

БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ  
ИНСТИТУТ ПО ОРГАНИЧНА ХИМИЯ С ЦЕНТЪР ПО  
ФИТОХИМИЯ

**Мирослав Георгиев Дангалов**

АВТОРЕФЕРАТ

За присъждане на образователната и научна степен “доктор”

*Синтез и изследване на молекулна структура и  
динамика на паладиеви комплекси на азот-  
хетероциклени карбени*

Научен ръководител: доц. д-р Николай Василев

Научен консултант: гл. ас. д-р Петър Петров

София 2016 г.

Дисертационният труд е обсъден и насрочен за защита от заседание на колоквиума по "Строеж и реакционна способност на органичните съединения и органичен синтез" към Института по Органична химия с център по Фитохимия, БАН на 17.05.2016 г.

Изследванията в дисертационния труд са извършени в Института по Органична химия с център по Фитохимия към БАН, Факултета по химия и фармация към СУ и Университета Коменски в Братислава.

Дисертацията съдържа:

192 печатни страници

32 таблици

118 фигури

Цитирани са 215 литературни източника.

Научно жури:

1. Член-кор. дхн Иван Пожарлиев, пенсионер
2. Проф. дхн Стефан Спасов, пенсионер
3. Проф. дхн Валерий Христов, ШУ „К. Преславски“, рецензент
4. Доц. д-р Павлета Шестакова, ИОХЦФ-БАН, председател, рецензент
5. Доц. д-р Николай Василев, ИОХЦФ-БАН

Защитата на дисертацията ще се състои на 25.07.2016 г. от 14 часа в зала „Акад. Богдан Куртев“ на ИОХЦФ-БАН, ул. Акад. Г. Бончев, бл. 9.

Материалите по защитата се намират на разположение на интересувашите се в канцеларията на ИОХЦФ-БАН, ул. Акад. Г. Бончев, бл. 9.

## ИЗПОЛЗВАНИ СЪКРАЩЕНИЯ И ОЗНАЧЕНИЯ

ДМБА – Диметилбензиламин

ДМСО – Диметилсулфоксид

ДХМ – Дихлорометан

ДЯМР – Динамичен Ядрен Магнитен Резонанс

ИЧ – Инфрачервена спектроскопия

ПАФЛ – Пълен Анализ на Формата на Линията

ТХФ – Тетрахидрофуран

ЯЕО – Ядрен Ефект на Оверхаузер

ЯМР – Ядрен Магнитен Резонанс

1D – Едномерна спектроскопия

2D – Двумерна спектроскопия

Ar – Арил

Bu – Бутил

COSY – Двумерна хомоядрена корелационна импулсна поредица

Cy – Циклохексил

dba – Дибензилиденацетон

DFT – Теория на функционала на плътността

dmba – Диметилбензиламин

DME – Диметоксиетан

DMF – Диметилформаид

DMSO – Диметилсулфоксид

EDG – Електродонорна група

EWG – Електроакцепторна група

EXSY – Двумерна обменна спектроскопия

GS – Основно състояние

HMBC – Двумерна хетеромоядрена корелационна импулсна поредица за определяне на взаимодействия през повече от една връзка

HSQC – Двумерна хетеромоядрена корелационна импулсна поредица за определяне на взаимодействия през една връзка

L – Лиганд

**M** – Основно населено състояние (Major)

**m** – По-малко населено състояние (minor)

NHC – N-хетероциклен карбен

NHC.HBr – имидазолиев бромид (карбенов прекурсор)

NHC.HCl – имидазолиев хлорид (карбенов прекурсор)

NOESY – Двумерна хомоядрена импулсна поредица за наблюдаване на ЯЕО

OAc – Ацетат

*o*-тол – *орто*-толил

Ph – Фенил

ppm – Милионни части

pyr – Пиридин

ROESY – Двумерна хомоядрена импулсна поредица за наблюдаване на ЯЕО във въртяща се координатна система

<sup>t</sup>Bu – Трет-бутил

TCE-d<sub>2</sub> – Деутериран тетрахлороетан

TEP – Електронен параметър на Толман

THF – Тетрахидрофуран

TMS – Тетраметилсилан

TS – Преходно състояние

UV/Vis – Ултравioletова-видима оптична спектроскопия

X – Халоген

## Въведение

Още с откриването си през 60-те години на миналия век (Wanzlick и Öfele) N-хетероциклените карбени (NHC) привличат внимание като лесно координиращи лиганди към редица преходни метали. С изолирането на първия свободен N-хетероциклен карбен (Arduengo 1991) става възможно директното получаване на органометални NHC комплекси. След първото им приложение от Herrmann в преходнометалния катализ, NHC набират широка популярност и се доказват като отлични лиганди, конкурират се успешно с фосфините. NHC комплексите намират приложение в редица реакции на кръстосано свързване за създаване на C-C, C-N и C-O връзки, както и в реакции на хидрогениране.

NHC са силни неутрални  $\sigma$ -донори, които образуват изключително здрави връзки с повечето метали. N-хетероциклените карбени притежават по-голяма термична устойчивост в сравнение с фосфорните лиганди, особено важно свойство, което допринася за стабилността на катализаторите. Каталитично най-успешните NHC-структури са базирани на имидазолиеви и 4,5-дихидроимидазолиеви соли, с обемисти ароматни или алкилови заместители при N-атоми. Редица изследвания показват, че еднозначното определянето на NHC като чисти  $\sigma$ -донори и пренебрегването на техните  $\pi$ -акцепторни свойства, е сериозно подценяване в изясняването на природата на връзката метал-карбен. Разбирането на стереоелектронните свойства на N-хетероциклените карбени биха улеснили и подпомогнали дизайна на нови каталитични системи.

В NHC, хетероциклената система е в най-голяма степен определяща за електронните свойства на лиганда, като добавяне на кондензирано ароматно ядро към нея позволява настройка на електронните свойства на карбена. Въвеждането на разнообразни функционални групи може да доведе до получаването на комплекси с по-широки приложения, като въвеждането на подходящи донорни лиганди може да промени тяхната разтворимост или модифицира каталитичната им активност.

## Цел и задачи

Цел на дисертационния труд е да се моделират химичните, фотофизичните и каталитичните свойства на N-хетероциклени карбенови комплекси с Pd и Pt чрез въвеждане на нафталимиден структурен елемент.

За постигането на тази цел си поставихме за решаване следните задачи:

1) синтез на NHC прекурсори (имидазолиеви соли) производни на бензо[de]имидазол[4,5g]изохинолина и изследване на фотофизичните свойства на съединенията, получени на всеки етап от синтетичния път, за разбиране и изясняване на електронните ефекти в спрегнатата система между имидазол и 1,8-нафталимид;

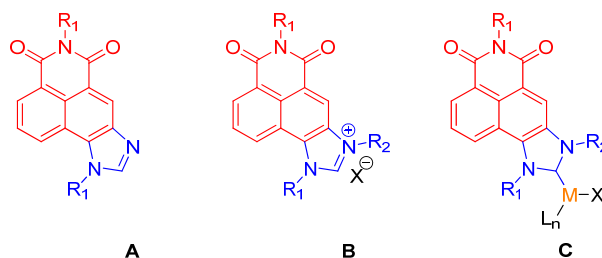
2) синтез на органометални N-хетероциклени карбенови комплекси от получените имидазолиеви соли и охарактеризиране на структурата на получените комплекси чрез ЯМР спектрални техники;

3) изследване на конформационното поведение на синтезираните комплекси чрез комбиниран подход от изчислителни и ДЯМР техники за изясняване структурата на обменящите се конформери, оценка на влиянието на стеричните и електронните ефекти върху наблюдаваните енергетични бариери на химичен обмен и изясняване на неговия механизъм.

4) изследване на каталитичната активност на новополучените органометални N-хетероциклени карбенови комплекси в реакции на кръстосано свързване.

## 1 Резултати и обсъждане

Флуоресцентни 1,8-нафталиמידни производни се отличават със своите отлични оптични свойства и намират приложение като багрила в редица оптично активни материали. Поради своите привлекателни електронни характеристики, именно 1,8-нафталиמידния скелет бе избран за получаване на имидазолиевии соли като изходни карбенови прекурсори. Предварителни изследвания на групата по Елементоорганична химия във ФХФ към СУ показват, че за постигане на по-ефективно спрежение между флуорофора и имидазола и по-голяма конформационна неподвижност се постига, когато имидазолът е директно кондензиран с нафталиמידното ядро (Фигура 1). Съобразно това, е желано получаване на имидазонафталимиди, техни кватернерни соли и преходнометални комплекси на съответстващите им карбени.



**Фигура 1.** Целеви съединения на: **A**: имидазо-нафталимиди; **B** имидазолиевии соли като NHC прекурсори; **C** органометални комплекси.

Нафталиמידната система се отличава с фотостабилност и чувствителност на флуоресценцията към заместителите, въведени в нафталеновите ядра. Всяка промяна на електронната плътност в карбеновия С-атом, индуцирана от степента на окисление на метала М и ефекти причинени от лигандите L при него, може да бъде пренесена в нафталиמידната система и да се отрази на нейните фотооптични свойства. Изследвания на съединения от типа **A** и **B** и комплекси от типа **C**, с различни донорни и акцепторни свойства на лигандите L, ще предоставят значима информация за разпределението на лигандните ефекти в цялата ароматна система и биха позволили да се изучават по-подробно електронните взаимодействия в системата лиганд-метал-NHC.

Целевите имидазолиевии соли, които са карбенов прекурсор, са синтезирани в няколко стъпки, за изходен продукт се използва 4-бромонафталов анхидрид (Схема 1). Изследване и доказване на структурите на всички съединения съпътстващи получаването на имидазолиевата соли е извършено чрез ЯМР спектроскопия. Чрез абсорбционна и емисионна спектроскопия са изследвани фотохимичните свойства.

### 1.1 Синтез на 4-амино-3-нитронафталимиди

#### 1.1.1 Синтез на 4-амино-3-нитронафталимиди

Първият етап от многостадийния синтез на имидазолиевии соли е нитрирането на търговски достъпния 4-бromo-1,8-нафталов анхидрид. Ориентиращото действие на бромния атом способства получаването главно на 5-нитро изомера. Получаването на ди- и тризаместени продукти зависи от регулиране на реакционното време и температура. Нашият опит показва, че най-добрите условия са изходните вещества да

реагират за 1ч при  $-5^{\circ}\text{C}$  и още 20 мин при стайна температура. В този случай добивът е 85-90 % след прекристализация из етилацетат.

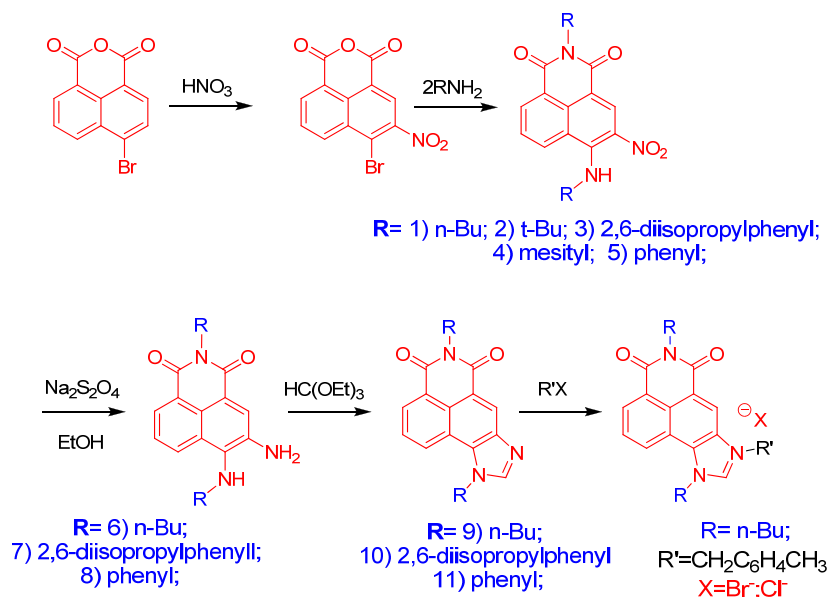


Схема 1. Получаване на имидазолиеви соли

### 1.1.2 Получаване на 2-бутил-6-(бутиламино)-5-нитро-1Н-бензо[de]изохинолин-1,3(2H)-дион (1)

Първият етап от получаването на 2-бутил-6-(бутиламино)-5-нитро-1Н-бензо[de]изохинолин-1,3(2H)-дион е заместването на бромния атом с n-BuNH-група, което протича по  $\text{S}_{\text{E}}2$  механизъм. То е подпомогнато от резонансното стабилизиране на  $\sigma$ -комплекса, дължащо се на наличието на нитро група на *o*-място и карбоксилна група на *p*-място спрямо халогенния атом. Необходимо е наличието на излишък от амина от поне един еквивалент за обезвреждането на напускащия НВг. Следващият етап е образуването на нафталимида, получаването му може да бъде извършено в кисела среда като пропионова или оцетна, което спомага отварянето на пирандионовия пръстен и улеснява атаката на нуклеофила. Поради достатъчната нуклеофилност на бутиламина, реакцията може да бъде проведена и в среда от етанол при кипене, което води до намаляване на реакционното време и по-високи добиви. Полученият продукт се пречиства чрез колонна флаш-хроматография.

### 1.1.3 Получаване на 2-трет-бутил-6-(трет-бутиламино)-5-нитро-1Н-бензо[de]изохинолин-1,3(2H)-дион (2)

За разлика от n-бутиловия изомер трет-бутил заместеният нафталимид не може да бъде получен в среда от етанол, най-високи добиви се получават при използването на оцетна киселина. Друга особеност при този изомер е удълженото реакционно време, дължащо се на стерични ефекти на трет-бутиловата група.

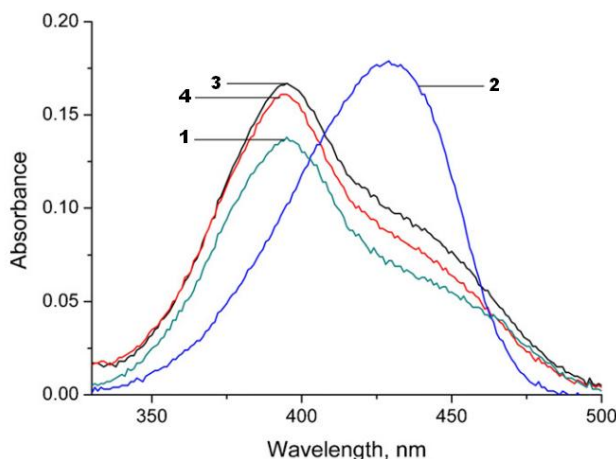
### 1.1.4 Получаване на диарил заместени нафтаимиди (3, 4 и 5)

Реакцията протича в два етапа. През първия етап бромният атом се замества със съответния анилин. След установяване на края на този етап с помощта на тънкослойна хроматография, към реакционната смес се добавя оцетна киселина. Във втория етап на реакцията под действието на добавената киселина се спомага отварянето на пирандионовия пръстен и се улеснява атаката на нуклеофила. По този начин са получени три нови диарил заместени нафталимиди, реакцията е проведена съответно с 2,6-диизопропиланилин (3), мезитиламин (4) и анилин (5).

### 1.1.5 Фотофизични свойства

UV/Vis абсорбционните свойства на съединения 1, 2, 3 и 4 са изследвани. Резултатите могат да бъдат обобщени по следния начин: а) наблюдават се два абсорбционни максимума за всички съединения; б) абсорбционните свойства показват зависимост от полярността и основността на разтворителя; в) обема на заместителите при N-атом на четвърта позиция оказва влияние върху спектралните характеристики.

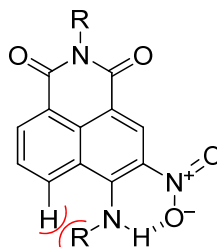
Главният максимум се наблюдава като широка ивица между 380 и 410 nm и се дължи на  $\pi$ - $\pi^*$  преход характерен за ароматни пръстени. Вторият абсорбционният максимум се наблюдава като ясно очертано рамо около 440-450 nm и е предизвикан от вътрешномолекулен пренос на заряд характерен за 4-заместени нафталимиди (Фиг. 2). Съотношението на интензитетите на двата максимума при съединение 1 в неполярни разтворители е  $\approx 0.45$ .



**Фигура 2.** Абсорбционни спектри на съединения 1-4 в  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $c = 10^{-5}$  M

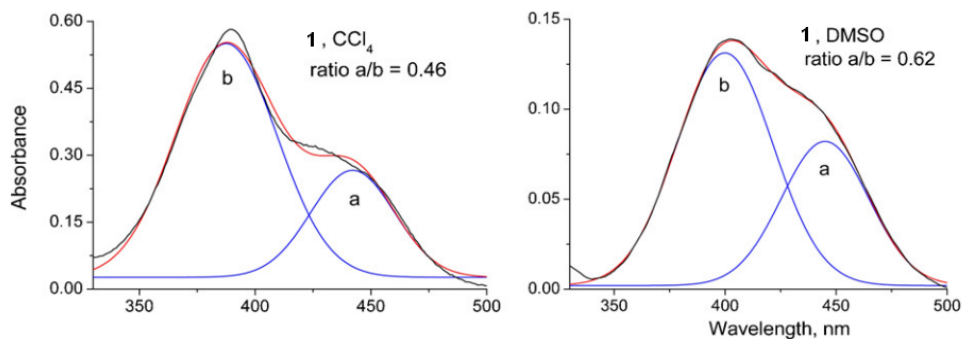
Между протонът на 5-позиция и въглеродородния заместител при N-атом съществува стерично отблъскване известно като “*peri*”-ефект. За да се намали стеричното отблъскване, протонът при amino-групата се ориентира към *peri*-протонът. Присъствието на нитро-група на 3-позиция повлиява ориентацията на заместителите при азота, което затруднява свободната ротация и води до образуването на водородна връзка. Стабилизацията получена от наличието на водородната връзка води до предпочитане на конформери, при които е възможно нейното осъществяване (Фиг. 3).





**Фигура 3.** *Peri*-ефект наблюдаван при съединения **1**, **3** и **4**

Интензитетът на ивицата дължаща се на вътрешномолекулен пренос на заряд силно зависи от степента на спрежение между свободната електронна двойка при N-атом и нафталимидната система. Колкото по-силна е водородната връзка толкова по-слаб е интензитетът на вътрешномолекулния пренос на заряд. Точно това се наблюдава при съединение **1**, съотношението на двата абсорбционни максимума се променя с промяната на полярността на разтворителя, при съединение **1** в неполярен разтворител като  $\text{CCl}_4$  е 0.46, докато в DMSO, полярен разтворител, който значително повлиява на водородната връзка, е 0.62 (Фиг. 4). Този ефект на разтворителя е характерен и за съединения **3** и **4**. Наблюдаваното батохромно отместване на основния максимум, не се дължи на положителен солватохромизъм, а на стабилизирането на различна геометрия на основното състояние с промяната на полярността на разтворителя.

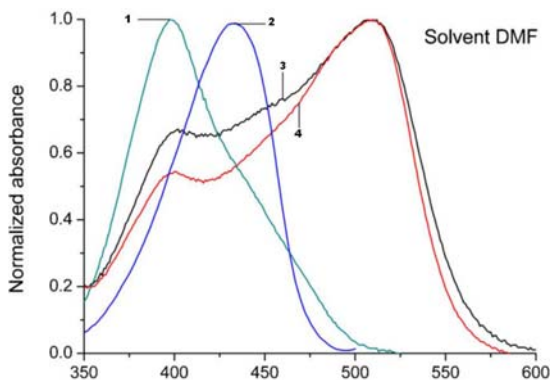


**Фигура 4.** Промяна на съотношението на абсорбционните максимума с промяна на полярността на разтворителя при **1**

При съединение **2** не се наблюдава този ефект на полярния разтворител. Заради по-големия обем на трет-бутиловата група, “*peri*”-ефектът доминира над стабилизацията на водородната връзка, поради което съотношението на двата абсорбционни максимума не се повлиява с промяната на полярността на разтворителя. Подобно поведение се наблюдава при моноалкилирани 4-амино заместени нафталимиди, при който липсва  $\text{NO}_2$  група. Именно това е още едно потвърждение на наблюдавания ефект при съединения **1**, **3** и **4**.

Интересно е и поведението на съединения **3** и **4** в базичен разтворител като DMF. Разтворите им са оцветени в червено, а не в светло жълто, както е в други разтворители, а абсорбционните им максимума са отместени батохромно с около 80 nm (Фиг. 5). Това поведение съответства на депротониране на amino групата и зареждане на нафталимидното ядро с отрицателен заряд. Същото явление е характерно за 4-аминозаместени нафталимиди, без наличието на нитро група в съседство, но само в присъствие на силни бази. Главните фактори, които обуславят тази N-H киселинност на

съединения **3** и **4** са: наличието на ароматна система като заместител при N-атом; както и наличието на електроноакцепторна нитро група, която стабилизира спрегнатата база. Като заключение може да се каже, че N-атом не притежава базични свойства при съединения **3** и **4**.



Фигура 5. Абсорбционни спектри на съединения 1-4 в DMF

## 1.2 Синтез, структура и свойства на имидазолиевни соли

### 1.2.1 Получаване на 2-бутил -6-(бутиламино)-5-амино-1H-бензо[de]изохинолин-1,3(2H)-дион

Следващата стъпка от синтеза на имидазолиевните соли е редукцията на нитро групата до 3,4-диамино заместени нафталимиди. Най-добри резултати при съединение **1** бяха постигнати при използване на газообразен водород при нормално налягане и Pd/C. При оптимизиране на реакционните условия беше установено, че при количества на катализатора, надвишаващи 10 тегловни процента, добивът на аминопроизводното намалява, за сметка на неидентифицирани продукти, които предполагаемо са продукти на деароматизация, съдейки от липсата на характерен червен цвят, протекла с участието на катализатора и улеснена от резонансното участие на бутиламино и срещулежащата карбонилната група в субстрата. Редукцията на съединение **2** не беше възможна поради ниската му разтворимост.

При съединения **3**, **4** и **5**, които са с ароматен заместител при amino групата на 4-позиция, редукцията на нитро групата не протича с желанния резултат при провеждане на реакцията в DMF. Това се дължи на получаването на стабилен анион, в следствие на депротониране на amino групата на 4-позиция, това е наблюдавано и с UV/Vis спектрометрия. Участието на нитро групата в стабилизирането на спрегнатата база, затрудняват нейната редукция, в този случай е предпочетена реакцията на присъединяване на водород към ароматната система.

За избягването на тази странична реакция, редукцията на съединения **3** и **5** е проведена с натриев дитионит, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, в етанол при кипене. Същите условия бяха приложени и за редукцията на съединение **1**, което доведе до по-кратко реакционно време за получаването на съответния диаминозаместен нафталимид<sub>7</sub> в сравнение със случая, когато за редуциращ агент се използва H<sub>2</sub>/Pd/C.

### 1.2.2 Получаване на 1,8-Нафталимидо[1,2-*d*]-1*H*-имидазол

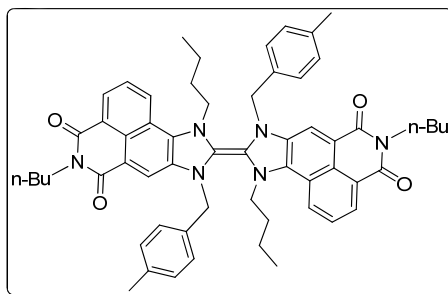
Следващата стъпка след получаването на диамино заместен нафталиמיד е синтеза на нафтоимидазоловия скелет. Реакцията на циклизиране е проведена в излишък от триетилортоформиат, за катализатор се използва метансулфонова или *p*-толуен сулфонова киселина ( $\approx 10 \text{ mol}\%$ ). Характерно за продуктите е, че са безцветни, малки примеси могат да доведат до оцветяването им в светложълто.

### 1.2.3 Кватернизиране на 1,8-Нафталимидо[1,2-*d*]-1*H*-имидазол

В следващия етап е извършено N-алкилиране и N- на 1,8-нафталимидо[1,2-*d*]-1*H*-имидазол до съответната имидазолиева сол. Получените имидазолиеве соли са предшественици на N-хетероциклените карбени. Първоначално кватернизирането на съединение **9** бе извършено в четирикратен излишък на 4-метилбензил бромид в среда от етилацетат при  $70^\circ\text{C}$ , като полярен апротонен разтворител, който улесняват нуклеофилната атака и утаява получената кватернерна сол с добив около 90 %. В последствие установихме, че провеждането на реакцията само в среда от метилбензил бромид или хлорид при  $80^\circ\text{C}$  води до по-кратки реакционни времена.

Съединения **10** и **11** се оказаха нереактивоспособни при тези условия на кватернизиране, дори при реакция с метилтозилат.

Всички опити да бъде изолиран свободен карбен чрез депротониране на имидазолиевата сол, водеха до получаването на продукт на димеризация на карбена до съответния тетрааминоетилен.



Фигура 6. Продукт на димеризация на карбена

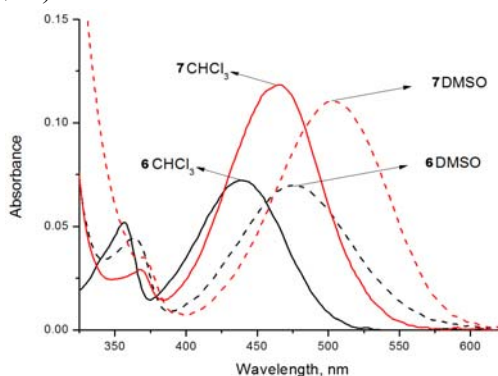
### 1.2.4 Фотофизични свойства

Абсорбционните и емисионните свойства на съединения **6**, **7**, **9**, **10**, кватернерната сол и продуктът на димеризация на карбена са изследвани чрез UV-Vis спектроскопия.

#### 1.2.4.1 Диамино производни

В абсорбционните спектри на съединение **6** се наблюдава абсорбционен максимум причинен от вътрешномолекулен пренос на заряд характерен за спрегнати *push-pull* системи (Фиг. 7). При аналога на съединение **6**, но без amino група на 4-позиция, абсорбционния максимум е при  $427 \text{ nm}$  в  $\text{CHCl}_3$ , докато при съединение **6** се наблюдава при  $439 \text{ nm}$ , което показва, че и двата N-атоми участват във вътрешномолекуления пренос на заряд. Заместителя на при N-атом на 3-позиция също оказва влияние, при промяна на алкилната с арилна група при съединени **7** води до

абсорбционен максимум при 464 nm и почти двойна стойност на моларна абсорбируемост (Таблица 1).



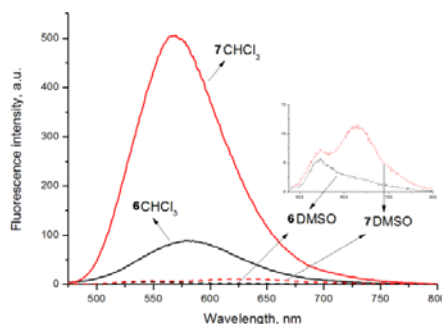
**Фигура 7.** Абсорбционни спектри на съединения **6** и **7** в  $\text{CHCl}_3$  и DMSO

Промяната на хлороформа с по-полярен разтворител като DMSO води до батохромно отместване на абсорбционния максимум, в следствие на положителен солватохромизъм и при двете съединения, но без значителна промяна в моларна абсорбируемост.

**Таблица 1.** Абсорбционен и емисионен максимум ( $\lambda_{\text{max}}$ ,  $\lambda_{\text{em}}$ ), моларна абсорбируемост ( $\epsilon$ ), квантов добив ( $\Phi_f$ ), Стоксово отместване ( $\Delta\nu_{\text{St}}$ ) за съединения **6** и **7**

Проба	$\lambda_{\text{max}}$ [nm]	$\epsilon$ [ $M^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]	$\lambda_{\text{em}}$ [nm]	$\Phi_f$	$\Delta\nu_{\text{St}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
<b>6</b> $\text{CHCl}_3$	439	7100	580	0.16	5538
<b>7</b> $\text{CHCl}_3$	464	11800	567	0.32	3915
<b>6</b> DMSO	475	7000	542	0.006	2602
<b>7</b> DMSO	503	11000	545	0.017	1532

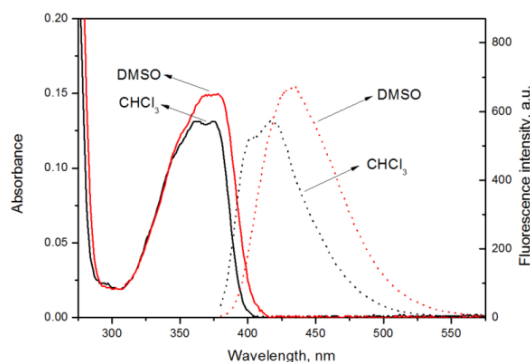
Съединения **6** и **7** флуоресцират, излъчват в жълтата част на спектъра, в неполярни разтворители като  $\text{CHCl}_3$  (Фиг. 8). Арилният заместител при N-атом повлиява силно квантовия добив, като го удвоява, и води до значително намаляване на Стоксовото отместване. Двете съединения показват по-слабо интензивна флуоресценция от N-бутил-4-бутиламино-1,8-нафталимид, при когото липсва заместител на 3-позиция. Електродонорен заместител на 3-позиция силно повлиява природата на възбуденото състояние и начините на релаксация, което е още по-видно в полярни разтворители като DMSO, като води до почти пълна загуба на флуоресценцията.



**Фигура 8.** Флуоресцентни емисионни спектри на **6** и **7** в хлороформ и DMSO

### 1.2.4.2 1,8-Нафталимидо[1,2-*d*]-1*H*-имидазол

При съединения **9** и **10** двата N-атома, съответно на 3- и 4-позиция, участват в изграждането на кондензирания имидазолов пръстен, по този начин се елиминират донорните свойства на азотните атоми. За разлика от съединения **6** и **7** не се наблюдава ивица породена от вътрешномолекулен пренос на заряд, при съединения **9** и **10** се наблюдава  $\pi$ - $\pi^*$  преход (Фиг. 9), който е характерен за незаместен 1,8-нафталиמיד, при които абсорбционният максимум е при 350 nm, а моларна абсорбируемост е в порядъка на  $10\,000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ .



**Фигура 9.** Абсорбционни (пътна линия) и емисионни (прекъсната линия) спектри на съединение **9** в  $\text{CHCl}_3$  и DMSO

При двете съединения се наблюдава батохромно отместване. Друга характеристика е, че вида на заместителите при N-атом на 3-позиция вече не влияе върху позицията на абсорбционния максимум (Таблица 2). Абсорбционните характеристики и на двете изследвани съединения не показват влияние от полярността на разтворителя.

**Таблица 2.** Абсорбционен и емисионен максимум ( $\lambda_{\text{max}}$ ,  $\lambda_{\text{em}}$ ), моларна абсорбируемост ( $\epsilon$ ), квантов добив ( $\Phi_f$ ), Стоксово отместване ( $\Delta\nu_{\text{St}}$ ) за съединения **9** и **10**

Проба	$\lambda_{\text{max}}$ [nm]	$\epsilon$ [ $\text{M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ]	$\lambda_{\text{em}}$ [nm]	$\Phi_f$	$\Delta\nu_{\text{St}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
<b>9</b> $\text{CHCl}_3$	374	13100	417	0.36	2757
<b>10</b> $\text{CHCl}_3$	374	13600	412	0.30	2466
<b>9</b> DMSO	378	14900	432	0.46	3307
<b>10</b> DMSO	378	<sup>a</sup>	425	-	2926

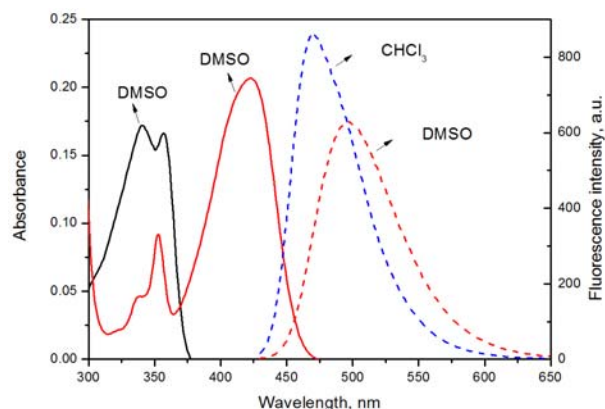
<sup>a</sup> поради мътност на пробата не са регистрирани експ. стойности

Двете съединения излъчват в синята част на спектъра. За разлика от диамино заместените съединения **6** и **7** флуоресценцията им не се гаси в полярни разтворители, промяната на разтворителя от хлороформ на диметилсулфоксид води до увеличение на квантовия добив от 36 % на 46 % за съединение **9**.

### 1.2.4.3 Кватернерна сол и димер

При кватернерната имидазолиева сол наличието на положителен заряд при N-атом на трета позиция води до хипсохромно отместване на абсорбционния максимум и до увеличаване на вибрационните нива (Фиг. 10). Промяната на полярността на разтворителя, от хлороформ на диметилсулфоксид, не засяга позицията на

абсорбционния максимум, като повишава слабо моларната абсорбируемост (Таблица 3). При имидазолиевата сол не се наблюдавана флуоресценция.



**Фигура 10.** Абсорбционни спектри (плътна линия) на **имид. сол** (в черно) и **димер** (в червено) в DMSO и емисионни спектри на **димер** ( прекъсната линия) в  $\text{CHCl}_3$  и DMSO

Изследваният тетрааминоетилен показва напълно различни свойства в сравнение с тези на съединения **6**, **9** и кватернерната сол. Абсорбцията на димера се характеризира с широка, интензивна и асиметрична линия с максимум на 420 nm, позицията му не зависи от полярността на разтворителя (Таблица 3). Липсата на чувствителност към полярността на разтворителя и повишената моларна абсорбируемост показват, че този преход не се дължи на вътрешномолекулен пренос на заряд, характерен за съединения **6** и **7**, от друга страна димерът абсорбира във видимата част на спектъра, което е нехарактерно за съединения **9** и **10**. Тези експериментални наблюдения показват, че свободните електронните двойки при двата N-атома участват в стабилизирането на двойната връзка между двата хромофора. Най-характерното свойство на димера е неговата ясно изразена силна флуоресценция, която се характеризира с квантов добив близък до 1, който не се влияе от типа на разтворителя.

**Таблица 3.** Абсорбционен и емисионен максимум ( $\lambda_{\text{max}}$ ,  $\lambda_{\text{em}}$ ), моларна абсорбируемост ( $\epsilon$ ), квантов добив ( $\Phi_f$ ), Стоксово отместване ( $\Delta\nu_{\text{St}}$ ) за кватернерна сол и димер

Проба	$\lambda_{\text{max}}$ [nm]	$\epsilon$ [ $M^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]	$\lambda_{\text{em}}$ [nm]	$\Phi_f$	$\Delta\nu_{\text{St}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
кв. сол $\text{CHCl}_3$	356(340)	13400	- <sup>a</sup>	-	-
кв. сол DMSO	356(340)	16600	-	-	-
димер $\text{CHCl}_3$	420(352)	23700	470	0.89	2530
димер DMSO	420(352)	20700	497	0.97	3689

### 1.3 Синтез, структура и свойства на паладиеви комплекси на азот-хетероциклени карбени

Следващият етап от синтеза е получаването на органометални комплекси. Невъзможността да бъде изолиран съответния свободен карбен поради ниската му стабилност, което води до неговото лесно димеризиране. Съобразно с това, за синтеза на комплексите е избран метод на генериране на карбен *in situ*, чрез

депротониране от външна база, в присъствие на подходящо димерно органометално съединение, при провеждане на реакциите в инертна атмосфера.

### 1.3.1 Синтез на N-хетероциклен комплекс съдържащи паладацикъл.

Синтезирани са два паладациклични комплекса, орто-паладиран диметилбензиламино (ДМБА) комплекс и фосфопаладацикличен комплекс.

#### 1.3.1.1 Синтез на (NHC)Pd(dmba)X (X = Cl, Br), комплекс 1

Първата стъпка от синтеза на комплекса е получаването на паладацикъл *in situ*, от ДМБА и PdCl<sub>2</sub> в CH<sub>3</sub>CN в присъствие на K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при 80°C. Следващият етап е прякото образуване на ДМБА-циклопаладиран N-хетероциклен карбенов комплекс след добавянето на имидазолиевата сол.

При прякото следване на процедурата описана в литературните източници, желаният комплекс беше получен, но с ниски добиви, а главният продукт е тетрааминоетиленът. След вариране на процедурата, бяха намерени най-добрите условия за получаване на този карбенов комплекс, които включваха намаляване на еквивалентите на базата, провеждането на втория етап на реакцията при 50°C и увеличаване на използваното количество [PdCl(dmba)]<sub>2</sub> от 0.5 на 0.75 еквивалента (Схема 2). При така проведената реакция е постигнат добив от 80 % на желания комплекс след колонна хроматография, а получаването на димер на карбена беше намалено до 10 %. Съществен е и изборът на разтворител. Използването на разтворители като метиленхлорид, толуен, ТХФ и диоксан, води до разпадане на реактантите и образуване на елементарен паладий.

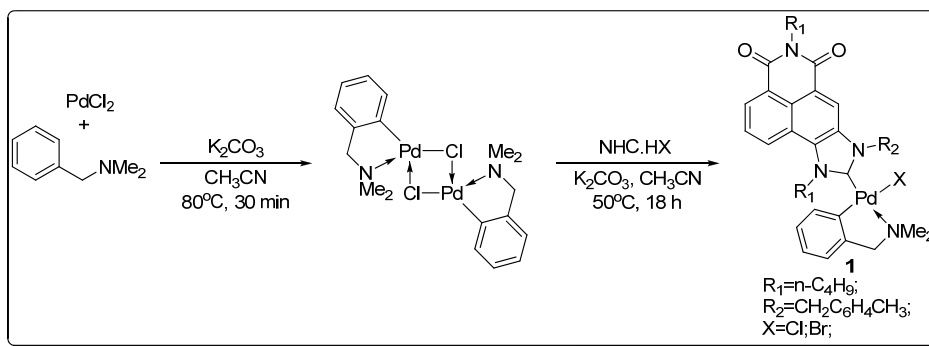


Схема 2. Получаване на комплекс 1

#### 1.3.1.2 Синтез на (NHC)(*o*-(ди-*o*-толилфосфино)-бензил]паладий(II)Cl, комплекс 2

Първият етап от синтеза на този комплекс е получаването на Гриняровият реактив *o*-толилмагнезиев бромид в инертна атмосфера от аргон. Следващата стъпка е образуването на C-P връзката, при реакция на Гриняровия реактив с PCl<sub>3</sub>. Тази реакция също налага провеждането и в инертна и суха среда, с цел да се избегне възможна хидролиза на фосфорния трихлорид. В следващия етап от синтезата се извършва ортопаладиране на получения трис-*o*-толилфосфин и паладиев ацетат до *транс*-ди( $\mu$ -ацетато)-бис[*o*-(ди-*o*-толилфосфино)бензил]дипаладий(II).

Последната стъпка е нуклеофилна атака от N-хетероцикления карбен към предварително полученото димерно фосфоропаладиево съединение, след генерирането на карбена *in situ* в присъствие на база,  $K_2CO_3$  (схема 3). Първоначално за получаването на карбеновия комплекс бяха използвани същите условия, както използваните за получаването на  $(NHC)(dmba)PdCl$  комплекси от Kantchev и сътрудници, но отново основният добив беше продуктът на димеризация на карбена. Тук също бяха оптимизирани реакционните условия, както при получаването на комплекс **1** и комплексът **2** е получен с добив от 84%.

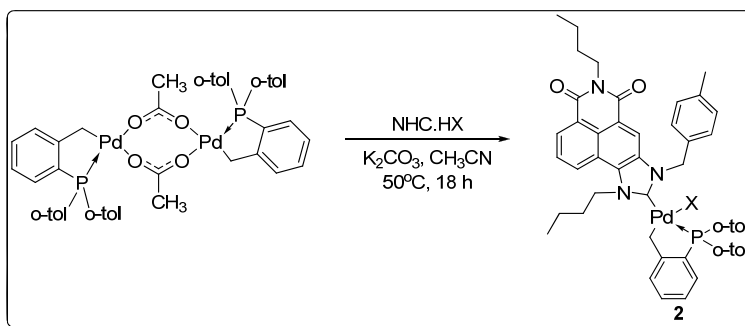
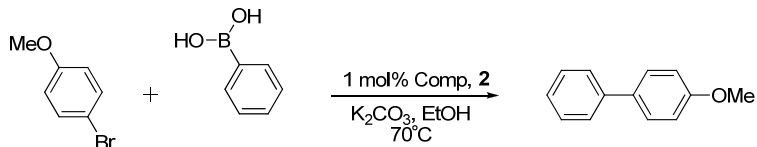


Схема 3. Синтез на  $(NHC)(o\text{-}(ди\text{-}o\text{-толилфосфино})\text{-бензил})\text{паладий(II)X}$

### 1.3.1.3 Каталитична активност на комплекси **1** и **2**

За изследване на каталитичната активност на паладациклените комплекси **1** и **2** е избрана реакцията на *Suzuki-Miyaura*, поради нейните възможности за получаване на широк кръг от несиметрично заместени биарили и употребата на сравнително меки условия, и ниска токсичност на използваните реагенти в сравнение с прилаганите в други реакции на кръстосано свързване. Реакцията на *Suzuki-Miyaura* е толерантна към широк набор от функционални групи, като природата на предкатализатора, използвания разтворител и база са от огромно значение за постигането на високи добиви. За моделни реагенти са избрани фенолборонова киселина и 4-бромоанизол.

Първата стъпка е определянето наличието на каталитична активност и определянето на нужното количество катализатор в следващите експерименти. Първоначално е извършен препаративен експеримент в скала от 1 mol%, с комплекс **2** в среда от етанол и провеждането на реакцията в инертна атмосфера:



Реакцията е разработена след 6 часа, суровият продукт е пречистен чрез колонна хроматография и изолиран като бяло твърдо вещество с добив от 90 %.

В следващия етап е извършен избор между комплекс **1** и **2** в количество за всеки от 0.1 mol%, при същите условия, но при удължено реакционно време от 12 часа, за последващ избор на разтворител и база. В този случай комплекс **1** показва по висока активност с добив от 35 % от желания 4-метоксибифенил, именно той е избран за



следващите изследвания, срещу 27 % добив с фосфаладацикличния аналог. Добивите са определени с  $^1\text{H}$  NMR спектроскопия, използван е фeroцен като вътрешен стандарт.

- Избор на разтворител

При избор на най-подходящ разтворител за реакцията *Suzuki-Miyaura*, количеството на използвания катализатор **1** е намалено до 0.033 %, за база е използван калиев карбонат в няколко разтворителя. Съответните резултати са обобщени в Таблица 4, най-добри резултати са постигнати с толуен и със смес от диметоксиетан/вода = 5:1 в инертна атмосфера и в двата случая. Двата разтворителя са използвани при избора на най-подходяща база.

**Таблица 4.** Избор на разтворител в реакция на *Suzuki-Miyaura*

№	Разтворител	Условия	Добив (%)
1	вода	аргон	6
2	DME	аргон	8
3	DME-H <sub>2</sub> O, 5:1	аргон	72
4	диоксан	аргон	7
5	диоксан-H <sub>2</sub> O, 5:1	аргон	42
6	CH <sub>3</sub> CN	аргон	19
7	CH <sub>3</sub> CN-H <sub>2</sub> O, 5:1	аргон	10
8	изопропанол	аргон	7
9	етанол	въздух	7
10	етанол	аргон	29
11	толуен	аргон	82
12	THF	аргон	9

Реакционни условия: 4-бромоанизол (0.1 mmol), фенилборонова киселина (1.2 екв.), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(3 екв.), комплекс **1**(0.033 mol%), разтворител (0.6 mL), 12 h.

- Избор на база

Поради значението на използваната база в реакцията на *Suzuki-Miyaura*, са тествани най-често цитираните в литературата бази (Таблица 5). Най-добри резултати са получени с калиев фосфат в смес от диметоксиетан/вода = 5:1 и калиев карбонат в толуен.

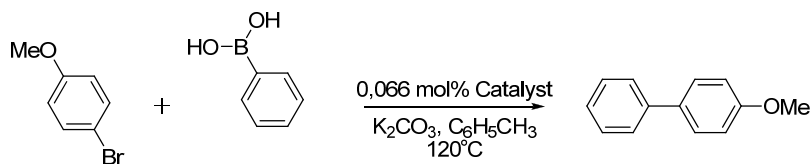
**Таблица 5.** Избор на база в реакция на *Suzuki-Miyaura*

№	Разтворител	База	Добив (%)
1	DME-H <sub>2</sub> O, 5:1	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	7
2	толуен	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	83
3	толуен -H <sub>2</sub> O, 5:1	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	7
4	DME-H <sub>2</sub> O, 5:1	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	7
5	DME-H <sub>2</sub> O, 5:1	CsF	4
6	DME-H <sub>2</sub> O, 5:1	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	85
7	DME-H <sub>2</sub> O, 5:1	Ba(OH) <sub>2</sub>	5
8	толуен	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	66
9	толуен -H <sub>2</sub> O, 7:1	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	66

Реакционни условия: 4-бромоанизол (0.1 mmol), фенилборонова киселина (1.2 екв.), база (3 екв.), комплекс **1** (0.033 mol%), разтворител (0.6 mL), нагряване до 120°C, 12 h, под аргон.

- Сравняване на двата катализатора

След оптимизиране на реакционните условия и избирането на най-добрите, каталитичната активност на двата комплекса е сравнена отново. За провеждането на реакцията е предпочетен толуен, поради по-високата си точка на кипене и по-малко дразнещите и токсичните си свойства. Този препаративен експеримент е проведен в 1 mmol скала спрямо 4-бromoанизола, а използваното количество катализатор е увеличено на 0.066 mol%. Двата комплекса показаха висока активност с добив на 4-метоксибифенил от 95 % след пречистване с колонна хроматография:



От проведеното изследване могат да бъдат направени следните изводи:

1. В реакцията на *Suzuki-Miyaura* са тествани различни каталитични условия и са подбрани най-добрите са подбрани за представянето на комплекси **1** и **2**.
2. При използването на оптимизираните условия и двата катализатора показаха висока каталитична ефективност, въпреки използването на дезактивиран реагент като 4-бromoанизола, който забавя етапа на окислително присъединяване в каталитичния цикъл, съответно и скоростта на цялата реакция.
3. Постигнатите резултати предоставят добра основа за бъдещи каталитични изследвания за установяване на приложението на двата катализатора с различни реагенти.

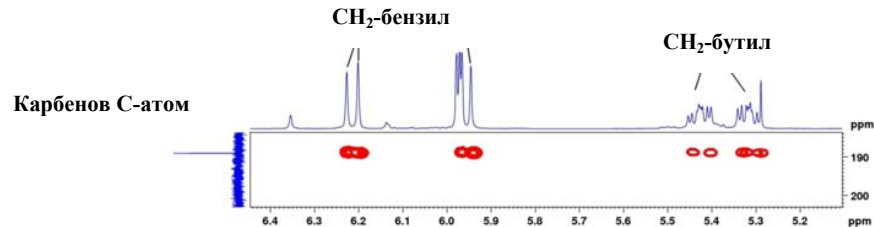
#### 1.3.1.4 Структура на комплекси **1** и **2**

За доказване на структурата на комплекси **1** и **2** са използвани 1D и 2D ЯМР спектри в разтвор. При комплекс **2** в ЯМР спектрите при стайна температура се наблюдава междинен обмен между два конформера и сигналите са широки, поради това за доказване на структурата и за изследване на конформационното равновесие са проведени ЯМР експерименти при различни температури в обхвата от 223 до 328 K. В ЯМР спектрите на комплекс **1** при стайна температура се наблюдава наличието на само един предпочетен конформер, съединението е статично в ЯМР времевата скала при стайна температура.

##### 1.3.1.4.1 Комплекс **1**

В <sup>13</sup>C ЯМР спектри сигналът на карбеновият C-атом за комплекс **1** е при 189 ppm и е отнесен чрез хетерокорелацията в <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C НМВС спектъра през три връзки с диастеротопните протони от крайните CH<sub>2</sub>-групи при N-атоми от бутиловия и бензиловия заместител (Фиг. 11). При други ННС паладациклични комплекси получени от N,N-диметилбензиламин карбеновият C-атом е в обхвата на 175-177 ppm за имидазолин-2-илиденовите комплекси, докато за наситените им аналози 4,5-дихидро имидазолин-2-илиденовите комплекси е в обхвата 203-205 ppm, а за бензимидазолин-2-илиденовите комплекс сигналът е при 183 ppm. По донорни свойства на ННС системата

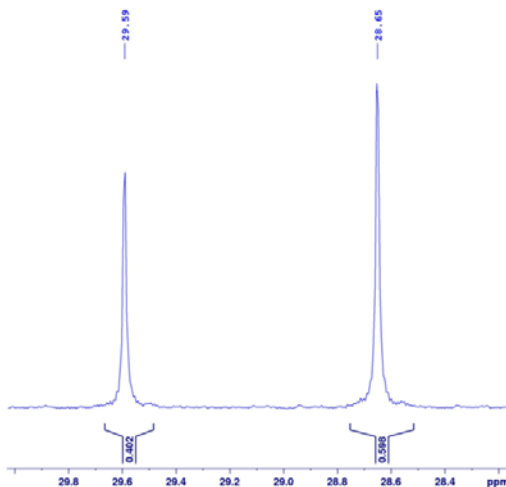
на комплекс **1** е между имидазолин-2-илиденовите системи и 4,5-дихидро имидазолин-2-илиденовите, които са по-силни  $\sigma$ -донори.



**Фигура 11.** Част от  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  НМВС спектъра на комплекс **1**

#### 1.3.1.4.2 Комплекс 2

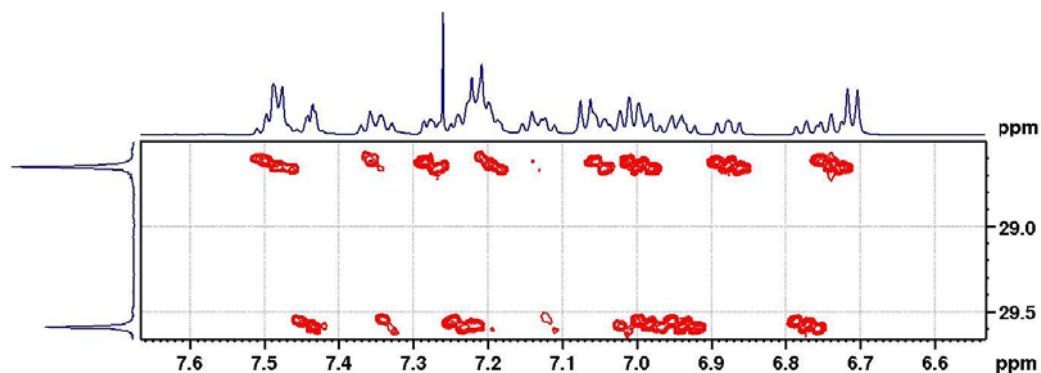
Поради наличието на два конформера, в съотношение 1.5:1 при 233 К, в  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектрите (Фиг. 12) на комплекс **2** се наблюдават по две резонансни честоти за всяко нееквивалентно ядро. В  $^{13}\text{C}$  спектри карбеновите въглеродни атоми резонират при 195.8 ppm за главния конформер и съответно при 195.4 ppm за по-малко предпочетения конформер и в този случай карбеновата система попада в по-слабо поле от аналогични фосфалатадациклични комплекси с имидазолин-2-илиденови лиганди, което е потвърждение за по-силните  $\sigma$ -донорни свойства на 4,6-диоксотетрахидробензо[de]имидазо[4,5-g]изохинолин-9(4H)-илиденовата система, като наподобява свойствата на наситените N-хетероциклените карбени.



**Фигура 12.**  $^{31}\text{P}$  спектър на комплекс **2** при 233 К

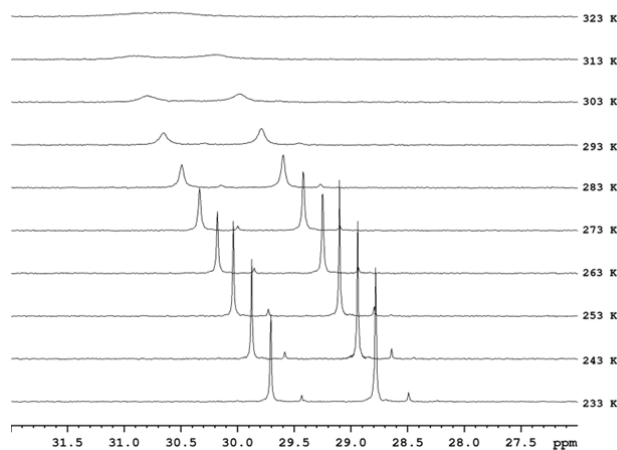
Карбеновите въглеродни сигнали са дублети с константа на спин-спиново взаимодействие  $^2J(\text{C}_{\text{carbene}}\text{-Pd-P})_{\text{trans}} = 142.0$  Hz. Стойността и носи структурна информация за комплекса, което показва, че P-атом е разположен *trans* спрямо карбена, докато при *cis*-комплекси с фосфорни лиганди константите на куплиране са от порядъка на 12 Hz.

За успешното отнасяне на сигналите в  $^1\text{H}$  спектъра на четирите фенилови ядра (14 нееквивалентни ядра) е използвана далечна хетероядрена корелация  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  НМВС (Фиг. 13).



Фигура 13. Част от  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  HMQC спектър на ароматните протони на комплекс **2**

### 1.3.1.4.3 Изследване на конфигурационната стереохимия на комплекс **2**



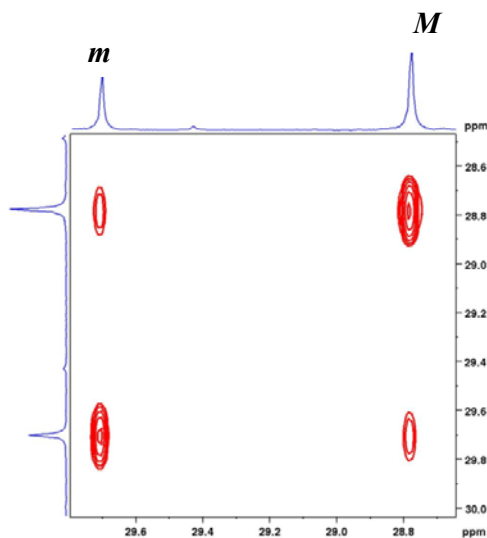
Фигура 14.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  спектри на комплекс **2** в  $\text{CDCl}_3$  при различна температура

Динамичното поведение на комплекс **2** е изследвано в температурния интервал от 233 К до 323 К в  $\text{CDCl}_3$ , населеностите на двата конформера се променят от 1.59:1 при 233 К до 1.17:1 при 293 К (Фиг. 14). За количествена оценка на наблюдавания обменен процес е използвано интегриране на сигналите от 2D  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  EXSY спектри в интервала от 233 К до 283 К с времена на смесване от 0.075 до 1.5 s (Фиг. 15). Населеностите на двете състояния са получени чрез интегриране на 1D  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  спектрите. Изчислените скоростни константи за преминаване от предпочетения към по-малко населения конформер са в интервала  $0.13\text{--}19.66\text{ s}^{-1}$ , докато за обратната реакция са  $0.20\text{--}24.73\text{ s}^{-1}$ . Изчислените активационни параметри за наблюдавания обменен процес за комплекс **2** са обобщени в таблица 6.

Таблица 6. Експериментално изчислени активационни параметри за комплекс **2**

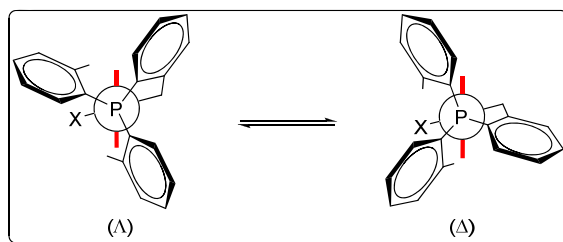
Обмен	$\Delta H^\ddagger(298\text{K})$	$\Delta S^\ddagger(298\text{K})$	$\Delta G^\ddagger(298\text{K})$	$R^2$
<i>M</i> към <i>m</i>	$12.7 \pm 0.4$	$-7.4 \pm 1.6$	$14.96 \pm 0.07$	0.9999
<i>m</i> към <i>M</i>	$12.2 \pm 0.4$	$-9.1 \pm 1.6$	$14.87 \pm 0.07$	0.9999

Най-вероятният механизъм за динамичното поведение на комплекс **2** е затруднена ротация около връзката P-C при фосфония лиганд, така наречената “propeller” изомерия, равновесие между дясно завъртян ( $\Delta$ ), и ляво завъртян ( $\Lambda$ ) конформер (Фиг. 16). С най-нисък енергетичен бариер при P(*o*-tol)<sub>3</sub> комплексите протича „2-ring flip” механизма, но досега липсват литературни данни за подобно динамично поведение за системата Pd(2-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>P(*o*-tolyl)<sub>2</sub>), и поради тази причина трудно може да се определи предпочетения „n-ring flip” механизъм.



**Фигура 15.**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  EXSY на комплекс **2** при 233 K в CDCl<sub>3</sub>, време на смесване 1.3 s

За да се отнесат сигналите на конформерите в ЯМР спектрите бяха проведени DFT изчисления на ниво B3LYP/ECP (LanL2DZ за Pd и 6-31G\* за останалите атоми) и бяха изчислени химичните отмествания, както и населеностите на отделните конформери при 243 K. Получи се много добро съответствие между ЯМР експерименталните и теоретично предсказаните населености ( $\Lambda$  към  $\Delta = 67 : 33$  %, което възпроизвежда населеностите в  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектър при 243 K ( $M$  към  $m = 67 : 33$  %). Въз основа на тези данни беше отнесен по-предпочетения конформер като ляво завъртян ( $\Lambda$ ), а по-малко предпочетения като дясно завъртян ( $\Delta$ ) конформер. Разликите в експерименталните ЯМР химични отмествания на двата конформера са много малки (по-малки от 0.1 ppm в  $^1\text{H}$  и по-малко от 1 ppm в  $^{31}\text{P}$  спектри) и са сравними с очакваните грешки в теоретично предсказаните ЯМР химични отмествания. Поради тази причина последните не могат да бъдат надеждна основа за отнасяне на конформерите.



**Фигура 16.** Вероятен механизъм за динамичното поведение на комплекс **2** (в червено е представена равнината на NHC)

### 1.3.2 Синтез на бискарбенов комплекс 3

При реакция на карбен, генериран *in situ* от имидазолиевата сол.  $\text{NHC}\cdot\text{HCl}$  в присъствие на бис(диметилсулфоксид) паладиев (II) дихлорид,  $\text{Pd}(\text{dmsO})_2\text{Cl}_2$ , в ТХФ при работа в инертна атмосфера от аргон, с цел да бъде получен съответния  $\text{Pd}(\text{dmsO})(\text{NHC})\text{Cl}_2$  комплекс, с най-голям добив беше изолиран бискарбенов комплекс  $\text{trans-Pd}(\text{NHC})_2\text{Cl}_2$ , **3**, (Схема 4). След оптимизиране на съотношението имидазолиева сол: $\text{Pd}(\text{dmsO})_2\text{Cl}_2$  до 2:1.5, комплекс **3** е изолиран с добив от 72%.

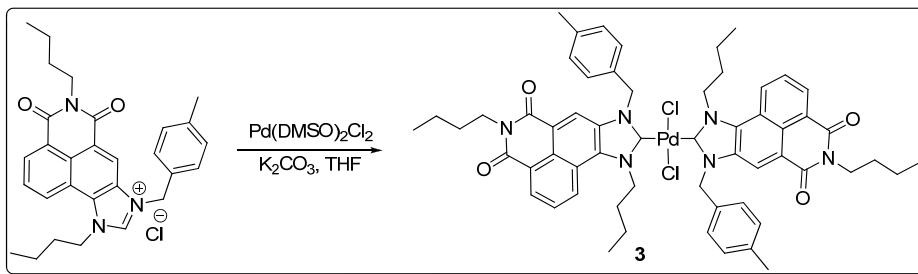
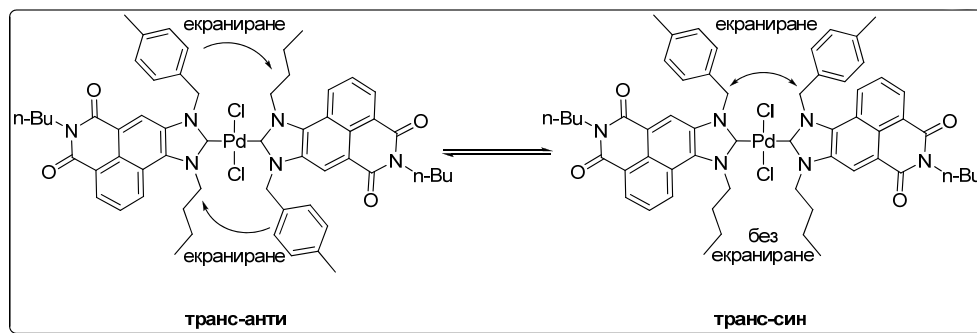


Схема 4. Получаване на бискарбенов комплекс 3

#### 1.3.2.1 Структура и поведение в разтвор

При комплекс **3** и в  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрите за всяко нееквивалентно ядро се наблюдават по два сигнала. В  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектъра сигналите на двата карбенови С-атоми резонират при 183.68 и 183.60 ppm, което е характерно за *trans*-бискарбенови комплекси и показателно, че двата NHC лиганда са разположени в *trans* конфигурация, докато при *cis*-бискарбеновите комплекси карбеновия С-атом резонира в по-силно поле около 160-165 ppm.

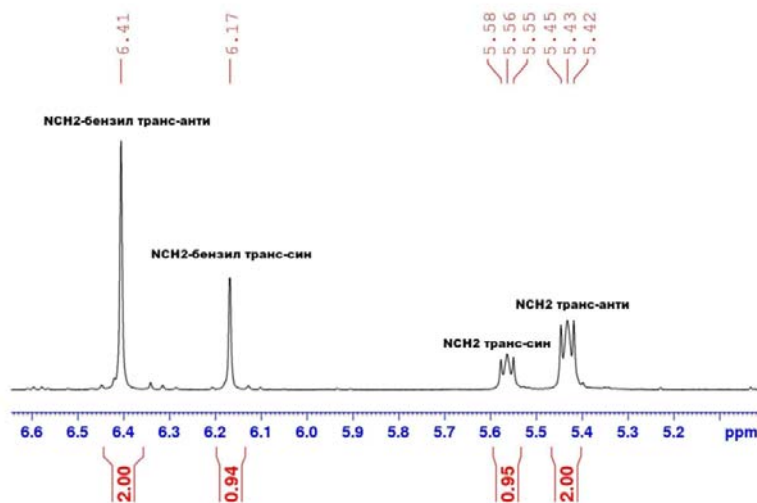
Поради симетричността на комплекс **3**, комплексът е ахирален, метиленовите групи,  $\text{NCH}_2$ , съседни на N-атоми от имидазолиевия пръстен, които са диастереотопни при комплекси **1** и **2**, в този случай не са. Затруднената ротация на несиметричния лиганд около връзката карбен-паладий води до наличието на два ротамера: *trans-anti* и *trans-syn* (Фиг. 17).



Фигура 17. Динамично равновесие между *anti* и *syn* ротамер при **3** и екраниращо действие на фениловите ядра

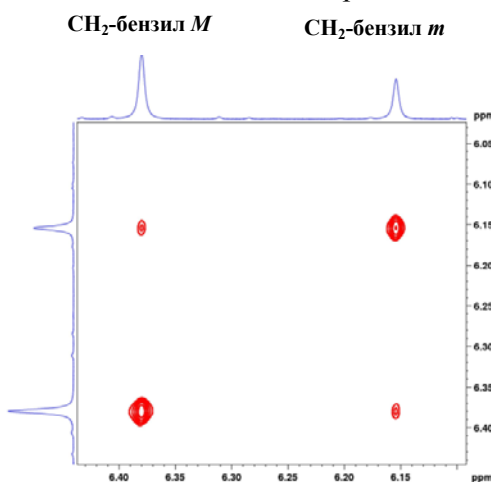
При *trans-anti* ротамера кръговия ток създаден от ароматното ядро на бензиловия заместител води до екраниране на сигналите на бутиловия заместител, най-осезаемо на метиленовите протони до N-атом, и тяхното отместване в по-силно поле, отколкото съответните сигнали от *trans-syn* ротамера, аналогично се наблюдава

отместване в по-силно поле за NCH<sub>2</sub>-групата от бензиловия заместител на *trans-syn* конформера (Фиг. 18). Това позволява ясното различаването на двата ротамера чрез ЯМР. Съотношение между *trans-anti*, който е главният ротамер, и *trans-syn* в CDCl<sub>3</sub> при 293 К е 2.1:1.



**Фигура 18.** Отрез от <sup>1</sup>H спектъра на комплекс **3** в CDCl<sub>3</sub>

Динамичното поведение на N-хетероцикления карбенов комплекс **3** е изследвано в TCE-d<sub>2</sub>, в температурния интервал 293-403 К. Термодинамичните параметри на затруднена ротация около връзката карбен-паладий са определени, като са използвани 2D <sup>1</sup>H EXSY спектри в температурния интервал 323-383 К в стъпки от 10 К (Фиг. 19), чрез интегриране на диагоналните и извъндиагоналните сигнали на NCH<sub>2</sub>-групите на бензиловите заместители, са изчислени скоростните константи, които са в границите между 0.100 s<sup>-1</sup> при 323 К до 19 s<sup>-1</sup> при 383 К за реакцията на преминаване от главния ротамер към по-малко населения, енергетичния бариер е определен на 20.4 kcal/mol при 298 К, останалите термодинамични параметри са представени в таблица 7.



**Фигура 19.** 2D <sup>1</sup>H EXSY спектър на комплекс **3** в TCE-d<sub>2</sub> при 323К с време на смесване 1.0 s.

Таблица 7. Експериментално изчислени активационни параметри за комплекс 3

Обмен	$\Delta H^\ddagger(298\text{K})$ , kcal/mol	$\Delta S^\ddagger(298\text{K})$ , J/K* $\text{mol}$	$\Delta G^\ddagger(298\text{K})$ , kcal/mol	R <sup>2</sup>
<i>M</i> към <i>m</i>	20.6 ± 2.7	-2.4 ± 4.2	20.4 ± 0.3	0.9998
<i>m</i> към <i>M</i>	20.1 ± 2.7	1.63 ± 4.8	20.1 ± 0.3	0.9999

### 1.3.3 Синтез на бискарбенов комплекс 4

При реакция на карбен, генериран *in situ* от имидазолиевата сол. **NHC.HCl** в присъствие на дибромобис(1,3-диизопропилбензимидазол-2-илиден)дибромодипаладий (II), в диоксан при работа в инертна атмосфера от аргон, е получен бискарбенов комплекс 4 (Схема 5) с добив от 95% след пречистване с колонна хроматография.

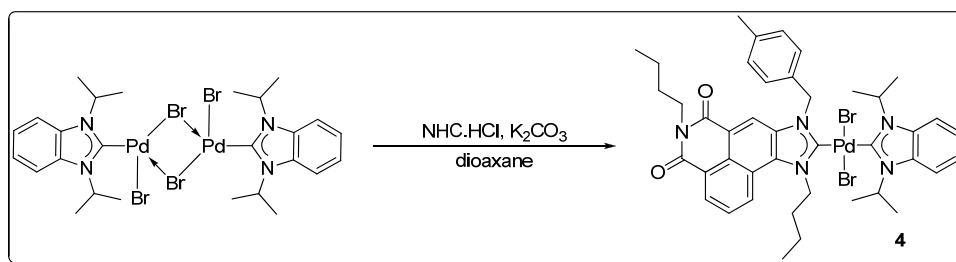


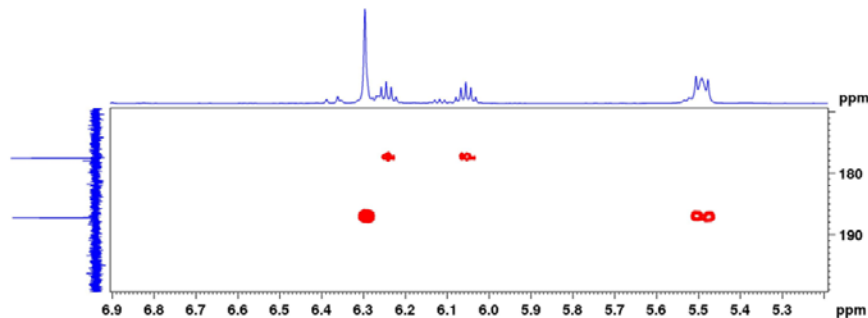
Схема 5. Синтез на бискарбенов комплекс 4

N-хетероциклените карбени са силни  $\sigma$ -донори. Типа на връзката паладий-карбен е обект на множество изследвания за доказване на наличието и оценка на  $\pi$ -обратно дониращите свойства на NHC в Pd(II) комплекси. Нап и съавтори предлагат друг метод за охарактеризиране на електронната природа на N-хетероциклените карбени, той се основава на промяната на химичното отместване на карбеновия C-атом в <sup>13</sup>C ЯМР спектъра на комплекси от типа *trans*-[PdBr<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Pr<sub>2</sub>-bimy)L]<sup>n-</sup> (<sup>1</sup>Pr<sub>2</sub>-bimy = 1,3-диизопропилбензимидазол-2-илиден), карбеновия C-атом е чувствителен към донорните свойства на *trans*-лиганда **L**. Колкото по-силен донор е лиганда **L**, толкова сигнала за карбеновия въглероден атом е отместен в по-слабо поле в <sup>13</sup>C ЯМР спектъра. Чрез получаването на смесени карбенови комплекси от *trans*-[PdBr<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Pr<sub>2</sub>-bimy)NHC] позволяват да се оценят донорните свойства на NHC лиганда, чрез промяната на химичното отместване карбеновия C-атом на <sup>1</sup>Pr<sub>2</sub>-bimy лиганда. Карбеновия C-атом на <sup>1</sup>Pr<sub>2</sub>-bimy лиганда може да бъде синтезиран с изотопно белязан <sup>13</sup>C, тогава регистрирането на резонанса му може да бъде извършено с един скан в <sup>13</sup>C ЯМР спектъра, при небелязани лиганди отчитането му се извършва от <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C НМВС спектъра. Според метода предложен от Нап, донорните свойства на NHC лигандите намаляват в реда 4,5-дихидроимидазол-2-илиден>имидазол-2-илиден>бензоимидазол-2-илиден>триазол-5-илиден. Вида на заместителите при N-атоми също оказват влияние върху донорните свойства на карбеновата система, алкилните заместители увеличават донорността на NHC, по-силно отколкото арилните заместители.

Сигналите на карбеновите C-атоми на смесения карбенов комплекс 4 резонират съответно при 177.6 ppm за бензоимидазолиевия пръстен (Фиг. 20), а за 4,6-



диоксотетраhydroбензо[de]имидазо[4,5-g]изохинолин-9(4H)-илиденовата система попада в по-слабо поле при 187.2 ppm, тези резултати отново показват, че тази NHC система е близка по-донорни свойства с наситените 4,5-дихидроимидазол-2-илидените.



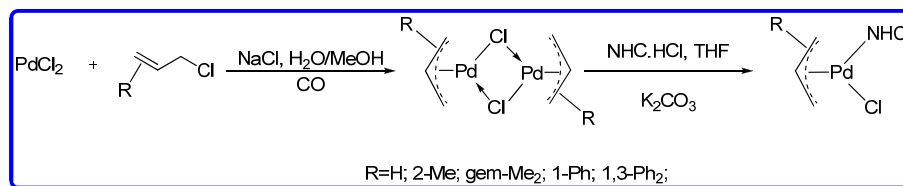
**Фигура 20.** Част от  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMQC спектъра на комплекс **4**, показващ двата карбенови сигнала

### 1.3.4 Алилни комплекси

#### 1.3.4.1 Синтез на алилни комплекси

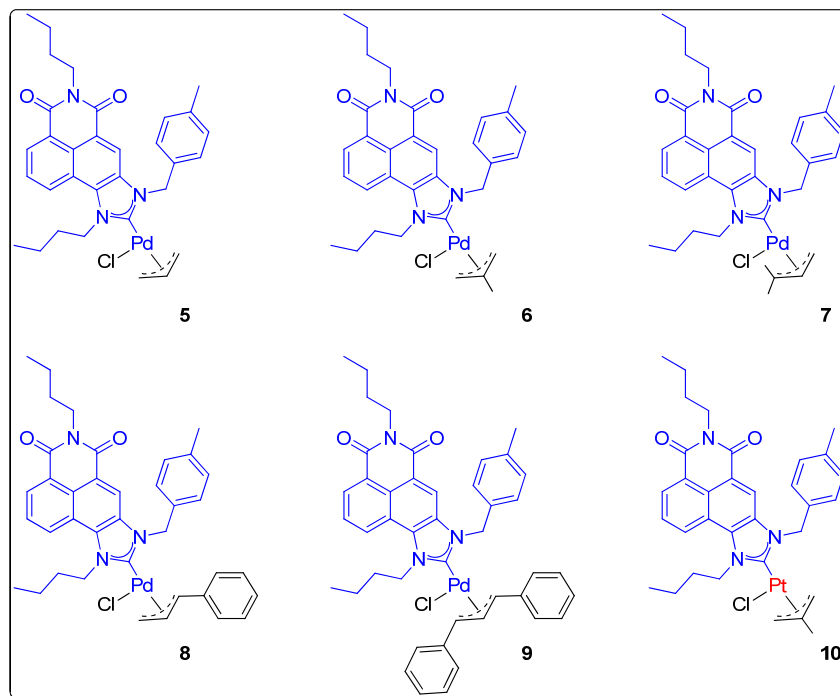
Поради невъзможността да бъде изолиран свободен карбен, дължаща се на ниския бариер за преминаване от синглетно към триплетно състояние, което води до бърза димеризация на карбена и получаване на съответния тетрааминоетилен, не беше възможно прилагането на един от най-директните протоколи за получаване на алилни NHC комплекси: атака на свободния карбен към подходящ димер на алилпаладиев хлорид.

Тогава насочихме нашите усилия към прилагането на отработената процедура за получаването на NHC комплекси чрез *in situ* генериране на карбен и неговото улавяне чрез подходящ Pd(II) алилов димер (Схема 6). За да се намали получаването на тетрааминоетилен, е намерено най-доброто съотношение на имидазолиева сол/[Pd(R-allyl)Cl]<sub>2</sub> димер, съответстващо на 2:1.5, а не 2:1, което е най-често описваното в литературата съотношение. Реакционното време е удължено до 2 часа при стайна температура и при тези условия комплексите са получени от добри до отлични добиви като жълти вещества.



**Схема 6.** Синтез на алилни NHC комплекси

По описаната процедура са синтезирани и получени 5 паладиеви комплекса и един платинов комплекс: (NHC)Pd(алил)Cl (**5**), (NHC)Pd(2-металил)Cl (**6**), (NHC)Pd(пренил)Cl (**7**), (NHC)Pd(3-фенилалил)Cl (**8**), (NHC)Pd(1,3-дифенилалил)Cl (**9**) и (NHC)Pt(2-металил)Cl (**10**) (Фиг. 21).

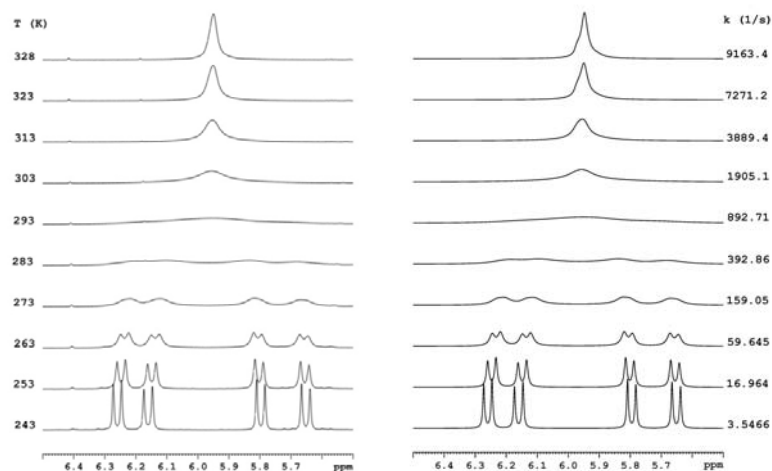


Фигура 21. Синтезирани комплекси 5-10

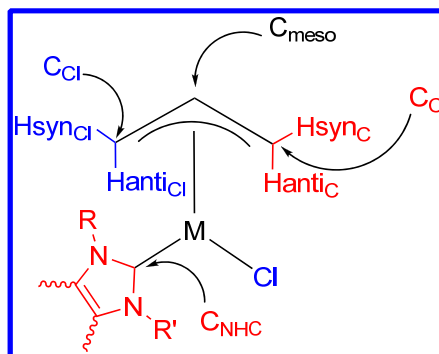
### 1.3.4.2 Структура

Структурата на комплексите е изследвана и охарактеризирана чрез 1D и 2D  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР експерименти. Стойностите на химичните отмествания и големините на константите на спин-спиново взаимодействие за сигналите на  $\eta^3$ -алилните системи са в съгласие с описаните в литературата. При всичките 6 комплекса се наблюдава динамично равновесие между два конформера. Това води до наличието на два сигнала в  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектър за всяко нееквивалентно ядро. Протонният спектър на комплекс **5** при 223 K съдържа пет нееквивалентни сигнала за всеки конформер на алилния лиганд, а при 293 K се наблюдава междинен обмен, сигналите не са ясно разграничими, например диастереотопните  $\text{CH}_2$ -групи са трудно отличими от базовата линия. Бърз обмен се наблюдава при 50°C в  $\text{CDCl}_3$ , докато при 80°C в  $\text{TCE-d}_2$  пробата се разлага. С намаляването на температурата сигналите за бензиловите протони декоалесцират в **AB** система (Фиг. 22).

Както и при други алилни системи, *syn*-протоните попадат при по-високи честоти, отколкото *anti*-протоните. *Syn*-протоните, разположени *pseudotrans* спрямо карбена, са по-силно деекранирани и попадат в най-слабо поле в сравнение с останалите алилни протони, поради по-силният *trans* лиганден ефект на карбена в сравнение с този на хлорида; аналогични резултати се наблюдават и за съответните C-атоми в  $^{13}\text{C}$  спектъра (Таблица 8). Вичиниалните константи на спин-спиново взаимодействие за  $^3J_{\text{H}_{\text{syn}}-\text{H}_{\text{anti}}}$  са в границите 12-14 Hz, докато  $^3J_{\text{H}_{\text{syn}}-\text{H}_{\text{syn}}}$  са около 7 Hz, геминалните константи  $^2J_{\text{H}_{\text{syn}}-\text{H}_{\text{anti}}}$  са 2-4 Hz. Наблюдава се и далечно спин-спиново взаимодействие  $^4J_{\text{H}_{\text{syn}}-\text{H}_{\text{syn}}}$ , W-куплиране, със стойности 2-4 Hz.



**Фигура 22.** Вляво:  $^1\text{H}$  ЯМР спектри при различни температури в областта на бензиловите  $\text{CH}_2$  сигнали на комплекс **5** в  $\text{CDCl}_3$ ; Вдясно: Пълен анализ на формата на линията (ПАФЛ) на бензиловите  $\text{CH}_2$  сигнали със съответните скоростни константи



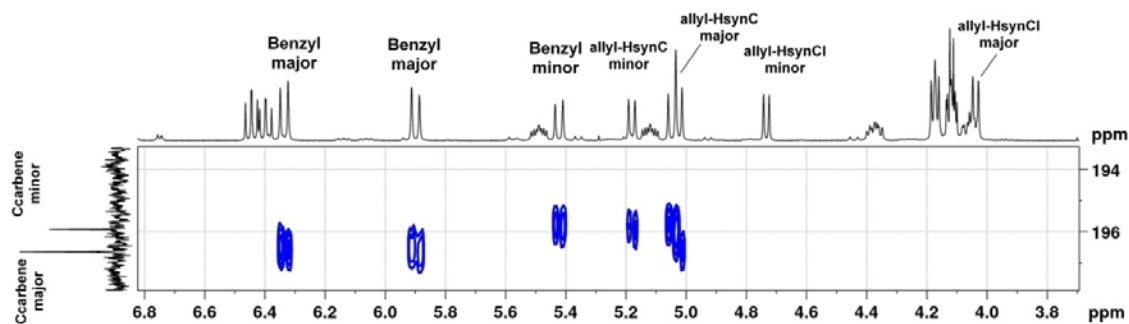
**Фигура 23.** Означение на алилните Н и С-атоми при комплекси **5-10**

Въглеродните карбенови атоми са отнесени чрез далечна хетерокорелацията в  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  НМВС спектъра през три връзки с диастеротопните протони от крайните  $\text{CH}_2$ -групи при N-атоми бензиловия заместител и алилните  $\text{H}_{\text{synC}}$  протони (Фиг. 24). При комплекс **7** се наблюдава корелация дори през четири връзка с метиловите групи от деметилалилния заместител.

**Таблица 8.**  $^{13}\text{C}$  ЯМР химични отмествания на NHC и алилните въглероди при комплекси **5-10**

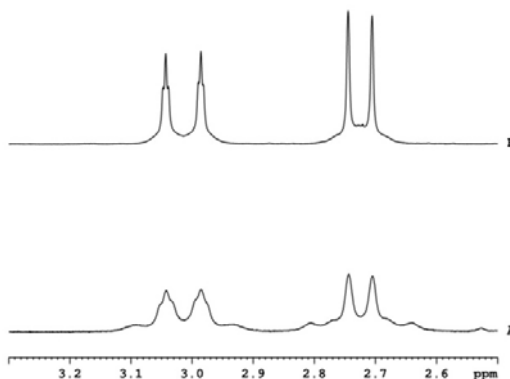
Комплекс	алил						Карбен	
	$\text{C}_{\text{Cl}}$		$\text{C}_{\text{meso}}$		$\text{C}_{\text{C}}$		<i>M</i>	<i>m</i>
	<i>M</i>	<i>m</i>	<i>M</i>	<i>m</i>	<i>M</i>	<i>m</i>		
<b>5</b>	51.30	50.86	116.48	116.63	74.70	74.79	195.24	195.07
<b>6</b>	51.22	51.17	130.12	130.12	72.45	72.65	195.82	195.73
<b>7</b>	43.01	43.57	107.96	107.74	-	-	196.62	196.60
<b>8</b>	47.82	47.39	109.80	109.36	93.14	92.93	194.70 (bs)	
<b>9</b>	68.75	67.73	105.94	106.97	89.11	88.60	196.65	195.93
<b>10</b>	38.35	38.46	121.05	120.65	61.40	61.74	189.09	188.70

Карбеновите сигнали попадат в границите от 194-196 ppm за паладиевите комплекси и 188-189 ppm за платиновия комплекс **10**. Разликата в химичните отмествания на карбеновия С-атом може да бъде обяснена със заряда при металния център, в случая платината притежава по-силни  $\pi$ -електродонорни свойства, което потвърждава твърдението, че ННС не са само  $\sigma$ -донори, но притежават и  $\pi$ -акцепторни свойства ( $\pi$ -киселинност).



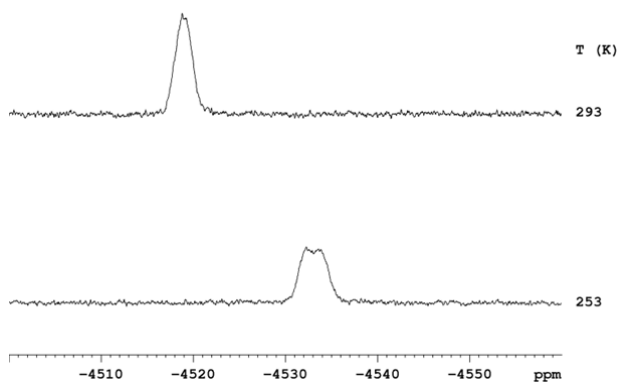
**Фигура 24.** Част от  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMQC спектъра на **9**, показващ корелация между allyl-HsynC сигналите и въглеродните карбенови атоми

При комплекс **10** в протонния спектър не се наблюдават сателитни сигнали от куплирането с  $^{195}\text{Pt}$  при 600 MHz (Фиг. 25), докато при спектрите направени при 250 MHz спин-спиновото взаимодействие е видно, това се дължи на анизотропията на химичното отместване (АХО) на платината, която води до по-бърза релаксация при по-голяма работна честота, АХО е пропорционална на квадрата на използваното магнитно поле.



**Фигура 25.** А:  $^1\text{H}$  ЯМР спектър на комплекс **10** измерен при 250 MHz показващ  $^3J_{\text{H-Pt}}$  спин-спиново взаимодействие на allyl-HsynCl сигналите като сателити; В: същия спектър измерен при 600 MHz, при който тези сателити са много широки поради АХО

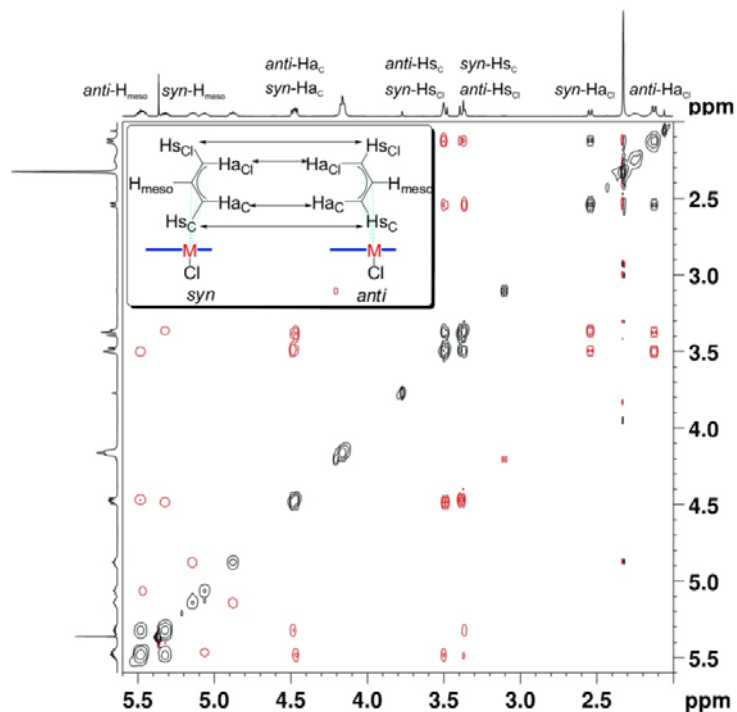
В  $^{195}\text{Pt}$  спектрите сигнала за платината резонира при -4518 ppm при стайна температура. С намаляване на температурата се наблюдава преминаване към режим на бавен обмен (Фиг. 26).



**Фигура 26.**  $^{195}\text{Pt}$  ЯМР спектри на комплекс **10** в  $\text{CDCl}_3$  при различни температури

### 1.3.4.3 Поведение в разтвор

Органометалните алилни комплекси се характеризират с динамично поведение в разтвор, като може съществено да бъде повлияно от природата на допълнителния лиганд. Възможни са няколко механизма, които могат да са отговорни за динамичното поведение на комплекси **5-10**. Първият възможен механизъм е  $\pi$ - $\sigma$ - $\pi$  ( $\eta^3$ - $\eta^1$ - $\eta^3$ ) механизъм, при който се наблюдава обмен между *syn* и *anti*-протоните при алилния лиганд. Вторият възможен механизъм е „allyl rotation“, при него се обменят *syn-syn* протоните от една страна и *anti-anti* протоните от друга, наричан е още “*syn-syn, anti-anti*“ обмен. Третата възможност, която може да се разглежда като подслучай на “*syn-syn, anti-anti*“ обмена, е затруднена ротация около връзката ННС-метал, която съответно да доведе до наличието на ротамери.

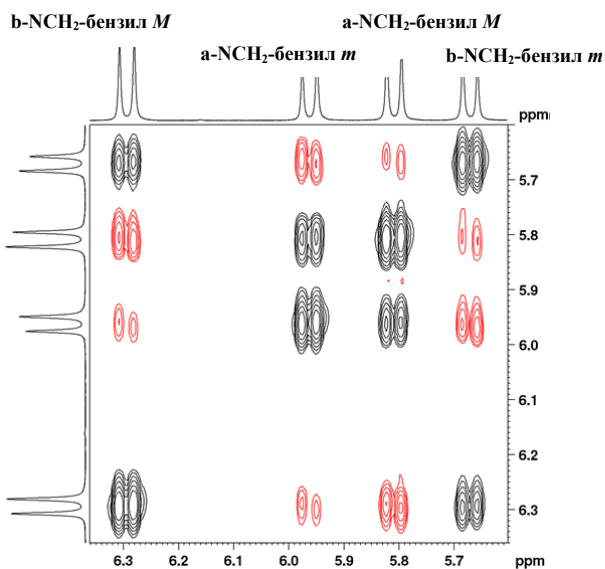


**Фигура 27.** 2D  $^1\text{H}$  ROESY спектър на комплекс **5** в  $\text{CDCl}_3$  при 223K с време на смесване 0.6 s. Корелацията дължаща се на обмен е представена в черно, а корелацията породена от ЯЕО е в червено

Експерименталното отнасяне на главния и по-малко предпочетения ротамер като *syn* и *anti* конформер (Фиг. 29) е направено на въз основата на наблюдавания ЯЕО в ROESY спектрите при бавен обмен, наличието на ЯЕО между  $\text{NCH}_2\text{-Ag}$  или  $\text{NCH}_2\text{-10-p-Vu}$  протоните и заместителите на *meso*-позиция в алилния лиганд при един от конформерите, доказва, че дадения ротамер е със *syn*-конформация. При по-населените форми на комплекси **7**, **8**, **9** и **10** се наблюдава *syn*-конформацията, като при случая на комплекс **8** отнасянето е направено въз основа на наблюдавания ЯЕО между  $\text{allyl-Nanti}_{\text{Cl}}$  и  $\text{NCH}_2\text{-Ag}$  при по-малко предпочетения конформер, при по-малко населените конформери на комплекси **5** и **6** също са със *syn*-конформация. Точно същият ЯЕО се наблюдава и в ROESY спектри при бавен обмен на комплекси **7** в  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , комплекс **8** в  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  и комплекс **9** в  $\text{TCE-d}_2$ .

При комплекси **5-8** ЯМР спектрите направени при стайна температура се характеризират с широки сигнали, като сигналите на  $\text{NCH}_2$ -групите в  $^1\text{H}$  спектрите са най-близко до коалесценция, което е характерно за междинен обмен, с намаляване на температурата за всяко нееквивалентно ядро се наблюдават по два сигнала в  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектрите, съотношението между сигналите варира при всеки комплекс. Комплекси **9** и **10** правят изключение, като показват поведение близко до бавен обмен при стайна температура.

Анализът на 2D ROESY спектрите не показва „*syn-anti*“ обмен при алилния лиганд, извъндиагоналните сигнали показваха корелация между алилните сигнали (*anti-anti*, *syn-syn* и *meso-meso*), както и между съответните групи между двата ротамера (Фиг. 27). Заключението, че обменящите се сигнали са от различни молекули, беше потвърдено и от  $^1\text{H-}^1\text{H}$  COSY спектрите. Най-вероятния механизъм е затруднената ротация около връзката метал-карбен, това е потвърдено и от пълен анализ на формата на линията при комплекс **5** и DFT изчисления.



**Фигура 28.**  $^1\text{H}$  ROESY спектър на комплекс **5** на бензиловите сигнали в  $\text{CDCl}_3$  при 243K с време на смесване 0.3 s

За количествената оценка на химичния обмен са използвани 2D  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  ROESY спектри. Изчисляването на термодинамичните параметри е извършено в температурния интервал 223-323 K, като най-подходящи за интегриране са използвани  $\text{CH}_2$ -бензиловите протони при комплекси **5**, **6** и **7** в  $\text{CDCl}_3$  (Фиг. 28), докато при комплекс **8** са използвани сигналите за allyl- $\text{H}_2\text{NCl}$ , а при комплекс **10** са използвани сигналите за  $\text{NCH}_2$ -10-*n*-Bu. В случай на комплекс **9**  $\text{CH}_2$ -бензиловите протони се използват в TCE-d<sub>2</sub>, докато в  $\text{CDCl}_3$  са предпочетени сигнали за **H7**-нафтил протоните.

**Таблица 9.** Активационни параметри за бариера на ротация при комплекси **5-10** при 298 K и изчислен порядък на връзката метал-карбен

Комплекс (разтвори тел)	Обмен	$\Delta H^\ddagger$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S^\ddagger$ [cal K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta G^\ddagger$ (a) [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta G^\ddagger$ (b) [kcal mol <sup>-1</sup> ]	Порядък на връзката (c)
<b>5</b> ( $\text{CDCl}_3$ )	$M \rightarrow m$	14.4(0.6)	4.0(2.6)	13.2(0.1)	12.8	0.612
	$m \rightarrow m$	14.0(0.6)	2.9(2.5)	13.2(0.1)	13.0	0.610
<b>6</b> ( $\text{CDCl}_3$ )	$M \rightarrow m$	14.4(0.3)	3.9(1.7)	13.2(0.1)	12.8	0.607
	$m \rightarrow M$	14.4(0.3)	4.2(1.5)	13.2(0.1)	13.6	0.606
<b>7</b> ( $\text{CDCl}_3$ )	$M \rightarrow m$	13.3(0.5)	-0.2(0.8)	13.1(0.1)	11.5	0.604
	$m \rightarrow M$	13.2(0.5)	0.9(1.1)	13.0(0.1)	11.0	0.606
<b>8</b> ( $\text{CDCl}_3$ )	$M \rightarrow m$	14.4(1.0)	2.1(3.4)	13.8(0.1)	13.2	0.605
	$m \rightarrow M$	14.7(1.0)	3.3(3.6)	13.7(0.1)	14.8	0.607
<b>9</b> ( $\text{CDCl}_3$ )	$M \rightarrow m$	14.0(0.5)	-11.2(1.8)	17.3(0.1)	16.4	0.581
	$m \rightarrow M$	14.6(0.5)	-8.5(2.0)	17.1(0.1)	17.2	0.576
<b>9</b> (TCE-d <sub>2</sub> )	$M \rightarrow m$	12.7(0.6)	-16.6(2.3)	17.7(0.1)	17.4	0.578
	$m \rightarrow M$	12.2(0.6)	-17.6(2.1)	17.5(0.1)	19.3	0.576
<b>10</b> ( $\text{CDCl}_3$ )	$M \rightarrow m$	15.0(0.6)	-2.5(1.9)	15.8(0.1)	17.4	0.702
	$m \rightarrow M$	15.0(0.6)	-2.4(2.7)	15.7(0.1)	16.8	0.704

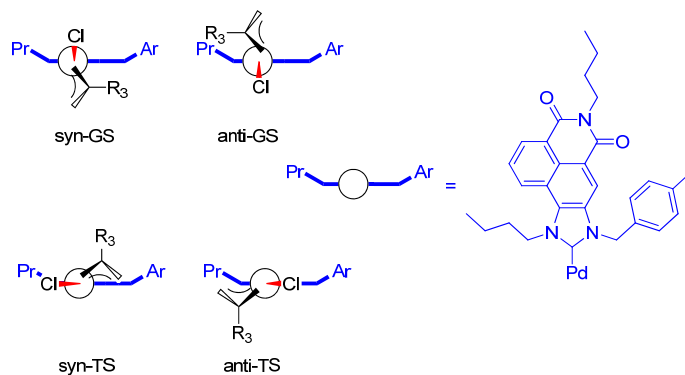
[a] изчислени от обемните интегралите на диагоналните и извъндиагоналните сигнали в  $^1\text{H}$  ROESY ЯМР спектрите. Цитираните в скобите грешки са сума от статистическите грешки от линейната регресия на експерименталните данни с уравнението на Eyring и грешките изчислени използвайки уравненията за разпространение на грешките; [b] теоретично изчислена ефективна  $\Delta G^\ddagger$  (взимайки под внимание скоростните константи през двете TS) на ниво B3LYP/ECP (LanL2DZ за Pd и 6-31G\* за останалите атоми) с включен солватационния модел SMD; [c] изчислени за съответната GS структура.

При комплекс **5** енергетичният бариер е 13.2 kcal/mol и не се наблюдава значителна промяна в бариера на ротация при замяна на водородните атоми с метилови групи (комплекси **6** и **7**). Промяната в големината на енергетичния бариер при комплекси **7** и **9** се дължи най-вече на стеричните ефекти на фениловите групи при алилния лиганд, а не толкова на електронните им свойства. Карбеновите C-атоми на всички Pd-комплекси от тази група резонират при 195-196 ppm в  $^{13}\text{C}$  спектрите. Наличието на един фенилов заместител в алилния лиганд при комплекс **8** води до увеличението на бариера с около 1 kcal/mol, докато при комплекс **9** 1,3-дифенилалилния лиганд води до наблюдаването на бавен обмен при нормални условия

(Таблица 9). При комплекс **10** бариера на ротация е оценен на 15.7 kcal/mol, по-голям в сравнение с паладивия му аналог комплекс **6**, като резултат на по-голямата здравина на връзката Pt-C<sub>карбен</sub>, което се дължи на по-силните електродонорни свойства на платината в сравнение с паладия. Количествена оценка на здравината на връзката е направена чрез изчисляване на порядъка на връзката метал-карбен (Таблица 9). Комплекси **7**, **8** и **9** са изследвани също в алтернативни разтворители и получените активационни параметри не показват влияние на разтворителя върху големината на енергетичния бариер.

#### 1.3.4.4 DFT изследване на комплекси 5-10 в разтвор

Обменния процес е изследван и чрез теоретичен изчислителен подход (*in silico*). Извършени са DFT пресмятания за всеки конформер в основно и преходно състояние за комплекси **5-10** (Фиг. 29). Изчисленията показват, че енергетично са предпочетени две конформации в основно състояние (**GS**), при които хлорният атом и алилния лиганд са перпендикулярни на ранината на NHC лиганда: *syn-GS* и *anti-GS*, като се различават по ориентацията на заместителя от алилния лиганд, **R**<sub>3</sub>, по отношение на бензиловата група. По-предпочетена е *syn-GS* структурата при всички комплекси с изключение на комплекс **8**, при когото по-стабилна е *anti-GS* структурата. При всички комплекси *syn*-преходното състояние (**TS**) е предпочетено. Изчислена ефективна свободна енергия на активация при всички комплекси възпроизвежда много добре експериментално определените стойности, което показва, че механизмът на обмен е точно затруднена ротация около връзката метал-карбен, което е в съгласие с наблюдавания процес в ROESY спектрите.



**Фигура 29.** Изчислени структури в основно (**GS**) и преходно състояние (**TS**) на изследваните комплекси **5-10**

Чрез метода NBO са изчислени порядъците на връзката Pd-карбен в основно състояние. Те са в границите 0.58-0.62 и са нечувствителни към вида на заместителите в алилния лиганд. Наличието на две фенилни ядра при комплекс **9** води до слабо намаляване на порядъка на връзката заради стерични им свойства. При платиновия комплекс **10** промяната на металния център води до увеличение на порядъка на връзката до 0.7, както и до скъсяване на връзката метал-карбен с около 0.04 Å, което е в съгласие с по-силните донорни свойства на платината в сравнение с паладия.



Изчислените порядъци на свързката на структурите в преходно състояние намаляват с 0.1 до 0.3. В същото време дължината на връзка М-С<sub>NHC</sub> е най-чувствителна към завъртането и при структурите в преходно състояние, където пространствено отблъскване със заместители при NHC е значително, тези дължини намаляват с 0.06 - 0.12 Å. Тези резултати потвърждават предимно стеричния произход на наблюдаваната затруднена ротация около връзката метал- карбен.

### 1.3.5 Получаване на NHC пиридинов комплекс

Паладиевите N-хетероциклени карбенови пиридинови комплекси са познати под наименованието PEPPSI (**P**yridine-**E**nhanced **P**recatalyst **P**reparation **S**tabilization and **I**nitiation) и намират лабораторно и индустриално приложение за реакции на кръстосано свързване за създаване C-C и C-N връзки, най-вече в реакции на Negishi и Buchwald като предкатализатори. Тези комплексите се характеризират с висока стабилност на въздух и влага и лесното им активиране до същинския катализатор след напускането на пиридиновия лиганд. Най-често се използва 3-хлоропиридин, докато обемисти заместители при N-атоми в NHC лиганда водят до ускоряването на етапа на редукционно елиминиране.

Комплекси от типа PEPPSI могат лесно да бъдат получени при загряване на съответната азолиева сол в присъствие на PdCl<sub>2</sub> или PdBr<sub>2</sub> и K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в пиридин. При прилагането на тези условия за получаването на комплекс **11** беше получен основно продукт на димеризация на карбена. Затова предварително беше получен дихлоро(биспиридин) паладий (II), когото получения *in situ* карбен да атакува до получаването на съответния комплекс (Схема 7).

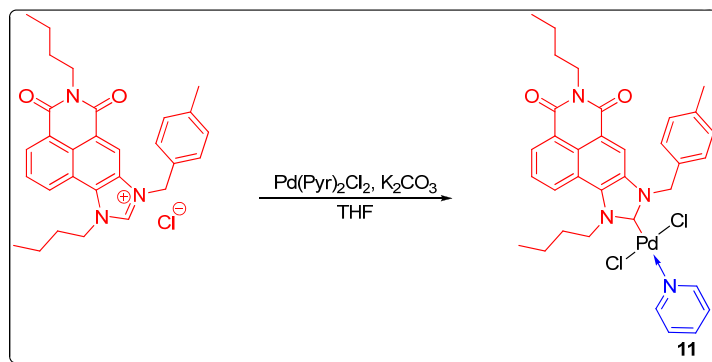


Схема 7. Получаване на комплекс 7

#### 1.3.5.1 Структура

В <sup>1</sup>H ЯМР спектъра сигналите за пиридиновия лиганд са отместени в по-слабо поле, поради σ-донорните свойства на пиридиновия лиганд, в сравнение с некоординиран пиридин, най-силно са повлияни α-протоните. Те са отместени с 0.5 ppm (8.5 ppm при свободен пиридин), докато отместването при β- и γ-протоните е до 0.2 ppm. Сигналите на C-атоми за пиридиновия лиганд са повлияни по същия начин, отместването е с 1 ppm при α- и β-сигналите, а при γ-C-атом е с 3 ppm в <sup>13</sup>C спектъра. Сигнал за карбеновия C-атом при PEPPSI комплексите резонира в границите 150-160 ppm, в зависимост от наличието и вида на заместители в пиридиновото ядро, както и от

вида на карбеновата система. При комплекс **11** карбеновия С-атом е при 167 ppm, което е характерно за бензимидазолиденовите системи.

### 1.3.6 Платинови комплекси

#### 1.3.6.1 Получаване на *cis*-[(NHC)Pt(dmsO)(Cl)<sub>2</sub>], комплекс **12**

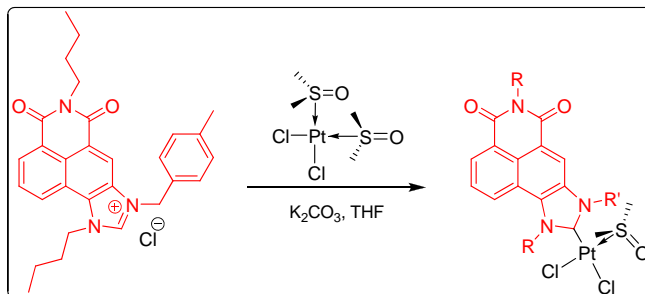


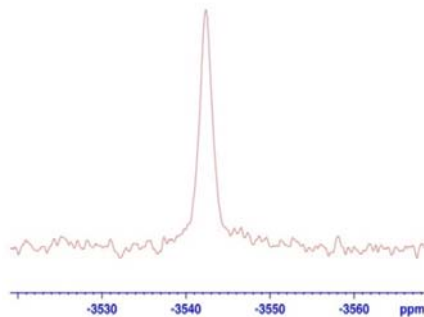
Схема 8. Получаване на платинов комплекс *cis*-[(NHC)Pt(dmsO)(Cl)<sub>2</sub>], комплекс **12**

Платиновият комплекс **12** е получен при реакция между съответния карбен, получен *in situ* от **NHC.HCl** от слабата база  $K_2CO_3$  в сух THF, и *cis*-[Pt(dmsO)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>] (Схема 8). За разлика от бискарбеновия комплекс **3**, получен при реакция на свободен карбен генериран *in situ* от **NHC.HCl** и  $Pd(dmsO)_2(Cl)_2$ , полученият комплекс е монокарбенов *cis*-[(NHC)Pt(dmsO)(Cl)<sub>2</sub>] под формата на жълтеникави микрокристали с отличен добив.

##### 1.3.6.1.1 Структура

Наличието на отделни сигнали за всяка от метиловите групи на DMSO лиганда съответно при 2.98 и 3.54 ppm, както и на наличието на **AB** система за двата бензилови протона (диастереотопни) в <sup>1</sup>H ЯМР спектъра на комплекс **12**, доказват липсата на равнина на симетрия при платиновия атом. Това се наблюдава само при *cis*-конфигурация на комплекса. Нееквивалентността на метиловите групи на DMSO лиганда се наблюдава и в <sup>13</sup>C ЯМР спектъра, разликата в химичните отмествания е около 0.6 ppm.

Сигналът за карбеновия С-атом резонира при 158 ppm и в сравнение с други *cis*-[(NHC)Pt(dmsO)(X)<sub>2</sub>], X=халоген, като попада в областта между ненаситени, 140-150 ppm, и наситени NHC-системи, 170-175 ppm. Химичното отместване за платиновия атом на комплекс **12** е при -3543 ppm в <sup>195</sup>Pt ЯМР спектъра, което е характерно за наситените NHC лиганди в *cis*-[(NHC)Pt(dmsO)(X)<sub>2</sub>] комплекси. Наситените N-хетероциклени карбени са по-силни σ-донори от ненаситените им аналози, поради което пренасят повече електронна плътност при Pt-атом, което от своя страна води до резониране на сигнала в по-силно поле в <sup>195</sup>Pt спектъра (Фиг. 30).



Фигура 30.  $^{195}\text{Pt}$  спектър (129 MHz) на комплекс **12** в  $\text{CDCl}_3$

### 1.3.6.2 Получаване на *cis*-[(NHC)Pt(PPh<sub>3</sub>)(Cl)<sub>2</sub>], комплекс **13**

Комплексът **13** е получен чрез лиганден обмен между комплекс *cis*-[(NHC)Pt(dmsO)(X)<sub>2</sub>] и трифенилфосфин, PPh<sub>3</sub>, в стехиометрично отношение 1:1 в  $\text{CHCl}_3$ , чрез заместване на по-лабилния DMSO лиганд. Реакцията е проведена в инертна атмосфера, за да се предотврати нежеланото окисление на трифенилфосфина до трифенилфосфин оксид.

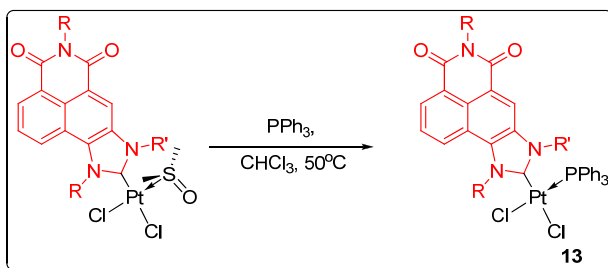
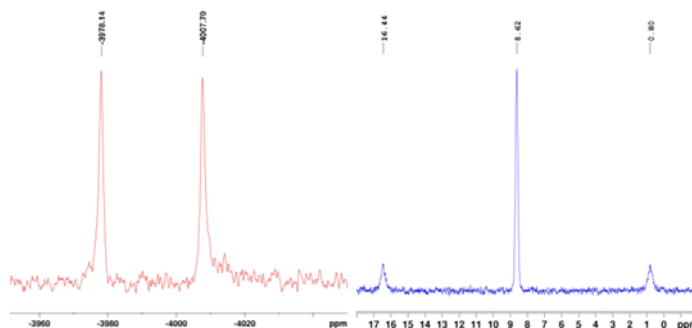


Схема 9. Получаване на платинов комплекс **13**

#### 1.3.6.2.1 Структура

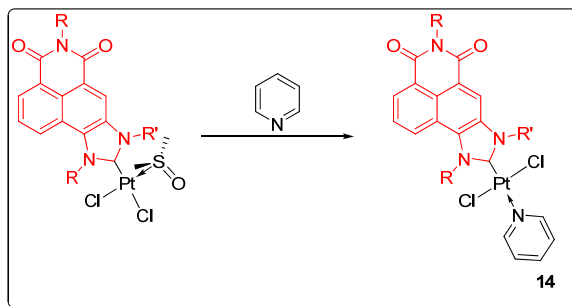
Както и при комплекс **12** и в този случай комплекс **13** е с *cis*-конфигурация. Наличието на АВ система за двата бензилови протона в  $^1\text{H}$  ЯМР спектъра, показват че са нееквивалентни, което е възможно само при липсата на равнина на симетрия при платиновия атом. В  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  спектъра сигнала за PPh<sub>3</sub> е при 8.63 ppm, синглет със сателити от платината с константата на спин-спиново взаимодействие през една връзка,  $^1J_{\text{P-Pt}}$ , от 3813 Hz, което е потвърждение за *cis*-конфигурацията на комплекса. Стойностите за  $^1J_{\text{P-Pt}}$  при *trans*-комплекси рядко надвишават 3000 Hz, докато при *cis*-конфигурации е характерно да са по-големи от 3000 Hz. В  $^{195}\text{Pt}$  ЯМР спектър сигналът за платината е при -3,993, дублет съответно с  $^1J_{\text{P-Pt}} = 3813$  Hz (Фиг. 31). Сигналът за карбеновия C-атом резонира при 164 ppm.



**Фигура 31.** Вляво:  $^{195}\text{Pt}$  спектър (129 MHz) на комплекс **13** в  $\text{CDCl}_3$ , дублет  $^1J_{\text{P-Pt}} = 3813$  Hz; Вдясно:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  спектър (243 MHz) на комплекс **13** в  $\text{CDCl}_3$

### 1.3.6.3 Получаване на *trans*-[(NHC)Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)(Cl)<sub>2</sub>], комплекс **14**

Заместването на DMSO лиганд в молекулата на комплекс *cis*-[(NHC)Pt(DMSO)(Cl)<sub>2</sub>] с пиридин при стайна температура води до получаването на комплекс *trans*-[(NHC)Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)(Cl)<sub>2</sub>] (Схема 10).



**Схема 10.** Синтез на комплекс **14**

#### 1.3.6.3.1 Структура

Както при комплекс **11** (паладиевия аналог на **14**) в  $^1\text{H}$  ЯМР спектъра на комплекс **14** сигналите за пиридиновия лиганд са отместени в по-слабо поле, поради  $\sigma$ -донорните свойства на пиридиновия лиганд, в сравнение с некоординиран пиридин, най-силно са повлияни  $\alpha$ -протоните. Те са отместени са с 0.5 ppm (8.5 ppm при свободен пиридин), докато отместването при  $\beta$ - и  $\gamma$ -протоните е до 0.3 ppm. Двата бензильови протона в  $^1\text{H}$  ЯМР спектъра са еквивалентни, поради наличието на равнина на симетрия при платиновия атом, което се наблюдава, ако комплексът е с *trans*-конфигурация. В  $^{13}\text{C}$  спектъра сигналите на C-атоми за пиридиновия лиганд са отместени с 2 ppm в по-слабо поле в сравнение със свободния пиридин. В  $^{13}\text{C}$  спектъра сигнала за карбеновия C-атом е при 156 ppm, което е с 11 ppm отместване в по-силно поле в сравнение с паладиевия му аналог, дължащо се на по-силните донорни свойства на платината. Резонансът на платината в  $^{195}\text{Pt}$  ЯМР спектъра е при -2965 ppm (Фиг. 32). От  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  НМВС спектъра е измерено химичното отместване на N-атом при бензильовия заместител от имидазолиевия пръстен, резонансът е при -204 ppm.

### 1.3.6.4 Получаване на *trans*-[(NHC)Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)(Cl)<sub>2</sub>], комплекс 15

Комплекс **15** е получен чрез лиганден обмен между *cis*-[(NHC)Pt(DMSO)(Cl)<sub>2</sub>] и 4-диметиламинопиридин, 4-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N, в CHCl<sub>3</sub>, след напускане на по-лабилния лиганд **DMSO** (Схема 11).

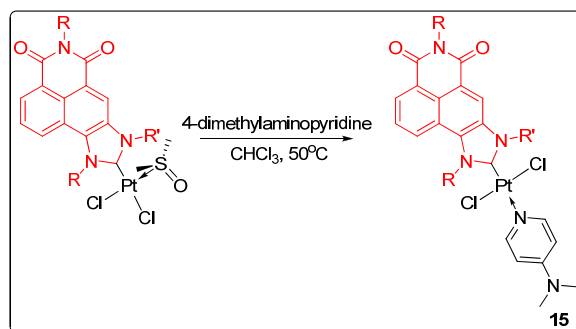
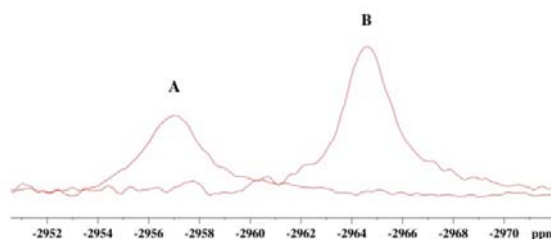


Схема 11. Синтез на комплекс **15**

#### 1.3.6.4.1 Структура

В <sup>1</sup>H ЯМР спектъра сигналите за 4-диметиламинопиридиновия лиганд са отместени в по-слабо поле, поради σ-донорните му свойства, в сравнение с некоординиран 4-диметиламинопиридин, най-силно са повлияни α-протоните. Те са отместени са с 0.3 ppm (8.21 ppm при свободен 4-диметиламинопиридин), докато отместването при β-протоните е само до 0.02 ppm (6.46 ppm при некоординиран лиганд). Което се наблюдава и при комплекс **14**, с незаместен пиридинов лиганд, и в този случай комплексът е с *trans*-конфигурация. В <sup>13</sup>C спектъра сигналите на C-атоми за диметиламинопиридиновия лиганд не са повлияни значително от координирането в сравнение със свободния 4-диметиламинопиридин. В <sup>13</sup>C спектъра сигнала за карбеновия C-атом е при 159 ppm. Химичното отместване за платиновия атом на комплекс **15** е при -2957 ppm в <sup>195</sup>Pt ЯМР спектъра (Фиг. 32), *trans*-комплексите резонират в по-слабо поле в сравнение с *cis*-конфигурация.



Фигура 32. <sup>195</sup>Pt ЯМР спектри в CDCl<sub>3</sub> на комплекси **14** (B) и **15** (A)

### Основни резултати

1. Получени и са охарактеризирани: пет нови 4-амино-3-нитро-1,8-нафталимида (съединения **1-5**); три нови 3,4-диамино-1,8-нафталимида (съединения **6-8**); три нови бензо[de]имидазо[4,5-g]изохинолин-4,6(5H, 10H)-диона (съединения **9-11**); две имидазолиевы соли (същински NHC прекурсора, съединения **12 и 13**); един тетрааминоетилен (продукт на димеризацията на свободния карбен, съединение **14**).

2. Изследвани са електронните ефекти в 3,4-дизаместени-1,8-нафталимиди. Резултатите от UV/Vis абсорбционните спектри на съединения **1**, **2**, **3** и **4** могат да бъдат обобщени: а) наблюдават се два абсорбционни максимума; б) абсорбционните свойства показват зависимост от полярността и основността на разтворителя; в) обема на заместителите при N-атом на четвърта позиция оказва влияние върху спектралните характеристики.

3. В UV/Vis абсорбционните спектри на съединения **6** и **7** се наблюдава ивица с пренос на заряд, по-малко интензивна и батохромно отместена в сравнение с N-бутил-4-бутиламино-1,8-нафталимид. При двете съединения се наблюдава положителен солватохромизъм, но без значителна промяна в моларната абсорбируемост. Електродонорен заместител на 3-позиция силно повлиява природата на възбуденото състояние и начините на релаксация, което е още по-видно в полярни разтворители като DMSO, като води до почти пълна загуба на флуоресценцията.

4. При съединение **9** и **10** няма спрежение между нафталимидното ядро и имидазола: в UV/Vis абсорбционните спектри се наблюдава ивица дължаща се на  $\pi$ - $\pi^*$  преход, която е характерна за незаместен 1,8-нафталимид. Двете съединения излъчват в синята част на спектъра. За разлика от диамино заместените съединения **6** и **7** флуоресценцията им не се гаси в полярни разтворители, дори с увеличението на полярността на разтворителя се увеличава квантовия добив.

5. Не се наблюдавана флуоресценция на имидазолиевите соли в нито един разтворител поради наличието на положителен заряд върху N-атом на трета позиция. Изследваният тетрааминоетилен (димер) показва коренно различни свойства в сравнение с тези на съединения **6**, **9** и кватернерните соли, свободните електронните двойки при двата N-атома участват в стабилизирането на двойната връзка между двата хромофора. Най-характерното свойство на димера е неговата ясно изразена силна флуоресценция, която се характеризира с квантов добив близък до 1 и не се повлиява от типа на разтворителя.

6. Получени и са охарактеризирани 15 нови органометални N-хетероциклени карбенови комплекси: 10 паладиеви (комплекси **1-9**, **11**) и 5 платинови (комплекси **10**, **12-15**).

7. Изследвано е чрез динамичен ЯМР и методите на изчислителната химия конформационното поведение на комплекс **2** с P-донорен лиганд в разтвор и са отнесени обменящите се конформери. Най-вероятният механизъм на обмен е промяна на хиралността при фосфония пропелер.

8. В реакцията на *Suzuki-Miyaura* са тествани различни каталитични условия и са подбрани най-добрите за представянето на паладациклични комплекси **1** и **2**. При използването на оптимизираните условия и двата катализатора показаха висока каталитична ефективност. Постигнатите резултати предоставят добра основа за бъдещи каталитични изследвания за установяване на приложението на двата катализатора с различни реагенти.

9. Химичните отмествания на карбеновите С-атоми на получените комплекси показват, че 4,6-диоксотетрахидробензо[de]имидазо[4,5-g]изохинолин-9(4H)-илиденовата система по електронни свойства е по-близка по характеристики до 4,5-дихидроимидазол-2-илидените, отколкото до ненаситените ННС, като потвърждение на извода за липсата на ароматност в цялата система направен на основата на UV/Vis абсорбционните и емисионните спектри.

10. Енергетичният бариер на затруднена ротация около връзката карбен-метал в алилните комплекси **5-10** е в интервала 13.0 – 17.7 kcal/mol и се повлиява по-силно от стерични ефекти на заместителите в алилния лиганд, отколкото от техните електронни свойства и не зависи от избора на разтворител. Резултатите от изследванията с динамичен ЯМР и изчислителни методи потвърдиха механизма на обмен като затруднена ротация около връзката Pd-C (Pt-C).

## Изводи

1. Новополучените 4-ариламино-3-нитро-1,8-нафталимиди са обещаващи сензорни системи със свойства, които могат да бъдат фино настроени чрез промяна на стеричните и електронни свойства при N-атом на четвърта позиция.

2. Новополучените 3,4-диамино производни са солватохромни и техният цвят зависи от заместителя при N-атом на четвърта позиция. Тяхната жълта флуоресценция може практически да се изключи в полярни разтворители. Получените имидазоли са прозрачни във видимата област и излъчват синя светлина след възбуждане в неполярни и полярни разтворители. Превръщането на тези имидазоли в съответните четвъртични N-хетероцикленни карбенови (NHC) прекурсори ефективно гаси тяхната флуоресценция. Полученият карбенов димер (тетрааминоетилен) излъчва с постоянно висок квантов добив, докато дължината на вълната на неговата флуоресценция може фино да се настройва чрез промяна на полярността на разтворителя.

3. Съвместното използване на методите на динамичната ЯМР спектроскопия и методите на изчислителната химия позволява еднозначно установяване и доказване на структурата, конформационното поведение и механизма на химичен обмен в нестандартни новосинтезирани NHC комплекси както с бидендатни N- и P-донорни, така и с алилни лиганди.

4. Паладиевите комплекси **1** и **2** са обещаващи катализатори в реакцията на Suzuki–Miyaura с отлична каталитична активност.

5. Органометалните  $[M(NHC)(\eta^3\text{-R-алил})Cl]$  NHC комплекси могат лесно да се синтезират чрез *in situ* генериране на карбен в присъствието на съответните  $[M(\eta^3\text{-R-алил})Cl]_2$  димери. Наблюдаваната затруднена ротация около връзката Pd-C<sub>carbene</sub> във всички 5 паладиеви и един платинов комплекси е нечувствителна към промяна на разтворителя и електронни ефекти на заместителите в алилната група.

6. Отместването на ЯМР сигналите на карбеновите C-атоми в по-силно поле при Pt-комплекси в сравнение с техните Pd-аналози, потвърждава наличието на  $\pi$ -обратнодонорни свойства на N-хетероцикленните карбени в изграждането на връзката карбен-метал.



## Публикации във връзка с дисертацията

1. Stanimir Stoyanov, Petar Petrov, Malinka Stoyanova, Miroslav Dangelov, Boris Shivachev, Rosica Nikolova, Ivan Petkov, 4-Amino-3-nitro naphthalimides - Structures and spectral properties, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2012, **250**, 92-98, **IF**: 2.495
2. Miroslav Dangelov, Malinka Stoyanova, Petar Petrov, Martin Putala, Nikolay Vassilev Fluxional Pd(II) NHC Complexes - Synthesis, Structure elucidation and Catalytic Studies, *Journal of Organometallic Chemistry*, 2016, 817, 1-14, **IF**: 2.173
3. Miroslav Dangelov, Petar Petrov, Nikolay Vassilev, Fluxional allyl Pd(II) and Pt(II) NHC Complexes from substituted 1,8-naphthalimides – Synthesis and Structure elucidation, *Journal of Organometallic Chemistry* – изпратена за печат.
4. Miroslav Dangelov, Stanislava Yordanova, Malinka Stoyanova, Diana Cheshmedzhieva, Petar Petrov, Stanimir Stoyanov, 3,4-diamino naphthalimides and their respective imidazoles – synthesis, spectroscopic and theoretical investigation, *Journal of Molecular Structure* – изпратена за печат.

## Забелязани цитати

1. D. Staneva, E. Vasileva-Tonkova, M.S.I. Makki, A.M. Asiri, I. Grabchev, Combination of sensor potential and antimicrobial activity of a new 4-(2-dimethylaminoethoxy)-N-butyl-1,8-naphthalimide, *Journal of Molecular Structure*, 2014, **1071**, 88-94.
2. D. Staneva, P. Bosch, A.M. Asiri, L.A. Taib, I. Grabchev, Studying pH dependence of the photophysical properties of a blue emitting fluorescent PAMAM dendrimer and evaluation of its sensor potential, *Dyes and Pigments*, 2014, **105**, 114-120.
3. D. Staneva, M.S.I. Makki, T.R. Sobahi, P. Bosch, R.M. Abdel-Rahman, A. Asiri, I. Grabchev, Synthesis and spectral characterization of a new blue fluorescent tripod for detecting metal cations and protons, *Journal of Luminescence*, 2015, **162**, 149-154.

## Представяне на резултати от дисертацията на научни мероприятия

1. Petar Petrov, Malinka Stoyanova, Nikolay Vasilev, Miroslav Dangalov, Ana Koleva, Rumens Liapchev, Stanislava Yordanova, Stanimir Stoyanov, Synthesis and Spectroscopic Properties of Fluorescent N-Heterocyclic Carbene Complexes, *XIX EuCheMS Conference on Organometallic*, 3-7 July, 2011, Toulouse, France.
2. P. Petrov, M. Stoyanova, N. Vassilev, M. Dangalov, A. Koleva, R. Liapchev, S. Yordanova, S. Stoyanov, Synthesis and spectroscopic properties of fluorescent N-heterocyclic carbene complexes, September 5-8, 2012, Varna, Riviera resort, Bulgaria.
3. M. Dangalov, M. Stoyanova, P. Petrov, N. Vassilev, M. Putala, N-Heterocyclic Carbene Complexes - synthesis, spectral and catalytic studies, *14th Central and Eastern European NMR Symposium & Bruker Users' Meeting*, Golden Sands, Bulgaria, 16-19 септември 2012.
4. M. Dangalov, M. Stoyanova, P. Petrov, N. Vassilev, M. Putala, N-Heterocyclic Carbene Complexes - synthesis, spectral and catalytic studies, *3<sup>rd</sup> Annual East-NMR User Meeting*, Laško, Slovenia, 13-16 ноември 2012.
5. M. Dangalov, M. Stoyanova, P. Petrov, N. Vassilev, M. Putala, Novel Pd(II) complexes – synthesis, spectral and catalytic studies, *International Workshop "Sensing Applications of Supramolecular Chemistry"*, March 25-27, 2013, Plovdiv, Bulgaria.
6. Мирослав Дангалов, Николай Василев, Петър Петров, Малинка Стоянова, Станислава Йорданова, Станимир Стоянов, N-хетероциклени Карбенови Комплекси с Фотоактивни Лиганди, *XII Национална конференция за студенти и докторанти*, София, България, 15-17 май 2013, усетен доклад.
7. P. Y. Petrov, M. G. Dangalov, R. H. Liapchev, M. P. Stoyanova, N. G. Vassilev, S. S. Stoyanov, N-Heterocyclic Carbene Complexes of Fused Photoactive Imidazolidene Systems, *20th EuCheMS Conference on Organometallic Chemistry*, 30 June - 4 July, 2013, St. Andrews, Scotland, UK.
8. Dangalov, M. Stoyanova, P. Petrov, N. Vassilev, M. Putala, Imidazolidene-naphthalimide complexes with cyclopalladated tertiary phosphine and amine, *11th European Workshop on Phosphorus Chemistry*, 24-26.03.2014, Sofia, Bulgaria (спечелена награда за отличен постер).
9. N. Vassilev, M. Dangalov, P. Petrov, NMR Study of Solution Dynamics of Pd And Pt NHC Complexes With Allyl Ligands, *16th Central European NMR Symposium & 16th Central European Bruker NMR Users Meeting*, 16.10 – 17.10.2014, Zagreb, Croatia.