

BABEȘ-BOLYAI UNIVERSITY CLUJ-NAPOCA

TEZĂ DE ABILITARE

**Contribuții la chimia compușilor staniu(IV) organici care conțin
liganzi cu brațe pendante**

Conf. Dr. RICHARD A. VARGA

Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică

2024

REZUMAT

Prezenta teză reprezintă o imagine de ansamblu asupra activității mele de cercetare, axată pe rezultatele obținute și contribuțiile în domeniul chimiei organometalice a staniului, în special în cea a compușilor care conțin liganzi cu brațe pendante capabile de coordonare intramoleculară la centrul metalic prin atomi donori, rezultând în creșterea numărului de coordonare la atomul de staniu de la patru la cinci, șase și chiar șapte și opt, și stabilizarea unor speciilor neobișnuite. De asemenea, sunt prezentate interesele actuale de cercetare și noile direcții de cercetare preconizate.

Una dintre direcțiile de cercetare este ancorată în chimia fundamentală și implică sinteza și caracterizarea structurală, atât în soluție, cât și în stare solidă, a compușilor staniu(IV) organici care conțin ligandul cu brațului pendent 2-(Me₂NCH₂)C₆H₄. Deși unii compuși au fost studiați, nu s-au sintetizat sau caracterizate serii complete de derivați, fapt care a determinat necesitatea dezvoltării unei direcții de cercetare pe această temă. Astfel, activitatea mea de cercetare a rezultat la caracterizarea completă, atât în soluție, cât și în stare solidă, a unor serii complete de halogenuri organice de staniu(IV) care conțin gruparea R = [2-(Me₂NCH₂)C₆H₄], respectiv RR'₂SnX, R₂SnX₂ (R' = Me, Ph; X = F, Cl, Br, I), R₂SnX₂ (X = F, Cl), sau gruparea R = [2-(Et₂NCH₂)C₆H₄], respectiv R₂SnX₂ (X = F, Cl, Br, I), și a furnizat datele lipsă pentru unii dintre compușii raportați în literatură. Studiile asupra reactivității acestor compuși au dus la izolarea și caracterizarea unor specii neobișnuite, respectiv prima structură a unui compus staniu(IV) organic care conține cușcă Sn₄S₆, [{2-(Me₂NCH₂)C₆H₄}SnS]₄S₂·2CHCl₃, primul hidroxid hipervalent staniu(IV) organic dinuclear cationionic [{[2-(Me₂NCH₂)C₆H₄]₂Sn]₂(OH)]⁺I⁻, primul oxo-hidroxid [{2-(Me₂NCH₂)C₆H₄]₂Sn(OH)₂(O), și diferite specii organometalice stabilizate prin coordonare intramoleculară (complex cation-anion, sulfuri ciclice), [{2-(Me₂NCH₂)C₆H₄}{2-(Me₂NHCH₂)C₆H₄}SnBr₂]⁺[{2-(Me₂NCH₂)C₆H₄}SnBr₄]⁻, [{2-(Me₂NCH₂)C₆H₄]₂SnS]₂, [{2-(Me₂NCH₂)C₆H₄}BuSnS]₂. Unul dintre articolele mele științifice a fost primul care a evidențiat, în acest tip de compuși, chiralitatea indusă de coordonarea intramoleculară a atomului donator la atomul de staniu.

O altă direcție de cercetare se bazează pe dezvoltarea și utilizarea de noi liganzi organici cu braț pendent care pot fi transformați în alte funcțiuni organice. Am introdus fragmentul [2-(O=CH)C₆H₄] în chimia compușilor organometalici ai staniului ca un ligand versatil care poate fi transformat în fragmente organice care conțin funcțiunea imină, amină sau alcool, și de asemenea, poate acomoda fragmente organice cu diferiți atomi donatori. Această direcție de

cercetare a condus la dezvoltarea unei metode de sinteză, verde și fără solvenți, pentru a obține specii de (imino)arilmetal, și caracterizare completă, atât în soluție cât și în stare solidă, a mai multor serii de compuși staniu(IV) organici proveniți de la gruparea [2-(O=CH)C₆H₄], respectiv R₄Sn, RSnPh₃, R₂SnPh₂, RSnPh₂X, RSnMe₂X, R₂SnX₂ (R = fragment aromatic ce conține o funcțiune acetal, carbonil, inima, amină sau alcool, X = halogenură, nicotinat sau izo-nicotinat), sinteza și caracterizarea primului compus organometalic staniu(IV) tetraorganic octacoordonat cu structură de dublu helix [2-(O=CH)C₆H₄]₄Sn, sinteza și caracterizarea mai multor compuși homobimetalici, ClSnPh₂[2-C₆H₄(4-CH=N-1,1'-C₆H₄C₆H₄-4'-N=CH)-2'-C₆H₄]Ph₂SnCl, ClSnMe₂[2-C₆H₄(4-CH=N-1,1'-C₆H₄C₆H₄-4'-N=CH)-2'-C₆H₄]Me₂SnCl, ClSnMe₂[2-C₆H₄(CH=NCH₂CH₂N=CH)-2'-C₆H₄]Me₂SnCl, (SCN)SnMe₂[2-C₆H₄(CH=NCH₂CH₂N=CH)-2'-C₆H₄]Me₂Sn(NCS), sinteza și caracterizarea primilor compuși heterometalici, [Cl₂Pd{2-(2'-PyCH₂N=CH)C₆H₄}₂SnCl₂], [(2-(O=CH)C₆H₄)Me₂SnO(O)CC₅H₄N-4}ZnTPP], [{2-(4'-PyCH₂N=CH₂)C₆H₄SnPh₃}₂PdCl₂] și [{2-(4'-PyCH₂N=CH₂)C₆H₄SnPh₃}₂Cu(hfac)₂], în care cu un fragment staniu(IV) organic acționează ca ligand pentru un metal tranzițional. Transformarea fragmentului organic cu braț pendent legat de staniu poate fi monitorizată cu ușurință prin spectroscopie RMN de ¹H și ¹³C prin urmărirea semnalelor de rezonanță specifice grupării funcționale prezente în moleculă. Cercetările mele includ studii asupra potențialelor aplicații ale compuşii obținuți, iar rezultatele preliminare privind efectele antiproliferative *in vitro* ale unor compuși staniu(IV) organici au arătat rezultate mai bune sau similare dar la concentrații mai mici, decât medicamentul standard utilizat.

În cazul tuturor compuşii prezentați se discută comportamentul soluției evidențiind numărul de coordonare în soluție pentru atomii de staniu (pe baza semnalelor de rezonanță din spectrele RMN de ¹¹⁹Sn), iar rezultatele sunt comparate cu cele obținute din structurile în stare solidă. Analiza structurii în stare solidă a evidențiat geometria de coordonare din jurul atomilor metalici și a aranjamentelor supramoleculare generate pe baza interacțiunilor intermoleculare. Parametrii importanți sunt rezumați în Anexele de la sfârșitul tezei.

Activitatea de cercetare preconizată în direcția dezvoltării de noi liganzi, a noi clase de compuși organometalici cu elemente din Grupa XIV și a potențialele lor aplicații este prezentată în ultima parte a tezei.