



Universitatea Babeș-Bolyai
Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică
Cluj-Napoca, Romania

Université Toulouse III - Paul Sabatier
Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée
Toulouse, France

Rezumatul tezei de doctorat

Liganzi de tip pincer cu sulf(IV)/(VI) pentru stabilizarea metalilenelor:
sinteză, caracterizare și aplicații

Doctorand
Noémi DEAK

Conducători științifici
Prof. Dr. Luminița SILAGHI-DUMITRESCU
Dr. David MADEC

2017

Comisie

Președinte: Prof. Dr. Ion GROSU, Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca, România

Conducători științifici:

Prof. Dr. Luminița SILAGHI-DUMITRESCU, Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca, România

Dr. David MADEC, Université Paul Sabatier, Toulouse, Franța

Referenți:

Prof. Dr. Aurel PUI, Universitatea Alexandru Ioan Cuza, Iași, România

CS I dr. Otilia COSTIȘOR, Institutul de Chimie Timișoara al Academiei Române, Timișoara, România

Prof. dr. Eric BENOIST, Université Paul Sabatier, Toulouse, Franța

Prof. dr. ing. Anca SILVESTRU, Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca, România

CUPRINS

CUPRINS	3
INTRODUCEREA GENERALĂ A TEZEI	4
1. STUDIU BIBLIOGRAFIC.....	6
1.1. Generalități despre metalilene	6
1.2. Generalități despre liganzii de tip pincer	6
1.3. Metalilene stabilizate cu liganzi pincer	7
CONTRIBUȚII ORIGINALE	8
2. METALILILENE STABILIZATE CU LIGANDUL BIS-SULFONĂ.....	8
2.1. Introducere.....	8
2.2. Sinteza și caracterizarea ligandului bis-sulfonă para-substituită.....	8
2.3. Sinteza și caracterizarea metalilinelor cu ligandul bis-sulfonă.....	10
2.4. Reactivitatea metalilinelor stabilizate cu bis-sulfonă	12
2.4.1. Reacții de substituție.....	12
2.4.2. Reacții de cicloadiție	13
2.4.3 Reacții de complexare	15
2.4.4. Reactivitatea complexului stanilenă-fier	19
2.5. Derivați de fosfor ai bis-sulfonei 1.....	20
2.6. Complecși cu metale tranziționale ai bis-sulfonei 1	22
2.7. Concluzii	23
3. METALILENE STABILIZATE CU LIGANDUL SULFONĂ-SULFOXID.....	24
3.1. Sinteza și caracterizarea ligandului sulfonă-sulfoxid	24
3.2. Sinteza metalilinelor cu ligandul sulfonă-sulfoxid 23	26
3.3. Reactivitatea metalilinelor stabilizate de ligandul sulfonă-sulfoxid 23	27
3.3. Concluzii	29
4. LIGANDUL BIS-SULFOXID PENTRU STABILIZAREA METALILENELOR.....	30
4.1. Introducere.....	30
4.2. Sinteza și caracterizarea ligandului bis-sulfoxid	30
4.3. Sinteza metalilinelor	33
4.4. Sinteza trimetilsilil-bis-sulfoxid.....	34
4.5. Sinteza difenilfosfină-bis-sulfoxidului	34
4.5. Concluzii	36
4.7. Bibliografie - selecție.....	37
CONCLUZII GENERALE	40

INTRODUCEREA GENERALĂ A TEZEI

Cu câteva decenii în urmă metalilenele, analogii mai grei ai carbenelor, erau considerate curiozități chimice, făcând parte din așa numită chimie exotică. Numai după izolarea primelor specii divalente stabile, chimia lor a început să se dezvolte și să devină un subiect larg studiat. Aceste specii și-au dovedit versatilitatea prin structura lor caracteristică și anume prezența perechii de electron neparticipantă, a orbitalului p vacant în starea fundamental de singlet și prin caracterul amfoter. La început, interesul pentru aceste specii era strict legat de cercetarea fundamentală, dar între timp s-a subliniat și utilitatea lor în diverse aplicații, deci chimia metalilenelor a devenit un domeniu de cercetare foarte interesant.

Studiile arată că în stabilizarea și reactivitatea acestor specii divalente ligandul are un rol vital, motiv pentru care literatura prezintă o mare varietate de substituenți utilizați ca și grupări stabilizante.

Lucrarea de față constă într-un studiu privind rolul stabilizant al unor liganzi chelatanti de tip pincer O,C,O având grupări sulfonil și sulfinil asupra unor metalilene, analogi grei ai carbenelor conținând un atom de Ge sau Sn.

Liganzii de tip pincer au fost folosiți inițial pentru obținerea complexilor metalelor tranziționale, domeniu unde acestea și-au dovedit utilitatea, prin numeroase aplicații posibile ale acestora în cataliză sau în știința materialelor. Recent liganzii pincer au fost utilizați și pentru stabilizarea metalilenelor, în literatura de specialitate fiind prezentate exemple de germilene, stanilene și plumbilene stabilizate cu diferiți liganzi pincer.

Studiul metalilenelor stabilizate cu liganzi pincer conținând unul sau mai mulți atomi de sulf cu stări de oxidare diferite, oferă o temă nouă și interesantă de cercetare, dată fiind versatilitatea liganzilor utilizați precum și multiplele posibilități de valorificare a metalilenelor stabilizate prin coordinarea intramoleculară.

Prezentul studiu este o cercetare asupra metalilenelor stabilizate cu liganzi de tip pincer conținând grupări sulfonil și sulfinil, sunt prezentate designul, sinteza și

caracterizarea a trei tipuri de liganzi și utilizarea acestora pentru obținerea unor metalilene stabile.

Primul capitol constituie o trecere în revistă a literaturii de specialitate și oferă informații generale despre metalilene și liganzii de tip pincer, iar în a doua parte se prezintă un studiu de literatură amănunțit asupra metalilenelor stabilizate cu liganzi de tip pincer; sinteza, caracterizarea și unele detalii de reactivitate.

Capitolele 2, 3 și 4 prezintă contribuțiile originale, obținute în timpul stagiului doctoral, referitoare la sinteza, caracterizarea și posibilității de utilizare pentru obținerea de metalilene, a trei tipuri de liganzi pincer conținând atomi de sulf având diferite numere de oxidare.

În capitolul doi este prezentată sinteza și caracterizarea unor metalilene (conținând atomi de germaniu și staniu) stabilizate cu ajutorul unui ligand pincer de tip bis-sulfonă para-substituită precum și studiul de reactivitate a acestor specii divalente.

În al treilea capitol este prezentată sinteza și caracterizarea de germilene și stanilene stabilizate prin intermediul unui nou tip de ligand pincer ce conține o grupare sulfonil și una sulfinil.

În al patrulea capitol este descrisă sinteza și caracterizarea de liganzi pincer de tip bis-sulfoxid cu potențial de stabilizare al metalilenelor precum și unele studii preliminare privind modul de acțiune în sisteme metalilenice.

1. STUDIU BIBLIOGRAFIC

În următoarele paragrafe sunt prezentate cele mai importante aspecte bibliografice prezentate în teză, referitoare la metalilene și liganzii de interes.

1.1. Generalități despre metalilene

Chimia speciilor divalente ale grupei 14, cunoscute sub denumirea de metalilene (analogi mai grei ai carbenelor), a cunoscut o dezvoltare semnificativă în ultimele decenii, datorită versatilității acestor sisteme. Metodele de sinteză, investigarea proprietăților, stabilitatea și aplicațiile acestor compuși au fost prezentate în mai multe review-uri.¹⁻³

Metalilenele R_2M : (unde $M = Si, Ge, Sn, Pb$) preferă configurația electronică $(ns)^2(np)^2$ și starea fundamentală singlet, având un orbital p vacant și o pereche de electroni neparticipantă cu caracter s ridicat.^{1,3}

Aceste particularități oferă comportamentul și reactivitate specifică metalilenelor.

1.2. Generalități despre liganzii de tip pincer

Liganzii de tip pincer sunt folosiți în principal în chimia organometalică datorită versatilității lor,⁴ fiind considerați o clasă de liganzi importanți deoarece este posibilă ajustarea proprietăților acestora modificând structura lor (Figura 1).⁵

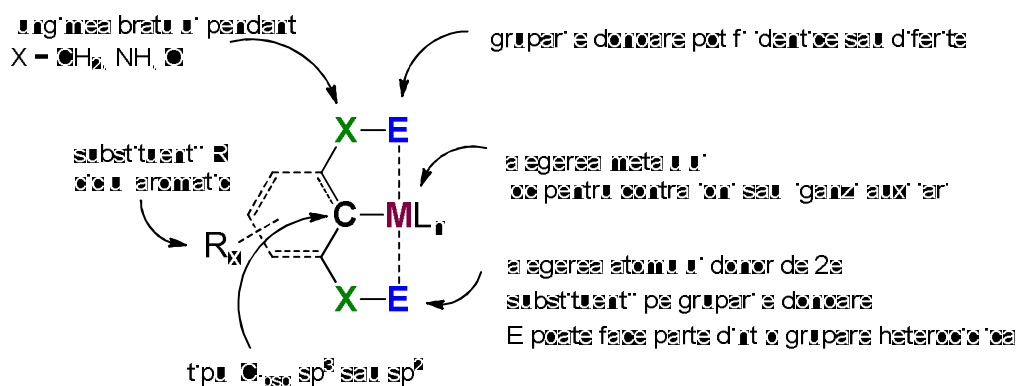


Figura 1. Structura generală a ligandului pincer

Modificările aduse structurii ligandului, substituenților, a brațelor pendante sau a grupărilor donoare au permis obținerea mai multor liganzi de tip pincer,⁵⁻⁷ însă în prezentul studiu s-a acordat o atenție deosebită liganzilor pincer de tip ECE' (E, E' = O, N) cu schelet aril.

1.3. Metalilene stabilizate cu liganzi pincer

Speciile divalente ale staniului stabilizate cu liganzi pincer au fost menționate în literatură pentru prima oară în 1981,⁸ apoi în 1989 a fost prezentată sinteza și caracterizarea completă a primei stanilene stabilizate cu un ligand de tip pincer N,C,N.⁹ De atunci, o serie mare de liganzi pincer au fost folosiți cu scopul de a stabiliza metalilene. În literatură se pot găsi mai multe exemple de gemilene, stanilene și plumbilene stabilizate de astfel de liganzi, de exemplu liganzi N,C,N-chelatanți conținând grupări amino-metilenice sau iminice, liganzi pincer O,C,O-chelatanți cu grupări fosfonat sau alcoxi-metilen (Figura 2).

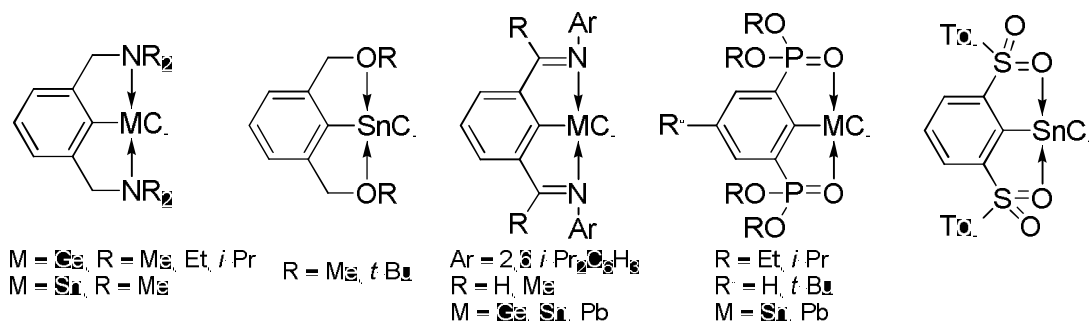


Figura 2. Exemple de metalilene stabilizate de liganzi de tip pincer

Cu toate acestea, liganzii de tip pincer conținând grupări sulfonil sau sulfinil sunt mai puțin studiați, prima stannilenă stabilizată cu un astfel de ligand a fost raportată de grupul nostru de cercetare.¹⁰

Pe parcursul studiilor prezentate în această lucrare, au fost proiectați, sintetizați și complet caracterizați trei liganzi O,C,O-chelatanți ce conțin grupări sulfonil și sulfinil, în scopul folosirii pentru obținerea de noi specii de metalilene.

CONTRIBUȚII ORIGINALE

Această parte redă principalele contribuții proprii asupra subiectului de interes.

2. METALILENE STABILIZATE CU LIGANDUL BIS-SULFONĂ

2.1. Introducere

Scopul prezentului studiu este acela de a stabili metalilenele utilizând liganzi de tip pincer ce conțin sulf. Astfel a fost proiectat și sintetizat un nou tip de ligand pincer *O,C,O*-chelatat cu grupări sulfonil în pozițiile *orto*, funcționalizat în poziția *para* cu o grupare *terț*-butil. Noutatea acestui ligand o reprezintă prezența grupărilor sulfonil ca donorii de electroni *O,C,O*, precum și natura ligandului " E_2CE_2 ", diferit față de liganzii pincer prezentați în literatură, de tip ECE (E = O, N). Acest nou ligand poate funcționa ca un „ligand ajustabil” în sistemele metalilene prin posibilitatea de a coordina la atomul central prin oricare dintre cei doi atomi de oxigeni ai grupărilor sulfonil.

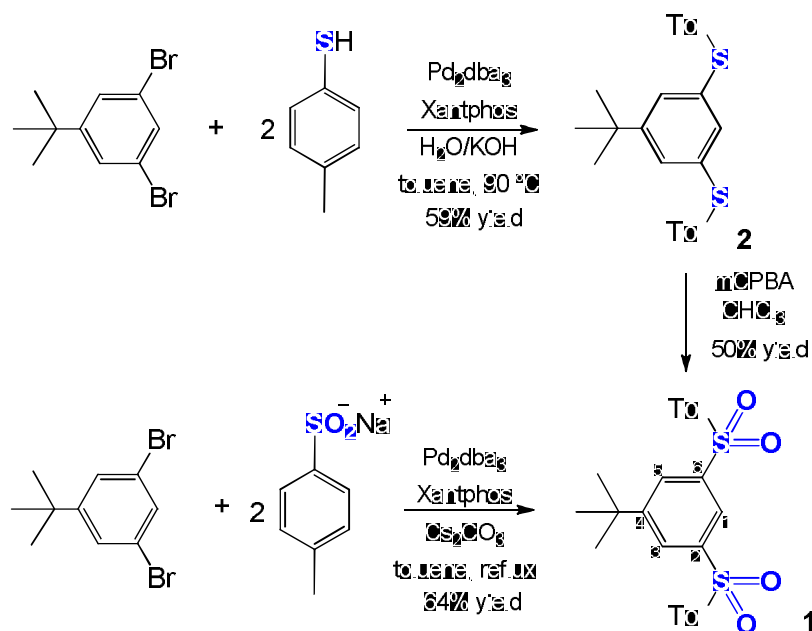
Primul capitol prezintă contribuțiile originale legate de utilizarea ligandului bis-sulfonil de tip pincer funcționalizat în poziția *para* pentru obținerea de noi metalilene.

2.2. Sinteza și caracterizarea ligandului bis-sulfonă para-substituită

Primul ligand pincer de tip bis-sulfonă folosit pentru stabilizarea metalilenelelor a fost obținut recent.¹⁰ În timpul stagiului doctoral am obținut și caracterizat un nou ligand de tip bis-sulfonă funcționalită¹¹ cu o grupare *terț*-butil în poziția *para* a ciclului aromatic central.

Compusul 1,3-bis{(4-metilfenil)sulfonil}-5-*terț*-butilbenzen, denumit în cele ce urmează ca bis-sulfona **1**, a fost sintetizat folosind două căi diferite. În prima metodă, a fost obținut bis-tioeterul **2** printr-o reacție de cuplaj, catalizată de paladiu, între

1,3-dibromo-5-*tert*-butilbenzen și *para*-toluen tiol, care a fost mai apoi oxidat pentru obținerea bis-sulfonei **1** (Schema 1).



Schema 1. Sinteza ligandului bis-sulfonă **1**

Compusul **1** a putut fi obținut printr-o metodă directă¹⁰ (Schema 1) prin cuplarea 1,3-dibromo-5-*tert*-butilbenzen cu *para*-toluene sulfinat de sodiu în cataliză de paladiu.

Spectrele RMN de ^1H și ^{13}C prezintă toate semnalele caracteristice grupărilor aril și alchil din moleculă, la deplasările chimice așteptate. Semnalul de la 8.23 ppm în spectrul RMN de ^1H atribuit protonului H1 și semnalul corespunzător C1 din spectrul RMN de ^{13}C la 154.9 ppm sunt semnificative, reacțiile de deprotonare și metalare au putut fi urmărite prin monitorizarea deplasării chimice sau dispariției acestor semnale.

Inregistrarea structurii prin difracție de raze X pe monocristal confirmă formarea ligandului așteptat, arătând prezența rotamerului *trans*, cu cele două grupări tolii poziționate pe părți opuse ale inelului aromatic central, structura moleculară a bis-sulfonei **1** fiind arătată în Figura 3.

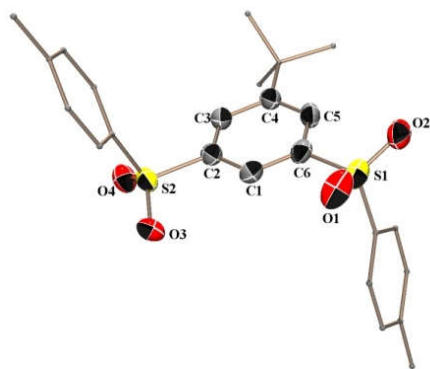
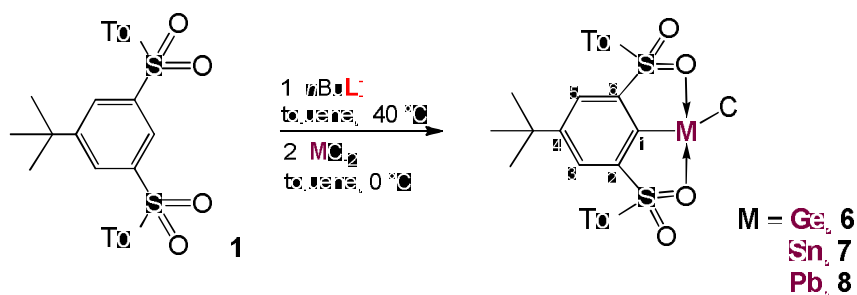


Figura 3. Structura moleculară a bis-sulfonei **1**

Calculule DFT arată că diferența energetică dintre izomerii *cis* și *trans* este mică (2.69 kcal/mol), sugerând că orientarea *trans* a grupărilor tolii este probabil datorată efectelor de împachetare din cristal.

2.3. Sinteza și caracterizarea metalilenelor cu ligandul bis-sulfonă

Pentru obținerea metalilenelor de interes s-a procedat la deprotonarea ligandului bis-sulfonă **1**, prin adăugarea de *n*-BuLi în toluen la temperatură joasă. Reacția litiatului astfel obținut cu diclorometalilene duce la formarea germilenei, stanilenei și plumbilenei corespunzătoare (Schema 2).



Schema 2. Sinteza metalilenelor **6**, **7** și **8**

Metalilenele **6** și **7** au fost obținute cu conversie totală și izolate cu un randament de 60% sub forma unor solide albe. Plumbilena **8** a fost evidențiată prin analiză RMN de ^1H , dar

din cauza instabilității ridicate, aceasta nu a putut fi analizată mai departe. Germilena **6** și stanilena **7** au fost caracterizate prin spectroscopie RMN multinucleară (^1H , ^{13}C și ^{119}Sn), spectrometrie de masă, spectroscopie IR și difracție de raze X pe monocristal. În spectrul RMN de ^1H se pot observa semnalele caracteristice grupărilor aromatice, iar dispariția semnalului la 8.23 ppm corespunzător protonului H1 evidențiază formarea metalilenelor. Spectrul RMN de ^{119}Sn , în cazul stanilenei **7**, arată un semnal la -14.95 ppm, apropiat de cel observat la stanilena descrisă anterior cu ligandul bis-sulfonă (- 25.36 ppm),¹⁰ sugerând o coordinare $\text{S}=\text{O} \rightarrow \text{Sn}(\text{II})$ asemănătoare. Monocristale de germilena **6** și stanilena **7** potrivite analizei de difracție de raze X au fost obținute, iar structurile moleculare determinate în stare cristalină sunt prezentate în Figura 4.

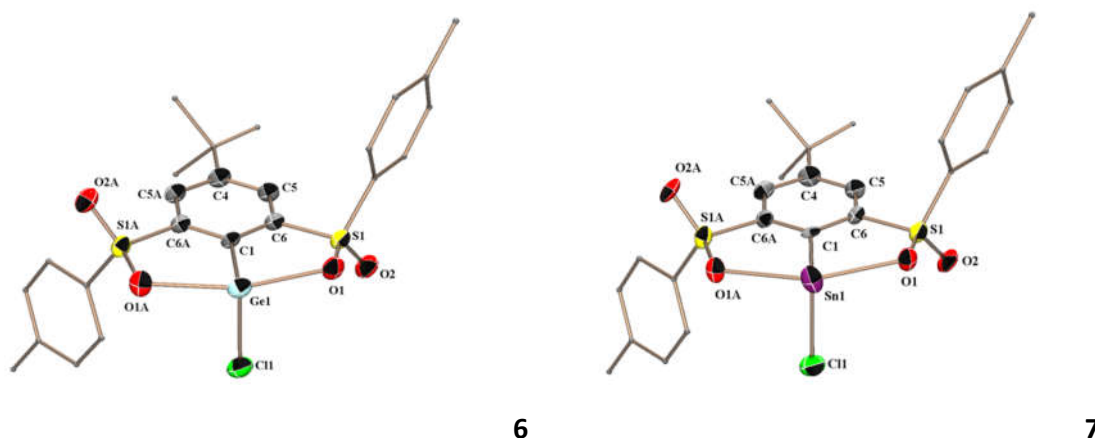


Figura 4. Structurile moleculare ale compușilor **6** și **7** în stare solidă

Structurile moleculare ale compușilor **6** și **7** arată că ligandul bis-sulfonil este legat tridentat de atomii de germaniu sau staniu. Grupările tolil sunt orientate în poziție *trans* față de inelul aromatic central. Atomii de germaniu și staniu sunt tetracoordinați, iar luând în considerare și perechea de electron neparticipanți, adoptă o geometrie de tip “seesaw”. Lungimea legăturii $\text{O} \rightarrow \text{Sn}$ de 2.451(12) Å, este apropiată de valorile întâlnite în stanilena [2,6- $\{(p\text{-tolyl})\text{SO}_2\}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{]SnCl}$ (2.458(7) și 2.543(7) Å).¹⁰

Coordinarea printr-un ligand de tip pincer donor de oxigen pentru a stabiliza germilene nu a fost raportată în literatură, până la data studiului nostru, legătura donoare $\text{O} \rightarrow \text{Ge}$ de 2.359(2) Å din germilena **6** poate fi comparată cu legătura întâlnită în cazul derivatului [2,4-(*t*Bu)₂-6-(CH₂O*t*Bu)-(C₆H₂)]GeCl de 2.073(2) Å, aceasta fiind mai scurtă,¹²

precum și cu (1,8-dimetoxi-9-antracenil)-clorogermilenă față de care, lungimea legăturilor O→Ge de 2.357 și 2.386 Å este asemănătoare.¹³

Calculule DFT arată că diferențele energetice dintre posibili izomeri ai metalilenelor sunt mici, la limita erorii metodei. Analiza NBO realizată pe metalilene arată interacțiuni între perechile de electron neparticipante situate pe atomii de oxigen din grupările sulfonil și un orbital vacant cu caracter *p* ai atomilor de germaniu sau staniu, interacțiuni cu energii între 60.2 kcal/mol - 70 kcal/mol.

2.4. Reactivitatea metalilenelor stabilizate cu bis-sulfonă

Metalilenele pot reacționa prin intermediul atomului de clor, al orbitalului *p* vacant sau a perechii de electron neparticipanți. Astfel, sunt posibile reacții de substituție al atomului de halogen, aditii oxidative sau reacții de coordinare. Pentru a evidenția reactivitatea metalilenelor **6** și **7**, toate tipurile de reacții menționate mai sus au fost realizate iar rezultatele sunt descrise în ceea ce urmează.

2.4.1. Reacții de substituție

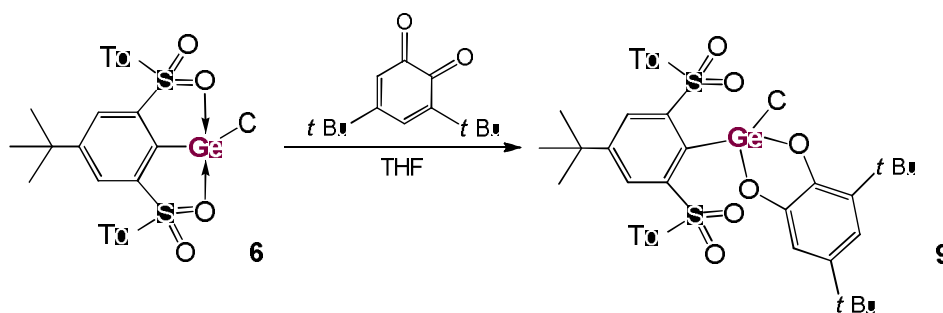
Pentru a substitui atomului de clor din metalilenele **6** și **7** s-au realizat mai multe tipuri de reacții cu diferite grupări funcționale, de exemplu cu derivați de tipul RLi (R = Me, OMe, C≡C-SiMe₃, BEt₃H, BH₄). În nici unul dintre aceste cazuri nu a avut loc reacția așteptată. De fiecare dată, în amestecul de reacție s-a regăsit ligandul bis-sulfonă, sugerând labilitatea legăturii C-Ge sau C-Sn.

2.4.2. Reacții de cicloadiție

Adiția oxidativă este o reacție ce se utilizează frecvent pentru a pune în evidență existența speciilor divalente,¹⁴⁻¹⁶ metalilenele formând compuși cu calcogeni (S, Se), cetone sau orto-chinone.^{2,17-25}

Reacția germilenei **6** și stanilenei **7** cu sulf a dus la formarea unor precipitate insolubile în solvenți uzuali, acestea nu au putut fi identificate.

Reacția metalilenelor **6** și **7** cu 3,5-di-*terț*-butil-*orto*-chinonă a dus, în ambele cazuri, la formarea produșilor de cicloadiție corespunzători.



Schema 3. Reacția germilenei **6** cu *o*-chinonă

În urma reacției clorogermilenei **6** cu 3,5-di-*terț*-butil-*orto*-chinonă s-a format cicloadductul **9**, stabil în atmosferă inertă (Schema 3). Spectrul RMN ¹H indică poziția semnalului corespunzător protonilor *meta* al inelului aromatic central la 7.75 ppm în germilena **6** și respectiv la 7.99 ppm, sugerând că reacția a avut loc la atomul de germaniu.

Structura moleculară a compusului **9** a fost determinată prin difracție de raze X pe monocristal și este prezentată în Figura 5.

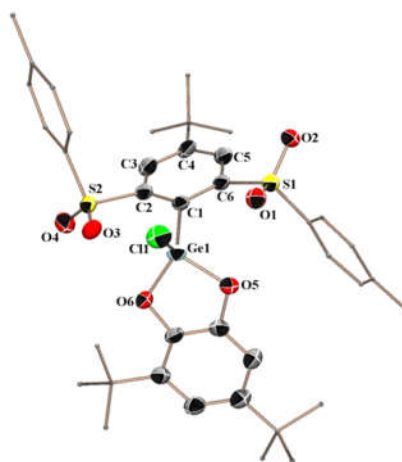
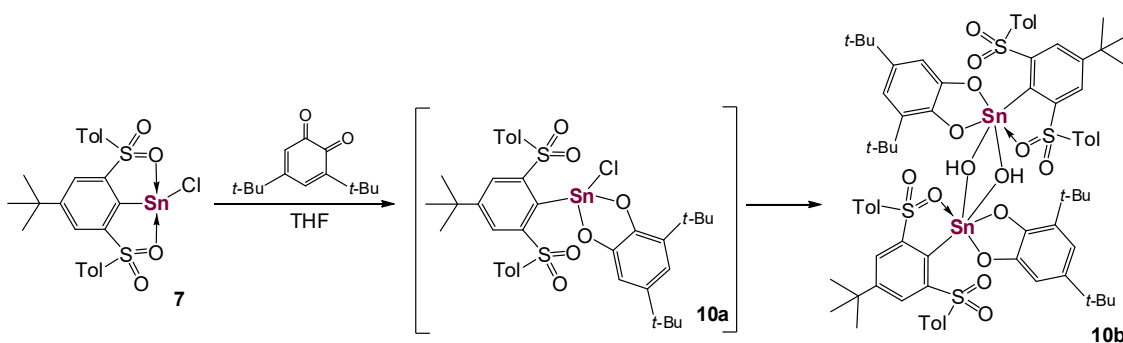


Figura 5. Structura moleculară a compusului **9**

Structura moleculară arată că bis-sulfona adoptă conformația *trans*, cu grupările tolii poziționate pe părțile opuse ale inelului aromatic central. Atomul de germaniu tetravalent este tetracoordinat, legăturile Ge-O1 și Ge-O3 de 2.841(3) și 2.568(3) Å fiind mai lungi decât în cazul germilenei **6** (2.359(2) Å).

Reacția cu benzochinona a avut loc în mod asemănător și în cazul stanilenei **7**, precum este arătată în Schema 4, produsul de reacție fiind identificat prin spectroscopie RMN și spectrometrie de masă.



Schema 4. Reacția stanilenei **7** cu benzochinonă

Spectrele RMN de ^1H și ^{13}C conțin semnale specifice compusului **10**, iar analiza de masă evidențiază formarea compusului **10a**.

Analiza prin difracție de raze X pe monocristale obținute după cristalizare dintr-o mostră a compusului **10a** arată formarea unui derivat hidrolizat, prezent sub forma unui dimer cu punte Sn-O(H)-Sn. Structura moleculară este prezentată în Figura 6

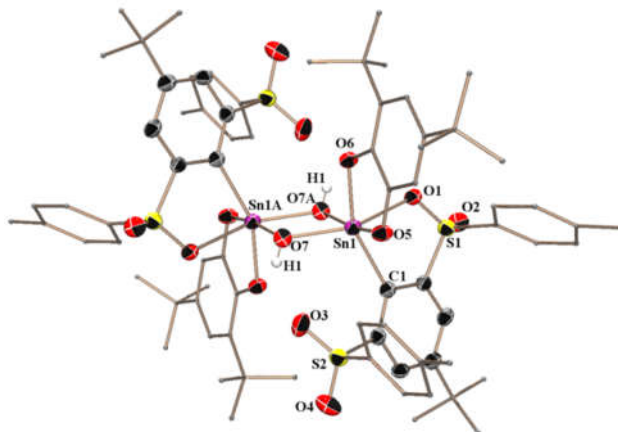


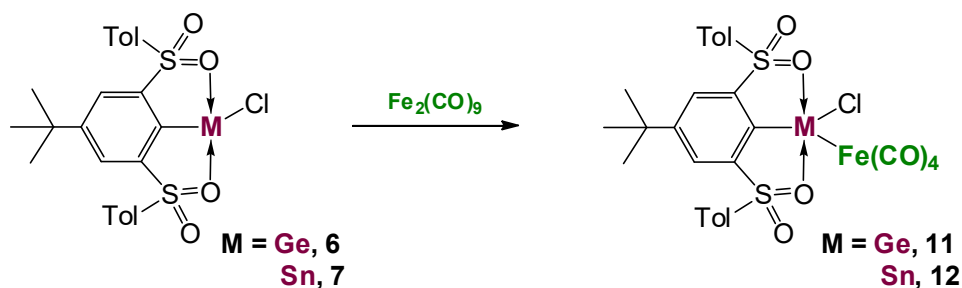
Figura 6. Structura moleculară a compusului **10b**

Structura moleculară a compusului **10b** (Figura 6) arată că atomul de staniu este hexacoordinat, grupările tolil sunt în conformația rotamerică *cis*, iar ligandul coordonează numai prin unul dintre atomii de oxigen ai grupărilor sulfonil. Lungimea legăturii Sn1-O1 de 2.308(3) Å este semnificativ mai scurtă decât în cazul stanilenei **7** (2.451(12) Å), sugerând o coordonare S=O→Sn mai puternică. Distanța între Sn1 și O3 este prea mare (3.309(3) Å) pentru a fi considerată interacțiune chimică.

2.4.3 Reacții de complexare

În metalilenele stabilizate prin coordonarea intramoleculară O→M (M = Ge, Sn) a unui ligand de tip pincer, atomul M(II) are caracter de bază Lewis mai pronunțat, fapt care ar trebui să crească abilitatea de complexare ai acestora.²⁶

Proprietățile σ -donoare și caracterul de ligand ajustabil a germilenei **6** și a stanilenei **7**, au fost evaluate prin diferite reacții de complexare cu derivați metal-carbonil ai metalelor tranziționale. Reacția cu fier nonacarbonil este prezentată în Schema 5.



Schema 5. Schema sintezei complexilor de fier ai metalilenelor

Germilena **6** și stanilena **7** formează noii complecși **11** și **12** în prezență de exces de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. Complexul **12** a fost caracterizat prin spectroscopie RMN și difracție de raze X. Spectrul RMN de ^{119}Sn arată un semnal la 192.48 ppm, dezecranat față de cel văzut în cazul stanilenei **7** (- 33.30 ppm), sugerând formarea compusului așteptat. Coordinarea stanilenei la tetracarbonilul de fier a fost de asemenea confirmată prin spectrometria RMN de ^1H și ^{13}C .

Germilena **6** formează în același condiții de reacție un amestec de compuși. Din acest amestec, câteva cristale au putut fi separate și analizate prin difracție de raze X pe monocristal, confirmând formarea complexului germilenă-fier **11**. Din cauza instabilității compusului în soluție și a cantității mici de compus izolat, complexul **11** nu a putut fi complet analizat mai departe. Structurile moleculare ale complexilor **11** și **12** sunt prezentate în Figura 7.

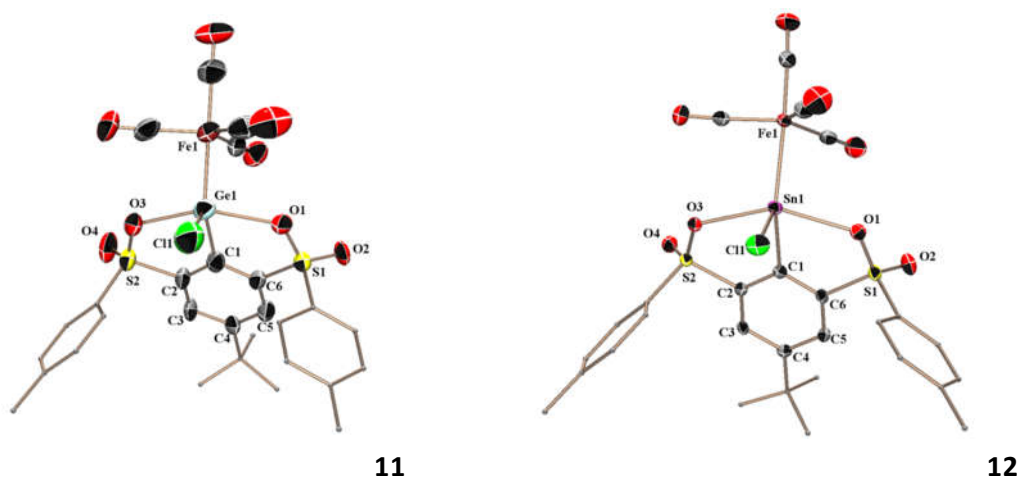
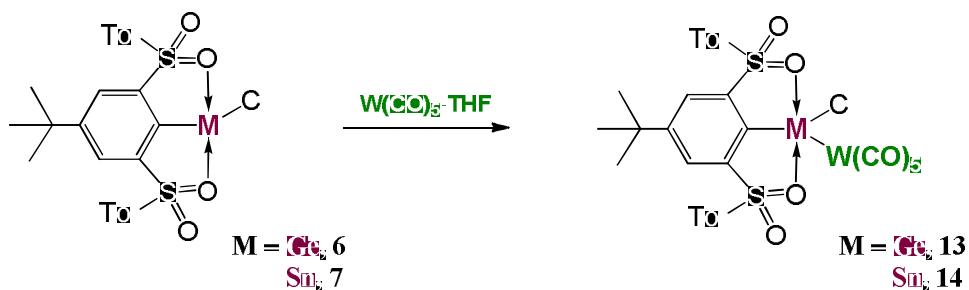


Figura 7. Structurile moleculare ale complexilor **11** și **12**

Structurile moleculare ale complexelor **11** și **12** în stare solidă arată că grupările tolil se află pe aceeași parte a inelului aromatic central, față de cazul metalilenelor **6** și **7** (Figura 4 și Figura 7), în care acestea apăreau în părți opuse. Acesta apare probabil datorită impedimentelor sterice cauzate de fragmentul $\text{Fe}(\text{CO})_4$. De asemenea se observă posibilitatea ligandului de a coordina prin oricare dintre atomii de oxigen dintr-o grupare sulfonil la atomul de Ge sau Sn, accentuând caracterul de ligand ajustabil al ligandului pincer bis-sulfonă *O,C,O*-chelatat de tip E_2CE_2 . În complexii **11** și **12** Ge respectiv Sn au geometria de bipiramidă trigonală distorsionată, cu atomii O1 și O3 pe pozițiile axiale iar C1, Cl1 și Fe1 pe pozițiile ecuatoriale. Distanțele Sn-O (2.377(2) and 2.354(2) Å) sunt mai scurte decât cele în stanilena **7** (2.451(12) Å), sugerând interacțiuni Sn-O mai puternice, datorate caracterului mai electropozitiv al atomului de Sn(II). Complexul **12** este al doilea exemplu de stanilenă stabilizată cu un ligand de tip pincer coordinat la un fragment de tetracarbonil fier și primul exemplu de un astfel de compus a cărei structură a fost determinată prin difracție de raze X, prezentată în literatură. În cazul complexului analog cu germaniu **11**, distanțele Ge-O de 2.257(7) and 2.329(6) Å sunt foarte apropiate de cele văzute în germilena **6** (2.359(2) Å).

Analiza NBO realizată pe complexii **11** și **12** arată existența unor interacțiuni $\text{O} \rightarrow \text{Ge}$ și $\text{O} \rightarrow \text{Sn}$ cu participarea perechii de electroni neparticipante de pe atomul de oxigen și un orbital *p* vacant de pe atomii de Ge sau Sn, mai puternice decât cele văzute în cazul metalilenelor.

Metalilenele **6** și **7** reacționează cu $\text{W}(\text{CO})_5 \cdot \text{THF}$ formând noii complexe **13** și **14**, prezentați în Schema 6. Ambii compuși sunt stabili chiar și după câteva zile la aer.



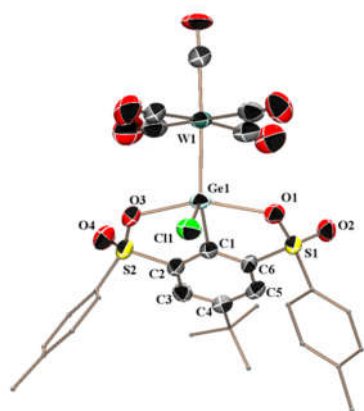
Schema 6. Schema sintezei complexelor **13** și **14**

Complexii **13** și **14** au fost caracterizați prin spectroscopie RMN și IR și spectrometrie de masă.

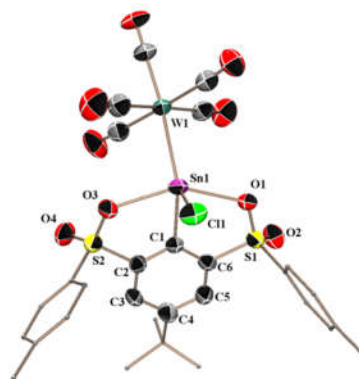
Spectrul RMN de ^1H arată semnale specifice grupărilor aromatice din bis-sulfonă, diferența notabilă fiind deplasarea semnalelor corespunzătoare protonilor din poziția *meta* de pe inelul aromatic central de la 7.75 la 7.81 ppm în cazul complexului cu germilenă iar de la 7.80 la 7.90 ppm în cazul stanilenei. Spectrele RMN de ^{13}C prezintă semnale specifice grupărilor CO axiale și ecuatoriale din fragmentul $\text{W}(\text{CO})_5$. În spectrul RMN de ^{119}Sn al complexului **14** semnalul la 50.4 ppm este dezecranat față de semnalul înregistrat în cazul stanilenei **7** (-14.95 ppm).

Structurile moleculare ale complexelor **13** și **14**, determinate prin difracție de raze X sunt prezentate în Figura 8.

Atomii de Ge și Sn adoptă geometrii de bipiramidă trigonală, cu atomii O1 și O3 în poziții axiale, iar atomii C1, Cl1 și W1 în poziții ecuatoriale. În ambele cazuri metalilenele ocupă poziția apicală în fragmentul $\text{W}(\text{CO})_5$. Lungimile de legătură Sn-O (2.381(3) și 2.416(3) Å) sunt similare celor prezentate în literatură.^{27,28}



13



14

Figura 8. Structurile moleculare ale complexelor **13** și **14**

Variația lungimii legăturii Ge-O este nesemnificativă între complexele germilenei cu fier **11** și wolfram **13**, însă acestea sunt mai scurte decât cele în germilena **6** de bază.

2.4.4. Reactivitatea complexului stanilenă-fier

Pentru evidentierea reactivității stanilenei coordonate la fier, substituția atomului de clor a fost testată prin reacția complexului stanilenă-fier **12** cu diferiți compuși (LiOEt, LiBEt₃H or MeOLi).

În nici unul din aceste cazuri nu s-au format compușii așteptați. Din amestecul de reacție a compusului **12** cu MeOLi, câteva cristale au fost separate și analizate prin difracție de raze X. Structura moleculară, prezentată în Figura 9 arată formarea unui derivat hidrolizat, dimerizat printr-o punte Sn-O(H)-Sn. Spectrul IR arată prezența vibrațiilor specifice grupărilor CO la valori între 2041 și 1896 cm⁻¹, caracteristice complexelor metal-carbonil.²⁹ Alte analize nu au putut fi realizate din cauza insolubilității complexului în solvenții uzuali.

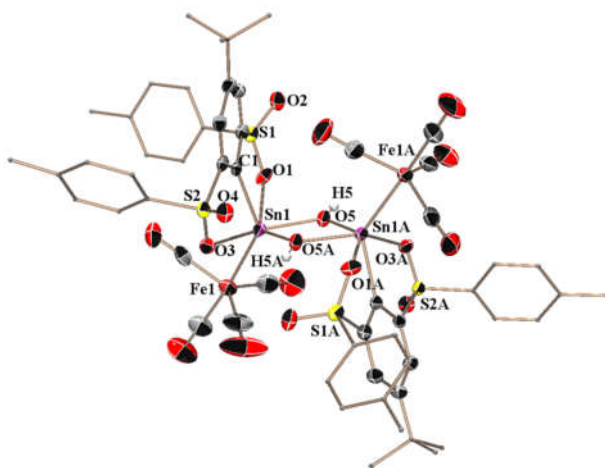


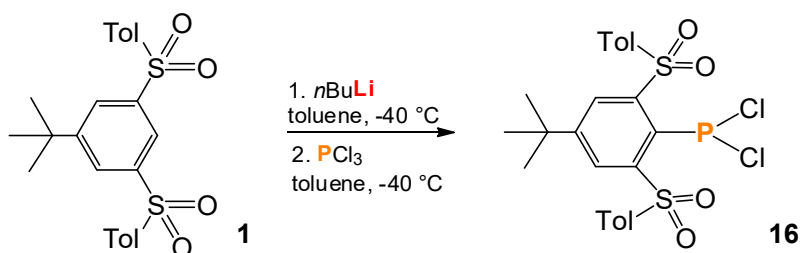
Figura 9. Structura moleculară a compusului **15**

Compusul este probabil format în urma hidrolizei complexului **12** în prezența urmelor de umiditate și oxigen în procesul cristalizării. Complecși similari mai sunt întâlniți în literatură.³⁰⁻³⁴

2.5. Derivați de fosfor ai bis-sulfonei 1

Derivații organici ai fosforului sunt precursori organometalici de interes, în literatură fiind prezentate multe exemple,³⁵ însă se cunosc puține exemple de fosfine cu liganzi de tip pincer.³⁶⁻³⁹ Astfel, introducerea unui atom de fosfor pe ligandul bis-sulfonă a fost de asemenea testată.

Reacția derivatului litiat al bis-sulfonei 1 cu tricolorură de fosfor a dus la formarea diclorofosfinei 16.



Schema 7. Sinteza bis-sulfonă-PCl₂ 16

Formarea compusului 16 a fost evidențiat prin spectroscopie RMN, unde în spectrul de ³¹P semnalul la 139 ppm este caracteristic fosfinelor organoclorurate.^{40,41} Spectrul RMN de ¹H confirmă formarea compusului prin dispariția semnalului la 8.90 ppm, caracteristic protonului H1. Spectrul RMN de ¹³C de asemenea arată semnale specifice diclorofosfinei 16.

Structura moleculară a compusului 16, prezentată în Figura 10, confirmă formarea compusului așteptat.

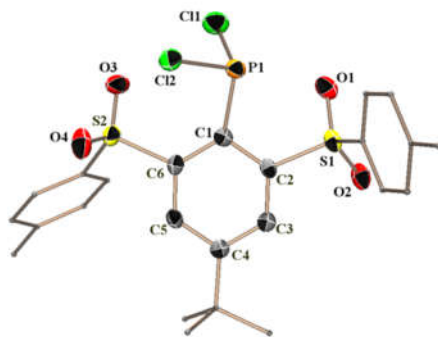
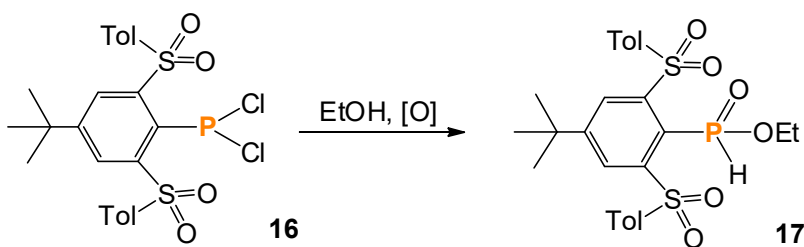


Figura 10. Structura moleculară a compusului 16

Compusul **16** în prezență de etanol formează un derivat de P(V), cum este arătat în Schema 8.



Schema 8. Formarea compusului **17**

Spectrul RMN de ^{31}P NMR a compusului **17** prezintă un dublet la 12.60 ppm ($^1J_{\text{P-H}} = 615.4$ Hz), caracteristic compușilor organici ce conțin P(V).

Structura moleculară a compusului **17** este prezentată în Figura 11.

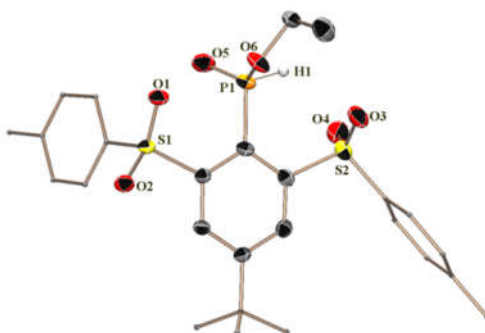
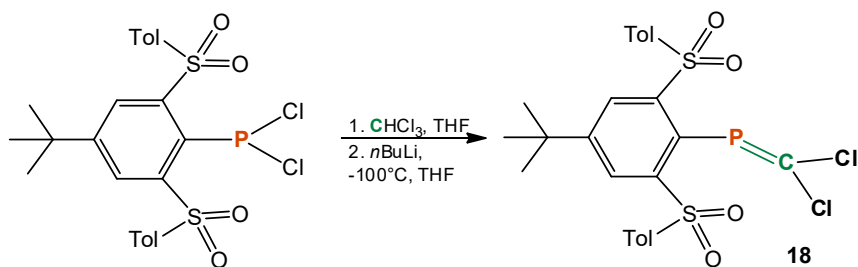


Figura 11. Structura moleculară a compusului **17**

Diclorofosfina **16** formează bis-sulfonă-diclorofosfaalchena **18** conform reacției prezentate în Schema 9.



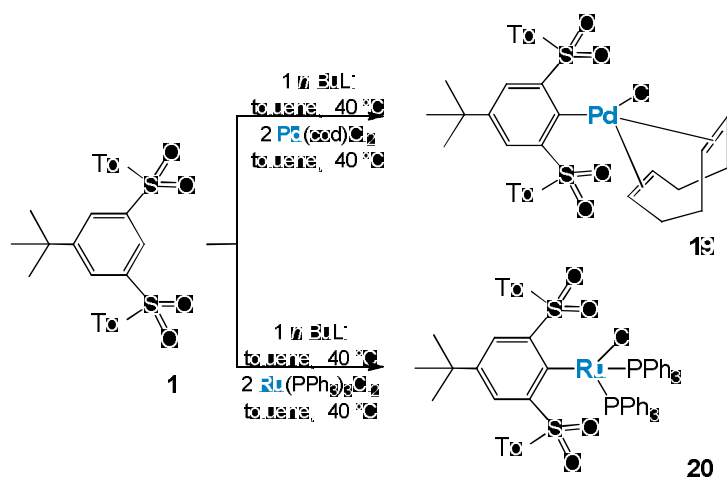
Schema 9. Sinteza fosfaalchenei **18**

Formarea compusului **18** a fost evidențiată prin spectroscopie RMN, unde în spectrul de ^{31}P semnalul de la 201.6 ppm este în domeniul specific acestor compuși.^{40,42,43,35} Spectrele de ^1H și ^{13}C confirmă formarea acestui derivat.

Fosfaalchenele sunt precursori importanți în chimia organometalică, funcționând ca liganzi în formarea de complecși cu metale tranziționale și derivați de conțin elemente din blocul *p*. Abilitatea de coordonare a fosfaalchenei **18** a fost evidentiată prin reacția cu $\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{cod})$, dar a dus la formarea a mai multor produși cu semnale în domeniul 0-50 ppm în ^{31}P RMN, sugerând formarea unor derivați conținând atomi de fosfor (V).

2.6. Complecși cu metale tranziționale ai bis-sulfonei **1**

Deoarece liganzii de tip pincer sunt mai ales folosiți în chimia complecșilor metalelor tranziționale,⁶ a fost testată abilitatea ligandului bis-sulfonă **1** de a forma astfel de complecși. Un complex de paladiu și unul de ruteniu cu bis-sulfona **1** au fost obținuți conform metodei arătate în Schema 10.



Schema 10. Sinteza complecșilor **19** și **20**

În ambele cazuri, formarea noilor complecși a fost evidențiată prin spectroscopie RMN de ^1H prin dispariția semnalului pentru H1 de la 8.90 ppm. În cazul complexului de paladiu din spectrul ^1H reiese că gruparea ciclooctadienă este încă legată pe atomul de paladiu **19**, iar în cazul complexului de ruteniu **20** două grupări PPh_3 sunt legate de metal.

Aceste observații au fost confirmate și prin spectrul ^{13}C . Structura moleculară a complexului **19** este prezentată în Figura 12.

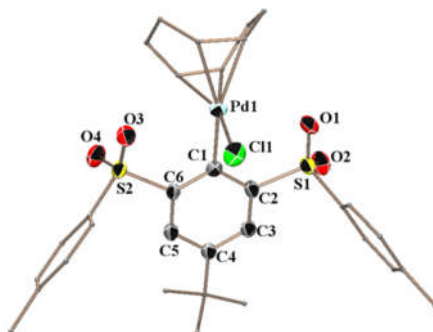


Figura 12. Structura moleculară al complexului **19**

Structura moleculară a complexului **19** confirmă structura sugerată prin analiza spectrelor RMN. Atomul de paladiu este tetracoordinat cu geometria plan pătratică deja caracteristică. Parametrii geometrici ai complexului sunt în concordanță cu date din literatură pentru complecși ai paladiului conținând liganzi pincer.^{5,6}

2.7. Concluzii

Acest capitol prezintă sinteza și caracterizarea unui nou ligand bis-sulfonă para-substituită de tip pincer folosit pentru stabilizarea metalilenelor. Utilizând acest ligand au fost obținute și caracterizate noi metalilene, derivatul de germaniu divalent fiind prima germilenă stabilizată de un ligand pincer O,C,O-chelatant.

Reactivitatea germilenei și stanilenei nou obținute a fost testată față de diferiți reactanți, formând noi cicloaducți și complecși cu metale tranzitionale. A fost evidențiat faptul că bis-sulfona funcționează ca un ligand ajustabil prin posibilitate de a coordina la atomul central prin oricare din cei doi atomi de oxigen de pe gruparea sulfonil.

Derivații organici ai fosforului prezintă un interes în chimia organometalică, astfel abilitatea bis-sulfonei de a forma astfel de compuși a fost de asemenea testată. Mai mult, complecși metalici cu paladiu și ruteniu cu ligand bis-sulfonă obținute, aducând în evidență versatilitatea ligandului bis-sulfonă.

3. METALILENE STABILIZATE CU LIGANDUL SULFONĂ-SULFOXID

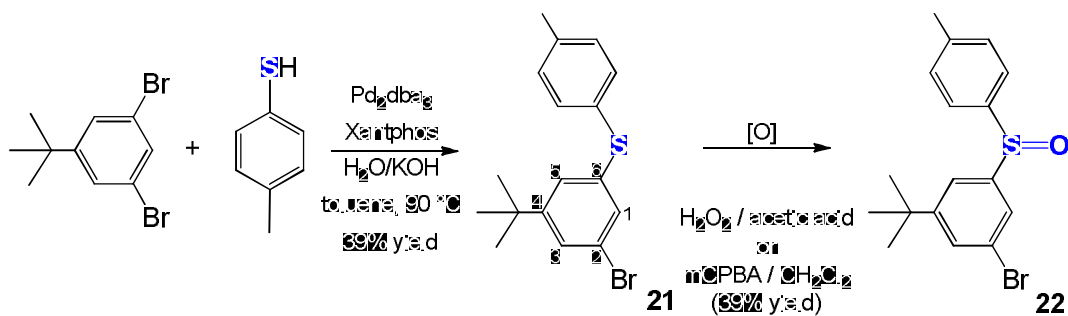
În acest capitol este descrisă sinteza și caracterizarea unui nou ligand pincer de tip sulfonă-sulfoxid și utilizarea lui pentru obținerea de metalilene.

Literatura de specialitate prezintă un număr considerabil de compuși conținând grupări sulfonil sau sulfinil. Totuși, exemplele de derivați ce conțin ambele sunt considerabil mai puține⁴⁴⁻⁴⁷ și până în momentul de față nu a fost descris niciun caz de metalilenă stabilizat cu un astfel de ligand.

3.1. Sinteza și caracterizarea ligandului sulfonă-sulfoxid

Un nou ligand de tip pincer a fost obținut, conținând o grupare sulfonil și una sulfinil, în care asimetria ligandului poate oferi noi caracteristici metalilenelor și complexelor acestora.

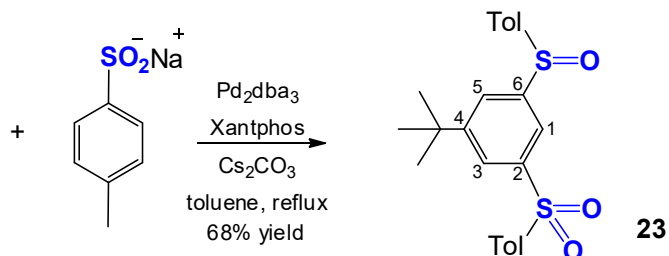
Compusul 1-(*p*-tolilsulfinil)-3-tosil-5-*tert*-butilbenzen, numit sulfonă-sulfoxid **23** a fost obținut prin două metode. În primul caz, prin cuplarea *p*-toluentiolului și 1,3-dibromo-5-*tert*-butilbenzenului s-a obținut un bromo-tioeter care a fost apoi oxidat la bromo-sulfoxidul corespunzător (Schema 11).



Schema 11. Sinteza bromo-tioeterului **21** și bromo-sulfoxidului **22**

Formarea bromo-sulfoxidului **22** a fost evidențiată prin spectroscopie RMN de ^1H și confirmată prin difracție de raze X.

Compusul **23** a fost obținut printr-o cuplare dintre bromo-sulfoxidul **22** și *para*-toluen sulfinatul de sodiu conform metodei descrise în Schema 12.



Schema 12. Sinteza compusului **23**

O a doua metodă a fost de asemenea folosită pentru a obține sulfona-sulfoxid **23** printr-o reacție de oxidare a bis-tioeterului **2**, sinteza căruia este prezentată în Schema 1. Bis-tioeterul **2** a fost complet caracterizat prin spectroscopie RMN și difracție de raze X, structura moleculară este prezentată în Figura 13.

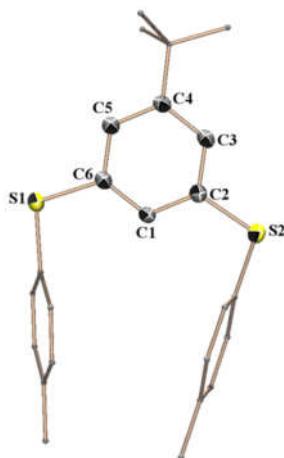
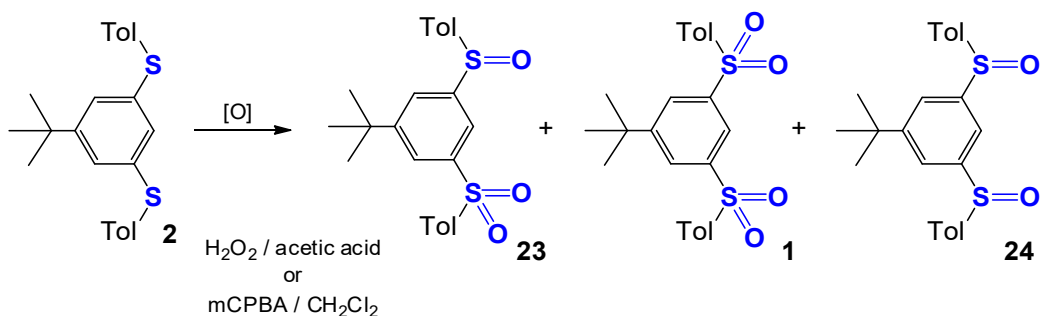


Figura 13. Structura moleculară a compusului **2**

Oxidarea bis-tioeterului **2** cu H_2O_2 sau mCPBA duce la formarea unui amestec de mai mulți compuși, precum arătat în Schema 13.



Schema 13. Sinteza compusului sulfonă-sulfoxid **23**

Amestecul format din cei trei compuși a fost separat prin cromatografie pe coloană, compusul **23** fiind obținut cu un randament global de 37%. Sulfona-sulfoxid **23** a fost complet caracterizată prin spectroscopie RMN, unde semnalele din spectrele ^1H și ^{13}C au fost atribuite cu ajutorul experimentelor bidimensionale (COSY, HSQC, HMBC), și prin difracție de raze X. Figura 14 prezintă structura moleculară a sulfonei-sulfoxid **23**.

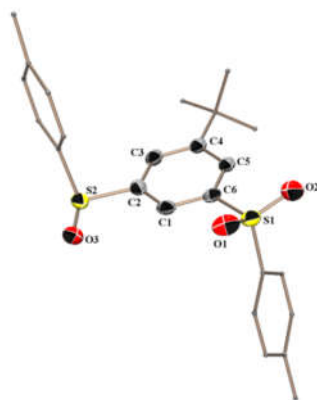
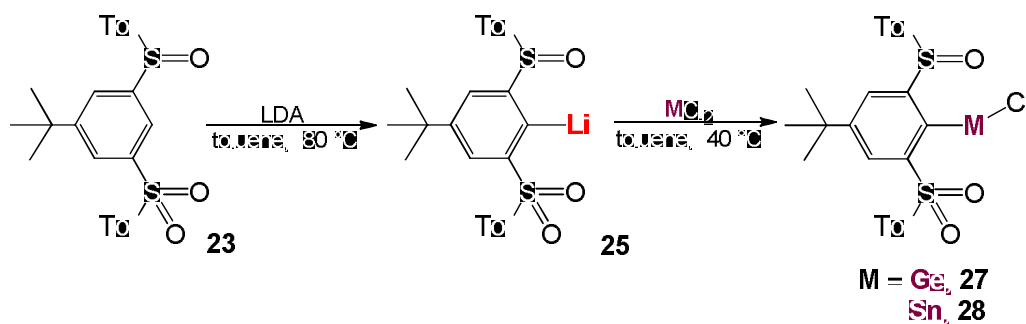


Figura 14. Structura moleculară a sulfonei-sulfoxid **23**

3.2. Sinteza metalilenelor cu ligandul sulfonă-sulfoxid **23**

Pentru sinteza metalilenelor, derivatul litiat a sulfonei-sulfoxid a fost obținut prin reacția cu LDA la $-80\text{ }^\circ\text{C}$ în THF. Adăugarea acestui litiat peste o soluție de GeCl_2 -dioxan sau SnCl_2 duce la formarea metalilenelor (Schema 14).

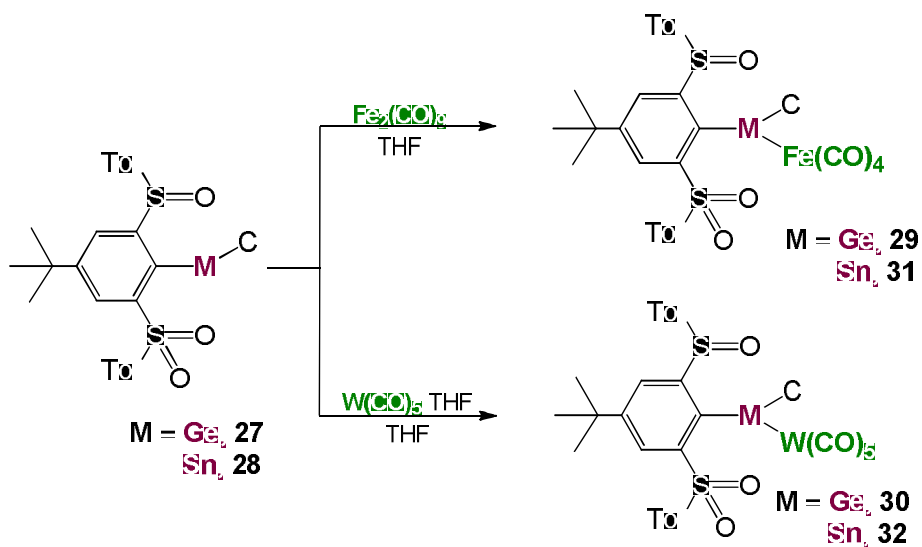


Schema 14. Sinteza germilenei **27** și stanilenei **28**

Germilena **27** și stanilena **28** au fost caracterizate prin spectroscopie RMN și spectrometrie de masă. Formarea metalilenelor este univoc pusă în evidență prin dispariția semnalului pentru protonul H1 de la 7.95 ppm evidențiată în spectrul RNM de ^1H . În spectrul de ^{13}C dezecranarea semnalului pentru atomul C1 indică formarea metalilenelor. Atribuirea semnalelor din spectrele ^1H și ^{13}C a fost realizată prin experimente RMN bidimensionale COSY, HSQC și HMBC. În spectrul ^{119}Sn al stanilenei **28** se poate vedea un semnal larg la 61.3 ppm. Prezența picului molecular în spectrul de masă de asemenea confirmă formarea stanilenei **28**.

3.3. Reactivitatea metalilenelor stabilizate de ligandul sulfonă-sulfoxid **23**

În Schema 15 sunt prezentate reacțiile efectuate pentru a determina abilitatea de coordonare a germilenei **27** și a stanilenei **28**.



Schema 15. Sinteza complexilor **30**, **31** și **32**

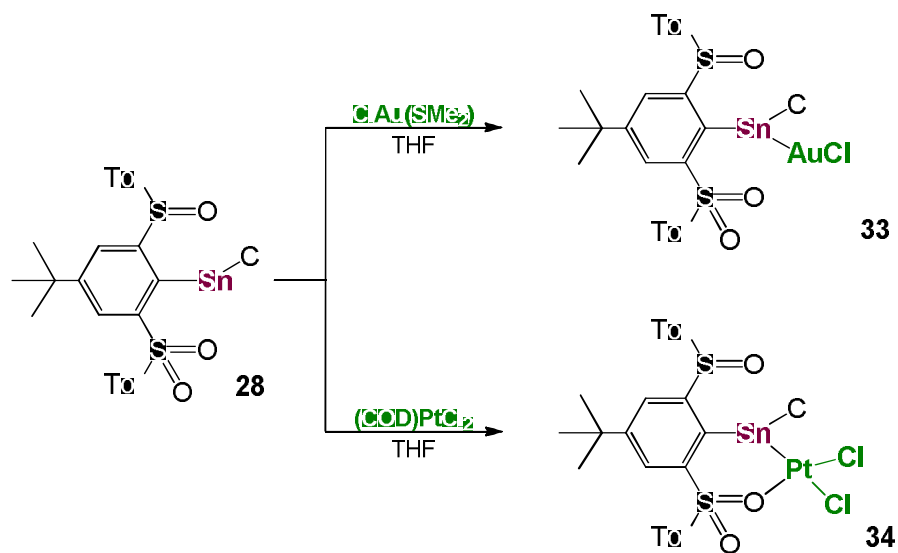
Reacția germilenei cu pentacarbonil de fier nu a avut loc nici prin modificarea condițiilor de reacție. Reacția germilenei **27** cu complexul de wolfram carbonil a rezultat în formarea unui amestec de mai mulți compuși ce nu au putut fi separați și identificați.

Stanilena **28** reacționează cu nonacarbonil de fier și pentacarbonil de wolfram·THF, formând complexii **30** și **32**.

În spectrele RMN ^1H înregistrate pentru complexul stanilenă-fier **31** s-a observat deplasarea semnalelor caracteristice grupărilor aromatice datorită formării complexilor. În spectrul ^{13}C se pot identifica semnalele caracteristice grupărilor carbonil legate de metalul tranzițional. Spectrul ^{119}Sn prezintă două semnale la 224 și 242 ppm, dezecranate comparativ cu stanilena **28**, precum era de așteptat pentru complecși de stanilenă-fier. Prezența celor două semnale poate fi explicată prin existența a doi izomeri ai complexului **31**.

Spectrometria de masă confirmă formarea complexilor **31** și **32**.

Reacțiile cu platină și aur a stanilenei **28** conduce la obținere de complecși greu solubili, formarea cărora a fost evidențiată prin spectrometrie RMN, cele mai probabile structuri ale acestora și schema reacției este prezentată în Schema 16.



Schema 16. Reacția stanilenei **28** cu aur și platină

Reacția stanilenei cu $(\text{cod})\text{PtCl}_2$ duce la un solid solubil în DMSO. Spectrul RMN ^1H arată formarea compusului, semnalele aromatice dezecranate comparativ cu stanilena **28**, caracteristic compușilor de acest tip.

Spectrul RMN ^1H al complexului de aur **33** indică formarea compusului dorit, însă din cauza solubilității mici, acesta nu a putut fi complet caracterizat.

3.3. Concluzii

În acest capitol a fost prezentată sinteza și caracterizarea unui ligand de tip pincer sulfonă-sulfoxid, precum și rolul acestuia în stabilizarea metalilenelor. Acest ligand are în poziția *orto* a ciclului aromatic central o grupare sulfonil și una sulfinil, ceea ce dă asimetria ligandului, ducând la mai multe posibile structuri ale metalilenelor și a complexelor acestora. Cu acest nou ligand formarea unei germilene și stanilene a fost evidențiată și abilitatea de coordinare ale acestora la metale tranziționale a fost testată. Deși cristale potrivite analizei de difracție de raze X nu au fost obținute, analiza RMN și de masă aduc dovezi care arată formarea noilor produși.

4. LIGANDUL BIS-SULFOXID PENTRU STABILIZAREA METALILENELOR

4.1. Introducere

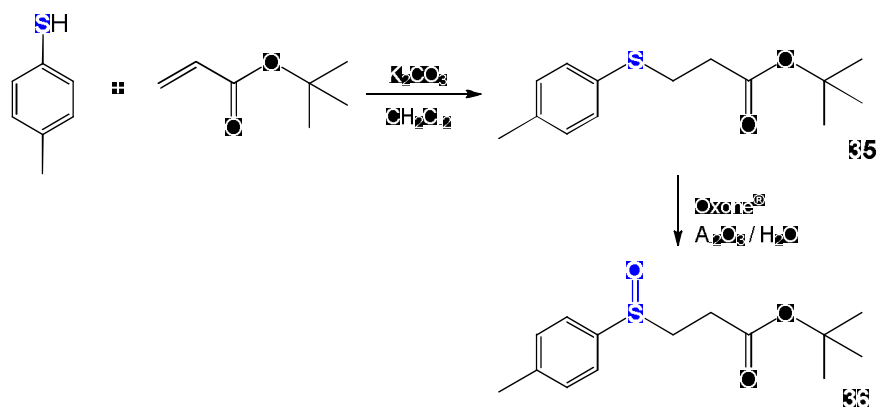
Capitolul 4 prezintă sinteza unui ligand de tip bis-sulfoxid, conținând două grupări sulfinil, și investigare rolului acestuia pentru stabilizarea metalilenelor.

Compuși ce conțin fragmente aril-sulfoxid sunt bine cunoscute în literatură pentru rolul lor de liganzi în reacții catalitice sau sinteze asimetrice.⁴⁸⁻⁵² Se pot folosi diferite metode pentru obținerea sulfoxizilor, de exemplu folosind anioni sulfenați în reacții de cuplaj, substituții nucleofile, atacuri electrophile pentru a forma legătura C-S(O)⁵³⁻⁵⁵ sau prin oxidarea sulfurilor.⁵⁶⁻⁵⁹ Derivații ce conțin două grupări sulfinil sunt de asemenea cunoscuți în literatură, având rol de ligand în complecși ai metalelor tranzitionale sau a lantanidelor, sau ca ligand în reacții catalitice.^{50,52,60-64} Deși în cele mai multe cazuri coordinarea la atomul central se realizează prin atomul de sulf a grupării sulfinil,^{50,60,61,63,65-69} există exemple și de compuși în literatură în care coordinarea se realizează prin atomul de oxigen.^{60,64,70-73}

Cele mai comune metode pentru obținerea sulfoxizilor este oxidarea tioeterilor⁵⁰ folosind ca agenți oxidanți H₂O₂ sau mCPBA.^{48,49} Cu toate acestea oxidarea selectivă este dificilă, este posibilă formarea sulfoxidului și sulfonei în același timp. În cazul în care două grupări tioeter sunt prezente în moleculă posibilitatea de a obține un amestec de mai mulți compuși este mai mare.

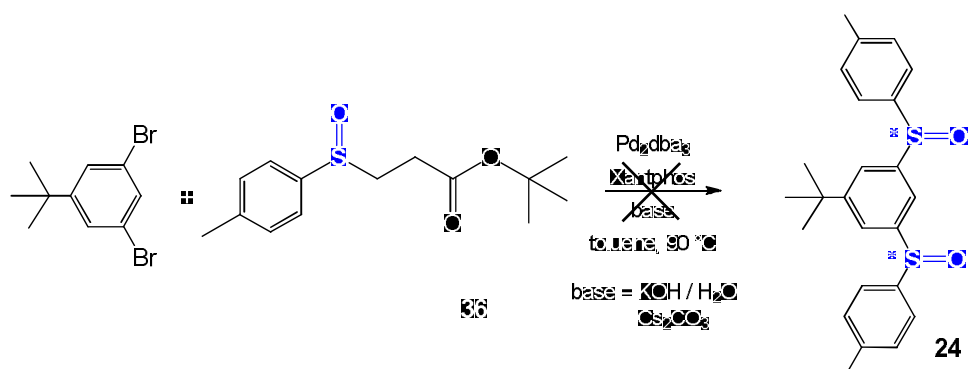
4.2. Sinteza și caracterizarea ligandului bis-sulfoxid

Sinteza bis-sulfoxidului a fost realizată prin două metode diferite. În prima metodă a fost preparat tioeterul **35** din *para*-toluen tiol și *terț*-butil acrilat, apoi oxidat la sulfoxidul corespunzător **36**, folosind modul de sinteză descris în literatură (Schema 17).^{53,74,75}



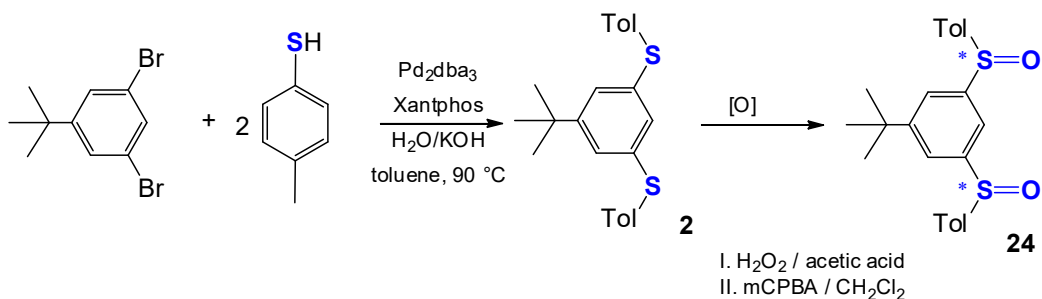
Schema 17. Sinteza tioeterului **35** și β -sulfinil esterului **36**

În următorul pas a fost realizată o reacție de cuplaj între dibromo-*tert*-butil benzen și β -sulfinil esterul **36** (Schema 18), însă analiza RMN 1H a amestecului de reacție arată formarea unui amestec de mai mulți compuși ce nu a putut fi identificat.



Schema 18. Calea sintetică folosită pentru obținerea compusului **24**

Bis-sulfoxidul **24** poate fi obținut prin oxidarea tioeterului **2**, precum a fost descris și în capitolul 3 (Schema 19).



Schema 19. Sinteza bis-sulfoxidului **24**

După separarea bis-sulfoxidului **24** din amestecul cu sulfonă-sulfoxid **23** și sulfona **1**, prin cromatografie pe coloană, acesta a fost obținut ca un amestec 50-50% de diastereomerii *meso* și *dl* (Figura 15).

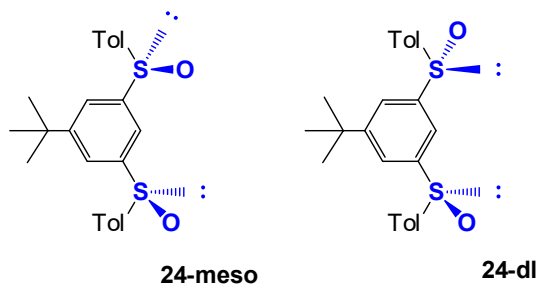


Figura 15. Diastereomerii *meso* și *dl* al bis-sulfoxidului **24**

Diastereomerul **24-dl** a putut fi separat într-o cantitate mică prin cristalizare din acetonă și a fost analizat prin spectroscopie RMN și difracție de raze X, structura moleculară este prezentată în Figura 16.

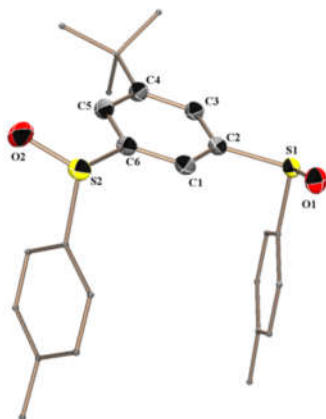
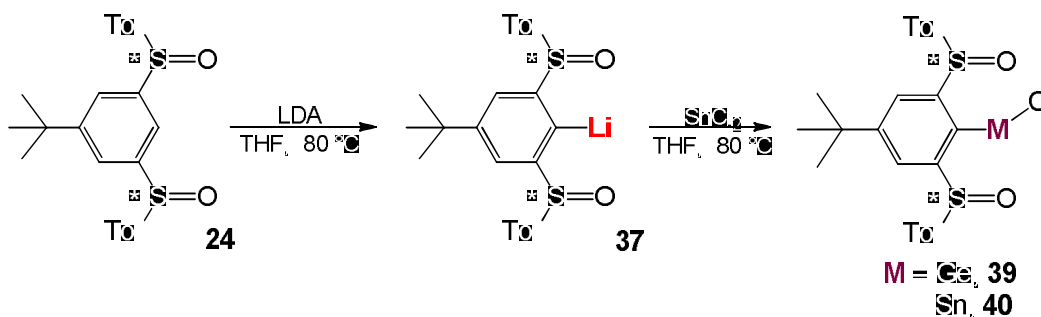


Figura 16. Structura moleculară a diastereomerului **24-dl**

Bis-sulfoxidul **24** a fost folosit în reacții sub forma amestecului de diastereomeri *meso* și *dl*.

4.3. Sinteza metalilenelor

Primul pas necesar în obținerea metalilenelor stabilizate cu ligandul bis-sulfoxid **24** îl reprezintă deprotonarea acestuia. Carbanionul **37** a fost astfel obținut prin adăugarea LDA la bis-sulfoxidul **24**, precum este arătat în Schema 20.



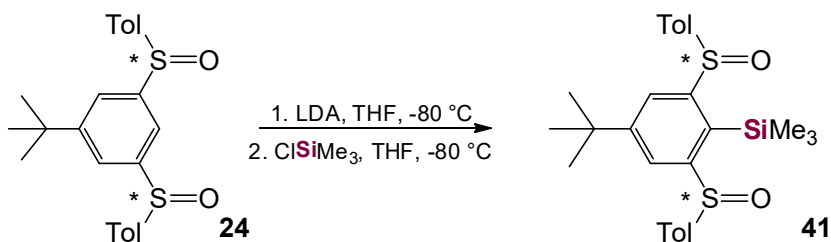
Schema 20. Reacția de deprotonare a bis-sulfoxidului **24**

Condițiile optime pentru reacția de deprotonare au fost determinate prin efectuarea mai multor experimente monitorizate prin ^1H RMN. Reacția litiatului **37** cu $\text{GeCl}_2 \cdot \text{dioxan}$ sau SnCl_2 la temperatură joasă (Schema 20), duce la formarea unui amestec de mai mulți compuși.

Formarea metalilenelor a fost evidențiată prin spectroscopie RMN de ^1H , unde dispariția semnalului pentru H1 de la 7.58 ppm a fost observată. Formarea stanilenei **40** a fost de asemenea confirmată prin prezența semnalului în spectrul RMN ^{119}Sn la 75 ppm, și de asemenea prin spectrometrie de masă. Toate încercările de separare și purificare au eșuat, metalilenele nu au putut fi complet caracterizate.

4.4. Sinteza trimetilsilil-bis-sulfoxid

Reactivitatea bis-sulfoxidului **24** a fost testată prin reacția acestuia cu clorură de trimetilsilil și clorură de difenilfosfină. Litiatul **37** reacționează cu ClSiMe₃ formând compusul **41** (Schema 21) într-un amestec de mai mulți compuși. Amestecul a fost purificat prin cromatografie pe coloană, compusul **41** fiind obținut ca amestec de diastereomeri *meso* și *dl*.



Schema 21. Reacția bis-sulfoxidului **24** cu ClSiMe₃

Diastereomerul *meso* al compusului **41** a fost caracterizat prin difracție de raze X, structura moleculară este prezentată în Figura 17.

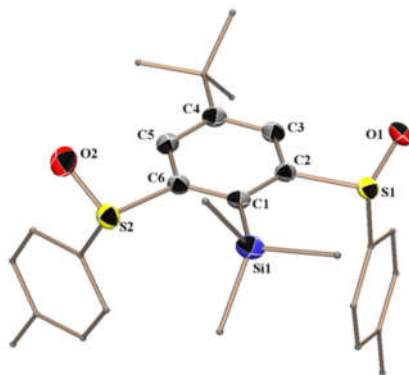
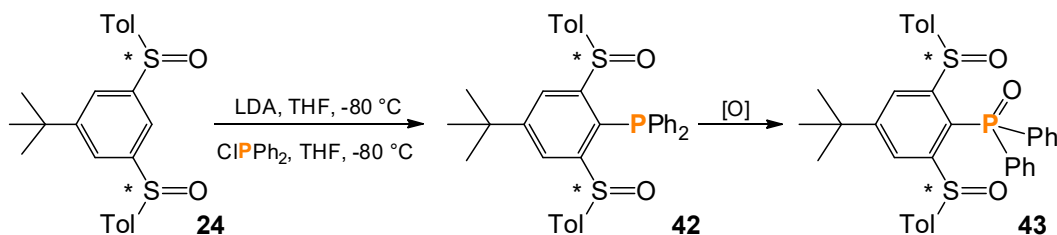


Figura 17. Structura moleculară al compusului **41**

4.5. Sinteza difenilfosfină-bis-sulfoxidului

Reacția bis-sulfoxidului **24** cu clorură de difenilfosfină a fost realizată, conform metodei descrise în Schema 22. Formarea noului compus a fost evidențiată prin

spectroscopie RMN, în spectrul ^1H dispariția semnalului corespunzător protonului H1 al bis-sulfoxidului **24** sugerează că reacția are loc. Compusul se formează într-un amestec de mai mulți derivați, acest fapt fiind sugerat și de spectrul RMN de ^{31}P , unde pe lângă semnalul majoritar la -21.7 ppm, mai multe semnale mici sunt prezente în domeniul -22 – -8.6 ppm.



Schema 22. Sinteza compusului **42**

Diastereomerul *meso* al compusului **42** a fost caracterizat prin difracție de raze X, structura moleculară este prezentată în Figura 18.

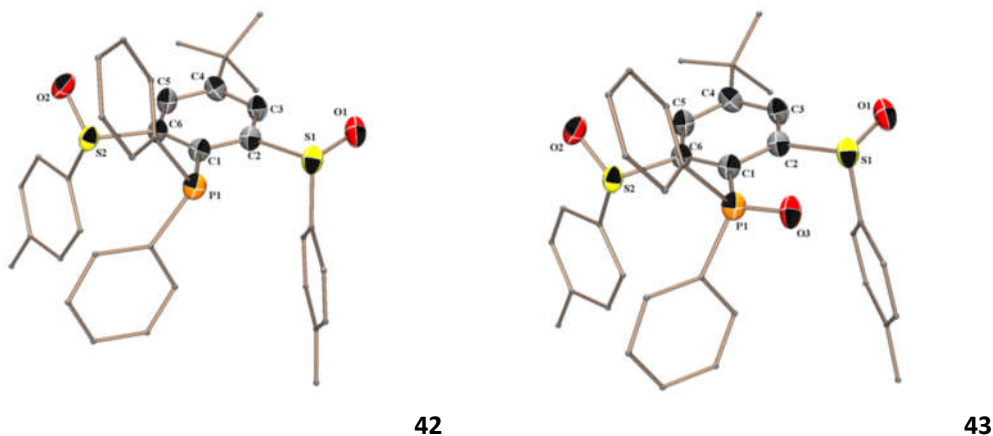


Figura 18. Structura moleculară al compușilor **42** și **43**

Analizele structurilor de difracție de raze X pe monocristal arată că în structura cristalină, difenilfosfina **42** se regăsește în amestec cu derivatul oxidat **43**.

4.5. Concluzii

Capitolul 4 prezintă sinteza și caracterizarea unui ligand pincer bis-sulfoxid și utilizarea acestuia cu scopul de a obține noi metalilene. Formarea metalilenelor cu acest ligand a fost evidențiată, dar acestea se formează în amestec de mai mulți compuși din cauza existenței diastereomerilor *meso* și *dl*. Formarea derivaților trimetilsilil și difenilfosfină confirmă faptul că este posibilă legarea unui element din blocul *p* în poziția C1 a bis-sulfoxidului.

4.7. Bibliografie - selecție

- 1 W. P. Neumann, *Chem. Rev.*, **1991**, *91*, 311–334.
- 2 N. Tokitoh and R. Okazaki, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, *210*, 251–277.
- 3 Y. Mizuhata, T. Sasamori and N. Tokitoh, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 3479–3511.
- 4 G. van Koten, *Pure Appl. Chem.*, **1989**, *61*, 1681–1694.
- 5 G. van Koten and D. Milstein, *Organometallic Pincer Chemistry*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2013**, vol. 40.
- 6 G. van Koten and R. A. Gossage, *The Privileged Pincer-Metal Platform: Coordination Chemistry & Applications*, Springer International Publishing, **2016**, vol. 54.
- 7 D. Morales-Morales and C. M. Jensen, *The Chemistry of Pincer Compounds*, Elsevier, **2007**.
- 8 M. P. Bigwood, P. J. Corvan and J. J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 7643–7646.
- 9 J. T. B. H. Jastrzebski, P. A. Van der Schaaf, J. Boersma, G. Van Koten, M. C. Zoutberg and D. Heijdenrijk, *Organometallics*, **1989**, *8*, 1373–1375.
- 10 M. El Ezzi, R. Lenk, D. Madec, J.-M. Sotiropoulos, S. Mallet-Ladeira and A. Castel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 805–808.
- 11 N. Deak, P. M. Petrar, S. Mallet-Ladeira, L. Silaghi-Dumitrescu, G. Nemeș and D. Madec, *Chem. - Eur. J.*, **2016**, *22*, 1349–1354.
- 12 P. Jutzi, S. Keitemeyer, B. Neumann, A. Stammler and H. Stammler, *Organometallics*, **2001**, *20*, 42–46.
- 13 M. Yamashita, H. Murakami, T. Unrin-in, A. Kawachi, K. Akiba and Y. Yamamoto, *Chem. Lett.*, **2005**, *34*, 690–691.
- 14 P. Riviere, A. Castel, J. Satge and D. Guyot, *J. Organomet. Chem.*, **1986**, *315*, 157–164.
- 15 D. Matioszek, N. Katir, N. Saffon and A. Castel, *Organometallics*, **2010**, *29*, 3039–3046.
- 16 A. Mcheik, N. Katir, A. Castel, H. Gornitzka, S. Massou, P. Rivière and T. Hamieh, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, *2008*, 5397–5403.
- 17 M. Asay, C. Jones and M. Driess, *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, 354–396.
- 18 V. Y. Lee and A. Sekiguchi, *Organometallic Compounds of Low-Coordinate Si, Ge, Sn and Pb*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2010**.
- 19 S. K. Mandal and H. W. Roesky, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 6016–6041.
- 20 S. Nagendran and H. W. Roesky, *Organometallics*, **2008**, *27*, 457–492.
- 21 W.-P. Leung, K.-W. Kan and K.-H. Chong, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, *251*, 2253–2265.
- 22 I. Saur, S. Garcia Alonso and J. Barrau, *Appl. Organomet. Chem.*, **2005**, *19*, 414–428.
- 23 O. Köhl, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, *248*, 411–427.
- 24 L. Bourget-Merle, M. F. Lappert and J. R. Severn, *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 3031–3066.
- 25 J. Barrau and G. Rima, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, *178–180*, 593–622.
- 26 K. J. Szabó and O. F. Wendt, *Pincer and Pincer-Type Complexes*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2014**.
- 27 M. Wagner, T. Zöllner, W. Hiller, M. H. Prosenc and K. Jurkschat, *Chem. - Eur. J.*, **2013**, *19*, 9463–9467.
- 28 B. Kašná, R. Jambor, M. Schürman and K. Jurkschat, *J. Organomet. Chem.*, **2008**, *693*, 3446–3450.
- 29 P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. A. Thomas and A. J. Thorne, *J. Organomet. Chem.*,

- 1986, 315, 27–44.
- 30 M. Mehring, I. Vrasidas, D. Horn, M. Schurmann and K. Jurkschat, *Organometallics*, **2001**, 20, 4647–4653.
- 31 G. H. Spikes, Y. Peng, J. C. Fettinger, J. Steiner and P. P. Power, *Chem. Commun.*, **2005**, 6041–6043.
- 32 P. Švec, Z. Padělková, A. Růžička, T. Weidlich, L. Dušek and L. Plasseraud, *J. Organomet. Chem.*, **2011**, 696, 676–686.
- 33 B. Kašná, L. Dostál, I. Císařová and R. Jambor, *Organometallics*, **2007**, 26, 4080–4082.
- 34 B. P. Johnson, S. Almstätter, F. Dielmann, M. Bodensteiner and M. Scheer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2010**, 636, 1275–1285.
- 35 P. W. N. M. van Leeuwen and P. C. J. Kamer, *Phosphorus(III) Ligands in Homogeneous Catalysis: Design and Synthesis*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2012**.
- 36 D. A. Atwood, A. H. Cowley and J. Ruiz, *Inorg. Chim. Acta*, **1992**, 198–200, 271–274.
- 37 J. Bezombes, F. Carré, C. Chuit, R. J. P. Corriu, A. Mehdi and C. Reyé, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 535, 81–90.
- 38 T. Řezníček, L. Dostál, A. Růžička and R. Jambor, *J. Organomet. Chem.*, **2012**, 718, 38–42.
- 39 D. E. Herbert, A. D. Miller and O. V. Ozerov, *Chem. - Eur. J.*, **2012**, 18, 7696–7704.
- 40 O. Kühn, Ed., *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2009**.
- 41 A. N. Tavtorkin, S. a. Toloraya, E. E. Nifant'ev and I. E. Nifant'ev, *Tetrahedron Lett.*, **2011**, 52, 824–825.
- 42 S. J. Goede and F. Bickelhaupt, *Chem. Ber.*, **1991**, 124, 2677–2684.
- 43 S. Ito, T. Nakagawa and K. Mikami, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 9221–9223.
- 44 J. Clayden, J. Senior and M. Helliwell, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 6270–6273.
- 45 J. Barkley, I. M. Dodd, M. M. Harding, E. S. Namwindwa and P. C. B. Page, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.*, **1992**, 48, 2039–2040.
- 46 R. J. Strunk, A. D. Brewer, G. Ferguson and A. J. Lough, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online*, **2004**, 60, o392–o394.
- 47 S. M. Aucott, H. L. Milton, S. D. Robertson, A. M. Z. Slawin, G. D. Walker and J. D. Woollins, *Chem. - Eur. J.*, **2004**, 10, 1666–1676.
- 48 I. Fernández and N. Khiar, *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 3651–3706.
- 49 E. Wojaczyńska and J. Wojaczyński, *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 4303–4356.
- 50 G. Sipos, E. E. Drinkel and R. Dorta, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44, 3834–3860.
- 51 S. Otocka, M. Kwiatkowska, L. Madalińska and P. Kiełbasiński, *Chem. Rev.*, **2017**, 117, 4147–4181.
- 52 E. M. Stang and M. C. White, *Nat. Chem.*, **2009**, 1, 547–551.
- 53 G. Maitro, G. Prestat, D. Madec and G. Poli, *Synlett*, **2006**, 2006, 1055–1058.
- 54 G. Maitro, S. Vogel, G. Prestat, D. Madec and G. Poli, *Org. Lett.*, **2006**, 8, 5951–5954.
- 55 G. Maitro, S. Vogel, M. Sadaoui, G. Prestat, D. Madec and G. Poli, *Org. Lett.*, **2007**, 9, 5493–5496.
- 56 D. Madec, G. Prestat, E. Martini, P. Fristrup, G. Poli and P. O. Norrby, *Org. Lett.*, **2005**, 7, 995–998.
- 57 J. Skarżewski, E. Ostrycharz and R. Siedlecka, *Tetrahedron: Asymmetry*, **1999**, 10, 3457–3461.
- 58 C. Yang, Q. Jin, H. Zhang, J. Liao, J. Zhu, B. Yu and J. Deng, *Green Chem.*, **2009**, 11, 1401–1405.

- 59 A. Rostami and J. Akradi, *Tetrahedron Lett.*, **2010**, *51*, 3501–3503.
- 60 J.-R. Li and X.-H. Bu, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, *2008*, 27–40.
- 61 R. M. Mallorquin, S. Chelli, F. Brebion, L. Fensterbank, J.-P. Goddard and M. Malacria, *Tetrahedron: Asymmetry*, **2010**, *21*, 1695–1700.
- 62 H. Katagiri, S. Tanaka, K. Ohkubo, Y. Akahira, N. Morohashi, N. Iki, T. Hattori and S. Miyano, *RSC Adv.*, **2014**, *4*, 9608–9616.
- 63 D. Madec, F. Mingoia, C. Macovei, G. Maitro, G. Giambastiani and G. Poli, *Eur. J. Org. Chem.*, **2005**, *2005*, 552–557.
- 64 F. García-Flores, L. S. Flores-Michel and E. Juaristi, *Tetrahedron Lett.*, **2006**, *47*, 8235–8238.
- 65 D. L. M. Suess and J. C. Peters, *Organometallics*, **2012**, *31*, 5213–5222.
- 66 E. E. Drinkel, L. Wu, A. Linden and R. Dorta, *Organometallics*, **2014**, *33*, 627–636.
- 67 D. R. Evans, M. Huang, W. Michael Seganish, J. C. Fettinger and T. L. Williams, *Inorg. Chem. Commun.*, **2003**, *6*, 462–465.
- 68 D. R. Evans, M. Huang, W. M. Seganish, J. C. Fettinger and T. L. Williams, *Organometallics*, **2002**, *21*, 893–900.
- 69 T. Schaub, U. Radius, Y. Diskin-Posner, G. Leitius, L. J. W. Shimon and D. Milstein, *Organometallics*, **2008**, *27*, 1892–1901.
- 70 M. C. Carreno, J. L. Garcia Ruano, A. M. Martin, C. Pedregal, J. H. Rodriguez, A. Rubio, J. Sanchez and G. Solladie, *J. Org. Chem.*, **1990**, *55*, 2120–2128.
- 71 R. Bikas, H. Hosseini-Monfared, J. Sanchiz, M. Siczek and T. Lis, *RSC Adv.*, **2014**, *4*, 36175–36182.
- 72 H. Locke, A. Herrera, F. W. Heinemann, A. Linden, S. Frieß, B. Schmid and R. Dorta, *Organometallics*, **2015**, *34*, 1925–1931.
- 73 C. Redshaw, L. Clowes, D. L. Hughes, M. R. J. Elsegood and T. Yamato, *Organometallics*, **2011**, *30*, 5620–5624.
- 74 G. Maitro, G. Prestat, D. Madec and G. Poli, *J. Org. Chem.*, **2006**, *71*, 7449–7454.
- 75 C. Caupène, C. Boudou, S. Perrio and P. Metzner, *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, 2812–2815.

CONCLUZII GENERALE

Lucrarea de față prezintă design-ul, sinteza și caracterizarea unor noi liganzi pincer conținând doi atomi de sulf în diferite stări de oxidare în scopul utilizării lor pentru stabilizarea unor sisteme metalilenice.

În prima parte este prezentat un studiu bibliografic asupra metalilenelor și sistemelor stabilizate cu liganzi pincer. Această trecere în revistă a literaturii de specialitate subliniază lipsa datelor bibliografice asupra posibilității utilizării liganzilor de tip pincer ce conțin grupări sulfinil și sulfinil pentru stabilizarea metalilenelor. Un singur exemplu în care ligandul 1,3-bis{(4-metilfenil)sulfonyl}-benzen a fost utilizat în obținerea de stanilene a fost publicat în revistele de specialitate.

Prezenta cercetare introduce un ligand pincer bis-sulfonyl funcționalizat cu gruparea *terț*-butil în poziția *meta* față de grupările sulfonyl. Acest ligand reprezintă o clasă nouă de liganzi de tip pincer prin caracterul său de ligand *O,C,O*-chelatat de tip "E₂CE₂" (E = O), diferit față de exemplele de liganzi pincer de tip ECE (E = O, N) raportate până acum.

A doua parte a tezei prezintă contribuțiile originale. În prima parte se prezintă sinteza și caracterizarea a două specii noi de metalilene: o germilenă și o stanilenă utilizând ligandul pincer SO₂-C-SO₂, *O,C,O*-chelatat. Germilena este primul exemplu prezentat în literatură pentru un derivat divalent al germaniului stabilizat de un ligand de tip pincer *O,C,O*-chelatat. Noi complecși ai metalelor tranziționale cu metalilenele descrise au fost de asemenea obținuți și caracterizați. Caracterul ajustabil a ligandului și a metalilenelor a fost evidențiat prin faptul că oricare dintre cei doi atomi de oxigen ai grupării sulfonyl poate coordina la atomul central. Versatilitatea bis-sulfonei a fost dovedită prin obținerea unor derivați de fosfor și complecși de metale tranziționale, unde acesta participa ca ligand.

Pe lângă acestea, alți doi liganzi noi au fost folosiți cu scopul de a obține metalilene, un ligand sulfonyl-sulfoxid, ce conține o grupare sulfonyl și una sulfinil, și un ligand bis-sulfoxid, conținând două grupări sulfinil. Rezultatele obținute cu acești liganzi au fost prezentate în capitolele 3 și 4. În ambele cazuri a fost evidențiat faptul că se pot obține derivați divalenti de germaniu și staniu cu acești liganzi.

Lista de publicații

1. Bis-Sulfonyl O,C,O-Chelated Metallylenes (Ge, Sn) as Adjustable Ligands for Iron and Tungsten Complexes, Noémi Deak, Dr. Petronela M. Petrar, Sonia Mallet-Ladeira, Dr. Luminița Silaghi-Dumitrescu, Dr. Gabriela Nemeș, Dr. David Madec, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 1349 – 1354. (Impact Factor 2016: 5.317)

2. Reactivity of bis-Sulfonyl O,C,O-Chelated-Metallylenes in Cycloaddition with ortho-Quinone: An Experimental and Computational Study, Noémi Deak, Ionut-Tudor Moraru, Nathalie Saffon-Merceron, David Madec, Gabriela Nemes, *Eur. J. Inorg. Chem.*, *Accepted for publication* (Impact Factor 2016: 2.444)

Alte publicații pe timpul tezei (2013-2017):

3. Computational and experimental investigation of phosphalkenyl germlyenes from donor-acceptor perspective, Raluca Septelean, Ionut-Tudor Moraru, Tibor-Gábor Kocsor, Noémi Deak, Nathalie Saffon-Merceron, Annie Castel, Gabriela Nemes, *Inorg. Chim. Acta*, *Accepted for publication* (Impact Factor 2016: 2.002)

4. Novel stable phosphastannapropene derivatives. Synthesis and characterization, Petronela M. Petrar, Raluca Șeptelean, Noémi Deak, Heinz Gornitzka, Gabriela Nemeș, *J. Organomet. Chemistry*, **2015**, *787*, 14 - 18. (Impact Factor 2016: 2.184)