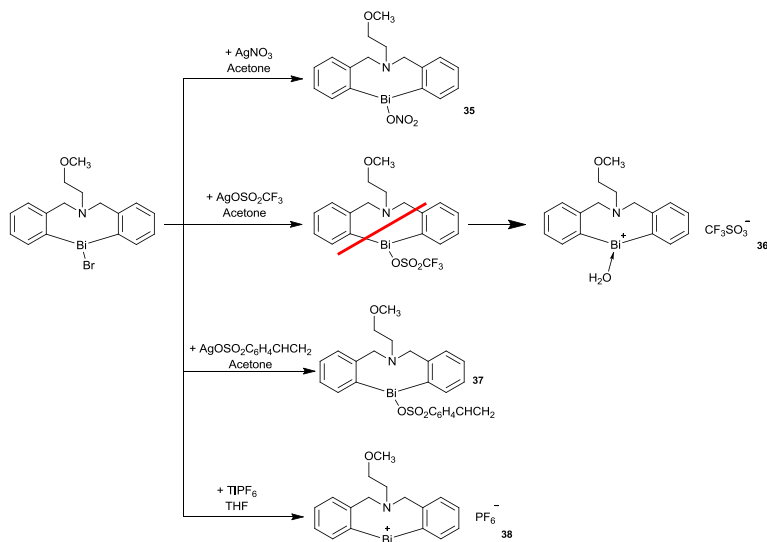
b) I. Caracelli, J. Zuckerman-Schpector, I. Haiduc, E. R. T. Tiekink, *CrystEngComm*, **2016**, *18*, 6960.

Ligandul a fost utilizat apoi pentru a sintetiza bromura **31**, folosind un protocol de sinteza similar cu cel pentru obtinerea bromurilor **18** si **19** (Schema 2.7).



Schema 2.7. Schema de obtinere a halogenurilor continand fragmentul $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$.

Pentru a investiga influenta substituentului asupra interactiunii transanulare si asupra interactiunilor intra- si intermoleculare in structura, urmatoorii compusi au fost sintetizati pornind de la bromura **31**.



Schema 2.8. Sinteza de azabismocine(III) continand nitrat, triflat, sulfonat si hexafluorophosphate.

Concluzii

8 noi compusi diorganobismut(III) au fost sintetizati, continand fragmentul organic $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2$, avand un brat pendent capabil sa coordoneze intramolecul prin atomul donor de O la metal. Au fost caracterizati structural atat in solutie cat si in solid urmatorii compusi $[\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]\text{BiX}$ [$\text{X} = \text{F}$ (**34**), Cl (**32**), Br (**31**), I (**33**)], $[\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]\text{BiONO}_2$ (**35**), $[\{\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\}\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})]^+ \text{OTf}^-$ (**36**), $[\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]\text{BiOSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CHCH}_2)-4$ (**37**) si $[\{\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\}\text{Bi}]^+ \text{PF}_6^-$ (**38**).

Pentru compusii **35** – **37** au fost inregistrate spectre IR pentru a investiga daca substituentii se comporta ca liganzi bidentati. In cazul azotatului **35** nu se poate determina pe baza spectrului IR daca doi atomi de oxigen din grupare NO_3 coordoneaza la metal deoarece benzile caracteristice grupari NO_2 se suprapun partial cu regiunea de fingerprint a ligandului. Triflatul **36** are o structura ionica, cu o molecula de apa coordinata la metal iar sulfonatul **37** prezinta un splitting a benzii de vibratie asimetrica pentru SO_2 . Ca si in cazul azabismocinelor(III) prezentate anterior, se poate realiza o corelatie intre deplasarea chimica pentru semnalele de rezonanta ale protonilor din gruparile CH_2 si din gruparea OCH_3 si lungimea interactiunii $\text{N} \rightarrow \text{Bi}$, prezentata in Tabelul 2.3.

Table 2.3. Corelatie intre lungimea interactiunii transanulare si deplasarea chimica a rezonantelor pentru protonii din gruparile CH_2 si OCH_3

Compusi $\text{R} = \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2$	H_7 δ (ppm)	H_8 δ (ppm)	H_9 δ (ppm)	$\text{H}_{\text{methoxy}}$ δ (ppm)	$d_{\text{N} \rightarrow \text{Bi}}$ (Å)
RBiI	4.17	3.19	3.38	2.90	2.539(12)
RBiBr	4.21	3.20	3.37	2.90	2.507(8)
RBiCl	4.21	3.19	3.37	2.90	2.542(5)
RBiF*	4.09	3.12	3.35	2.88	2.583(6)
$[\text{RBi}]^+ \text{PF}_6^-$ *	4.71	3.48	3.66	2.86	—
RBiONO ₂	4.33	3.29	3.37	2.88	2.433(13)
RBiOSO ₂ CF ₃	4.38	3.38	3.38	2.90	2.416(3)
RBiOSO ₂ C ₆ H ₄ CHCH ₂	4.30	3.27	3.32	2.86	2.424(4)

* Spectrele au fost inregistrate in THF-d₆ si Acetona-d₆, respectiv, in timp ce pentru ceilalti compusi in CDCl₃.

In cazul halogenurilor nu exista o diferenta semnificativa in lungimea interactiunii transanulare $\text{N} \rightarrow \text{Bi}$. Pentru fluorura **34**, avand cea mai mica constanta Hammett din serie, legatura transannulara este cea mai slaba. In cazul liganzilor ce contin oxigen, cea mai slaba

interactiune transanulara se regaseste in cazul compusului continand nitrat, urmata de sulfonat iar cea mai puternica interactiune se regaseste in compusul ionic, **36**, $[\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})]^+\text{OTf}^-$. Compusul **35** poate fi descris ca o specie hipervalenta *14-Bi-6*, avand o geometrie de coordinare de piramida pentagonala distorsionata la centrul metalic iar ceilalti compusi pot fi descrisi ca o specii hipervalente *12-Bi-5*, avand o geometrie de coordinare de piramida patrata distorsionata. Majoritatea compusilor prezinta asocieri supramoleculare bazate pe interactiuni $\pi \text{Bi} \cdots \text{Ph}_{\text{centroid}}$ (**31**, **33**, **35** – **37**). Cea mai puternica interactiune se regaseste in compusul **31**, de 3.440 Å. Pentru compusul **38** nu a fost posibila obtinerea de cristale pentru difractia de raze X pe monocristal.