

Université
de Toulouse

REZUMATUL TEZEI



Lucian-Cristian Pop

**Cationi pnictogenium (P, As, Sb) i germilene chelatati cu liganzi N,N'- i N,O:
sintez , studii structurale i reactivitate**

Membrii juriului

D-ul. I. Mangalagiu, Profesor la Universitatea «Al.I.Cuza», Iași

D-ul. J. Moreau, Profesor la «Université de Montpellier», Montpellier

D-ul. M. Drăbanu, Profesor la Universitatea « Babe -Bolyai», Cluj-Napoca

D-ul. P. L. Fabre, Profesor la «Université de Toulouse III», Toulouse

D-na. L. Silaghi-Dumitrescu, Profesor la Universitatea « Babe -Bolyai», Cluj-Napoca, Coordonator tiin ific

D-na. A. Castel, Cercetator la C.N.R.S., Toulouse, Coordonator tiin ific

Coordonatori tiin ifici: D-na. L. Silaghi-Dumitrescu, D-na. A. Castel

"Nothing in life is to be feared. It is only to be understood."
"Be less curious about people and more curious about ideas."

Marie Skłodowska Curie - Polish - French physicist and chemist

"Science knows no country, because knowledge belongs to humanity, and is the torch which illuminates the world."

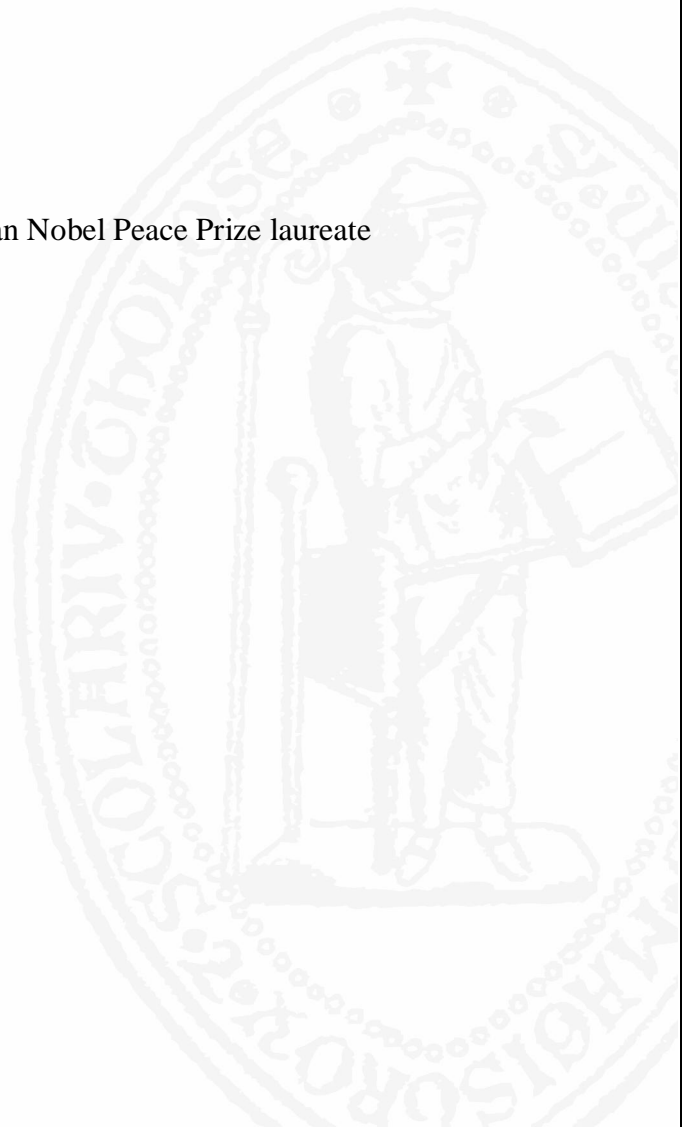
Louis Pasteur - French chemist and microbiologist

"The difficulty lies, not in the new ideas, but in escaping the old ones, which ramify, for those brought up as most of us have been, into every corner of our minds."

John Maynard Keynes - British economist

"Peace is our gift to each other."

Elie Wiesel – Romanian-born Jewish-American Nobel Peace Prize laureate



Cuprins

Introducere generala	5
Date generale si instrumenatia	9
Abrevieri si simboluri	10

CAPITOLUL I

Cationi fosfenium: sinteza si studii spectroscopice

Rezumat	12
Introducere	15
1.1 Sinteza complexilor de P, As si Sb	20
1.1.1 Sinteza liganzilor precursori	20
1.1.2 Sinteza complexilor of P si As cu tropolona	21
1.1.3 Sinteza complexilor de P, As si Sb cu aminotroponiminati si aminotroponati	23
1.2 Caracterizarea spectroscopica a complexilor de P, As si Sb cu aminotroponiminati si aminotroponati	27
1.2.1 Proprietati RMN	28
1.2.1.1 ¹ H RMN	28
1.2.1.2 ¹³ C RMN	32
1.2.2 Studii de spectrometrie de masa	35
1.2.3 Determinarea structurala cu difractie a razelor X	35
1.3 Studii computationale	39
Concluzii si perspective	44
Sectiunea experimentală	45
Structuri de raze X	56
Detalii despre calculele computationale	59
Referinte	60

CAPITOL II

Cationi pnictogenium: reactivitate

Rezumat	64
Introducere	67
2.1 Reactia de schimb de ion halogenura	67
2.2 Reactii oxidative cu dimetilsulfoxid, sulfur si selenium	73
2.3 Reactia de cicloaditie cu <i>o</i> -chinona	84
2.4 Complexarea cu metale tranzitionale	87
Concluzii si perspective	94
Sectiunea experimentală	95
Structurii de raze X	111
Referinte	116

CAPITOL III

Cationi bis(pnictogenium) cu punte si bis-germilene: sinteza, studii spectroscopice si reactivitate

Rezumat	118
Introducere	121
3.1 Cationi bis(pnictogenium) cu punte (P, As, Sb)	122
3.1.1 Sinteza liganzilor precursori	122
3.1.2 Sinteza sarurilor de dilitiu a liganzilor	123
3.1.3 Sinteza bis-cationilor de P, As si Sb	128
3.2 Bis-germilene	133
3.2.1 Sinteza monogermilenelor si bis-germilenelor	135
3.2.2 Studii computationale	137
3.2.3 Reactivitatea chimica a germilenelor	142
Concluzii si perspective	154
Sectiunea experimentală	155
Determinari structurale cu raze X	185
Referinte	188
Concluzii generale	192
Rezumat cu numerele compusilor	196

Introducere generala

În mod similar cu dezvoltarea extraordinară a chimiei carbenelor, chimia cationilor fosfenium (analogi ai carbenelor cu fosfor) a primit o atenție deosebită atât în domeniul de cercetare fundamentală cât și la nivel aplicational. Cu toate acestea, în ciuda progreselor semnificative, acești cationi fosfenium rămân specii foarte reactive a căror stabilizare este încă de actualitate. Stabilitatea lor depinde în principal de delocalizarea sarcinii pozitive fie prin utilizarea heteroatomilor (N, S) fie prin includerea unui element din grupa a 15-a într-un sistem π -conjugat. Printre multele structuri care au fost studiate, structurile analoge ale carbenelor de tip Arduengo care prezintă două legături covalente de tipul $E_{15}-N$ și un element al grupei a 15-a inclus într-un ciclu de 5 atomi sunt cele mai numeroase. Recent, primele încercări de stabilizare prin complexare intramoleculară au fost descrise în literatura de specialitate. Autorii au folosit în principal liganzi N,N' -chelatanți prezentând o grupare imino și amino ca amidinatii și β -dicetiminatii. Am ales această abordare din urmă folosind liganzi aminotroponiminati sau aminotroponati care oferă posibilitatea de delocalizare electronică pe un sistem π -conjugat.

Primul capitol descrie sinteza acestor noi cationi pnictogenium (fosfenium, arsenium și stibenium). Două căi de sinteză au fost avute în vedere: o reacție de substituție nucleofilă de către un derivat aminolitiat și o reacție de dehidrohalogenare în prezența unei baze. Pentru aceste specii sunt prezentate date fizico-chimice detaliate (spectrometrie de rezonanță nucleară, spectrometrie de masă), precum și determinarea structurii cu ajutorul difracției de rază X. În completare, studii teoretice (calculare DFT) vor elucida structurile lor electronice.

În al doilea capitol, vom prezenta mai multe teste de reactivitate, cum ar fi reacții de schimb de contra ioni cu triflat și reacții de oxidare cu DMSO, sulf și seleniu. Vom descrie, de asemenea, încercări de reacții de cicloadiție cu diferite diene și heterodiene (*o*-chinona). De asemenea, ar putea fi interesantă evaluarea capacității acestor specii de a complexa metale tranzitionale.

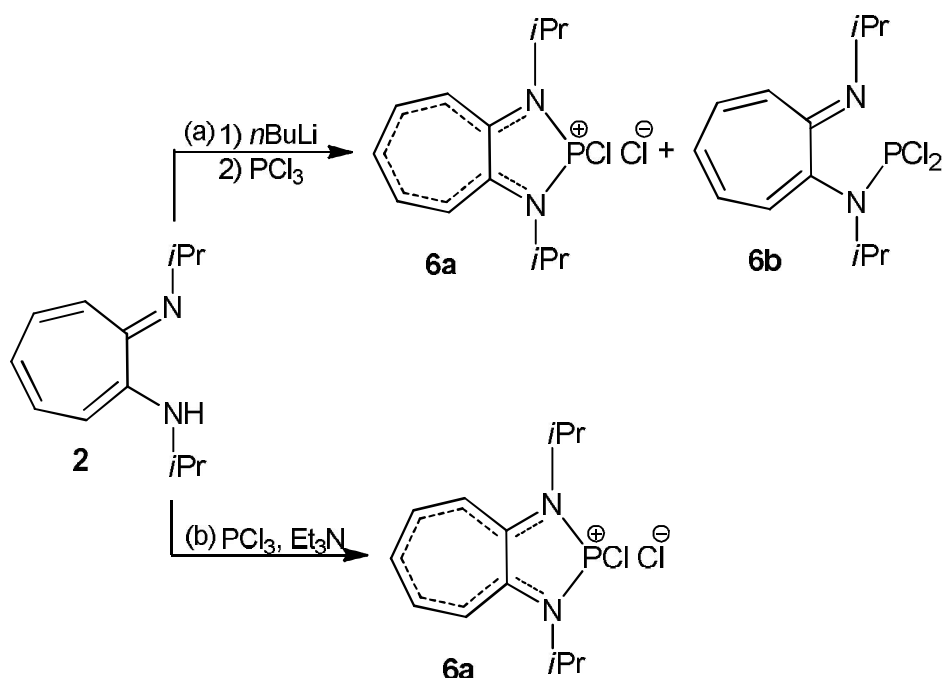
Al treilea capitol se axeaza pe sinteza si caracterizarea cationilor bis-(pnictogenium) cu punte si a compusilor bivalenti ai germaniului. Incercam sa evaluam influenta naturii ligandului (N,N- sau N,O-chelatant) si a lungimii puntii de metilen asupra stabilitatii acestor noi specii. Studiul reactivitatii lor i, în special a reactivitatii bis-germilenelor (oxidare, cicloaditie si reactii de complexare), va fi realizat in paralel cu cea a monogermilenelor corespunzatoare.

Capitolul I

Dupa o scurt trecere in revista a datelor de literatura asupra speciilor cationice di-coordinate din grupa a 15-a (fosfenium, arsenium si stibenium), acest capitol descrie un nou tip de stabilizare cu ajutorul substituentilor N-chelatanti cu grupari amino si imino/sau cetona. Am ales liganzii aminotroponiminati si aminotroponati care ofera posibilitatea de conjugare cu un sistem π -delocalizat.

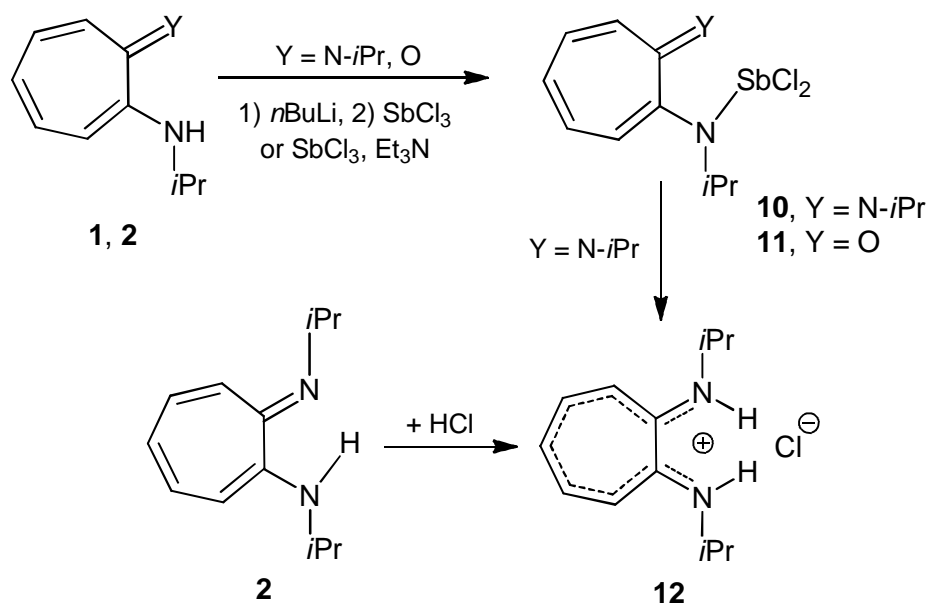
Două cai sintetice au fost folosite plecand de la triclorura de pnictogen (ECl_3 , E = P, As, Sb):

- o reactie de dehidroclorurarea in prezenta unei amine
- o reactie de substitutie nucleofila de catre compusul aminolitiat.

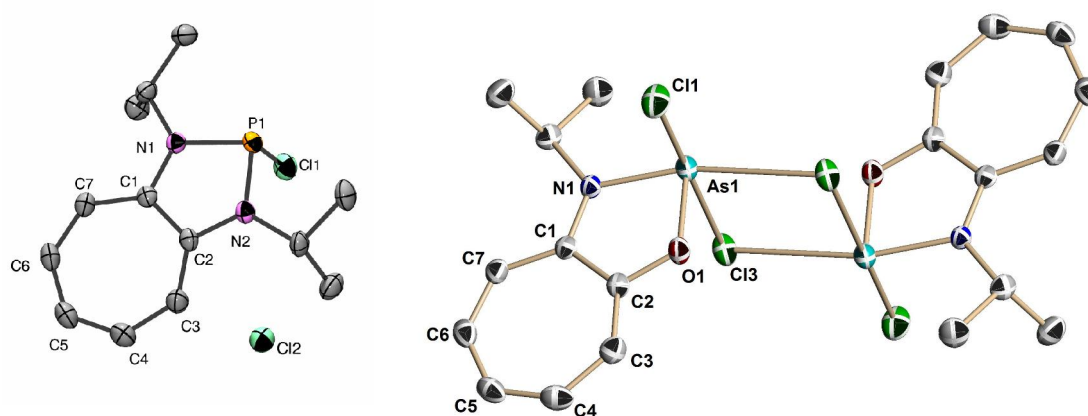


Aceste reactii duc la formarea de cloropnictogeni sau dicloropnictogeni prin ruptura spontana a unei legaturi element-clor in procente diferite in functie de calea utilizata. De exemplu, obtinerea exclusiva de clorofosfenium a fost posibila in prezenta de trietilamina. Studiul prin RMN (^{31}P , ^1H si ^{13}C) arata o dezecranare puternica a protonilor apartinand ciclului de 7 atomi comparativ cu semnalele liganzilor de pornire, in acord cu o delocalizare a sarcinii pozitive pe sistemul nesaturat.

Caracterul disociativ al legaturii E-Cl depinde de natura ligandului si de elementul grupei a 15-a. De asemenea, trebuie subliniat ca stabilitatea cationilor pnictogenium scade in directia fosfor - stibiu. In plus, cationii stibenium sunt mult mai putin solubili si, prin urmare, mai dificil de izolat. Acesti cationi evolueaza foarte repede spre formarea de saruri.



In cazul fosforului, studiul structurii lor prin difracție de raze X a confirmat existența unor forme complet dissociate; nu a fost observată nicio interacțiune fosfor-clor. Din potrivă, în cazul arsenicului a fost pusă în evidență o structură dimerică atunci când liganzul folosit a fost aminotroponat.



Calculul DFT a fost efectuat folosind datele cristalografice de la cloroarsenium și clorofosfenium pentru cei doi liganzi (N/N, aminotroponiminati N/O și aminotroponate).

Locația sarcinii pozitive a fost calculată pornind de la valorile NICS și funcția Fukui. Aceste calcule arată că delocalizarea sarcinii pozitive pe ciclul de 7 atomi este aceeași pentru toți compuşii, diferențe există doar pe heterociclul de 5 atomi. Delocalizarea pare mai puțin importantă în cazul sistemului N/O comparativ cu sistemul N/N.

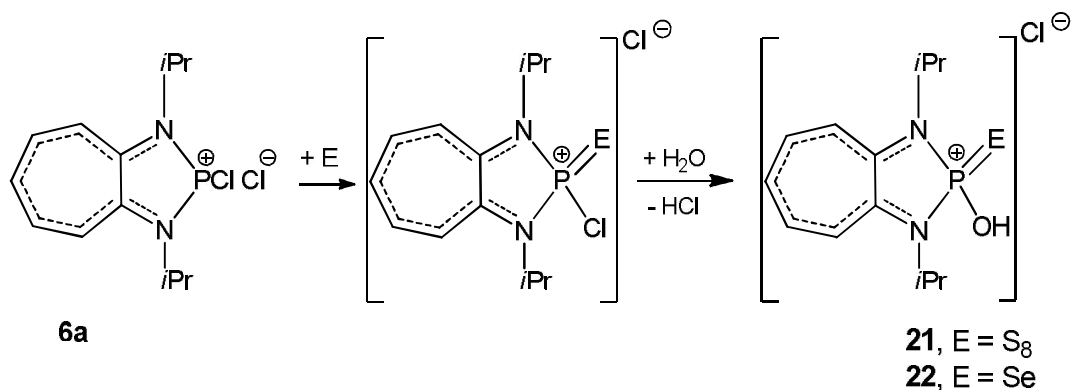
Am calculat, de asemenea, diagramele moleculare. In toate cazurile, HOMO este localizat pe sistemul biciclic si pe heteroatomi (N sau O, Cl) si LUMO mai mult pe ciclul de 7 atomi si mai putin pe heterociclu. Perechea de electroni neparticipanta a fosforului se afla in orbitalul HOMO-1 situat la 0.79 si 0.76 eV de HOMO in timp ce pentru arsenic acesta se afla in HOMO-4 cu o energie mai mica decat HOMO cu 2.04 si 2.05 eV. Aceste rezultate sugereaza ca acesti cationi fosfenium sunt mult mai apti sa se comporte ca liganzi vis-à-vis de metalele tranzitionale decat analogii cu arsenic.

Capitolul II

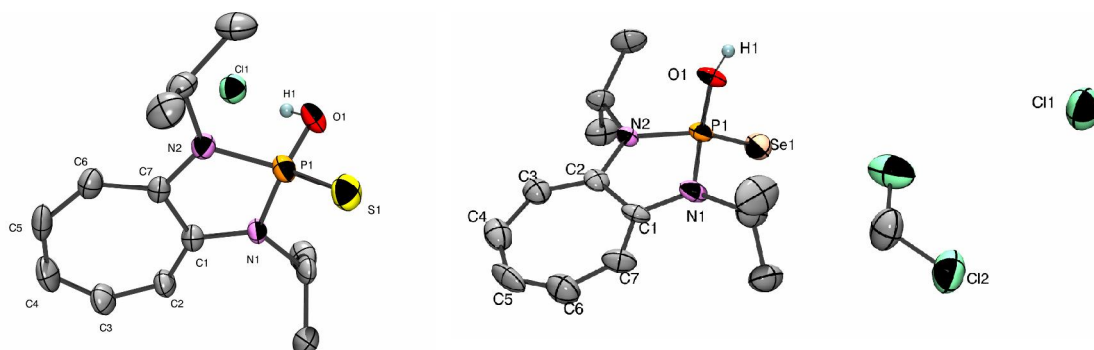
In capitolul precedent, am descris sinteza primilor cationi pnictogenium stabilizati de substituenti aminotroponiminati si aminotroponati. Studiul lor fizico-chimic si structural a demonstrat existenta unor structuri foarte originale. Acesti compusi pot fi considerate fie ca si cationi pnictogenium stabilizati prin N-chelatare fie ca si compusi din grupa 15 cu liganzi cationici.

Cu scopul de a obtine mai multe informatii cu privire la structura lor, am efectuat cateva reactii tipice ca reactia de oxidare, cicloaditie si complexare cu metale tranzitionale.

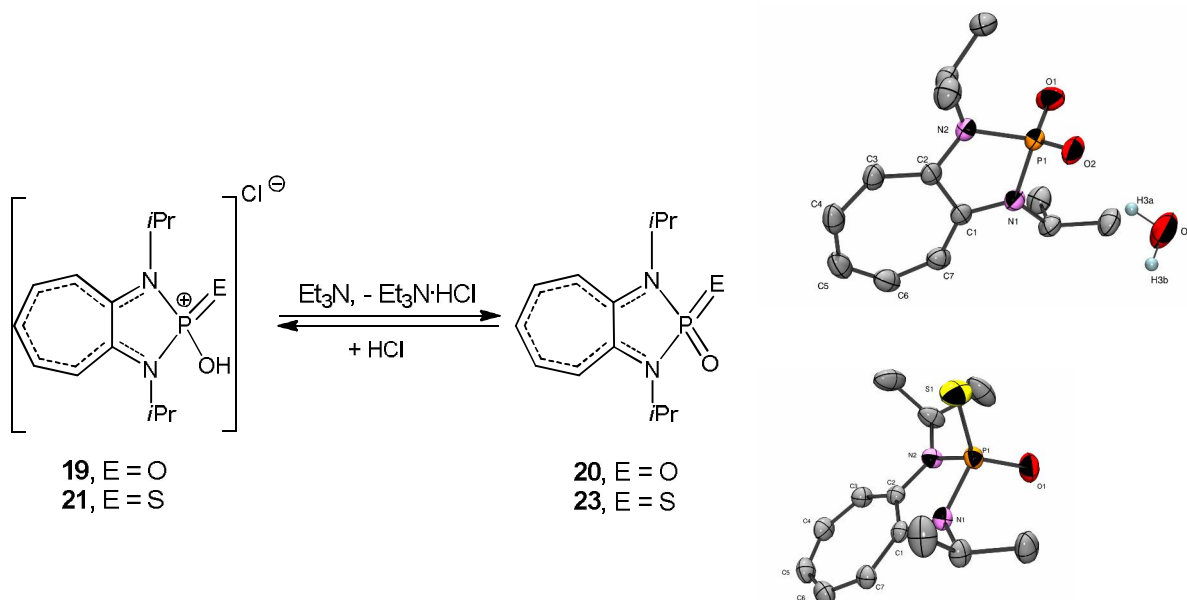
Cationii fosfenium s-au dovedit a fi cei mai reactivi. Reactiile de oxidare cu DMSO, sulf si seleniu, conduc cu usurinta la compusii hidroxilati corespunzatori stabili si izolabili, in cazul sulfului si seleniului.



Studiul lor fizico-chimic (RMN ^1H , ^{13}C si ^{31}P , spectrometrie de masa) si structural a permis punerea in evidenta a existentei unor forme pe deplin dissociate si prezenta dublei legaturi P = E.

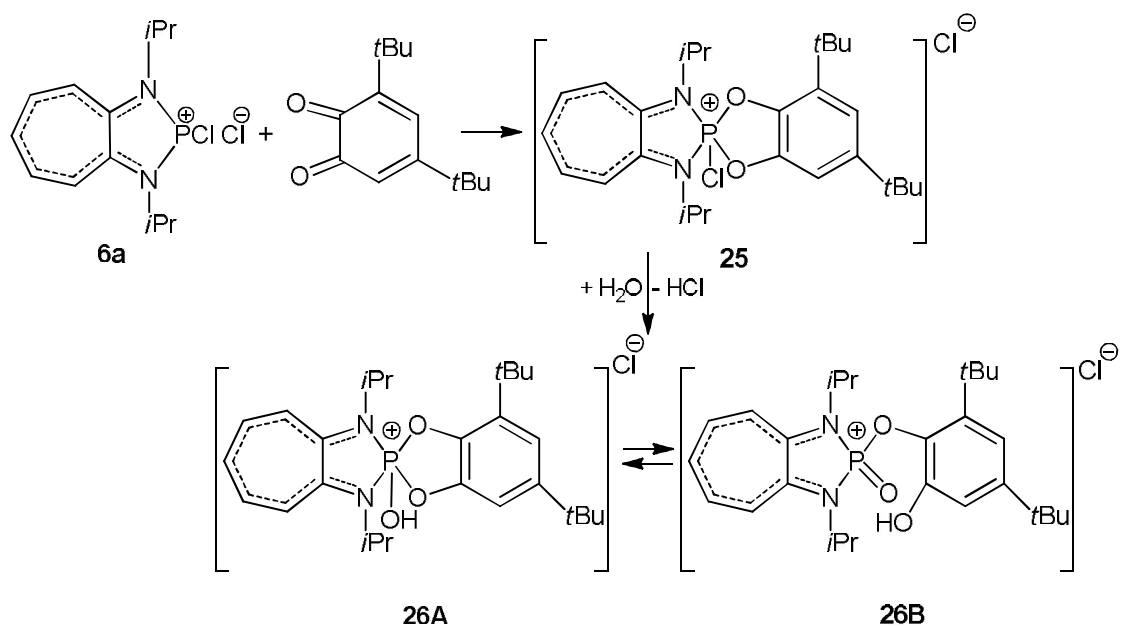


O reactie neasteptata de eliminare a HCl in prezenta trietilaminei a dus la obtinerea de di-oxo si thiooxofosforani. De mentionat ca acestea sunt primele exemple de aminometafosfonati si echivalentul sau cu sulf stabilizati prin complexare intramoleculara.

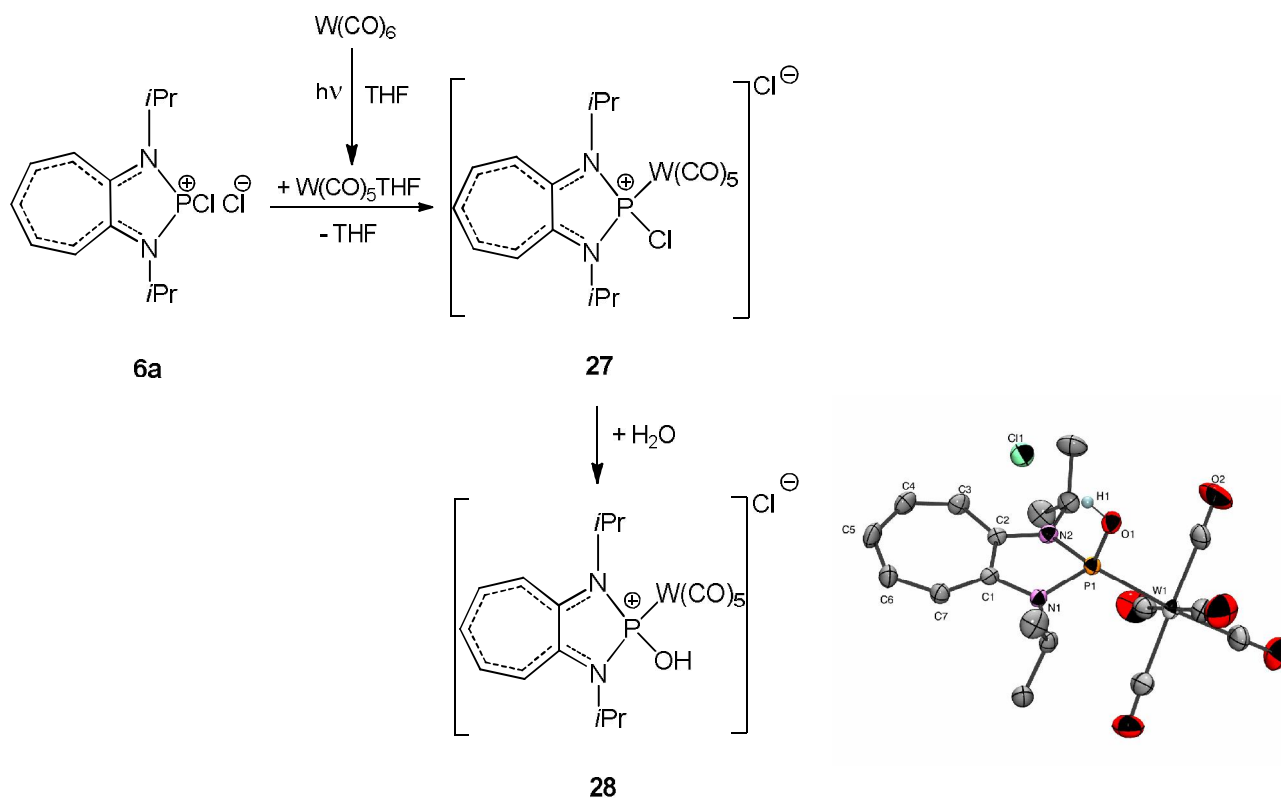


Cationii fosfenium sunt cunoscuti pentru reactiile de cicloaditie cu 1,3-diene. 3,5-di-*tert*-butyl-*o*-chinona reactioneaza foarte usor, conducand la cicloadductul corespunzator. Asa cum sa observat anterior, legatura P-Cl este foarte sensibila la

hidroliza conducand rapid la formarea de hidroxifosforan care se afla in echilibru cu forma esterica. Structura acestuia a fost confirmata prin difractie de raze X.



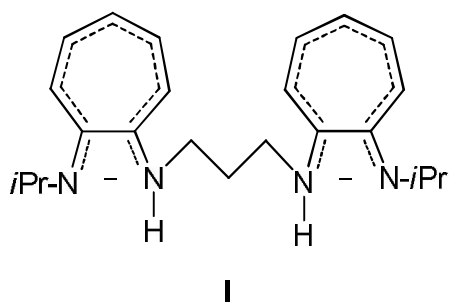
Ultima parte a acestui capitol se axeaza pe capacitatea acestor cationi fosfenium de a forma complexi cu metale tranzitionale. Calculele DFT au aratat ca perechea de electroni neparticipanta a cationului fosfenium se afla in orbitalul HOMO-1 si, prin urmare, este accesibila. Intr-adevar, clorofosfenium **6a** participa cu usurinta la reactia de schimb de ligand cu complexul $W(CO)_5THF$ ducand la formarea complexului tranzitoriu **27**, care evoluiaza rapid spre forma hidroxilata **28**.



Acest complex a fost caracterizat in solutie prin spectroscopie RMN multinucleare (^1H , ^{13}C , ^{31}P) si in stare solida prin difractie de raze X.

Capitolul III

In acest ultim capitol, am dezvoltat studiul unor noi sisteme chelatante: di-aminotropone si di-amonitronimine cu punte:

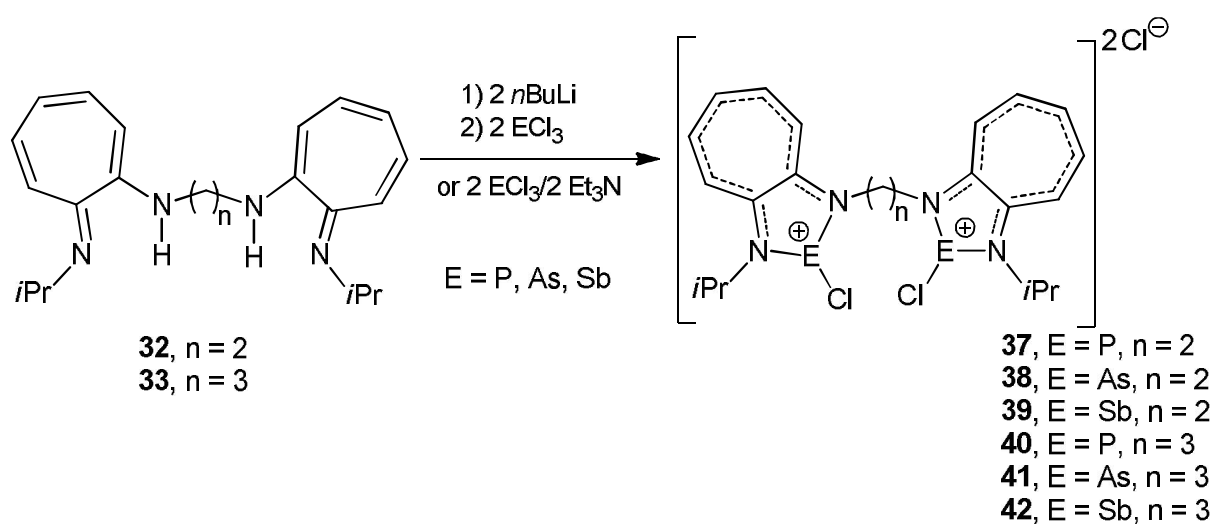


Acest nou ligand ofera doua posibilitati de coordinare:

- tetrachelarea unui singur metal central
- complexarea a doua metale in structura cu punte

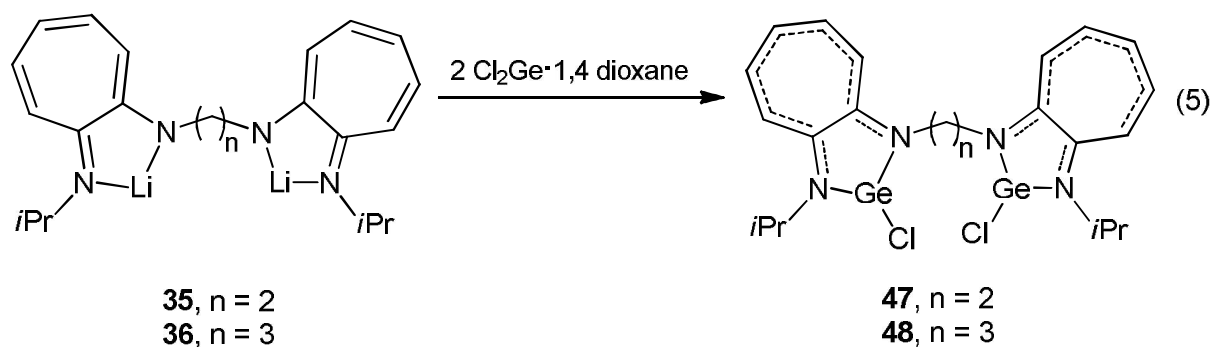
Modul de coordonare depinde in mod esential de dimensiunea metalului sau de elementele utilizate. Am testat mai multe liganzi cu diferite lungimi ale lantului de metilen.

In serie elementelor din grupa a 15-a (P, As si Sb), am obtinut intotdeauna cationii bis-(pnictogenium) cu punte, indiferent de calea sintetica folosita.

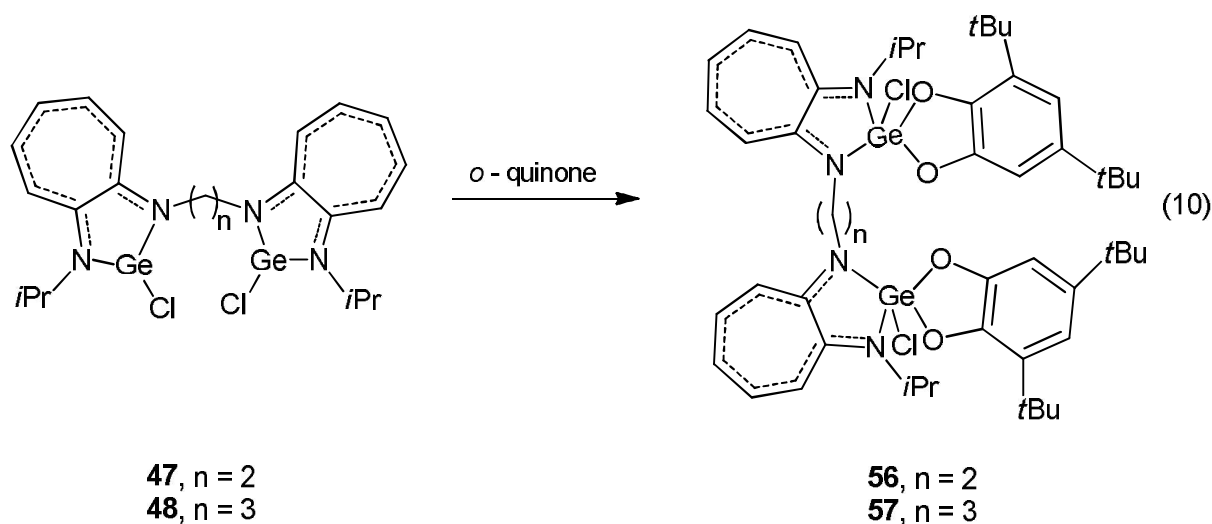


Acesti compusi nu sunt foarte solubili in solventi uzuali ceea ce a facut imposibila eliminarea clorhidratului de trietilamina sau a clourii de litiu. Totusi, acestia au fost pe deplin caracterizati prin metode fizico-chimice (RMN ^1H , ^{13}C si ^{31}P spectrometrie de masa).

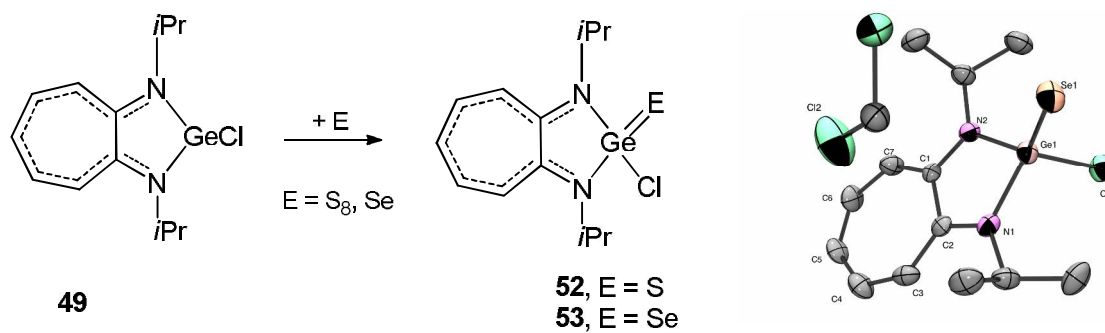
Apoi, am extins aceste reactii la germaniu si, astfel, posibilitatea de a accede la noi germilene.



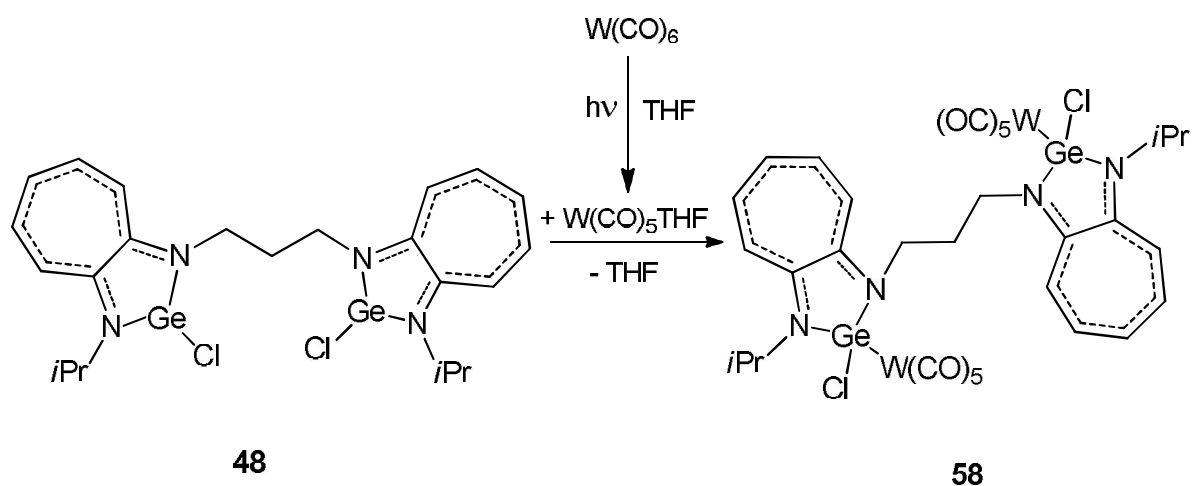
Si in acest caz, am obtinut formele cu punte care au putut fi izolate si caracterizate. Studiul lor cu ajutorul ^1H si ^{13}C RMN indica o crestere a conjugarii electronilor π pe cele doua cicluri in comparatie cu liganzii de plecare fapt deja observat in cazul monogermilenele corespunzatoare. Calculele DFT au aratat ca forma *pseudo-Trans* a fost ceva mai stabila decat forma *pseudo-Cis*. Studiul reactivitatii lor a fost efectuat in comparatie cu cea a monogermilenele. Aceste specii, desi tricoordinate isi pastreaza caracterul divalent, dupa cum se poate observa in reactiile de cicloaditie cu *o*-chinona.



Din contra, aceste bis-germilene s-au dovedit putin reactive vis-à-vis de agenti de oxidare, cum ar fi sulfurul sau seleniul in timp ce monogermilenele furnizeaza usor germa-thione si selenone corespunzatoare.



Aceste bis-germilene s-au dovedit a fi buni liganzi ai metalelor tranzitionale.



Bis-germilena complexata cu wolfram a fost izolata si structura acesteia determinata prin difractie cu raze X. Structura are o conformatie trans, cu cele doua unitati germanice de-o parte si alta a lantului de metilen.

Concluzii generale

Aceasta lucrare sa concentrat pe studiul noilor cationi pnictogenium (fosfenium, arsenium si stibenium) si germilenelor stabilizate prin complexare intramoleculara. Am ales substituenti N,N' si N,O chelatanti care prezinta un sistem π -conjugat ca aminotroponiminat si aminotroponat.

Doua cai sintetice au fost folosite pornind de la tricolorura de pnictogen (ECl_3 , $E = P, As, Sb$): o reactie de dehidroclorurarea in prezenta unei amine si o reactie de substitutie nucleofila de catre un compus aminolitiat. Aceste reactii duc la formarea de compusi diclorati sau cationi cloropnictogenium prin ruptura spontana a unei legaturi element-clor in procentaje diferite in functie de calea urmata. Caracterul disociativ al legaturii E-Cl depinde de asemenea de natura ligandului si de elementul grupei a 15-a. Este de mentionat faptul ca stabilitatea cationilor pnictogenium scade in directia fosfor - stibiu.

Studiul prin RMN multinuclear (1H , ^{13}C si ^{31}P) a aratat o buna delocalizarea a sarcinii pozitive pe ciclul nesaturat de 7 atomi care a fost confirmata si prin studierea structurii lor de difractie de raze X si calculul cuantic.

Aceste rezultate preliminare sugereaza un anumit caracter ambivalent, in special in cazul cationilor fosfenium cu o pereche de electroni neparticipanta in orbital HOMO-1 si un ligand cationic.

Cu scopul de a obtine mai multe informatii cu privire la structura lor, am realizat cateva reactii caracteristice ca reactiile de oxidare cu DMSO, sulf si seleniu. Cationii fosfenium au fost cei mai reactivi conducand cu usurinta la compusii hidroxilati corespunzatori stabili si izolabili, in cazul sulfului si seleniului. O reactie neasteptata de eliminare a acidului clorhidric in prezenta trietilaminei a dus la obtinerea de dioxo- si thiooxo-fosforani care constituie primele exemple de aminometafosfonate si echivalentul sau cu sulf stabilizat prin complexare intramoleculara.

Reactiile de cicloaditie cu 3,5-di-*tert*-butyl-*o*-chinona au permis obtinerea de noi cicloaducti. Am demonstrat existenta unui echilibru intre forma hidroxifosforan obtinuta prin hidroliza unei legaturi fosfor-clor si forma sa ester. Structura acestuia a fost confirmata prin difractie de raze X.

Ultima parte a acestui capitol se axeaza pe capacitatea acestor cationi fosfenium de a forma complexi cu metale de tranzitie, astfel, am reusit sa izolam cationul hidroxifosfenium stabilizat prin complexare cu wolfram.

Am dezvoltat studiul unor noi sisteme chelatante: di-aminotropone si di-amonitroponimine cu punte care ofera doua tipuri de coordinare: tetrachelatarea unui singur metal central sau complexarea a doua metale intr-o structura punte. De fapt, indiferent de metoda utilizata sau lungimea lantului de metilen intre cele doua fragmente de chelatare, doar cationii bis-(pnictogenium)cu punte au fost obtinuti.

Apoi, am extins aceste reactii la germaniu si, astfel, posibilitatea de a accede la noi bis-germilene.

Si in acest caz, am obtinut structurile cu punte care au fost izolate si caracterizate. Calcule DFT au aratat ca forma pseudo-trans este un pic mai stabila decat forma pseudo-cis.

Studiul reactivitatii lor a fost efectuat in comparatie cu cea a monogermilenelor. Aceste specii tricoordinate isi pastreaza caracterul bivalent, dupa cum arata studiul reactiei de cicloaditie cu *o*-chinona. Reactivitatea acestor bis-germilenes a fost scazuta fata de agentii de oxidare, cum ar fi sulful sau seleniul in timp ce monogermilenes dau cu usorinta germanthionele si selenonele corespunzatoare. In cele din urma, bis-germilena complexat cu wolfram a fost izolata, structura acesteia fiind determinata prin difractie cu raze X. Compusul are o conformatie de tip trans, cu cele dou unitati germanice de o parte si alta a lantului de metilen.

Acesta lucrare reprezinta o contributie importanta la chimia speciilor dicoordinate ale elementelor din grupa a 15-a (P, As si Sb) si a germilenelor. Multi compusi au fost descrisi, majoritatea pentru prima data. Ne propunem in cele din urma sa utilizam acesti liganzi aminotroponiminati pentru a stabiliza fosphinidenele (RP) compusi de mare interes care in prezent nu exista in stare libera.

Abstract

Teza intitulata "Cationi pnictogenium (P, As, Sb) N,N'- si N,O chelatați si germilene: sinteza, studii structurale si reactivitate" este structurata in trei capitole si abordeaza urmatoarele teme:

- sinteza de noi cationi pnictogenium (P, As, Sb) cu liganzi aminotroponati si aminotroponiminati
- studiul reactivitatii cationilor pnictogenium
- sinteza de noi cationi pnictogenium (P, As, Sb) cu punte, sinteza si reactivitatea noilor germilene si bis-germilene cu punte

In primul capitol a fost prezentata o sinteza simpla si directa a primilor cationi fosfenium si arsenium chelatați cu liganzi N,N'- si N,O proveniti de la tropolonala. Acesti noi compusi au fost pe deplin caracterizati prin diferite metode spectroscopice, analize cu raze X și calcule DFT.

A doilea capitol se refer la reactivitatea acestor noi cationi pnictogenium. O serie de reactii, printre care cea de oxidare (cu dimetilsulfoxid, sulf sau seleniu), cicloaditie si schimbul ionului halogenura au fost studiate. Primul exemplu de aminometafosfonate (si echivalentul sau cu sulf), stabilizat prin complexare intramoleculare a fost descris. Pentru prima data, un cation hydroxifosfenium stabilizat prin complexare cu wolfram pentacarbonil a fost obtinut, structura lui fiind elucidata cu ajutorul difractiei de raze X.

Ultimul capitol abordeaza sinteza si caracterizarea bis-cationilor(pnictogenium) cu punte si a compusilor cu germaniu divalent. Rezultatul demn de mentionat este sinteza noului complex stabil bis-germilena wolfram pentacarbonil.

Cuvinte cheie: fosfenium, arsenium, germilene, ligand O,O', ligand N,O, ligand N,N', chelati