



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

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

Resumé du thèse

Ligands soufrés (IV)/(VI) de type pince pour la stabilisation des métallyènes : synthèse, caractérisation et applications

Soutenu par
Noémi DEAK

Directeurs de Thèse
Prof. Dr. Luminița SILAGHI-DUMITRESCU
Dr. David MADEC

2017

Comitee du thèse

Président du jury: Prof. Dr. Ion GROSU, Universitatea Babeş-Bolyai, Cluj-Napoca, Romania

Directeurs de thèse:

Prof. Dr. Luminița SILAGHI-DUMITRESCU, Universitatea Babeş-Bolyai, Cluj-Napoca, Romania

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

Rapporteurs:

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

CS I Dr. Otilia COSTIȘOR, Institutul de Chimie Timișoara al Academiei Române, Timișoara, Romania

Prof. Dr. Eric BENOIST, Université Paul Sabatier, Toulouse, France

Prof. Dr. Ing. Anca SILVESTRU, Universitatea Babeş-Bolyai, Cluj-Napoca, Romania

SOMMAIRE

SOMMAIRE.....	3
INTRODUCTION GÉNÉRALE DE LA THÈSE	4
1. INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE	6
1.1. Généralités sur les métallylènes	6
1.2. Généralités sur les ligands de type pince	6
1.3. Métallylènes stabilisés par des ligands de type pince.....	7
CONTRIBUTIONS ORIGINALES.....	9
2. LIGAND DE TYPE BIS-SULFONE	9
2.1. Introduction.....	9
2.2. Synthèse et caractérisation du ligand bis-sulfone para-substitué.....	9
2.3. Synthèse et caractérisation du métallylènes avec le ligand bis-sulfone.....	11
2.4. Réactivité des métallylènes stabilisé par le ligand bis-sulfone.....	13
2.5. La réactivité du bis-sulfone 1 vers des composés contenant du phosphore	21
2.6. Complexes des métaux de transition avec le bis-sulfone	24
2.7. Conclusions.....	25
3. LIGAND SULFONE-SULFOXYDE	26
3.1. Synthèse et caractérisation du ligand sulfone-sulfoxyde.....	26
3.2. Synthèse des métallylènes avec le ligand sulfone-sulfoxyde	29
3.3. Réactivité des métallylènes stabilisé par le ligand sulfone-sulfoxyde	30
3.3. Conclusion	32
4. LIGAND BIS-SULFOXYDE.....	33
4.1. Introduction.....	33
4.2. Synthèse et caractérisation du ligand bis-sulfoxyde.....	33
4.3. Synthèse du métallylènes.....	36
4.4. Synthèse de trimethylsilyl-bis-sulfoxyde.....	37
4.5. Synthèse du diphenylphosphine-bis-sulfoxyde	38
4.5. Conclusion	39
5. RÉFÉRENCES SÉLECTIONNÉES	40
CONCLUSION GÉNÉRALE	43

INTRODUCTION GÉNÉRALE DE LA THÈSE

Au début de la chimie des métallylènes, analogues lourds du carbène, ces espèces n'étaient considérées que comme des curiosités de laboratoire. Après l'isolement et la caractérisation de plusieurs espèces divalentes d'éléments du groupe 14, leur chimie n'a cessé de se développer, et elles ont fait l'objet d'études approfondies. Elles se sont révélées être des espèces versatiles en raison de leur structure caractéristique liée à la présence d'une paire d'électrons non liants et d'une orbital p vacante à l'état fondamental singulet.

Des études ont montré que le ligand joue un rôle clé dans la stabilisation et la réactivité de ces espèces divalentes, c'est pourquoi leur stabilisation fait intervenir une grande variété de substituants.

Le présent travail consiste en une étude portant sur des métallylènes stabilisés par des ligands pinces O,C,O chélatants contenant des groupement sulfonyles et sulfinyles.

Les ligands de type pince ont été utilisés initialement pour la stabilisation de complexes des métaux de transition, un domaine où ils ont prouvé leur efficacité et illustré par de nombreuses applications en catalyse ou en science des matériaux. Plus récemment, les ligands pince ont également été utilisés pour la stabilisation de métallylènes, la littérature rapportant des exemples de germylènes, stannylènes et plombylènes stabilisés par différents ligands pince.

L'actualité de la chimie des éléments du groupe 14 à basse valence et la versatilité des ligands de type pince ont montré qu'il y a encore beaucoup d'aspects à explorer dans ce domaine, en conséquence l'étude des métallylènes avec de nouveaux ligands pince contenant un atome ou plusieurs atomes de soufre à différents degrés d'oxydation offrira un nouveau champ de recherche.

Le présent travail consiste en une étude portant sur des ligands pinces O,C,O chélatants contenant des groupement sulfonyles et sulfinyles. Le désign, la synthèse et la caractérisation de trois types de ligands pince sont décrits et leur utilisation pour stabiliser des métallylènes est présentée.

Le premier chapitre est une revue bibliographique présentant dans un premier temps les généralités et les exemples les plus communs de métallylènes, puis dans un second temps une description détaillée de la littérature décrivant les différents métallylènes stabilisés par des ligands de type pince, leur synthèse, leurs caractéristiques les plus importantes et leur réactivité.

Ensuite, les chapitres II, III et IV présentent les contributions originales obtenues pendant le travail de thèse.

Le deuxième chapitre présente la synthèse et la caractérisation d'un germylène et d'un stannylène stabilisés par un nouveau ligand pince de type bis-sulfone substitué en position *para*, ainsi que l'étude de leur réactivité.

Le troisième chapitre présente la synthèse, la caractérisation et la réactivité d'un germylène et d'un stannylène stabilisés par un nouveau ligand de type pince asymétrique, substitué par un groupement sulfone et un groupement sulfoxyde.

Dans le quatrième chapitre sont rapportés les effets d'un ligand pince bis-sulfoxyde pour générer des métallylènes et d'autres dérivés contenant des éléments de groupes *p*.

Ce travail est une étude destinée à démontrer les nombreux potentiels de ces nouveaux squelettes contenant un ou plusieurs atomes de soufre à différents degrés d'oxydation au travers de leur utilisation comme ligands de type pince O,C,O-chélatantes pour la stabilisation de métallylènes.

1. INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. Généralités sur les métallylènes

La chimie des espèces divalentes des éléments du groupe 14, connues sous le nom de métallylènes (analogues lourds des carbènes) a connu un développement important au cours des dernières décennies, en raison de leur versatilité. Les voies synthétiques, l'étude des propriétés, la stabilité et les applications de ces composés sont décrites dans plusieurs revues.¹⁻³

Les métallylènes R_2M : ($M = Si, Ge, Sn, Pb$) ont une préférence pour la configuration $(ns)^2(np)^2$ des électrons de valence et l'état fondamental singulet, avec un orbitale p vacante et une paire d'électron non liants avec un caractère s important.^{1,3}

Ces caractéristiques donnent le comportement spécifique et la réactivité des métallylènes.

1.2. Généralités sur les ligands de type pince

Les plateformes de type ligand tridenté monoanionique, nommées "ligands pince"⁴ sont principalement utilisées dans la chimie organométallique en raison de leur versatilité. Les ligands pince sont considérés comme une plateforme importante en raison de la possibilité de modulation des leurs propriétés en apportant des modifications structurales. (Figure 1)⁵

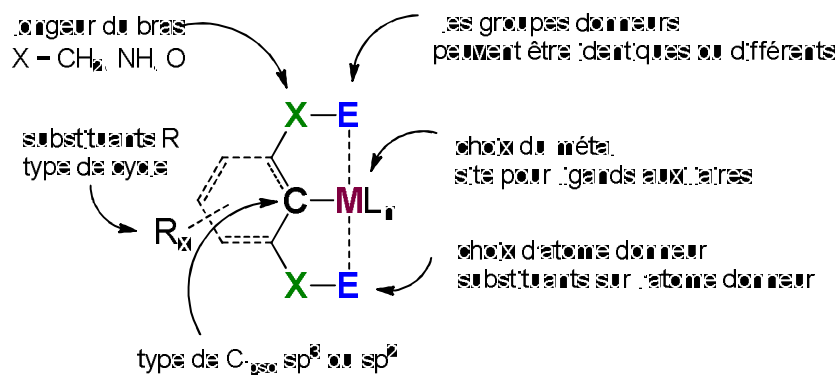


Figure 1. Structure générale des ligands de type pince

La modification du squelette du ligand, des substituants, des bras espaceurs ou des sites donneurs a permis la synthèse de différents ligands de type pince.^{5,6,7} Cependant, dans ce travail, l'intérêt est axé autour des ligands pince de type ECE' avec un cycle aromatique de type aryl (E, E' = O, N) en position centrale.

1.3. Métallylènes stabilisés par des ligands de type pince

Les espèces d'étain divalentes stabilisées par des ligands pince ont été mentionnées dans la littérature pour la première fois en 1981.⁸ Le premier métallylène stabilisé par un ligand de type pince NCN complètement caractérisé est un chlorostannylène synthétisé en 1989.⁹ Depuis, différents ligands de type pince sont utilisés pour obtenir des métallylènes stables. Dans la littérature, il existe plusieurs exemples des germylènes, de stannylènes et de plombylènes stabilisés par ces ligands, par exemple des ligands pince N,C,N-chélatantes contenant des groupes imino ou des fragments amino-méthylène, des pinces O,C,O-chélatantes avec des groupements phosphonate ou alkoxy-méthylène (Figure 2).

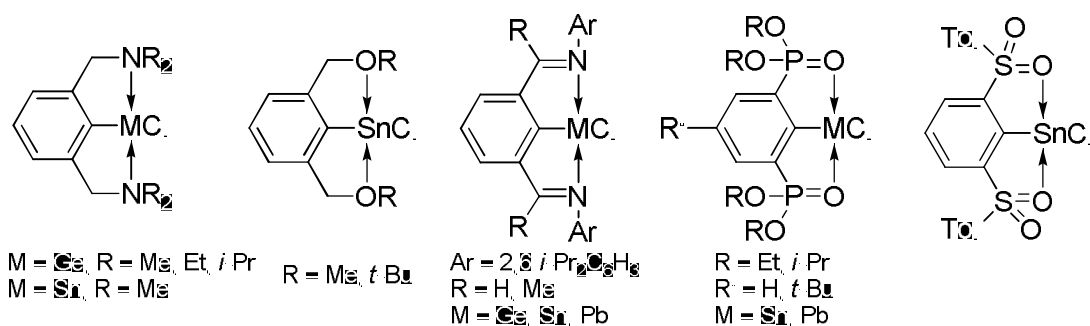


Figure 2. Exemples de métallylènes stabilisés par des ligands de type pince

Toutefois, jusqu'à présent, les ligands pince avec des groupements sulfonyles et sulfinyles sont moins étudiés, il n'existe qu'un exemple de stannylène avec un ligand de ce type décrit par notre équipe.¹⁰ Au cours de ce travail de doctorat, trois ligands de type pince contenant des groupements sulfonyles et sulfinyles O,C,O-chelatants ont été conçus, synthétisés et étudiés.¹¹

CONTRIBUTIONS ORIGINALES

2. LIGAND DE TYPE BIS-SULFONE

2.1. Introduction

Considérant les données de la littérature, un ligand de type pince a été conçu, substitué par des groupements sulfonyles en position ortho du cycle aromatique central, afin de générer un système O,C,O-chélatant. La nouveauté de ce système de ligand est attribué à la présence des groupements sulfonyles comme donneurs d'oxygène, puis par son caractère de type E_2CE_2 , différent des pinces de type ECE (E = O, N) décrites jusqu'ici dans la littérature. Le ligand pince contenant des substituants sulfonyles pourrait en effet agir comme un ligand ajustable pour les métallylènes, par la possibilité de coordination par l'un ou l'autre des atomes d'oxygène des groupements sulfonyles, en fournissant la stabilisation intramoléculaire des métallylènes.

Le premier chapitre présente les contributions originales concernant le ligand bis-sulfone substitué en *para*, mettant en évidence sa versatilité dans la stabilisation des métallylènes.

2.2. Synthèse et caractérisation du ligand bis-sulfone para-substitué

Le premier stannylène stabilisé par un ligand pince de type bis-sulfone a été obtenu récemment par notre équipe.¹⁰ Au cours de mon activité de recherche doctorale, un nouveau ligand bis-sulfone modifié a été conçu, avec un groupement *tert*-butyle en position *para* du cycle aromatique central.¹¹

Le 1,3-bis{(4-méthylphényl)sulfonyl}-5-*tert*-butylbenzène (nommé bis-sulfone **1**) a été synthétisé selon deux approches différentes, d'abord par une réaction en deux étapes, puis par un processus en une seule étape. Pour la première méthode, le bis-thioéther **2** a été obtenu par la réaction de couplage pallado-catalysé du 1,3-dibromo-5-*tert*-butylbenzène

et du *para*-toluène thiol, puis oxydé en utilisant de l'acide métachloroperoxybenzoïque (mCPBA) pour obtenir la bis-sulfone **1**. (1)

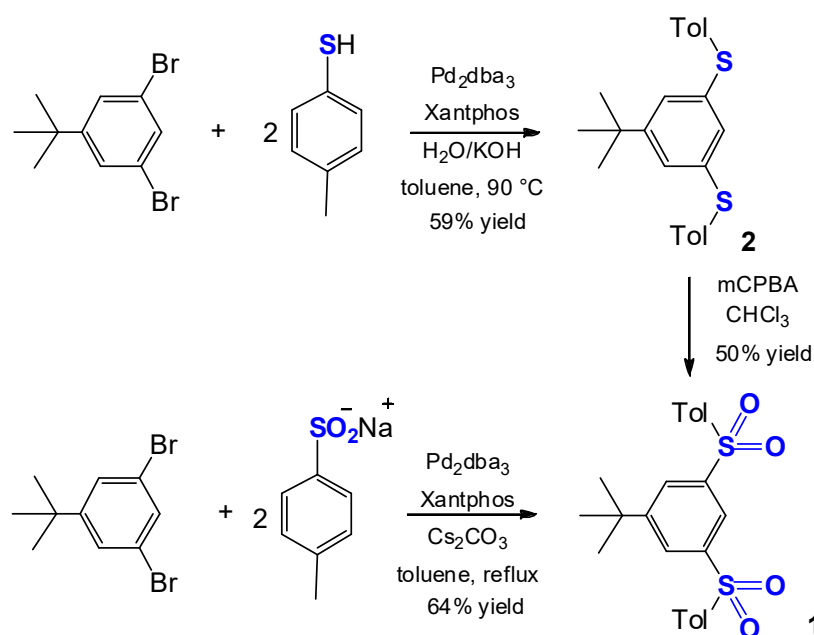


Schéma 1. Synthèse de la bis-sulfone **1**

Basée sur les résultats précédents,¹⁰ une méthode directe a été également utilisée pour obtenir la bis-sulfone **1**, par une réaction de couplage catalysée au palladium entre le 1,3-dibromo-5-*t*-butylbenzène et le *para*-toluènesulfinate de sodium, présentée dans le 1.

Les spectres de RMN ¹H et ¹³C présentent les signaux caractéristiques du radical tolyle et du groupement cyclique aromatique central. Le signal le plus caractéristique étant la résonance du proton H1, un triplet à 8.23 ppm en RMN ¹H et le signal correspondant pour C1 en RMN ¹³C à 154.9 ppm. Il est à noter que dans la RMN ¹H, les protons H3 et H5 présentent un doublet à 8.08 ppm. Le déplacement de ces signaux permet un suivi au cours des réactions de déprotonation et de métallation.

L'étude cristallographique confirme la formation du ligand et montre que seulement la forme rotamerique "*trans*" est présente, avec les deux groupes tolyles sur les côtés opposés du cycle aromatique central. La structure moléculaire à l'état solide de bis-sulfone **1** est représentée en Figure 3.

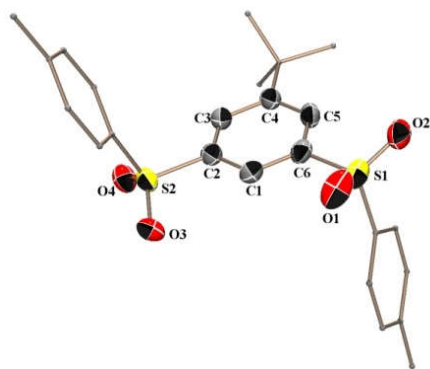


Figure 3. Structure moléculaire de la bis-sulfone **1**

Les calculs DFT ont montré que la barrière énergétique de la rotation cis-trans de la bis-sulfone **1** est faible (2.69 kcal / mol), ce qui suggère que l'orientation trans peut être liée à des effets d'empilement «packing effects»

2.3. Synthèse et caractérisation du métallylène avec le ligand bis-sulfone

La déprotonation du ligand bis-sulfone **1** est réalisée par addition de *n*-BuLi dans toluène à -40° C (Schéma 2).

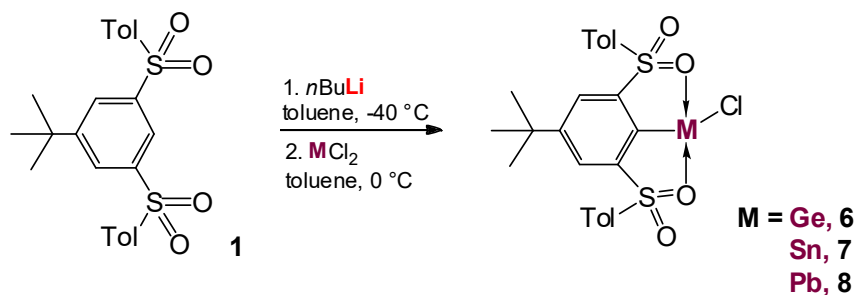


Schéma 2. Synthèse of the métallylènes **6**, **7** and **8**

Les produits **6** et **7** ont été obtenus avec une conversion complète et isolés avec un rendement de 60% sous forme de solides blancs. Le plombylène **8** a été mis en évidence par une analyse RMN ^1H , mais s'est révélé instable, empêchant toute autre analyse. Le germylène **6** et le stannylène **7** ont été caractérisés par des analyses RMN ^1H , ^{13}C et par

RMN ^{119}Sn dans le cas du stannylène **7**, par spectrométrie de masse à haute résolution, par spectroscopie IR et par diffraction des rayons X sur monocristaux. Dans le spectre RMN ^1H , des signaux caractéristiques peuvent être observés pour les protons aromatiques, la disparition du signal triplet pour le H1 à 8.23 ppm permettant de mettre en évidence la formation des métallylènes.

Le spectre RMN de ^{119}Sn du stannylène **7** montre un signal à -14,95 ppm, proche de celui rapporté précédemment en utilisant le ligand bis-phénylsulfone (- 25,36 ppm), ce qui suggère une coordination $\text{S} = \text{O} \rightarrow \text{Sn} (\text{II})$ comparable.

Des monocristaux des métallylènes **6** et **7**, appropriés pour une analyse de diffraction des rayons X ont été obtenus, les structures moléculaires déterminées sont représentées en Figure 4.

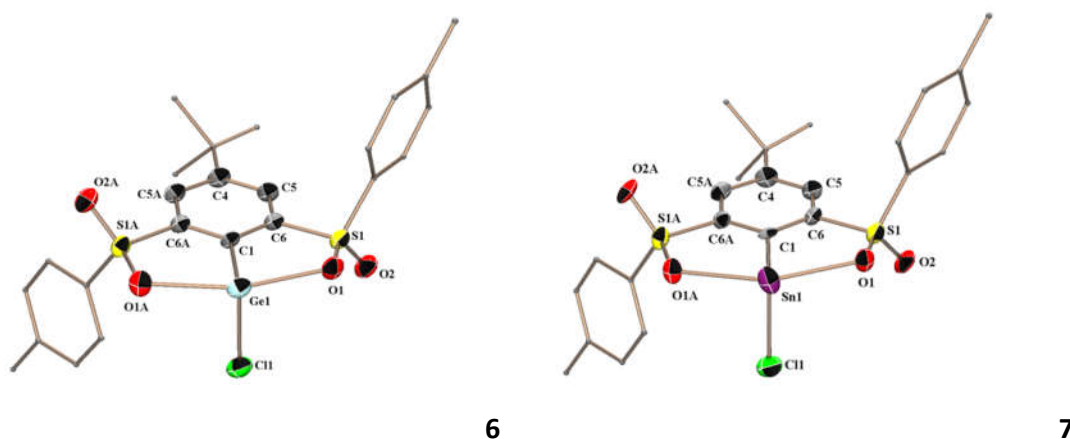


Figure 4. Structures moléculaires du métallylènes **6** et **7**

Les structures moléculaires de **6** et **7** révèlent que le ligand bis-sulfonyle est lié de manière tridentée au germanium et à l'étain respectivement. Les groupements toyles sont en orientations relatives *trans*, par rapport du cycle aromatique central, contrairement à la structure du composé bis-sulfone/stannylène précédemment décrit, où ils sont situés du même côté du cycle aromatique central.¹⁰ Les atomes de germanium et d'étain sont tétra-coordonnés, La distance $\text{O} \rightarrow \text{Sn}$ du 2.451(12) Å est proche de celles rapportées pour le stannylène $[\text{2,6-}\{(\text{p-tolyl})\text{SO}_2\}_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{SnCl}$ (2.458(7) et 2.543(7) Å).¹⁰

Le mode de liaison utilisant un ligand de type pince O,C,O pour stabiliser les espèces de germanium divalents est inconnu à jour, la seule comparaison des liaisons donneurs de Ge-O de 2.359 (2) Å dans le germylène **6** peut être faite avec un composé de germanium (II) stabilisé par le donneur oxygène: [2,4-(tBu)₂-6-(CH₂OtBu)-(C₆H₂)]GeCl pour lequel la longueur du liaison O→Ge est plus courte (2.073(2) Å),¹² et avec le (1,8-dimethoxy-9-anthracenyl)-chlorogermylene (2.357 and 2.386 Å)¹³.

Des calculs DFT ont été effectués pour mieux comprendre la structure et les interactions spécifiques. Trois isomères ont été considérés pour les deux métallylènes: deux isomères dans lesquels les groupes tolyles adoptent une conformation *cis* par rapport au cycle aromatique central et un isomère avec l'orientation *trans* des groupes tolyles.

Les isomères les plus stables dans le cas des nouveaux métallylènes **6** et **7** sont ceux calculés avec les groupes tolyles et l'atome de chlore dans une orientation *cis* par rapport au cycle aromatique central, mais la différence d'énergie des structures *trans* (identifiées à l'état solide par analyse des rayons X) ne représente que 1,67 kcal dans le cas du germylène **6** et 3,46 kcal dans le cas de l'analogue stannylé **7**, des valeurs à la limite de signification des calculs.

Des analyses NBO ont également été effectuées sur les structures des isomères *trans* pour le germylène **6** et le stannylène **7**. Elles montrent des interactions des paires libres situées sur des atomes d'oxygène des groupes sulfonyles avec l'orbitale vacante de caractère *p* sur les atomes de germanium ou d'étain. Ces interactions sont d'une énergie calculée de 60,2 kcal/mol dans le cas du composé **6** et d'environ 70 kcal/mol dans le cas du dérivé de l'étain **7**.

2.4. Réactivité des métallylènes stabilisés par le ligand bis-sulfone

Les métallylènes peuvent réagir selon une réactivité associée à l'atome d'halogène, à l'orbitale *p* vacante ou à la paire libre d'électrons. Ainsi, des réactions de substitution de l'atome d'halogène, des cycloadditions et des réactions de coordination sont possibles. Pour

mettre en évidence les propriétés chimiques des nouveaux métallylènes **6** et **7**, ces réactions ont été testées et les résultats sont décrits dans ce chapitre.

2.4.1. Réactions de substitution

Pour évaluer la réactivité et le comportement chimique du germylène **6** et du stannylène **7**, la substitution de l'atome de chlore par plusieurs groupes fonctionnels a été testée, par exemple des dérivés de type RLi (R = Me, OMe, C≡C-SiMe₃, BEt₃H, BH₄). Dans aucun de ces cas, la réaction attendue n'a eu lieu, et dans le mélange réactionnel résultant, la formation du ligand bis-sulfone de départ a été observée, ce qui suggère une labilité importante de la liaison C-Ge et C-Sn.

2.4.2. Réactions de cycloaddition

Les additions oxydatives de métallylènes sont des méthodes spécifiques pour confirmer l'existence d'une espèce divalente,¹⁴⁻¹⁶ les métallylènes formant des adduits avec des chalcogènes (S, Se), des cétones ou des ortho-quinones.^{2,17-25}

La réaction du germylène **6** et du stannylène **7** avec du soufre S₈ conduit à la formation de précipités insolubles, qui ne peuvent pas être identifiés par les méthodes usuelles.

En revanche, le traitement du germylène **6** et du stannylène **7** avec la 3,5-di-tert-butyl-ortho-quinone a permis de mettre en évidence leur réactivité.

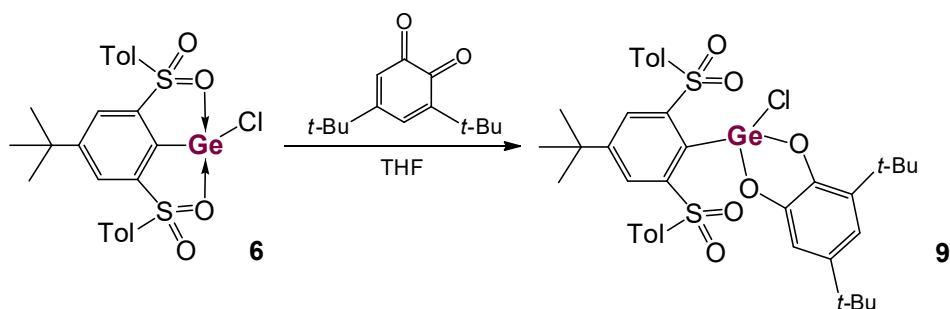


Schéma 3. Réaction du germylène **6** avec l'ortho-quinone

La réaction du chlorogermylène **6** avec la 3,5-di-*tert*-butyl-*o*-benzoquinone conduit au cycloadduit correspondant **9**, stable sous atmosphère inerte (Schéma 3). Dans le spectre RMN ^1H , le signal pour les protons en position *mé*ta sur le cycle aromatique central est déblindé de 7.75 ppm dans le germylène **6** à 7.99 ppm dans le cycloadduit **9** suggérant une réaction à l'atome de germanium. Des cristaux appropriés pour l'analyse des rayons X ont été obtenus dans le CDCl_3 , la structure moléculaire déterminée à l'état solide est présentée dans la Figure 5.

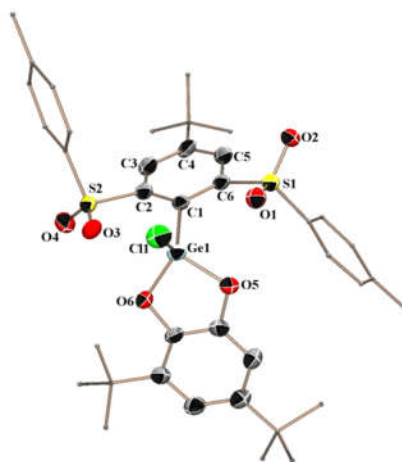


Figure 5. Structure moléculaire du cycloadduit **9**

La structure moléculaire montre que le ligand bis-sulfone est présent sous la conformation rotamérique *trans*, avec les groupements tolyles sur les côtés opposés du cycle aromatique central. L'atome de germanium est tétracoordonné, et les distances Ge-O1 et Ge-O3 de 2.841(3) et 2.568(3) Å sont plus grandes que dans le cas du germylène **6** (2.359(2) Å).

La même réaction a eu lieu dans le cas du stannylène **7**, comme le montre le Schéma 4 et le produit résultant a été analysé par spectroscopie RMN et spectrométrie de masse.

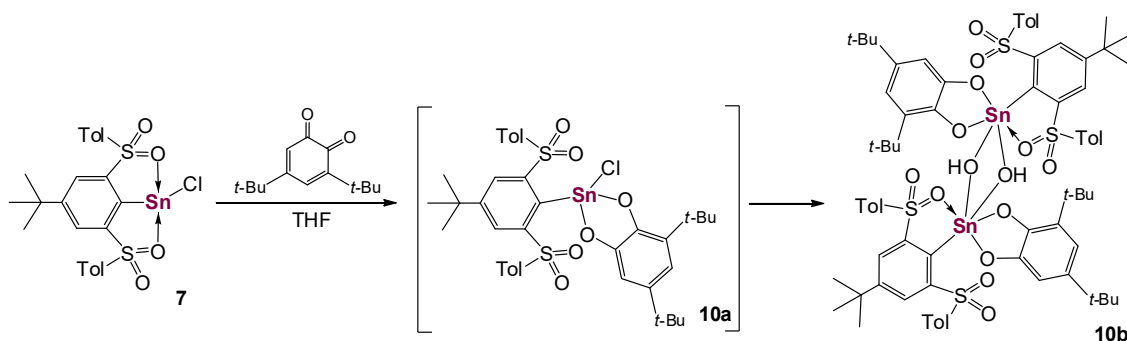


Schéma 4. Réaction du stannylène **7** avec l'ortho-quinone

Les spectres de RMN ^1H et ^{13}C ont montré les signaux spécifiques pour le composé **10** et le spectre d'analyse de masse apporte également des preuves pour la formation du composé **10a**.

Quelques cristaux, appropriés pour l'analyse des rayons X, ont été obtenus à partir d'un échantillon de **10a**. La structure moléculaire à l'état solide présentée sur la Figure 6 montre que l'hydrolyse de la liaison Sn-Cl a eu lieu, suivie d'une dimérisation avec la formation d'un pont Sn-O(H)-Sn.

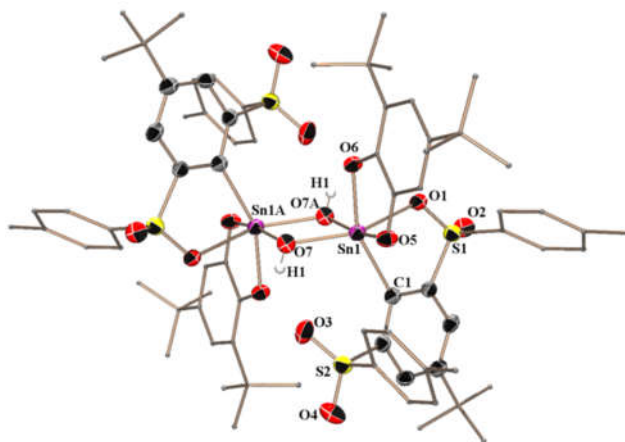


Figure 6. Structure moléculaire de **10b**

La structure moléculaire à l'état solide présentée dans la Figure 6 montre que l'atome d'étain est hexacoordonné, les groupements tolyles de la bis-sulfone sont en

conformation rotamerique cis, le ligand bis-sulfone se coordonne uniquement avec un atome d'oxygène des groupes bis-sulfonyles.

2.4.3 Réactions de complexation

Les métallylènes contenant des ligands de type pince, stabilisés par la coordination intramoléculaire O→M (M = Ge, Sn), présentent une augmentation du caractère de base de Lewis de l'atome M(II), qui devrait donc augmenter leur capacité de complexation.²⁶

Pour évaluer les propriétés σ-donnatrices et le caractère de ligand ajustable du nouveau germylène **6** et du stannylène **7**, des réactions de complexation ont été réalisées avec des métaux de transition-carbonylés, tel le Fe₂(CO)₉ (Schéma 5).

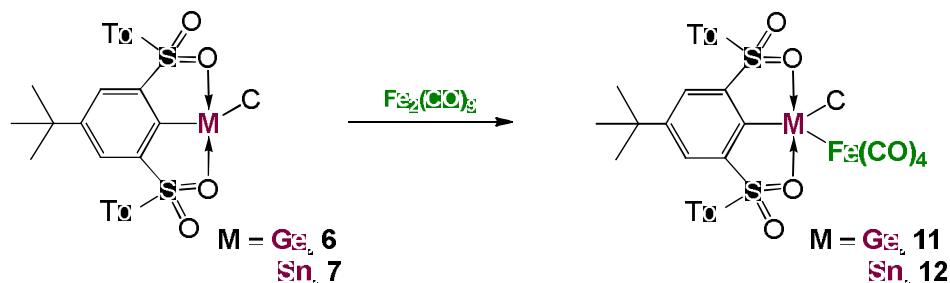


Schéma 5. Synthèse des complexes de fer du métallylènes

Le germylène **6** et le stannylène **7** forment de nouveaux complexes **11** et **12** en présence de Fe₂(CO)₉. Le complexe **12** a été complètement caractérisé par spectroscopie RMN et diffraction des rayons X. L'analyse RMN ¹¹⁹Sn montre un signal à 192.5 ppm, ce qui suggère la formation du composé attendu. La coordination du stannylène avec le nonacarbonyle de difer a été également observée en RMN ¹H et ¹³C.

Dans le cas du germylène **6**, la formation de plusieurs produits a été observée. Cependant, certains cristaux ont pu être séparés du mélange réactionnel et l'étude cristallographique par rayons X confirme la présence du complexe de fer de germylène **11**. En raison de sa faible stabilité en solution et de la très faible quantité de produit isolé, la caractérisation complète pour **11** n'a pas pu être réalisée. Les structures moléculaires des complexes **11** et **12** sont représentées dans la Figure 7.

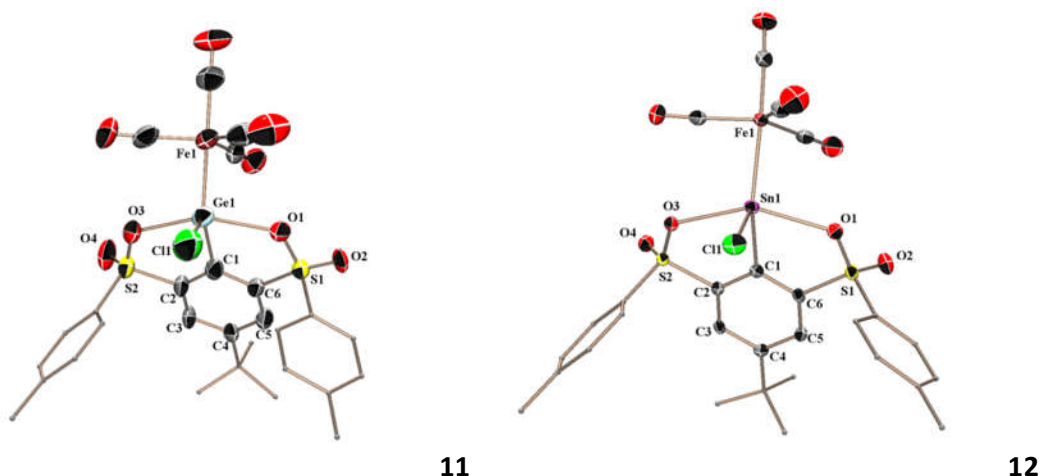


Figure 7. Structures moléculaires de complexes **11** et **12**

Les structures moléculaires des complexes **11** et **12** montrent que les groupements toyles sont positionnés du même côté du cycle aromatique central, se différenciant ainsi du germylène **6** et le stannylène **7** de départ (Figure 4 and Figure 7). Une explication à cette modification est l'encombrement stérique du fragment $\text{Fe}(\text{CO})_4$. Ce résultat montre aussi que la coordination des atomes de germanium ou d'étain est possible avec l'un ou l'autre des atomes d'oxygène des groupements bis-sulfonyles, mettant en évidence le caractère ajustable des métallylènes stabilisés par les ligands pince O,C,O -chélatante de type E_2CE_2 . Dans les deux complexes **11** et **12**, l'atome du groupe 14 a une géométrie bipyramidal trigonale déformée avec les atomes O1 et O3 occupant les positions axiales et les atomes C1, Cl1 et Fe1 occupant les positions équatoriales. Les distances Sn-O (2.377(2) and 2.354(2) Å) sont plus courtes que celles du stannylène **7** (2.451(12) Å) suggérant une interaction Sn-O plus forte en raison du caractère électropositif amélioré de l'atome d'étain (II). Le complexe **12**, à notre connaissance, est le deuxième exemple d'un stannylène stabilisé par un ligand pince coordonné à un fragment de fer tétracarbyle et le premier complexe dont la structure a été déterminée par analyse de diffraction des rayons X selon les données rapportées dans la littérature. Dans le complexe analogue du germylène **11**, les distances Ge-O de 2.257(7) et 2.329(6) Å sont différentes et légèrement plus courtes que celles du germylène **6** (2.359(2) Å).

L'analyse NBO effectuée sur les complexes **11** et **12** révèle des interactions $\text{O} \rightarrow \text{Ge}$ et $\text{O} \rightarrow \text{Sn}$ impliquant des paires libres des atomes d'oxygène et l'orbitale vacante avec une

contribution majeure de l'orbitale de type p sur le germanium ou l'atome d'étain, similaire, mais plus forte que celles observées pour les métallylènes.

Le germyle 6 et le stannylène 7 réagissent avec $W(CO)_5 \cdot THF$ pour former de nouveaux complexes de tungstène carbonyle 13 et 14, comme indiqué dans le Schéma 6. Les deux composés sont stables après plusieurs jours d'exposition à l'air.

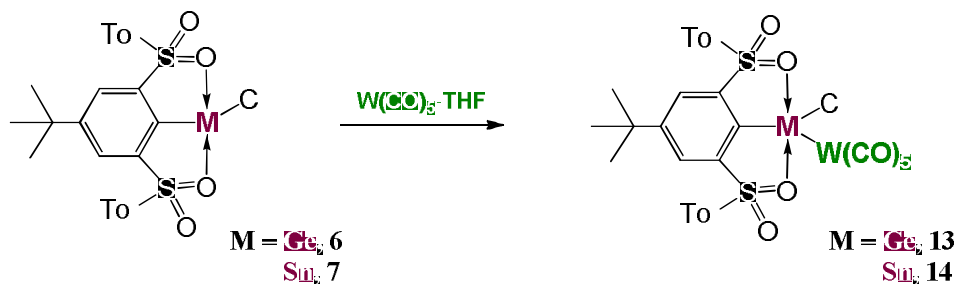


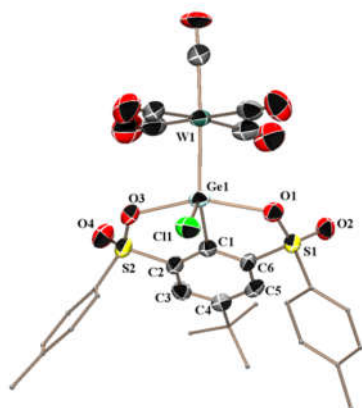
Schéma 6. Synthèse des complexes de tungstène 13 et 14

Les deux complexes 13 et 14 ont été caractérisés par spectroscopie RMN et IR et par spectrométrie MS.

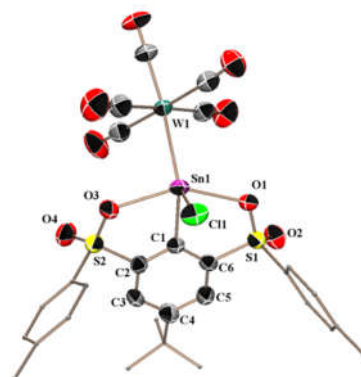
Les spectres 1H ont montré les signaux caractéristiques attendus pour les groupements alkyles et aryle, les spectres RMN ^{13}C révèlent la présence de deux signaux dans la zone de 195-200 ppm pour les deux complexes 13 et 14, ce qui indique la présence de groupements CO en position équatoriale et axiale dans le $W(CO)_5$. Dans la RMN ^{119}Sn un signal à 50.4 ppm est observé.

Les cristaux des complexes 13 et 14 appropriés pour une analyse de diffraction des rayons X ont été obtenus à partir de solutions de CH_2Cl_2 , les structures moléculaires à l'état solide sont représentées sur la Figure 8.

Les atomes de germanium et d'étain sont dans la même configuration bipyramidale trigonale déformée avec les atomes O1 et O3 dans les positions axiales et C1, Cl1 et W1 dans les positions équatoriales. Dans les deux cas, les métallylènes occupent la position apicale du fragment $W(CO)_5$. Les longueurs de liaison Sn-O (2.38(3) et 2.416(3) Å) sont proches des valeurs présentées dans la littérature pour les complexes étain-tungstène.^{27,28}



13



14

Figure 8. Structures moléculaires des complexes **13** et **14**

Aucune variation notable des longueurs de liaison Ge-O n'a été observée entre les deux complexes de germylène-fer **11** et de tungstène **13**, celles-ci apparaissant plus courtes que celles du germylène **6**.

2.4.4. Réactivité du complexe stannylène-fer

La substitution de l'atome de chlore a également été évaluée à partir du complexe stannylène-fer **12** par des réactions de substitution avec différents composés, par exemple LiOEt, LiBEt₃H or MeOLi.

Néanmoins les composés attendus n'ont pas été observés. Certains cristaux ont été séparés d'un échantillon du mélange réactionnel de **12** avec MeOLi et analysés par diffraction des rayons X. La structure moléculaire à l'état solide (Figure 9) montre la formation d'un dimère ponté par un groupement hydroxyde, où chaque OH lie deux fragments des complexes stannylène-fer. Le spectre IR sur les cristaux du complexe **15** a montré les fréquences d'étirement spécifiques de CO caractéristique des complexes métal-carbonyles.²⁹ Aucune autre analyse n'a pu être effectuée en raison de l'insolubilité des cristaux dans les solvants usuels.

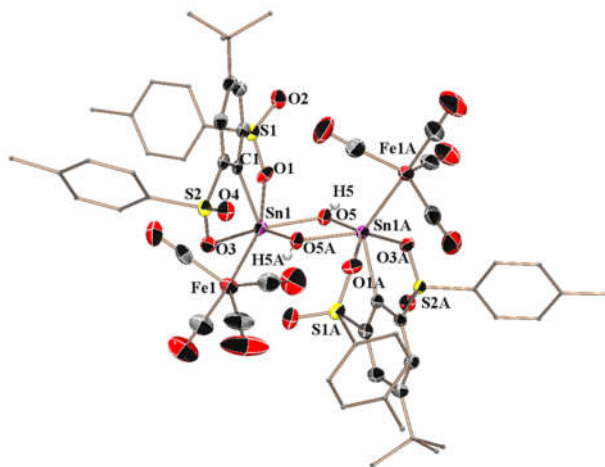


Figure 9. Structure moléculaire du produit **15**

Ce composé est probablement le résultat de l'hydrolyse du complexe, par contamination avec l'eau et l'oxygène dans le procédé de cristallisation. Des dérivés d'étain pontés par des hydroxydes similaires sont rapportés dans la littérature³⁰⁻³⁴, ils sont généralement formés en présence d'eau.

2.5. La réactivité de la bis-sulfone **1** avec des composés contenant du phosphore

L'introduction d'un atome de phosphore sur le ligand bis-sulfone a également été testée. Dans la littérature, il n'y a que quelques exemples de phosphines substituées par des ligands de type pince.³⁵⁻³⁸

La réaction de la bis-sulfone **1** lithiée avec la trichlorophosphine a conduit à la formation de la dichlorophosphine **16** (Schéma 7).

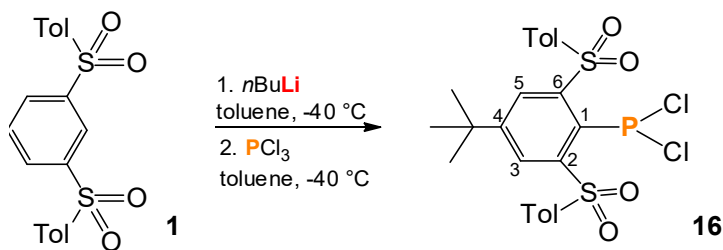


Schéma 7. Synthèse de la bis-sulfone- PCl_2 **16**

La formation du composé **16** a été mise en évidence par spectroscopie RMN. Dans le spectre RMN ^{31}P , un signal singulet apparaît à 139 ppm, déplacement caractéristique pour les organochlorophosphines.^{39,40} La RMN ^1H du composé **16** confirme que cette réaction a eu lieu sur la position C1 par la disparition du signal triplet pour H1 à 8,90 ppm. Le spectre RMN ^{13}C montre également des signaux caractéristiques pour la dichlorophosphine **16**. La structure moléculaire à l'état solide, présentée en Figure 10, confirme également la formation du composé attendu.

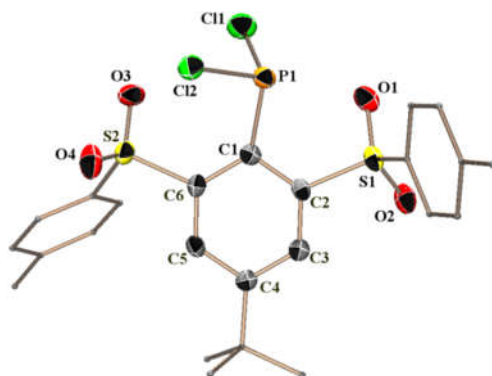


Figure 10. Structure moléculaire du composé **16**

A partir du composé **16** en présence d'éthanol et d'oxygène, l'oxydation de l'atome de phosphore a lieu, avec la substitution des atomes de chlore, en formant le composé **17**, comme le montre le Schéma 8.

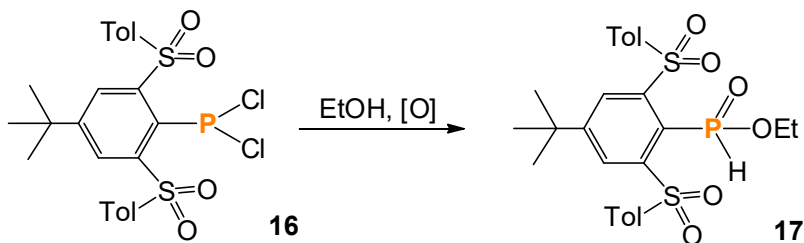


Schéma 8. Formation du composé **17**

Dans les spectres RMN ^{31}P du composé **17** est observé un signal sous la forme d'un doublet à 12.60 ppm, décalé par rapport à la dichlorophosphine **16** (139 ppm), caractéristique de l'atome de phosphore P(V). Le spectre RMN ^1H présente tous les signaux

caractéristiques pour les groupements méthyle et *tert*-butyle et les protons aromatiques du ligand bis-sulfone. La structure moléculaire du composé **17** est présentée en Figure 11.

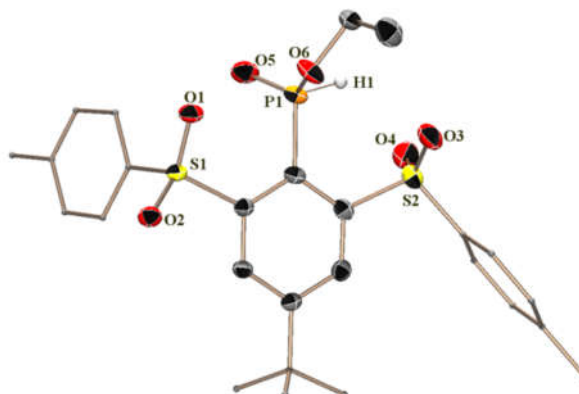


Figure 11. Structure moléculaire du composé **17**

Après la synthèse et la caractérisation de la bis-sulfone dichlorophosphine **16**, le bis-sulfone dichlorophosphaalcène **18** a été obtenu, comme indiqué dans le Schéma 9.

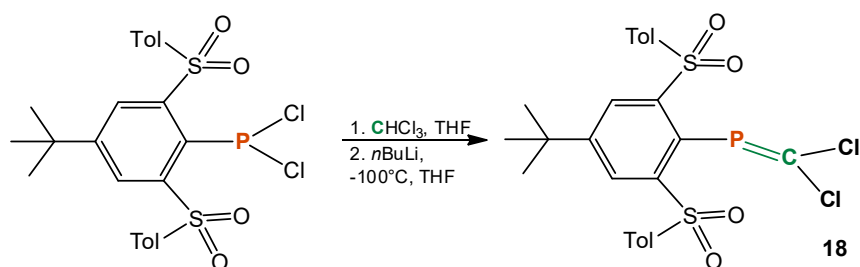


Schéma 9. Synthèse du phosphoalcène **18**

La formation du phosphoalcène **18** a été mise en évidence par spectroscopie RMN, principalement par la RMN ^{31}P , où un signal singulet peut être observé à 201.6 ppm, décalé par rapport à la dichlorophosphine **16**, un comportement caractéristique pour les phosphoalcènes.^{39,41-43} La RMN ^1H et ^{13}C confirme également la formation du composé attendu. Le dichlorophosphaalcène **18** est stable à l'air pendant une courte période, après quelques jours la décomposition peut être observée avec la formation de la bis-sulfone **1**.

2.6. Complexes des métaux de transition avec la bis-sulfone

Les ligands de type pince sont principalement connus pour leur rôle de stabilisant dans la chimie des complexes de métaux de transition.⁶ En conséquence, le ligand bis-sulfone **1** a également été testé pour obtenir des complexes de métaux de transition. La synthèse d'un complexe de palladium et de ruthénium a été réalisée à partir de la bis-sulfone **1**, selon la voie de synthèse indiquée dans le Schéma 10 et la formation des nouveaux composés a été mise en évidence par spectroscopie RMN.

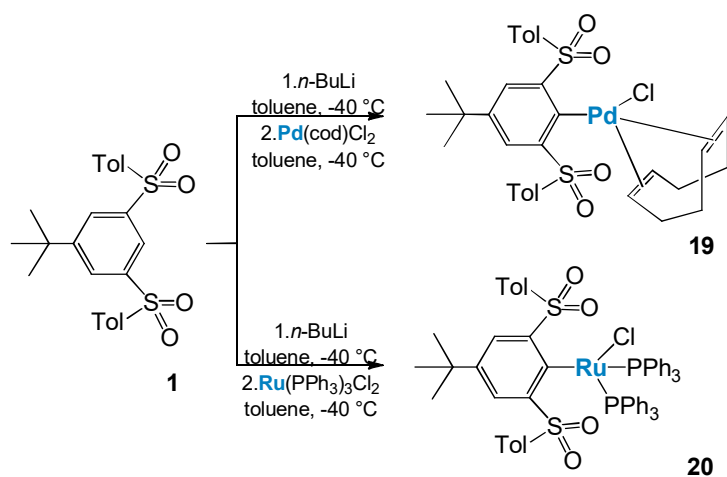


Schéma 10. Synthèse des complexes **19** et **20**

Dans le cas du complexe de palladium **19** et du complexe de ruthénium **20**, la RMN ¹H montre la disparition du signal triplet pour le proton H1 à 8.90 ppm, ce qui suggère la formation des nouveaux produits. Dans le cas du complexe de palladium **19**, les spectres de RMN ¹H montrent que le groupement cyclooctadiène est encore lié au métal, alors que dans le cas du complexe de ruthénium **20**, deux groupements triphénylphosphines sont liés à l'atome de ruthénium. Ces observations ont également été confirmées par les données RMN ¹³C. Des cristaux du complexe **19** ont été obtenus, la structure moléculaire est représentée dans la Figure 12.

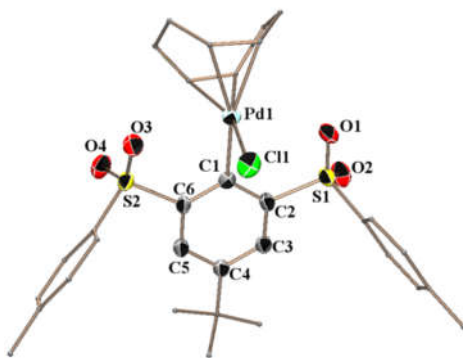


Figure 12. Structure moléculaire du complexe de palladium **19**

La structure moléculaire à l'état solide confirme également la formation du complexe **19**, avec un atome de palladium lié à l'atome de carbone C1, le groupement cyclooctadiène restant coordonné à l'atome de palladium. L'atome de palladium est tétracoordonné, avec une géométrie de type plan-carré. Les caractéristiques géométriques sont en accord avec les données de la littérature pour d'autres complexes de palladium avec des ligands pince.^{5,6}

2.7. Conclusions

Ce chapitre a présenté la synthèse, la caractérisation et les applications d'un nouveau ligand bis-sulfone de type pince substitué en position *para*. A partir de ce ligand, la synthèse de métallylènes a été réalisée, le dérivé de germanium étant le premier exemple présenté dans la littérature d'un germylène stabilisé par un ligand pince *O,C,O*-chélatant.

La réactivité du germylène et du stannylène nouvellement obtenus a été évaluée, en obtenant des cycloadduits avec l'ortho-benzoquinone et des complexes avec des métaux de transition (fer et tungstène). Il a été démontré que le ligand pince bis-sulfone présente la capacité de fonctionner comme un ligand pince ajustable, qui peut coordonner l'atome central du groupe 14 par l'un ou l'autre des atomes d'oxygène des groupements sulfonyles.

Pour obtenir plus d'informations sur le ligand bis-sulfone, des dérivés contenant du phosphore et des complexes de métaux de transition ont été obtenus, confirmant la versatilité du ligand pince et montrant d'autres possibilités pour ses applications en complément de la stabilisation des métallylènes.

3. LIGAND SULFONE-SULFOXYDE

Dans le chapitre 3, la synthèse d'un ligand sulfone-sulfoxyde est présentée, contenant un groupement sulfonyle et un groupement sulfinyle. La capacité de stabilisation des métallylènes par ce nouveau ligand asymétrique est étudiée.

Dans la littérature, il existe de nombreux exemples de composés contenant des groupements sulfonyle ou sulfinyle dans leur structure, mais il n'existe que quelques composés contenant les deux fragments⁴⁴⁻⁴⁷ simultanément et aucun exemple de tels composés utilisés comme ligand pince n'a été décrit pour la stabilisation des métallylènes.

3.1. Synthèse et caractérisation du ligand sulfone-sulfoxyde

Un second ligand de type pince à base de soufre à différents degrés d'oxydation a été conçu, avec un groupement sulfonyle et un groupement sulfinyle, où l'asymétrie du ligand et l'effet des sulfonyle et sulfinyle peuvent permettre des nouvelles caractéristiques pour la stabilisation de métallylènes.

Le 1-(*p*-tolylsulfinyl)-3-tosyl-5-*tert*-butyl-benzène (appelé sulfone-sulfoxyde **23**) a été obtenu par deux voies synthétiques.

Dans le premier procédé, un bromo-thioéther a été synthétisé par une réaction de couplage catalysée au palladium du *para*-toluénethiol et du 1,3-dibromo-5-*tert*-butylbenzène, puis oxydé pour obtenir le bromo-sulfoxyde correspondant. (Schéma 11)

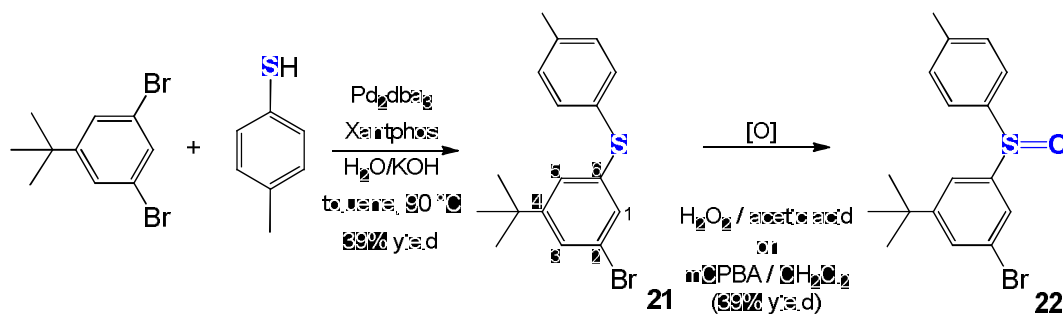


Schéma 11. Synthèse du bromo-thioéther **21** et bromo-sulfoxyde **22**

La formation du bromo-sulfoxyde **22** a été mise en évidence par spectroscopie RMN ^1H et diffraction des rayons X

Pour obtenir le ligand sulfone-sulfoxyde **23**, une réaction de couplage pallado-catalysé du bromo-sulfoxyde **22** et du *para*-toluène sulfinate de sodium a été utilisée, comme indiqué sur le Schéma 12.

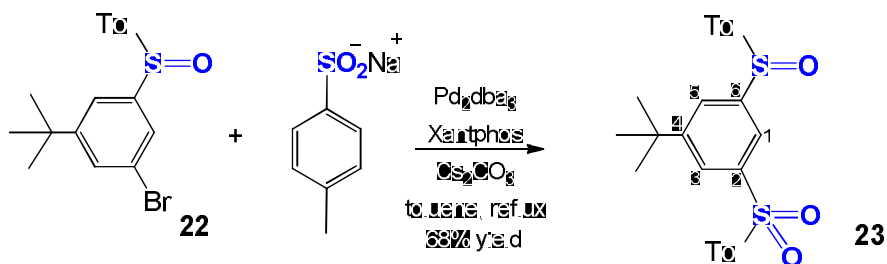


Schéma 12. Synthèse du ligand sulfone-sulfoxyde **23**

Un deuxième procédé a également été utilisé pour obtenir le composé **23**, par une réaction d'oxydation d'un bis-thioéther. Le bis-thioéther **2** a été obtenu par une réaction de couplage croisé du 1,3-dibromo-5-*tert*-butylbenzène et du *para*-toluène thiol, tel que présenté dans le Schéma 13 et comme mentionné précédemment dans le Chapitre 2.

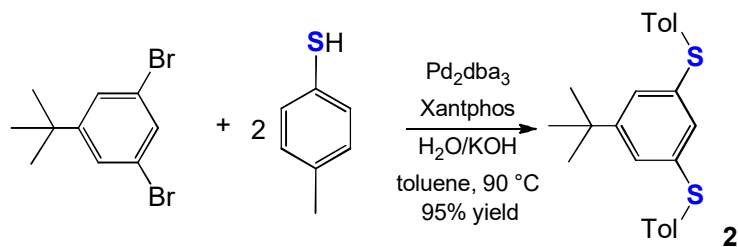


Schéma 13. Synthèse du bis-thioéther **2**

Le composé **2** a été complètement caractérisé par spectroscopie RMN et analyse de rayons X, la structure à l'état solide est représentée dans la Figure 13 .

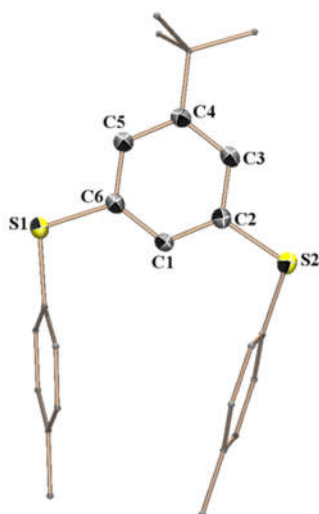


Figure 13. Structure moléculaire du bis-thioéther **2**

Le bis-thioéther **2** a été oxydé en présence de H_2O_2 ou de mCPBA pour obtenir un mélange de composés à différents degrés d'oxydation du soufre (Schéma 14).

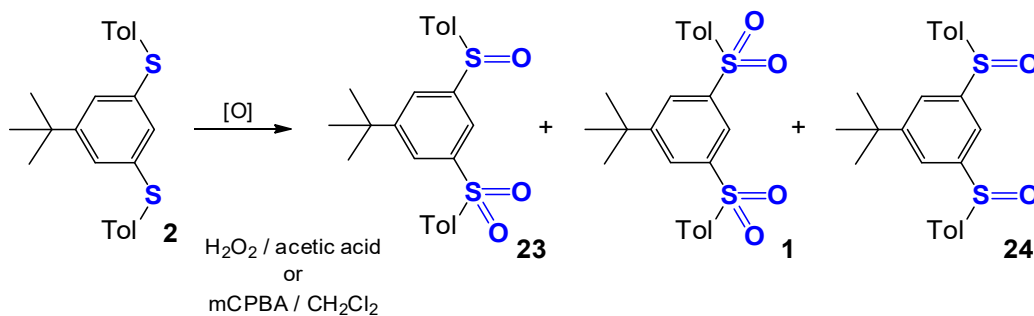


Schéma 14. Synthèse du sulfone-sulfoxyde **23**

Le mélange des trois composés a été séparé par chromatographie sur colonne et le composé sulfone-sulfoxyde **23** a été obtenu avec un rendement de 39% (rendement global de 37%). Il a été complètement caractérisé par spectroscopie RMN et diffraction des rayons X. Les signaux en ^1H et ^{13}C ont été attribués à l'aide d'expériences RMN bidimensionnelles (COSY, HSQC, HMBC).

La structure moléculaire du ligand sulfone-sulfoxyde **23** est présentée en Figure 14.

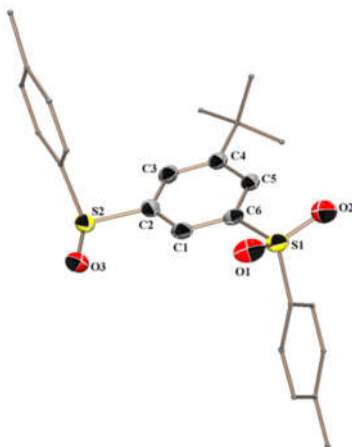


Figure 14. Structure moléculaire du sulfone-sulfoxyde **23**

3.2. Synthèse des métallylènes avec le ligand sulfone-sulfoxyde

Le dérivé lithié correspondant a été obtenu en ajoutant du toluène ou du THF à -80 °C à un mélange solide de sulfone-sulfoxyde **23** et de LDA, comme montré dans le Schéma 15. Le piégeage avec D_2O a conduit à la formation d'un seul produit avec disparition complète du signal pour le proton H1 à 7.86 ppm, suggérant que la déprotonation est quantitative.

Pour obtenir les métallylènes avec le ligand sulfone-sulfoxyde, le carbanion **25** a été ajouté à une solution de $GeCl_2$ -dioxane ou $SnCl_2$ dans du toluène ou du THF. L'approche synthétique pour obtenir les germylène **27** et stannylène **28** est indiquée dans le Schéma 15.

Schéma 15. Synthèse du germylène **27** et stannylène **28**

Les nouveau germylène **27** et stannylène **28** ont été caractérisés par spectroscopie RMN et spectrométrie de masse. La preuve évidente de la formation des métallylènes dans les spectres de RMN ^1H des composés est la disparition du signal triplet à 7.95 ppm pour le proton H1. Dans le spectre RMN ^{13}C le signal caractéristique de l'atome de carbone C1 a été observé. L'attribution des signaux dans les spectres de RMN ^1H et ^{13}C a été réalisée sur la base de corrélations bidimensionnelles COSY, HSQC et HMBC. Le spectre RMN de ^{119}Sn pour le stannylène **28** montre un signal large à 61.3 ppm.

La présence du pic moléculaire dans le spectre de masse du stannylène **28** est également une preuve de la formation du stannylène attendu.

3.3. Réactivité des métallylènes stabilisé par le ligand sulfone-sulfoxyde

La capacité de coordination du nouveau germylène **27** et du stannylène **28** a été évaluée en présence du fer et du tungstène, comme indiqué sur le Schéma 16.

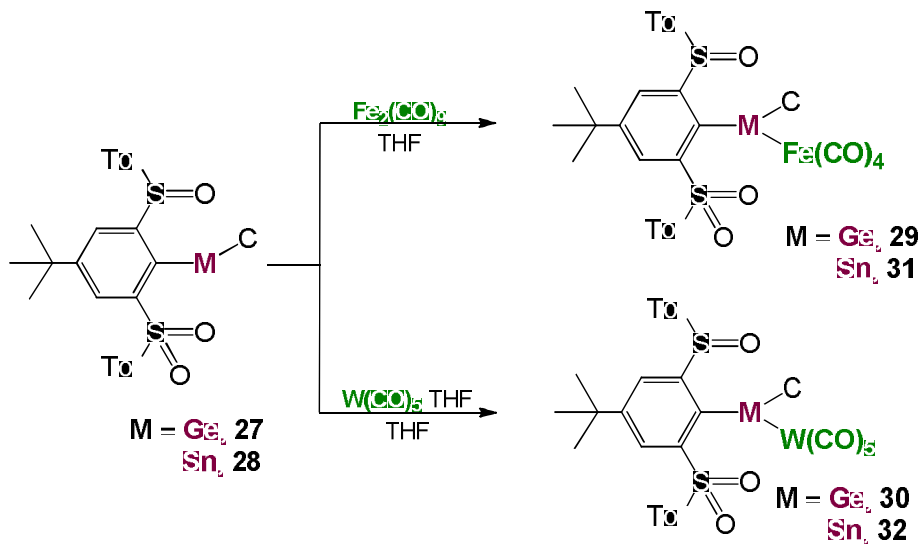


Schéma 16. Synthèse de complexes **29**, **30**, **31** et **32**

Un mélange de composés a été obtenu à partir de la réaction du germylène **27** avec du complexe de carbonyle de tungstène qui ne pouvait être séparé et identifié.

Le stannylène **28** réagit avec le nonacarbonyle de difer et le pentacarbonyl tungstène·THF, donnant les complexes correspondants **30** et **32**.

L'analyse par RMN ^1H du complexe stannylène-fer **31** montre les déblindage des protons aromatiques, caractéristiques de ces complexes. La RMN ^{13}C montre un signal caractéristique pour les atomes de carbone dans les groupements carbonyles du complexe **31**. Le spectre RMN de ^{119}Sn du complexe **31** montre deux signaux à 224 et 242 ppm, déblindés par rapport au stannylène **28**, comme prévu pour les complexes du fer du stannylène. Les deux signaux dans la RMN ^{119}Sn suggèrent la présence de deux isomères, ce qui s'explique par la coordination des atomes d'oxygène des groupements sulfonyle et sulfinyloxy à l'atome d'étain créant un atome d'étain chiral.

La spectrométrie de masse confirme également la formation du complexe stannylène-fer **31** et du complexe stannylène-tungstène **32**.

La réaction avec le platine ou l'or du stannylène **28** a conduit à la formation de composés insolubles. Le Schéma 17 présente les structures potentiellement formées.

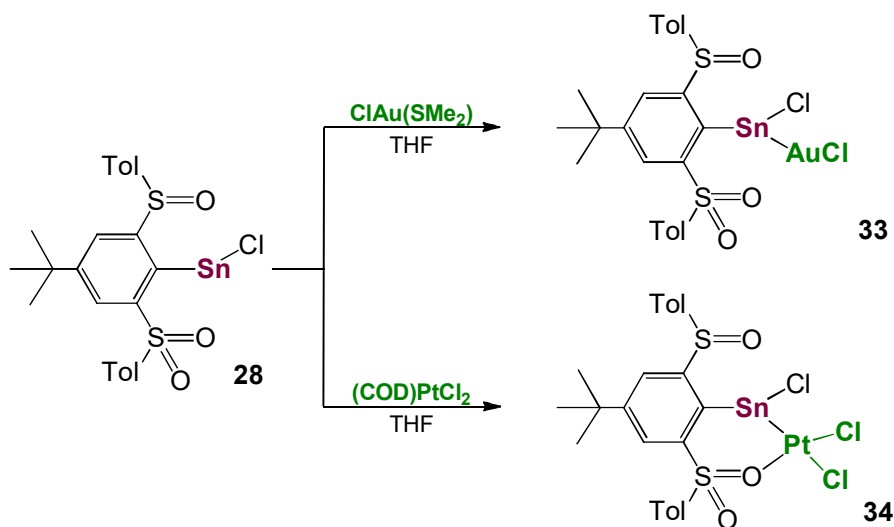


Schéma 17. Réactions du stannylène **28** avec Pt et Au

La réaction du stannylène **28** avec $(\text{COD})\text{PtCl}_2$ dans le THF a conduit à un solide soluble uniquement dans le DMSO. Le spectre RMN ^1H montre la formation d'un nouveau composé, mais la RMN ^{13}C et ^{119}Sn n'a pas pu être enregistrée. Tous les signaux aromatiques sont déblindés par rapport au stannylène, ce qui est une indication en faveur de la formation du complexe.

Les spectres de RMN ^1H du complexe d'or de stannylène **33** indiquent la formation d'un nouveau composé, mais une analyse supplémentaire n'a pu être réalisée en raison de la faible solubilité du composé.

3.3. Conclusion

Dans ce chapitre, un ligand de type pince sulfone-sulfoxyde a été présenté, qui contient un groupement sulfonyle et un sulfinyle en position ortho du cycle aromatique central. La présence des deux substituants différents conduit à des multiples structures possibles des métallylènes et de leurs complexes. Avec ce nouveau ligand sulfone-sulfoxyde, la formation d'un germylène et d'un stannylène a été mise en évidence et leur réactivité a été testée avec différents complexes de métaux de transition. Même si la structure des métallylènes et celle de leurs complexes de métaux de transition n'ont pas été déterminées par diffraction des rayons X sur monocristaux, la RMN et l'analyse de masse a établi la preuve de la formation des composés désirés.

4. LIGAND BIS-SULFOXYDE

4.1. Introduction

Le chapitre 4 présente la synthèse d'un nouveau ligand pince bis-sulfoxyde, contenant deux groupes sulfinyles, et l'étude de sa capacité à stabiliser des métallylènes.

Les composés contenant des fragments aryl-sulfoxyde sont bien décrits dans la littérature, et sont utilisés comme ligands dans des réactions catalytiques ou comme réactifs en synthèse asymétrique.⁴⁸⁻⁵²

Des dérivés contenant deux groupements sulfinyles sont également connus, utilisés comme ligands dans des complexes de métaux de transition ou de lanthanides.^{50,52-57} Dans la plupart des cas, la coordination au centre métallique est réalisée par l'atome de soufre du groupement sulfinyle,^{50,53,54,56,58-62} mais la coordination par l'atome d'oxygène est également possible.^{53,57,63-66}

Différentes méthodes peuvent être utilisées pour la synthèse de sulfoxydes, par exemple à partir de sulfinates ou d'anions sulfénates pour former une liaison C-SO⁶⁷⁻⁶⁹, ou par oxydation d'un sulfure.⁷⁰⁻⁷³

La méthode la plus commune de synthèse des sulfoxydes est l'oxydation des thioéthers,⁵⁰ avec H₂O₂ ou mCPBA comme agents oxydants,^{48,49} mais il est difficile d'obtenir une oxydation sélective, en particulier dans le cas où deux groupements thioéther sont présents dans la molécule. Il existe alors une plus grande possibilité d'obtenir un mélange de plusieurs composés à différents degrés d'oxydation.

4.2. Synthèse et caractérisation du ligand bis-sulfoxyde

La synthèse du bis-sulfoxyde **24** a été envisagée selon deux méthodes différentes. Dans un premier temps, nous avons préparé le composé β -sulfinylester **36** précurseur d'anion sulfénate à partir du *para*-toluène thiol et de l'acrylate de *tert*-butyle comme

indiqué dans le Schéma 18, puis oxydation du thioéther **35** en sulfoxyde **36** correspondant, en utilisant une approche synthétique décrite dans la littérature.^{67,74,75}

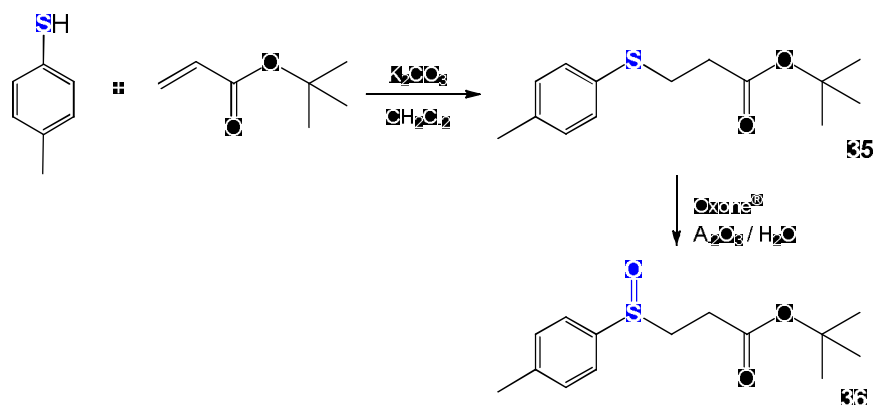


Schéma 18. Synthèse du β -sulfinylester **36**

Ensuite, une réaction de couplage pallado-catalysée du dibromo-*tert*-butylbenzène et de β -sulfinylester **36** a été utilisée pour obtenir le bis-sulfoxyde **24**, comme indiqué dans le Schéma 19. L'analyse par RMN ^1H du mélange réactionnel a cependant montré la formation de plusieurs composés qui n'ont pu être identifiés.

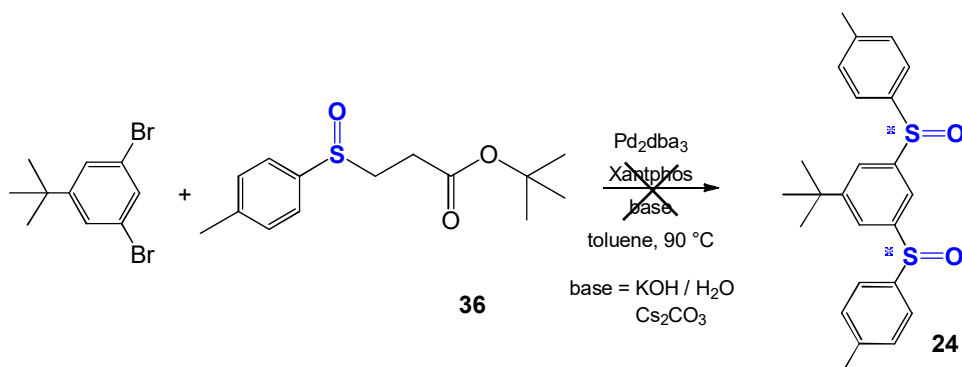


Schéma 19. Approche synthétique à partir du β -sulfinylester **36**

Dans un second temps, le bis-sulfoxyde **24** a été obtenu par oxydation du bis-thioéther correspondant, comme indiqué au chapitre 3 et présenté en Schéma 20.

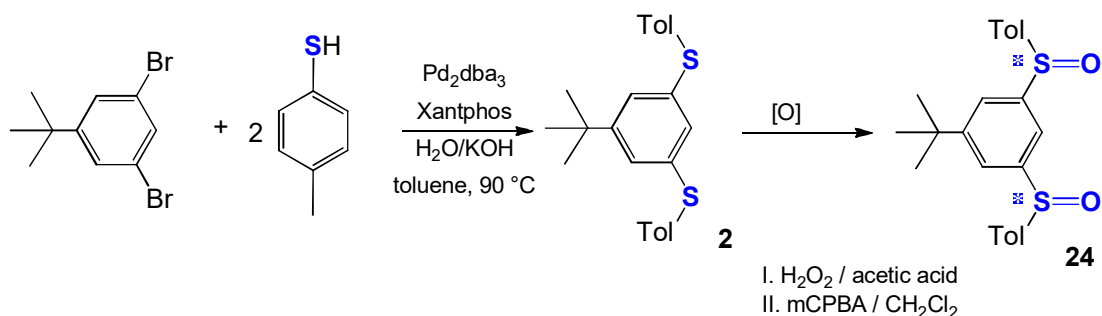


Schéma 20. Synthèse du bis-sulfoxyde **24**

Après séparation par chromatographie sur colonne, le bis-sulfoxyde **24** a été obtenu sous la forme d'un mélange en proportions équivalentes des diastéréomères *meso* et *dl*, comme montré en Figure 15.

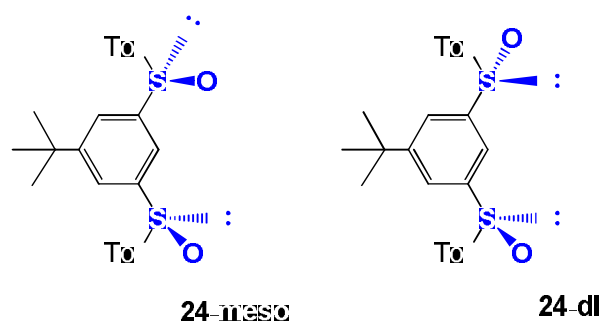


Figure 15. Diastéréomères *meso* et *dl* du bis-sulfoxyde **24**

Le diastéréomère *dl* a été séparé du mélange en petite quantité par cristallisation fractionnée dans l'acétone. Il a été caractérisé par spectroscopie RMN et diffraction des rayons X sur monocristaux, la structure moléculaire à l'état solide est présentée dans la Figure 16. D'autres essais de séparation par cristallisation fractionnée de bis-sulfoxyde **24** a conduit à des cristaux où les isomères *meso* et *dl* étaient présents ensemble, dans un mélange de 95% *dl* - 5% *meso* ou 78% *meso* - 22% *dl*.

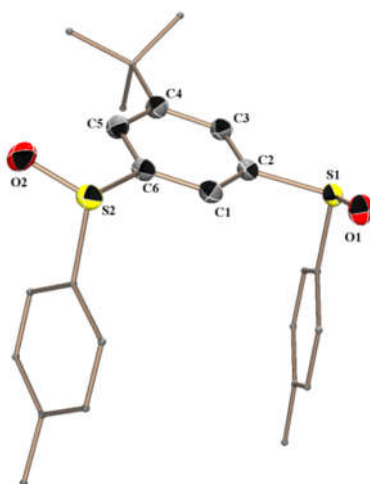


Figure 16. Structure moléculaire du bis-sulfoxyde **24-dl**

La séparation des diastéréomères *meso* et *dl* a été testée en utilisant plusieurs éluants et différentes colonnes de chromatographique. Une expérience HPLC a également été effectuée sur une colonne chirale, ce qui a conduit à une séparation des diastéréoisomères *dl* et *meso* du bis-sulfoxyde **24**, ainsi que des énantiomères *d* et *l*.

4.3. Synthèse des métallylènes

Pour obtenir les métallylènes avec le ligand bis-sulfoxyde **24**, une première étape a consisté à étudier la déprotonation du ligand. Le carbanion **37** du ligand bis-sulfoxyde a été obtenu en ajoutant du LDA à une solution de bis-sulfoxyde **24** (mélange de 60% *dl* et 40% *meso*, calculée à partir de la RMN ^1H) à basse température comme représenté dans le Schéma 21.

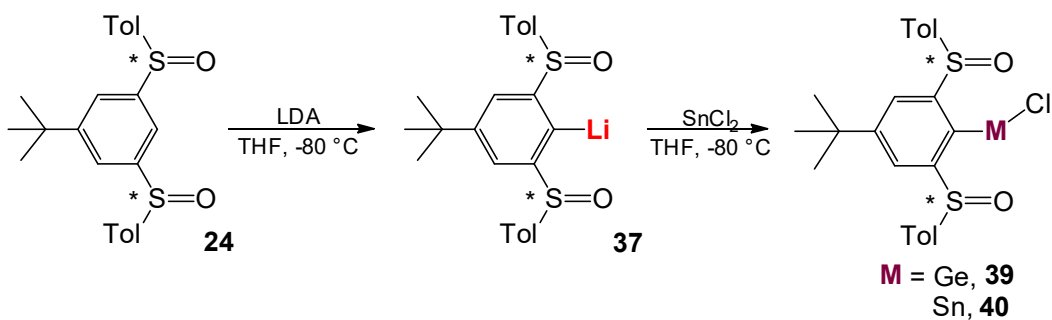


Schéma 21. Réaction de déprotonation du bis-sulfoxyde **24**

Pour déterminer les conditions optimales de déprotonation, le dérivé lithié **37** a été piégé avec D₂O, le spectre de RMN ¹H confirmant que la déprotonation était complète. La réaction du dérivé **37** avec GeCl₂-dioxane ou SnCl₂ à basse température, comme indiqué dans le Schéma 21, a conduit à un mélange de plusieurs composés.

La formation des métallylènes a été confirmée par spectroscopie RMN ¹H, où la disparition du signal triplet pour le proton H1 du bis-sulfoxyde **24** à 7.58 ppm a été observée. La formation du stannylène **40** a également été confirmée par la RMN de ¹¹⁹Sn par l'apparition d'un signal à 75 ppm. De plus, la spectrométrie de masse a également suggéré l'existence du stannylène dans le mélange. Cependant, les mélanges n'ont pas pu être séparés et purifiés, par conséquent aucune analyse supplémentaire n'a été réalisée.

4.4. Synthèse de triméthylsilyl-bis-sulfoxyde

Pour une meilleure compréhension du comportement du bis-sulfoxyde **24**, des réactions de condensation avec le chlorure de triméthylsilyle et la chlorodiphénylphosphine ont été réalisées.

Une première réaction a été testée à partir du bis-sulfoxyde lithié **37**, obtenu à partir d'un mélange de 80% *dl* et 20% *méso* de bis-sulfoxyde **24** et de ClSiMe₃, comme présenté sur le Schéma 22. L'analyse par RMN ¹H du mélange réactionnel montre la formation du composé **41** dans un mélange de plusieurs composés. Ce mélange a été purifié par chromatographie sur colonne et l'un des deux diastéréomères du composé **41** a été séparé du mélange, l'autre identifié dans le mélange des deux diastéréoisomères.

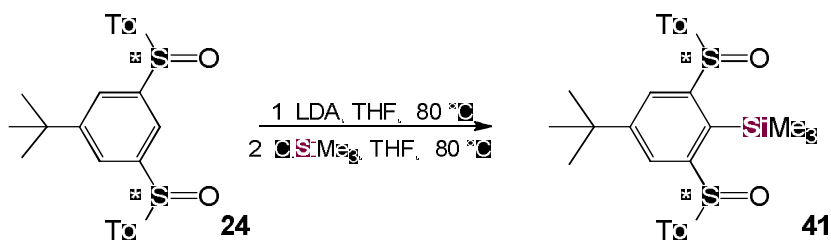


Schéma 22. Réaction du bis-sulfoxyde **24** avec ClSiMe₃

Des cristaux du composé **41** ont été obtenus, la structure moléculaire est présentée en Figure 17.

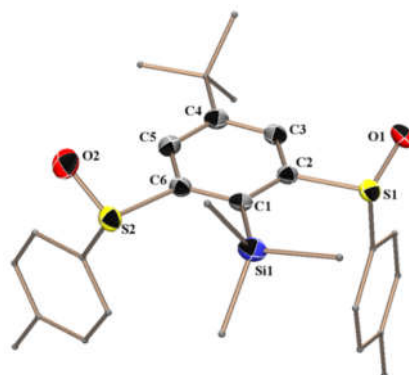


Figure 17. Structure moléculaire du composé **41**

4.5. Synthèse du diphenylphosphine-bis-sulfoxyde

Pour une analyse plus approfondie du comportement du ligand bis-sulfoxyde **24**, une réaction avec la chlorodiphénylphosphine a été effectuée, comme présentée dans le Schéma 23. La formation du nouveau composé a été mise en évidence par spectroscopie RMN. Dans la RMN ^1H , la disparition des signaux pour les protons H1 du bis-sulfoxyde **24** a suggérée la formation du composé attendu, mais la présence de multiples composés a été observée. En RMN ^{31}P , plusieurs signaux ont pu être observés dans la région de -22 à -8.6 ppm, le signal pour le composé principal étant observée à -21.7 ppm (65%).

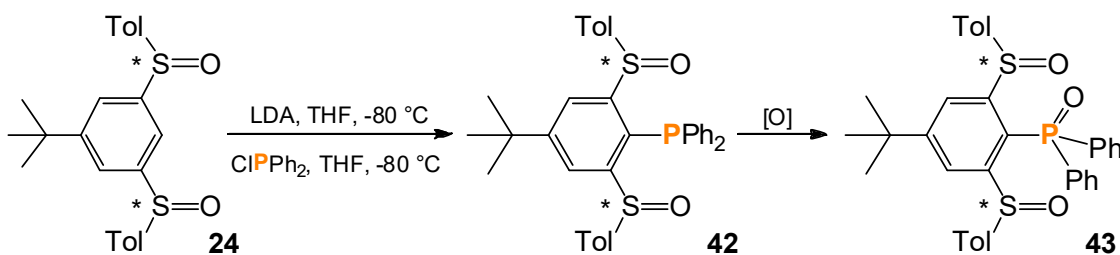
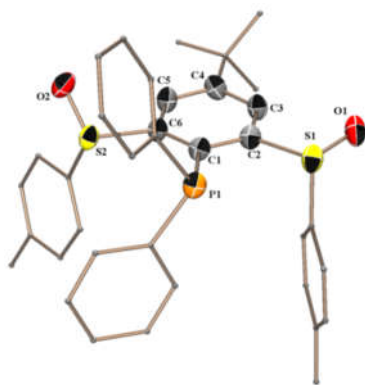
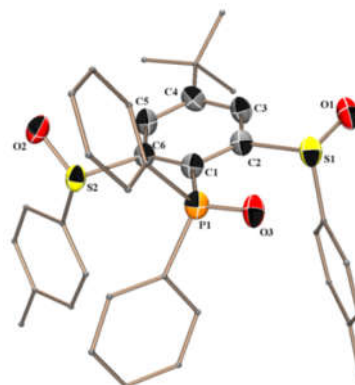


Schéma 23. Synthèse du diphenylphosphine-bis-sulfoxyde **42**

Des cristaux ont été obtenus, la structure moléculaire du composé **42** est représentée dans la Figure 18.



42



43

Figure 18. Structures moléculaire des composés **42** et **43**

L'analyse des rayons X sur monocristaux a montré le diastéréomère *meso*. Cependant Dans la structure cristalline, nous observons le dérivé $-PPh_2$ et $-P(O)Ph_2$, son oxyde correspondant, en raison de l'oxydation lente de la bis-sulfoxyde diphénylphosphine.

4.5. Conclusion

Dans le chapitre 4, la synthèse et la caractérisation d'un nouveau ligand bis-sulfoxyde ont été rapportées. Il a été montré que le bis-sulfoxyde **24** présente des applications potentielles comme un ligand de type pince pour obtenir des métallylènes, cependant, l'utilisation du mélange des deux diastéréomères *dl* et *meso* dans les réactions conduit à un mélange de différents isomères. Les réactions avec le chlorure de triméthylsilyle et la chlorodiphénylphosphine ont confirmé que la déprotonation en position C1 du bis-sulfoxyde **24** et des réactions avec des éléments des groupes *p* sont possibles.

5. RÉFÉRENCES SÉLECTIONNÉES

- 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. Nemeş 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. Kühn, *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 D. A. Atwood, A. H. Cowley and J. Ruiz, *Inorg. Chim. Acta*, **1992**, 198–200, 271–274.
- 36 J. Bezombes, F. Carré, C. Chuit, R. J. P. Corriu, A. Mehdi and C. Reyé, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 535, 81–90.
- 37 T. Řezníček, L. Dostál, A. Růžička and R. Jambor, *J. Organomet. Chem.*, **2012**, 718, 38–42.
- 38 D. E. Herbert, A. D. Miller and O. V. Ozerov, *Chem. - Eur. J.*, **2012**, 18, 7696–7704.
- 39 O. Kühn, Ed., *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2009**.
- 40 A. N. Tavorkin, S. a. Toloraya, E. E. Nifant'ev and I. E. Nifant'ev, *Tetrahedron Lett.*, **2011**, 52, 824–825.
- 41 S. J. Goede and F. Bickelhaupt, *Chem. Ber.*, **1991**, 124, 2677–2684.
- 42 S. Ito, T. Nakagawa and K. Mikami, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 9221–9223.
- 43 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**.
- 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. Otocká, 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 J.-R. Li and X.-H. Bu, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 2008, 27–40.
- 54 R. M. Mallorquin, S. Chelli, F. Brebion, L. Fensterbank, J.-P. Goddard and M. Malacria, *Tetrahedron: Asymmetry*, **2010**, 21, 1695–1700.
- 55 H. Katagiri, S. Tanaka, K. Ohkubo, Y. Akahira, N. Morohashi, N. Iki, T. Hattori and S. Miyano, *RSC Adv.*, **2014**, 4, 9608–9616.
- 56 D. Madec, F. Mingoia, C. Macovei, G. Maitro, G. Giambastiani and G. Poli, *European J. Org. Chem.*, **2005**, 2005, 552–557.
- 57 F. García-Flores, L. S. Flores-Michel and E. Juaristi, *Tetrahedron Lett.*, **2006**, 47, 8235–8238.
- 58 D. L. M. Suess and J. C. Peters, *Organometallics*, **2012**, 31, 5213–5222.

- 59 E. E. Drinkel, L. Wu, A. Linden and R. Dorta, *Organometallics*, **2014**, *33*, 627–636.
- 60 D. R. Evans, M. Huang, W. Michael Seganish, J. C. Fettinger and T. L. Williams, *Inorg. Chem. Commun.*, **2003**, *6*, 462–465.
- 61 D. R. Evans, M. Huang, W. M. Seganish, J. C. Fettinger and T. L. Williams, *Organometallics*, **2002**, *21*, 893–900.
- 62 T. Schaub, U. Radius, Y. Diskin-Posner, G. Leitus, L. J. W. Shimon and D. Milstein, *Organometallics*, **2008**, *27*, 1892–1901.
- 63 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.
- 64 R. Bikas, H. Hosseini-Monfared, J. Sanchiz, M. Siczek and T. Lis, *RSC Adv.*, **2014**, *4*, 36175–36182.
- 65 H. Locke, A. Herrera, F. W. Heinemann, A. Linden, S. Frieß, B. Schmid and R. Dorta, *Organometallics*, **2015**, *34*, 1925–1931.
- 66 C. Redshaw, L. Clowes, D. L. Hughes, M. R. J. Elsegood and T. Yamato, *Organometallics*, **2011**, *30*, 5620–5624.
- 67 G. Maitro, G. Prestat, D. Madec and G. Poli, *Synlett*, **2006**, *2006*, 1055–1058.
- 68 G. Maitro, S. Vogel, G. Prestat, D. Madec and G. Poli, *Org. Lett.*, **2006**, *8*, 5951–5954.
- 69 G. Maitro, S. Vogel, M. Sadaoui, G. Prestat, D. Madec and G. Poli, *Org. Lett.*, **2007**, *9*, 5493–5496.
- 70 D. Madec, G. Prestat, E. Martini, P. Fristrup, G. Poli and P. O. Norrby, *Org. Lett.*, **2005**, *7*, 995–998.
- 71 J. Skarżewski, E. Ostrycharz and R. Siedlecka, *Tetrahedron: Asymmetry*, **1999**, *10*, 3457–3461.
- 72 C. Yang, Q. Jin, H. Zhang, J. Liao, J. Zhu, B. Yu and J. Deng, *Green Chem.*, **2009**, *11*, 1401–1405.
- 73 A. Rostami and J. Akradi, *Tetrahedron Lett.*, **2010**, *51*, 3501–3503.
- 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.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Au cours de ce travail de thèse, le désign, la synthèse et la caractérisation de nouveaux ligands de type pince contenant du soufre à différents degrés d'oxydation ont été présentés aussi que leur application pour la stabilisation de métallylènes.

La première partie est une revue de la littérature réalisée sur les métallylènes stabilisés par des ligands pince, présentant leurs caractéristiques et leur réactivité. A partir de cette étude bibliographique, il apparaît que des ligands pince contenant des groupements sulfonyles ou sulfinyles en position *ortho* du cycle aromatique central n'ont pas été utilisés pour obtenir les espèces divalentes des éléments du groupe 14, à l'exception du 1,3-bis{(4-méthylphényl)sulfonyl}-benzène rapporté par notre équipe.

Le travail présenté dans cette thèse introduit une deuxième génération de ligand pince, contenant un groupement *tert*-butyle en position *méta* par rapport aux groupements sulfonyles. Le ligand bis-sulfone représente une nouvelle classe de ligands de type pince dans la chimie des métallylènes, par son caractère ajustable " E_2CE_2 " ($E = O$), différent des ligands précédemment rapportés de type ECE ($E = O, N$).

Le deuxième partie présente les résultats originales obtenues, en commençant par la synthèse et la caractérisation d'un nouveau ligand bis-sulfone SO_2-C-SO_2 *O,C,O*-chélatant et son utilisation pour la stabilisation d'un germylène et d'un stannylène. Il est à noter que le germylène obtenu est le premier exemple d'un dérivé de germanium divalent stabilisé par un ligand pince de type *O,C,O* entièrement caractérisé. De nouveaux complexes de métaux de transition ont également été obtenus à partir du germylène et du stannylène. Le caractère ajustable du ligand bis-sulfone et des métallylènes a également été mis en évidence, la coordination de l'atome central étant possible par l'un ou l'autre des atomes d'oxygène. Pour valider la versatilité du ligand, des dérivés contenant du phosphore et des complexes de métaux de transition ont également été obtenus à partir de la bis-sulfone.

De plus, en synthétisant un ligand de type pince sulfone-sulfoxyde, contenant un groupement sulfonyle et un groupement sulfinyle en position *ortho* du cycle aromatique central et un ligand bis-sulfoxyde, avec deux groupements sulfinyles, l'effet de l'introduction d'informations stéréogènes dans les métallylènes a également fait l'objet de cette étude. Dans les chapitres trois et quatre, la synthèse de ces ligands a été présentée et leur capacité à stabiliser des métallylènes a été évaluée. Il a ainsi été montré que ces nouveaux ligands peuvent conduire à la formation de dérivés divalents du germanium et de l'étain.

Publications

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)

Autres publications (2013-2017):

3. Computational and experimental investigation of phosphalkenyl germylenes 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)