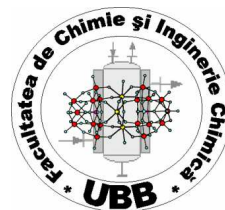




Babeş-Bolyai University
Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică



CERCETARI IN CHIMIA COMPUSILOR STANIU-ORGANICI

Rezumatul tezei de doctorat

BARBUL IOANA

Conducator stiintific:

Prof. Dr. CRISTIAN SILVESTRU

Cluj-Napoca, 2012

COMISIE

PRESEDINTE

Prof. Dr. Luminița SILAGHI-DUMITRESCU

REFERENTI

Prof. Dr. Kieran Molloy – Department of Chemistry, University of Bath, United Kingdom.

Conf. Dr. Ing. Monica Venter – Facultatea de Chimie si Inginerie Chimica, Babeş-Bolyai University, Cluj-Napoca, Romania.

Prof. Dr. Ing. Lelia Ciontea – Universitatea Tehnica Cluj-Napoca, Cluj-Napoca, Romania

Data sustinerii publice: 28 Septembrie 2012

CUPRINS

Prescurtari, Acronime si Simboluri	5
Introducere generala	7
PARTEA 1. Sinteza si caracterizarea structurala a unor noi compusi staniu(IV)-organici cu liganzi organici cu posibilitati de coordinare intramoleculara	11
1.1. Date de literatura	13
1.1.1. Compusi staniuorganici hipervalenti cu with single bonded intramolecularly coordinating oxygen	14
1.1.2. Compusi staniuorganici hipervalenti cu double bonded intramolecularly coordinating oxygen	26
1.1.3. Hypervalent organotin compounds with double bonded intramolecularly coordinating nitrogen	33
1.2. Obiective	44
1.3. Contributii originale	46
1.3.A. Compusi staniu(IV)-organici ce contin fragmentul 2- $\{(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}\}\text{C}_6\text{H}_4$	48
1.3.A.1 Sinteza	48
1.3.A.2. Spectroscopie RMN	50
1.3.A.3. Studii de difractie de raze X pe monocristal	57
1.3.A.4. Spectroscopie IR	66
1.3.A.5. Spectrometrie de masa	67
1.3.B. Compusi staniu(IV)-organici ce contin fragmentul 2-(O=CH)- C_6H_4	68
1.3.B.1 Sinteza	68
1.3.B.2. Spectroscopie RMN	69
1.3.B.3. Studii de difractie de raze X pe monocristal	76
1.3.B.4. Spectroscopie IR	79
1.3.B.5. Spectrometrie de masa	80
1.3.C. Compusi staniu(IV)-organici ce contin o legatura $-\text{C}=\text{N}-$	81
1.3.C.1 Sinteza	81
1.3.C.2. Spectroscopie RMN	83
1.3.C.3. Studii de difractie de raze X pe monocristal	90
1.3.C.4. Spectroscopie IR	98
1.3.C.5. Spectrometrie de masa	99
1.4. Concluzii	100
1.5. Partea experimentală	103
Sinteza $[2-\{(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}\}\text{C}_6\text{H}_4]_4\text{Sn}$ (1)	106
Sinteza $[2-\{(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}\}\text{C}_6\text{H}_4]_3\text{SnCl}$ (2)	107
Sinteza $[2-\{(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}\}\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{SnCl}_2$ (3)	108
Sinteza $[2-\{(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}\}\text{C}_6\text{H}_4]\text{SnMe}_2\text{Cl}$ (4)	109
Sinteza $[2-\{(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}\}\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{SnMeCl}$ (5)	110
Sinteza $[2-(\text{O}=\text{CH})-\text{C}_6\text{H}_4]_4\text{Sn}$ (6)	111

Sinteza [2-(O=CH)-C ₆ H ₄] ₂ SnCl ₂ (7)	112
Sinteza [2-(O=CH)-C ₆ H ₄]SnMe ₂ Cl (8)	113
Sinteza [2-(O=CH)-C ₆ H ₄] ₂ SnMeCl (9)	114
Sinteza [2-{CH=N-2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂ }C ₆ H ₄] ₄ Sn (10)	115
Sinteza [2-{CH=NCH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂ }C ₆ H ₄] ₄ Sn (11)	117
Sinteza [2-(CH=N-CH ₂ -C ₆ H ₅)C ₆ H ₄] ₄ Sn (12)	118
Sinteza [2-(CH=NC ₁₀ H ₇)C ₆ H ₄] ₂ SnCl ₂ (13)	119
Sinteza [2-{CH=N-2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂ }C ₆ H ₄] ₂ SnCl ₂ (14)	120
Sinteza [2-{CH=NC ₂ H ₄ N(CH ₃) ₂ }C ₆ H ₄] ₂ SnCl ₂ (15)	121
Sinteza [2-(CH=N-CH ₂ -C ₆ H ₅)C ₆ H ₄] ₂ SnCl ₂ (16)	122
PART 2 Sinteza, caracterizarea structurala, reactivitatea and materials chemistry of tin(II) oxo-clusters and imidotin(II) cubanes	123
2.1. Date de literatura	125
2.1.1. Monoorganotin oxo-clusters	126
2.1.2. Imidotin(II) clusters	132
2.2. Obiective	148
2.3. Contributii originale	150
2.3.A. Tin(II) oxo-clusters	152
2.3.A.1 Sinteza	152
2.3.A.2. Spectroscopie RMN	155
2.3.A.3. Studii de difractie de raze X pe monocristal	157
2.3.A.4. Spectroscopie IR	160
2.3.A.5. Analiza termogravimetrica	160
2.3.A.6. CVD testing of precursors	162
2.3.B. Imidotin(II) cubanes	167
2.3.B.1 Sinteza	167
2.3.B.2. Spectroscopie RMN	169
2.3.B.3. Studii de difractie de raze X pe monocristal	175
2.3.B.4. Spectroscopie IR	181
2.3.B.5. Analiza termogravimetrica	182
2.3.B.6. CVD testing of precursors	184
2.4. Concluzii	187
2.5. Partea experimentală	189
Sinteza Sn ₆ O ₄ (OSiMe ₃) ₄ (17)	192
Sinteza Sn ₄ O(OSiMe ₃) ₈ (18)	193
Sinteza Sn ₆ O ₄ (ONep) ₄ (19)	194
Sinteza Sn ₃ (N ^t Bu) ₄ H ₂ (20)	195
Sinteza [Sn ₃ O(N ^t Bu) ₄ H ₂] ₂ (21)	196
Sinteza Sn ₃ (N ^t Bu) ₄ H ₃ Cl PhCH ₃ (22)	197
Sinteza Sn ₃ (N ^t Bu) ₄ H ₃ Cl Sn ₃ (N ^t Bu) ₄ H ₂ [Fe(CO) ₄] ₂ (23)	198
Sinteza (SnN ^t Bu) ₄ [Fe(CO) ₄] ₂ (24)	199
Sinteza [SnNSi(NMe ₂) ₃] ₄ (25)	200

Sinteza $[\text{SnN}(\text{SiNMe}_2)_2]_4[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ (26)	201
Anexe	202

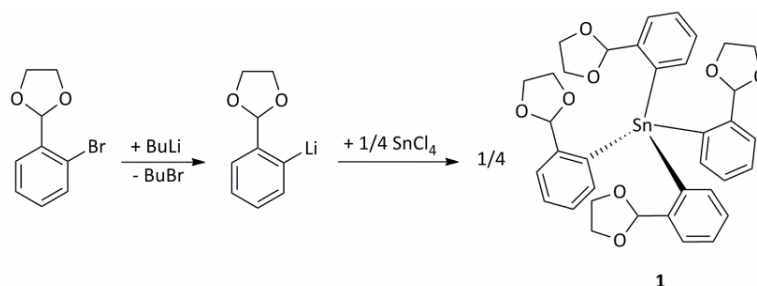
Cuvinte cheie: staniu; sinteza; hipervalent; difracție de raze X; spectroscopie RMN; CVD.

1.3. Contributii originale

1.3.A. Compusi staniu(IV)-organici ce contin fragmentul 2- $\{(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}\}\text{C}_6\text{H}_4$

Sinteza compusilor staniu(IV)-organici **1-6** a fost efectuata in conformitate cu schemele de reactie prezentate mai jos. Materia prima, 2-(2-bromofenil)-1,3-dioxolane, a fost obtinuta prin reactia unui echivalent de 2- $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{O}$ cu un echivalent de $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ in prezenta de 4- $\text{MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ ca si catalizator (sinteza a fost efectuata in acord cu metode de sinteza descrise in literatura, dar au fost utilizati solventi diferiti) pentru a proteja gruparea $\text{O}=\text{CH}-$ a compusului 2-bromo-benzaldehide.⁸³

Compusii au fost sintetizati folosind doua metode, prin folosirea compusului *o*-litiat si a reactivului Grignard al compusului 2-(2-bromofenil)-1,3-dioxolane. S-a observat ca pentru sinteza compusului **1** s-au obtinut randamente mai mari si compusi de o puritate mai mare folosind compusul *o*-litiat ca si materie prima, in timp ce pentru compusii **2**, **3**, **4** si **5** s-au obtinut rezultate mai bune folosind reactivul Grignard ca si materie prima.

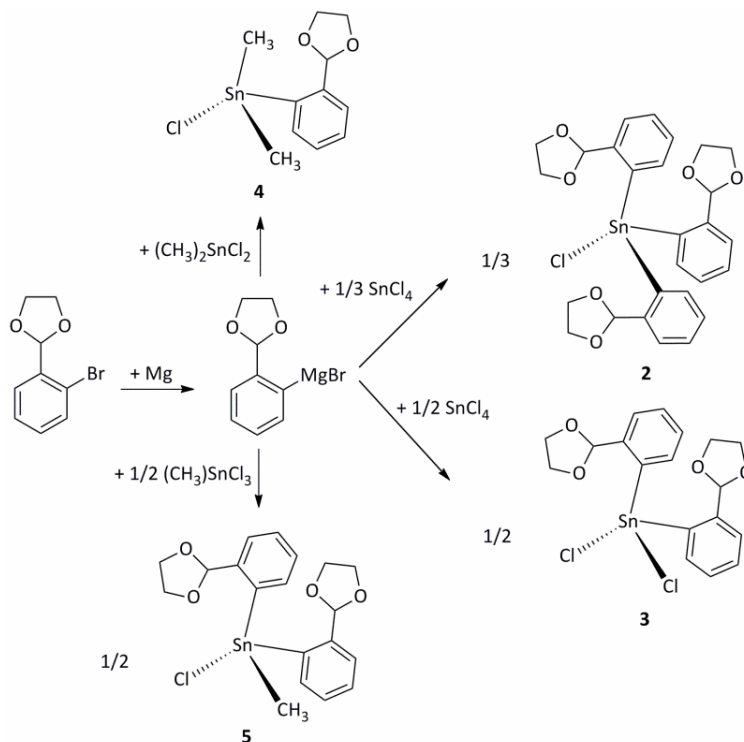


Schema 15

Litierea compusului protejat al 2-bromobenzaldehidei cu BuLi, in atmosfera inerta, in hexan uscat, intr-un raport molar de 1:1, a dus la formarea derivatului *o*-litiat care a fost folosit mai departe in reactii cu SnCl₄. Compusul **1** a fost obtinut prin reactia unui echivalent-gram de compus *o*-litiat cu SnCl₄, la temperatura camerei in atmosfera inerta, intr-un raport molar de 4:1 (Schema 15).

Compusii staniu(IV)-organici **2**, **3**, **4** si **5** au fost preparati folosind reactivul Grignard obtinut prin reactia 2-(2-bromofenil)-1,3-dioxolane cu magneziu in atmosfera inerta, in Et₂O uscat. Reactivul Grignard astfel obtinut a fost reactionat mai departe cu SnCl₄, la temperatura camerei in atmosfera inerta intr-un raport molar de 3:1 pentru a obtine compusul **2**, in timp ce compusul **3** a fost obtinut la -78°C in atmosfera inerta prin reactia reactivului Grignard cu SnCl₄ in raport molar de 2:1. Compusul **4** a fost obtinut prin reactia unui echivalent-gram al reactivului Grignard cu un echivalent-gram de (CH₃)₂SnCl₂ la -78°C in atmosfera inerta, in timp

ce compusul **5** a fost sintetizat la temperatura camerei in atmosfera inerta prin reactia reactivului Grignard cu $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ intr-un raport molar de 2:1 (Scheme 16).



Scheme 16

Spectrul ^1H RMN al compusului **1** a fost masurat in CDCl_3 si prezinta in zona alifatica un multiplet ce corespunde protonilo H_8 si un singlet ce corespunde protonilor H_7 ai inelului 1,3-dioxal. Zona aromatica prezinta rezonantele asteptate, doua triplete pentru protonii H_4 si H_5 si doua dublete pentru protonii H_3 si H_6 (Figure 13).

Spectrele ^1H RMN ale compusilor **2** si **3** au fost masurate si comparate cu spectrul ^1H RMN al compusului **1**: in zona alifatica, semnalul pentru protonii H_8 apare ca si un multiplet in spectrul ^1H RMN al compusului **2** in timp ce in spectrul ^1H RMN al compusului **3** acesta apare ca si un singlet. Un singlet poate fi observat in ambele spectre ^1H RMN ale compusilor **2** si **3** pentru atomii H_7 ai ciclului 1,3-dioxal. In zona aromatica a spectrului ^1H RMN al compusului **2**, pot fi observate un multiplet corespunzator semnalelor pentru protonii H_4 si H_5 impreuna cu doua dublete pentru protonii H_3 si H_6 iar in spectrul ^1H RMN al compusului **3** pot fi observate un multiplet pentru rezonantele protonilor H_3 , H_4 si H_5 si un dublet pentru protonii H_6 . In spectrele ^1H RMN ale compusilor **2** si **3**, semnalele sunt deplasate spre valori mai mari ale deplasilor chimice in comparative cu spectrul ^1H RMN al compusului **1**, datorita faptului ca in compusii **2** si **3** atomul de staniu este legat de 1 sau 2 atomi de clor care sunt mai electronegative decat atomul de carbon al gruparii 2-fenil-1,3-dioxolan.

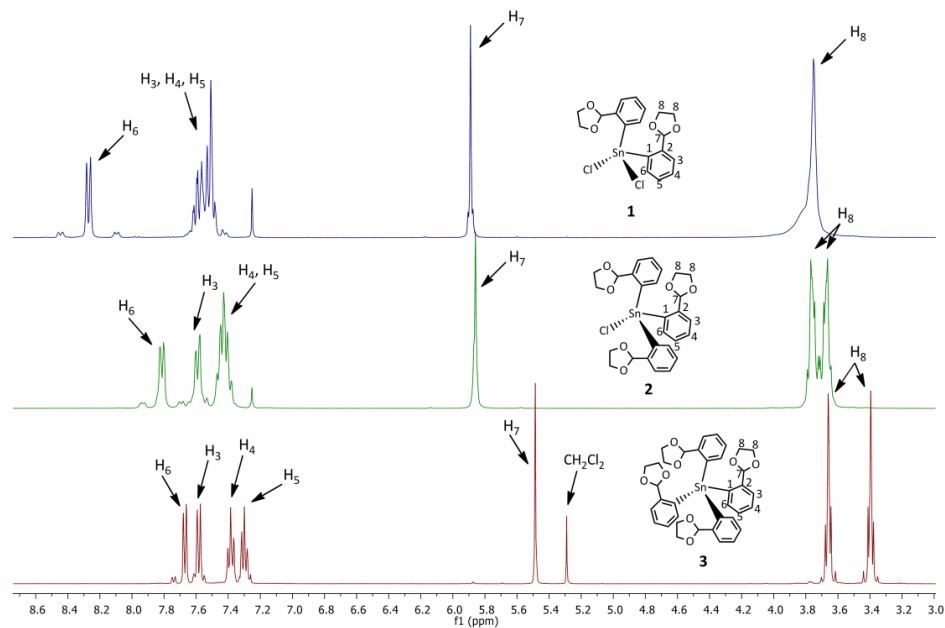


Figura 13. Spectrele ^1H RMN suprapuse (CDCl_3 , 300.1 MHz) pentru complexii **1** (rosu), **2** (verde) si **3** (albastru)

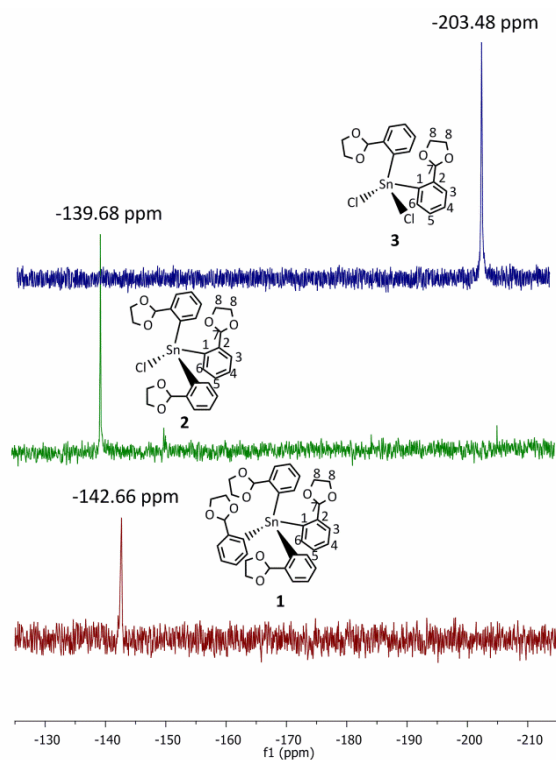


Figure 15. Spectrele ^{119}Sn RMN (CDCl_3 , 111.9 MHz) pentru complexii **1** (rosu), **2** (verde) si **3** (albastru)

Spectrul ^{119}Sn RMN al compusului **1** a fost comparat cu date din literatura.⁸⁴ Diferența mică în deplasarea chimică a semnalului de rezonanță al atomului de staniu (-142.66 ppm pentru compusul **1** și -126.5 ppm pentru compusul *p*-substituit) denotă că atomul de staniu este tetracoordinat în soluție în compusul **1**. Spectrul ^{119}Sn RMN al compusului **2** prezintă un semnal de rezonanță la -139.68 ppm pentru atomul de staniu, deplasarea chimică reflectând un mediu asemănător atomului de staniu din compusul **1**. Această deplasare chimică diferită a rezonanței pentru atomul de staniu, este datorată înlocuirii unui ligand organic cu un atom de clor și a creșterii acidității Lewis la atomul de staniu. O deplasare chimică mai accentuată a fost observată pentru compusul **3**. Un semnal de rezonanță la -203.48 ppm în spectrul de ^{119}Sn RMN sugerează că atomul de staniu este hexacoordinat în soluție. Această concluzie este susținută de perechea de sateliți de staniu ($^2J_{\text{SnH}}$ 9.1 MHz) observați pentru semnalul de rezonanță al protonilor H_7 din spectrul ^1H RMN (Figure 15).

Spectrul ^1H RMN al compusilor $[\text{2-}\{(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}\}\text{C}_6\text{H}_4]\text{SnMe}_2\text{Cl}$ (**4**) și $[\text{2-}\{(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}\}\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{SnMeCl}$ (**5**) conțin în zona alifatică un singlet pentru gruparea metal legată de staniu cu perechea de sateliți de staniu corespunzătoare (0.78 ppm cu $^2J_{\text{SnH}}$ 64/67 Hz pentru compusul **4** și 0.99 ppm cu $^2J_{\text{SnH}}$ 68.5 Hz pentru compusul **5**) și un singlet pentru protonii H_7 ai nucleului 1,3-dioxal (5.88 ppm cu $^4J_{\text{SnH}}$ 7.9 Hz pentru compusul **4** și 5.87 ppm cu $^4J_{\text{SnH}}$ 7 Hz pentru compusul **5**). Semnalul de rezonanță caracteristic protonilor H_8 apare în spectrul ^1H RMN al compusului **4** ca și un singlet la 4.10 ppm în timp ce în spectrul ^1H RMN al compusului **5** apare ca și un multiplet datorită sistemului AA'XX'. În zona aromatică a spectrului ^1H RMN al compusului **4**, semnalul de rezonanță caracteristic protonilor H_3 , H_4 și H_5 ai nucleului aromatic sunt suprapuse și apar ca și un multiplet în timp ce semnalul de rezonanță caracteristic protonilor H_6 apare ca și un dublet. În zona aromatică a spectrului ^1H RMN al compusului **5**, se observă două seturi de rezonanțe pentru zona aromatică. Acest fapt sugerează că cele două grupări organice nu sunt echivalente. Neechivalența este atribuită prezentei unei legături $\text{O}\rightarrow\text{Sn}$ intramoleculare prezente în soluție (Figure 18).

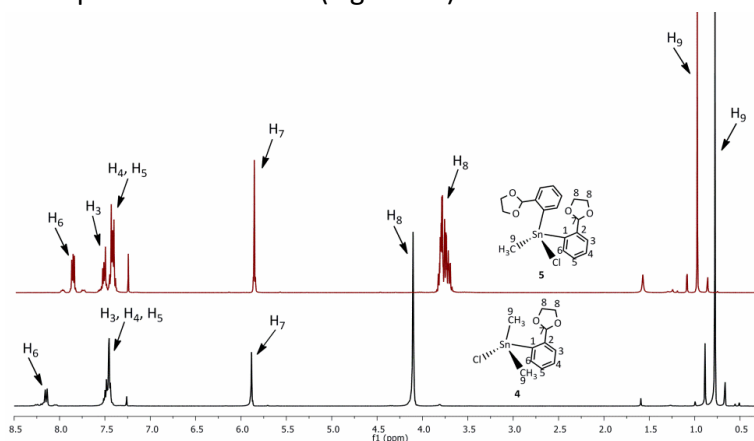


Figure 18. Spectre ^1H RMN (CDCl_3 , 300.1 MHz) ale compusilor $[\text{2-}\{(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}\}\text{C}_6\text{H}_4]\text{SnMe}_2\text{Cl}$ (**4**) (negru) și $[\text{2-}\{(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}\}\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{SnMeCl}$ (**5**) (rosu)

Monocristale potrivite pentru studii de difracție X au fost obtinute din difuzia hexanului in solutii de CH_2Cl_2 ale compusilor **1**, **2**, **3** si **5**, respectiv hexan pentru compusul **4**.

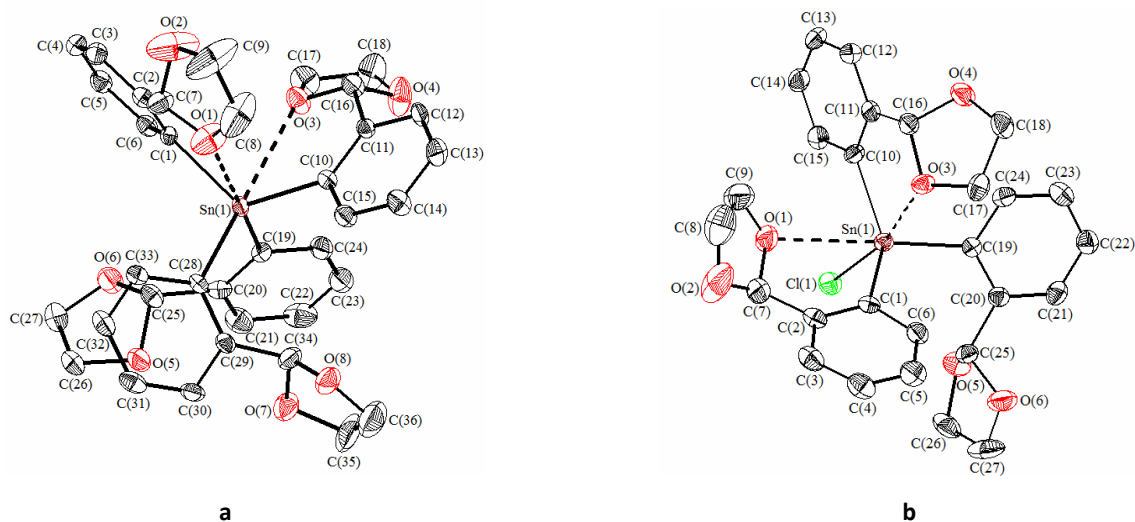


Figure 21. Reprezentare ORTEP a structurii moleculare a compusului **1** (a) si **2** (b) prezentand 30% delocalizare elipsoidala si schema de numerotare

Structurile moleculare ale compusilor **1-3** prezinta unele asemanari: *i*) in toate casurile aromul de staniu prezinta o geometrie de coordinare de tetrahedru bicapped distorsionat, distorsia fiind cauzata de coordinarea intramoleculara a atomului de oxigen al gruparii organice si datorita impedimentelor sterice, *ii*) doi sunt coordinati intramolecular centrului metalic, rezultand in specii staniu(IV)-organice care au un numar de coarsinare marit de la patru la sase, *iii*) toti compusii sunt specii hipervalente 12-Sn-6 species, nomenclaruta sistemului N–X–L a fost descrisa in literatura: numarul de electroni, N, in stratul de valenta al unui atom centra X cu L liganzi legati de el.

Structura moleculara a compusului **5** cu schema de numerotare este prezentata in Figura 29.

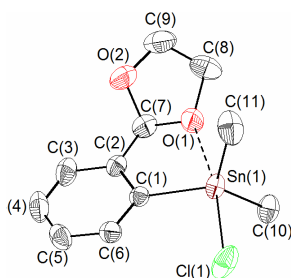


Figure 29. Reprezentare ORTEP a structurii moleculare a compusului $[2-\{(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}\}\text{C}_6\text{H}_4]\text{SnMe}_2\text{Cl}$ (**4**) prezentand 30% delocalizare elipsoidala si schema de numerotare

In compusul **4**, atomul de staniu este pentacoordinat cu o geometrie de bipiramida trigonala distorsionata, datorita legaturilor O→Sn intramoleculare puternice. Datorita coordinarii atomului O(1) la atomul de staniu, carbonul C(7) se comporta ca si un centru chiral, ambii izomeri $R_{C(7)}$ si $S_{C(7)}$ fiind prezenti in cristal.

Structura moleculara a compusului **5** cu schema de numerotare este aratat in Figura 31a. Structura moleculara a compusului **5** contine un atom de staniu hexacoordinat avand o geometrie tetraedrica bicapped distorsionata datorita a doua interactiuni O→Sn intramoleculare puternice [Sn(1)⋯O(1) 2.60(2) Å si Sn(1)⋯O(3) 2.86(3) Å]. Valoarea unghiurilor din jurul atomului de staniu se afla intre valorile 99.5(9)-133.7(1)°. Cea mai evidenta deviatie de la valoarea ideala de 109.23° este observata pentru C(1)–Sn(1)–C(10) de 133.7(1)°. Aceasta deviatie este cauzata de pozitia celor doua interactiuni intramoleculare intre atomii de oxigen care interactioneaza cu atomul de staniu aflati in pozitie *trans* fata de atomii de clor, determinand o deschidere de unghi (Figure 31b).

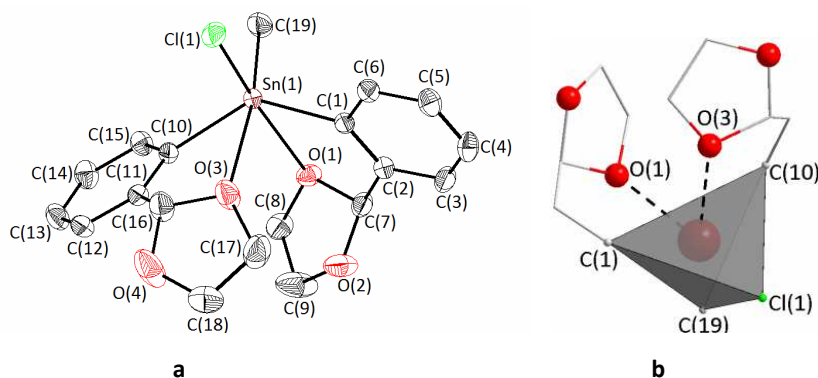
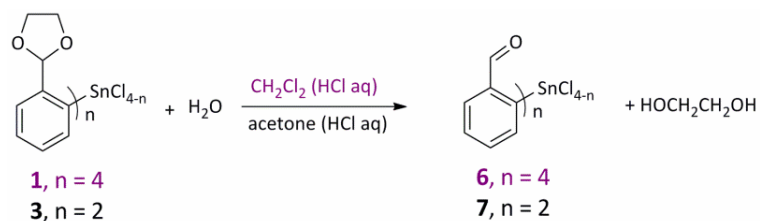


Figure 31. Reprezentare ORTEP a structurii moleculare a compusului [2-((CH₂O)₂CH)C₆H₄]₂SnMeCl (**5**) prezentand 30% delocalizare elipsoidala si schema de numerotare (a) si reprezentare a tetraedrului bicapped (C,O)₂SnCCl core (b)

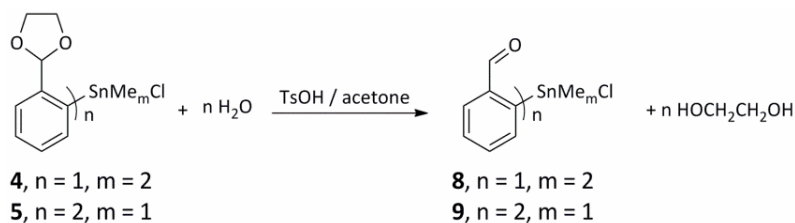
1.3.B. Compusi staniu(IV)-organici ce contin fragmentul 2-(O=CH)-C₆H₄

Compusii [2-(O=CH)-C₆H₄]₄Sn (**6**), [2-(O=CH)-C₆H₄]₂SnCl₂ (**7**), [2-(O=CH)-C₆H₄]₂SnMe₂Cl (**8**) si [2-(O=CH)-C₆H₄]₂SnMeCl (**9**) au fost preparati prin deprotejarea gruparii carbonil a fragmentelor organice ale compusilor [2-((CH₂O)₂CH)C₆H₄]₄Sn (**1**), [2-((CH₂O)₂CH)C₆H₄]₂SnCl₂ (**3**), [2-((CH₂O)₂CH)C₆H₄]₂SnMe₂Cl (**4**) si [2-((CH₂O)₂CH)C₆H₄]₂SnMeCl (**5**) folosind metode modificate de sinteza existente in literatură pentru compusi ce contin mercur si seleniu.^{16,89}



Schema 17

Inlaturarea gruparii acetal a fost realizata prin hidroliza in CH_2Cl_2 pentru compusul **6** si in solventi polari precum acetona pentru compusul **7** folosind a solutie apoasa de HCl ca si catalizator. Amestecul de reactia a fost incalzit pan ace intreaga cantitate de CH_2Cl_2 si acetone s-a evaporate iar compusii **6** si **7** au precipitat ca si solide albe (Schema 17).



Schema 19

Solutii de acetona ale compusilor **4** si **5** au fost tratate cu acid *p*-toluen sulfonic ca si catalizator pentru a inlatura gruparea protectoare si pentru a obtine compusii **8** si **9**. catalyst in order to remove the protecting acetal group and obtain compounds **8** and **9**, respectively. Reactiile au fost realizate la temperature camerei (Schema 19).

Compusii **6-9** au fost folositi fara purificari ulterioare. Comparand metodele de sinteza folosite pentru obtinerea compusilor **6-9** cu procedurile descrise in literatură s-a observat obtinerea unor randamente mai bune. Mai mult, purificarea utilizant cromatografie pe oxid de aluminiu, recrystalizarea sau refluxul indelungat au fost evitate.^{16,22}

Spectrele ^1H si ^{13}C RMN sunt utile pentru a monitoriza formarea compusilor **6-9** prin indepartarea protectiei gruparii acetal a compusilor **1-5**. formarea gruparii aldehida este realizata cand atomii de carboni corespunzatori isi schimba hibridizarea de la sp^3 (gruparea acetal) la sp^2 (gruparea aldehida). Aceasta schimbare are un mare efect asupra valorilor deplasarii chimice a atomilor de carbon aldehidici precum si asupra atomilor de hydrogen care apar dezacranati comparativ cu materia prima.

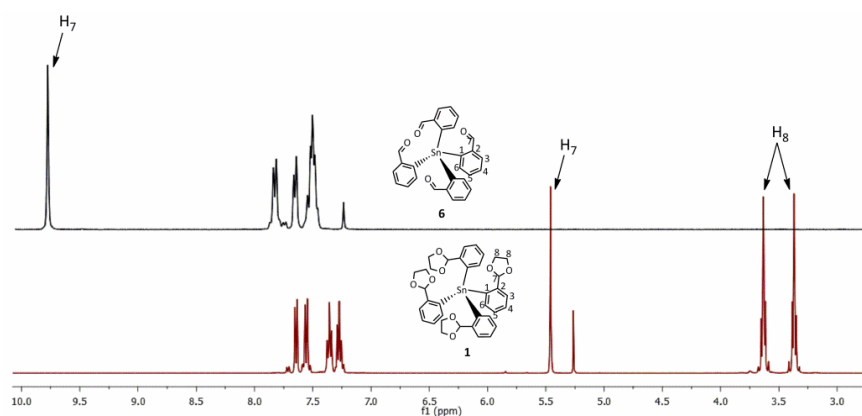


Figura 33. Spectrele ^1H RMN (CDCl_3 , 300.1 MHz) pentru complexii **1** (rosu) si **6** (negru)

Regiunea aromatică a spectrului ^1H RMN a compusului **6** prezintă un semnal de rezonanță multiplă care corespunde protonilor H_5 și H_4 , un semnal de rezonanță dublet pentru atomii de hidrogen H_6 înconjurate de sateliții de staniu ($^4J_{\text{SnH}}$ 51.2/53 Hz), semnalele putând fi observate la o deplasare chimică de 7.67 ppm, precum și un semnal de rezonanță dublet pentru H_3 at 7.85 ppm înconjurat de sateliții de staniu ($^3J_{\text{SnH}}$ 24.4 Hz). Ultimul semnal, de rezonanță singlet este corespunzător protonilor H_7 din gruparea aldehida. În spectrul ^{13}C RMN se pot observa toate semnalele așteptate, șase semnale de rezonanță singlet corespunzătoare celor șase atomi de carbon ai nucleului aromatic și un semnal de rezonanță singlet corespunzător atomului de carbon din gruparea aldehida (Figura 33).

Comparând spectrul ^1H RMN al compusului **6** cu spectrul ^1H RMN al compusului **1**, se poate observa că semnalul de rezonanță multiplă corespunzător atomilor de hidrogen din cele două grupări $-\text{CH}_2-$ de la 1,3-dioxal din compusul **1** dispăre în cazul compusului **6**. Formarea grupării aldehida are un mare efect asupra deplasărilor chimice atomii de hidrogen și carbon corespunzători, datorită schimbării hibridizării atomilor de carbon de la sp^3 la sp^2 . În plus, valoarea deplasării chimice a grupării acetal în cazul compusului **1** este la 5.49 ppm în timp ce în cazul compusului **6** este deplasată la 9.80 ppm (Figura 31). Același efect poate fi observat și în cazul spectrului ^{13}C RMN (104.17 ppm în compusul **1**, respective 193.53 ppm în compusul **6** (Figura 34).

Semnalul de rezonanță ^{119}Sn în cazul compusului **6** nu poate fi observat la temperatura camerei. Semnalul de rezonanță este extrem de larg și nu este vizibil în determinarea directă a ^{119}Sn datorită relaxării quadropolare rapide a nucleilor ^{17}O prezente în directă vecinătate a atomilor de staniu.⁹⁰ Înregistrarea spectrului de ^{119}Sn RMN la temperatura scăzută face posibilă observarea unui semnal de rezonanță singlet la -129.20 ppm. Relaxarea încetinită a nucleilor ^{17}O determinate de temperatura scăzută permite observarea semnalului de rezonanță pentru ^{119}Sn (Figura 35).

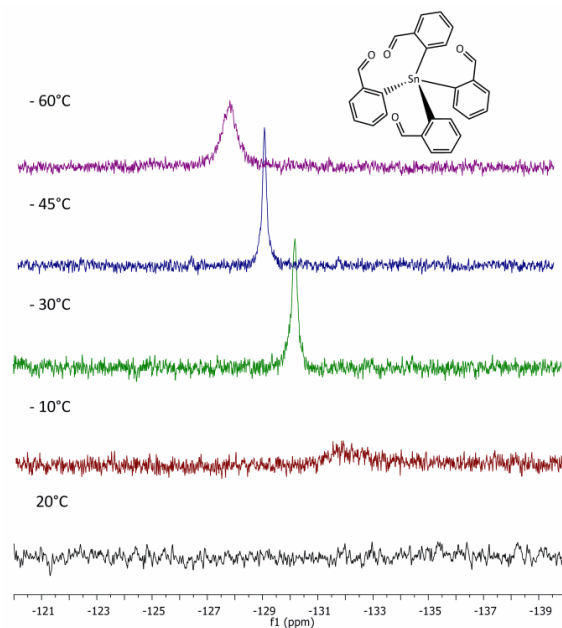


Figura 35. Spectrul ^{119}Sn RMN (CDCl_3 , 111.9 MHz) la temperature variabila a compusului **6**

Unitatea moleculara a compusului **6** prezinta un centru metalic coordonat de atomii de oxigen ai fragmentelor benzaldehida (Figura 41a), cu o valoare medie a distantei $\text{O}\rightarrow\text{Sn}$ de 3.01 Å, $\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{Sn}, \text{O}) = 3.7$ Å, $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Sn}, \text{O}) = 2.13$ Å. Geometria de coordinare a atomului de staniu este de tetraedru tetra-“capped” cu toti patru atomii de oxigen de la cele patru grupari organice coordinati la atomul de staniu (Figura 41b), rezultand astfel o specie hipervalenta 16-Sn-8.

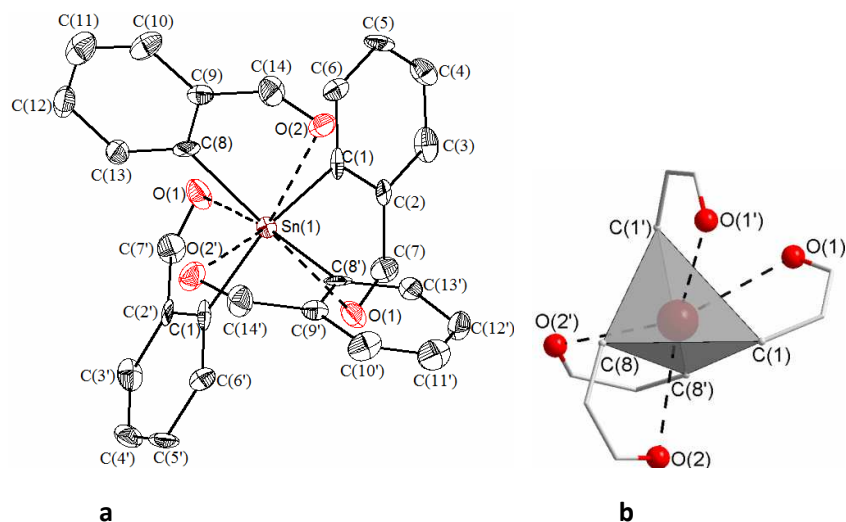


Figura 41. Reprezentarea ORTEP a structurii moleculare a compusului $[\text{2-(O=CH)-C}_6\text{H}_4]_4\text{Sn}$ (**6**) prezentand 30% delocalizare elipsoidala si schema de numerotare (a) vedre a tetraedrului bi-“capped” cu centru $(\text{C},\text{O})_4\text{Sn}$ (b)

Compusul **6** este primul exemplu de compus tetraorganostaniu(IV) octacoordinat. Coordinarea este obtinuta utilizand gruparile benzaldehida ca si ligand cu brat pendent. Compusii de staniu(IV) octacoordinati raportati anterior⁹² au fost obtinuti utilizand liganzi anorganici pentru a creste numarul de coordinare la centrul metalic.

In molecula compusului **7** (Figure 43a) precum si in molecula compusului **9** (Figura 43b), ambele grupari benzaldehida actioneaza ca si liganzi chelati, avand atomii de oxigen coordinati la centrul de staniu [$\text{Sn}(1)\cdots\text{O}(1) = 2.4(7) \text{ \AA}$, $\text{Sn}(1)\cdots\text{O}(2) = 2.5(7) \text{ \AA}$ in compusul **7** si $\text{Sn}(1)\cdots\text{O}(1) = 2.54(4) \text{ \AA}$, $\text{Sn}(1)\cdots\text{O}(2) = 2.87(4) \text{ \AA}$ in compusul **9**]. Interactiunea $\text{O}\rightarrow\text{Sn}$ este mai puternica comparativ cu compusul **6**, datorita scaderii impedimentelor sterice datorate liganzilor.

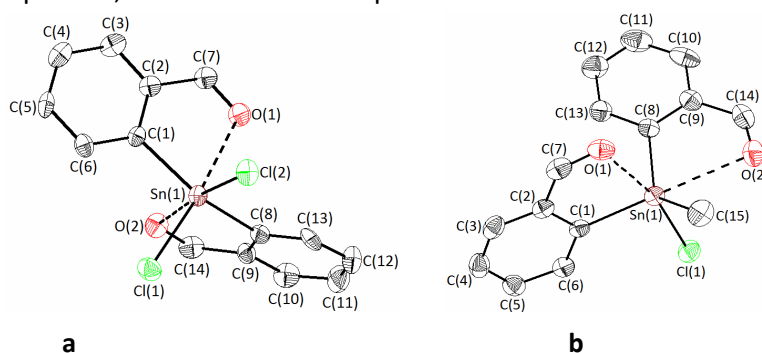
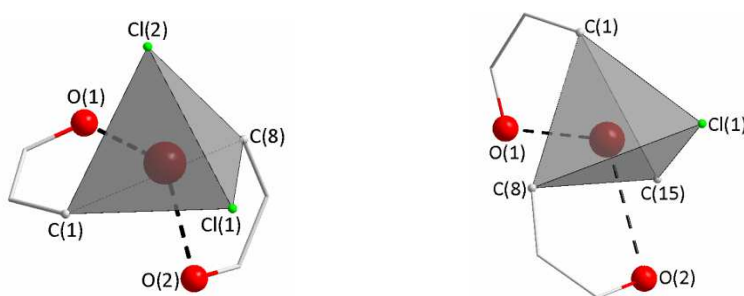


Figure 43. Reprezentarea ORTEP a structurii moleculare a compusilor $[\text{2}-(\text{O}=\text{CH})-\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{SnCl}_2$ (**7**) (a) si $[\text{2}-(\text{O}=\text{CH})-\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{SnMeCl}$ (**9**) prezentand 30% delocalizare elipsoidala si schema de numerotare (b)

Geometria de coordinare in jurul atomului de staniu in cazul compusilor **7** si **9** (Figura 44) este de tetraedru distorsionat bi-“capped”. La fel ca si in cazul compusului **3**, unghiul $\text{C}(1)\text{--}\text{Sn}(1)\text{--}\text{C}(8)$ cu o valoare de $143.9(4)^\circ$ prezinta o puternica deviere de la valoarea ideala de 109.23° datorita celor doi atomi de oxigen coordinati intramolecular. Ciclul format din cinci atomi SnC_3O in cazul compusului **7** este aproape planar, cu unghiurile diedre $\text{Sn}(1)\text{C}(1)\text{C}(2)\text{C}(7)/\text{Sn}(1)\text{C}(7)\text{O}(1)$ la 0.63° si $\text{Sn}(1)\text{C}(8)\text{C}(9)\text{C}(14)/\text{Sn}(1)\text{C}(14)\text{O}(2)$ la 1.4° . Atomii de oxigen sunt in afara planului ideal cu $\text{O}(1)$ 0.02 \AA , respectiv $\text{O}(2)$ 0.016 \AA . Compusul **9** prezinta similaritati ale unghiului diedru cu unghiul $\text{Sn}(1)\text{C}(1)\text{C}(2)\text{C}(7)/\text{Sn}(1)\text{C}(7)\text{O}(1)$ din compul **3**, cu un unghi diedru $\text{Sn}(1)\text{C}(8)\text{C}(9)\text{C}(14)/\text{Sn}(1)\text{C}(14)\text{O}(2)$ la 0.85° , in timp ce atomii de oxigen sunt plasati cu $\text{O}(1)$ 0.05 \AA si $\text{O}(2)$ 0.02 \AA in afara planului ideal format de restul de atomi, rezultand astfel ciclul planar SnC_3O .

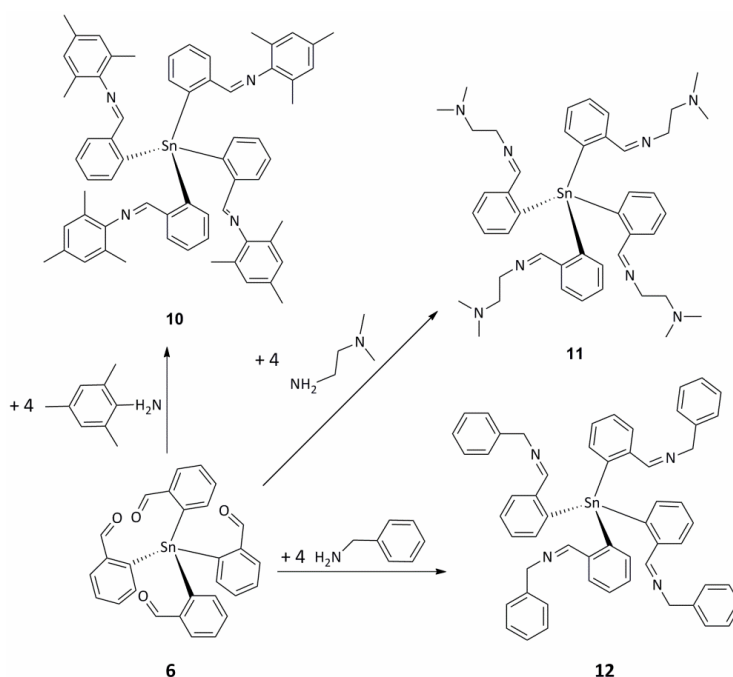


a**b**

Figure 44. Vedere a tetraedrului bi-“capped” cu centru $(C,O)_2SnCl_2$ core a compusului **7** (a) si cu centru $(C,O)_2SnCl$ pentru compusul **9** (b)

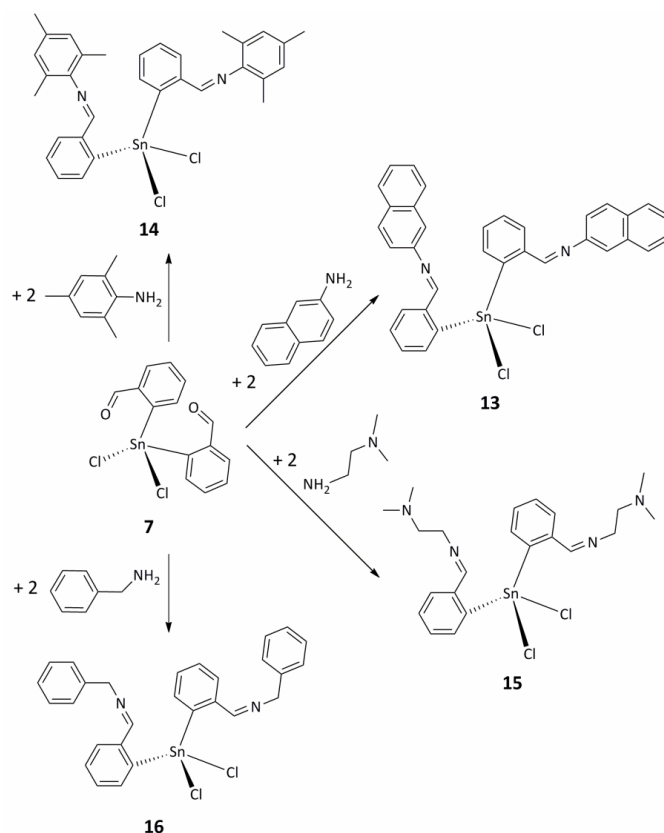
1.3.C. Compusi staniu(IV)- organici ce contin o legatura $-C=N-$

Compusii **10-16** au fost preparati prin reactia de condensare intre compusii staniu(IV)-organici ce contin gruparea $2-(O=CH)-C_6H_4$ si diferite amine in rapoarte molare corespunzatoare.



Schema 20

Reactiile de condensare pentru sinteza compusilor **10-12** au fost realizate mai intai in prezenta de solvent, catalizator si conditii de reflux, pentru a obtine randamente bune dupa un timp de reactie indelungat (Scheme 20). Reactiile de condensare pentru compusii **11** si **12** au fost realizate in toluen la reflux, folosind TsOH ca si catalizator si Na_2SO_4 anhidru pentru a intaluta apa din mediul de reactie. Pentru compusul **10**, reactia in toluene la reflux, folosind Na_2SO_4 anhidru, in prezenta sa absenta de TsOH ca si catalizator, nu a dus la obtinerea compusului dorit. Materia prima folosita, $[2-(O=CH)-C_6H_4]_4Sn$ (**6**), a fost recuperate cantitativ. Reactia de condensare pentru a obtine compusul **10** a fost realizata in acetonitril, Na_2SO_4 anhidru si fara TsOH ca si catalizator. Compusii **10-12** au precipitat in momentul racirii mediului de reactie.



Schema 21

Aceleasi reactii ca si cele descrise in Schema 20 si reactiile de condensare pentru sinteza compusilor **13-16** au fost realizate prin amestecul reactantilor in rapoarte molare 1:4 si 1:2 fara solvent sau catalizator, doar prin incalzire pana la obtinerea unei topituri limpezi (Scheme 21). Dupa ce temperatura este mentinuta pentru 5 minute, apa rezultata din reactie este inlaturata la pompa de vid. Se obtine o conversie totala a reactantilor in compusii iminici doriti, lucru confirmat de spectrele ^1H RMN ale compusilor neprelucrati. Aceasta metoda de sinteza reprezinta o alternativa green ale metodelor deja descrise in literatură de a obtine compusi iminici din aldehida si amine.

Spectrul ^1H RMN al compusului **14** prezinta in zona alifatica trei semnale de rezonanta singlet in raport de intensitate de 1:1:1 corespunzatoare gruparilor metil legate la nucleul aromatic. Zona aromatica prezinta rezonante diferite pentru doi dintre protonii aromatici din nucleul aromatic legat la atomul de azot impreuna cu semnale de rezonanta singlet corespunzatoare atomilor de hidrogen a nucleului aromatic legat la atomul de staniu precum si un semnal de rezonanta singlet pentru protonii H_7 (Figura 48).

2.3.A.Oxo-clusteri de staniu(II)

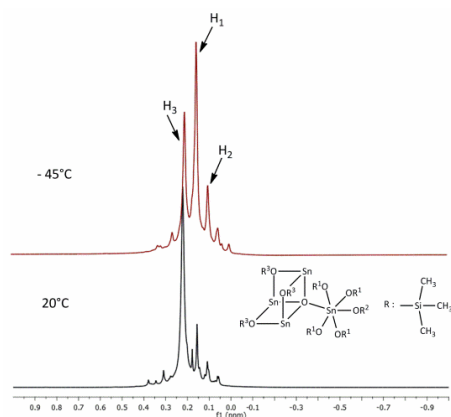


Figure 89. Spectrul ^1H RMN (CDCl_3 , 99.35 MHz) la temperature variabila pentru compusul **18**

Comportamentul in solutie a compusului $\text{Sn}_4\text{O}(\text{OSiMe}_3)_8$ (**18**) a fost studiat prin spectroscopie RMN multinucleara. La temperature camerei in zona alifatica in spectrele ^1H si ^{13}C RMN a compusului **18** semnale de rezonanta pentru gruparile metil apar largi. Experimentul ^1H RMN a fost facut la temperatura scazuta pentru a obtine semnale de rezonanta bine rezolvate (Figura 89).

Structura moleculara a compusului $\text{Sn}_4\text{O}(\text{OSiMe}_3)_8$ (**18**) este prezentata in Figura 93. Compusul **18** formeaza un cluster care contine trei atomi de Sn(II) si un atom de Sn(IV). Doi dintre atomii de Sn(II) sunt pentacoordinati cu o geometrie de coordinare de *pseudo*-octaedru in jurul atomilor de staniu si cu o pozitie libera. Geometria de coordinare de *pseudo*-octaedru in jurul atomilor de staniu este reflectata de valorile unghiurilor de legatura O–Sn–O [O–Sn(2)–O 65.9(1)–102.6(1)° and O–Sn(3)–O 58.0(1)–108.7(8)°]. Al treilea atom de Sn(II) are o geometrie de coordinare de tetraedru distorsionat cu valoarea unghiurilor O–Sn–O situate in intervalul 76.9(2)–99.0(1)°. Toti trei atomii de staniu au doua legaturi covalente cu atomii de oxigen de la gruparile $-\text{OSiMe}_3$, iar atomii Sn(2) si Sn(3) prezinta trei interactiuni intramoleculare $\text{O}\rightarrow\text{Sn}$ cu alte trei grupari $-\text{OSiMe}_3$ in timp ce Sn(4) formeaza doua legaturi intramoleculare $\text{O}\rightarrow\text{Sn}$. In toate cazurile pozitia libera este ocupata de o pereche de electroni.

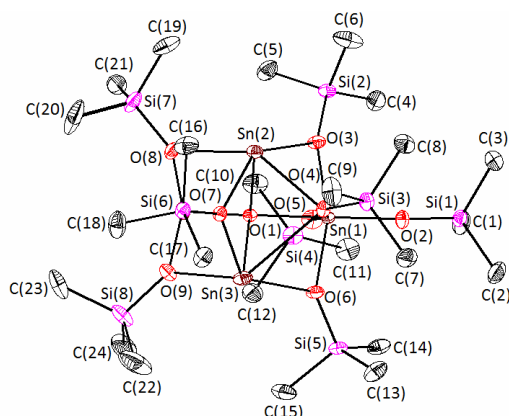


Figure 93. Reprezentarea ORTEP a structurii moleculare pentru $\text{Sn}_4\text{O}(\text{OSiMe}_3)_8$ (**18**) prezentand 30% delocalizare elipsoidala si schema de numerotare

Al patrulea atom de staniu este un ato de staniu(IV). Sn(1) este hexacoordinat cu o geometrie de coordinare de octaedru distorsionat datorita celor doua interactiuni intramoleculare cu doua grupari $-\text{OSiMe}_3$. Pozitiile trans sunt ocupate de gruparile $-\text{OSiMe}_3$ care duc la formarea de unghiuri O–Sn(1)–O cu valori cuprinse in intervalul $157.2(1)$ - $163.8(2)^\circ$, in timp ce unghiurile cis O–Sn(1)–O au valori cuprinse in intervalul $70.2(1)$ - $103.4(2)^\circ$.

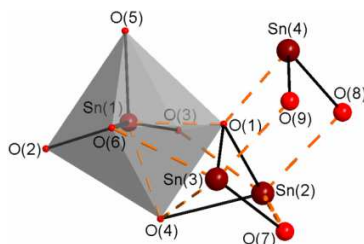


Figure 94. Vedere a geometriei de coordinare octaedrica in jurul atomului de Sn(1) in compusul **18**

Caracterizarea termica a compusilor chimici este importanta pentru a controla procesul reactiei chimice cat si pentru a determina proprietatile materialelor rezultate. Curba termogravimetrica arata schimbarile masei reziduale in raport cu temperatura. Analize termogravimetrice (TGA) au fost facute pentru complexii **17-19** cu temperature controlata, in atmosfera de azot.

Incarcarile de a obtine filme compuse din Sn_3N_4 in conditiile date au esuat. Nu se obtin depuneri ale precursorului **20** la temperature mai joase de 450°C . La 450°C se obtine un amestec de SnO si staniu metalic (Figure 121).

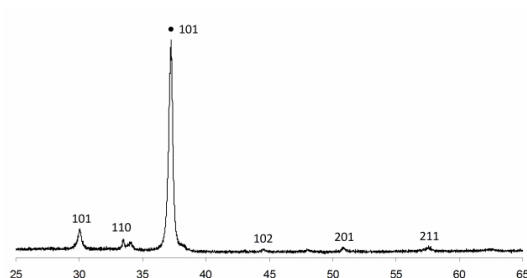


Figure 122. X-ray diffraction pattern of the film deposited on glass using **20** as precursor at a temperature of 450°C, indexation is consistent with mixed tetragonal SnO and tetragonal Sn, lines marked with • correspond to tetragonal Sn

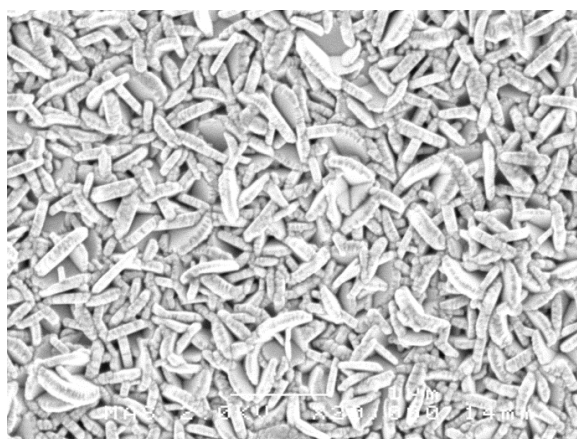


Figure 121. SEM a filmului obtinut din precursorul **20** pe sticla, la 450°C

Cu ajutorul PXRd s-a stabilit formarea unui amestec de SnO tetragonal Si Sn metallic tetragonal (Figure 122). Studii similare au fost raportate in literatura.¹⁶¹ Studiile descries sugereaza descompunerea Sn_3N_4 in elemente la temperature de 400°C. Prezenta unor mici cantitati de SnO in filmul obtinut la 450°C pot fi cauzate de mai multi factori. In timpul depunerii filmului de staniu datorita descompunerii Sn_3N_4 , prezenta accidentala a oxigenului in reactor poate duce la oxidarea staniului la SnO. O explicatie mai larg intalnita in literature este faptul ca daca experimentele sunt realizate utilizand N_2 sau Ar ca si gaze transportatoare, se poate obtine oxidarea precursorului. Pentru a preveni acest lucru, gazul tranportator este imbogatit cu NH_3 . Un alt motiv pentru care poate avea loc oxidarea precursorilor este folosirea solventilor pentru a obtine solutia de precursor, solvent ice pot contine H_2O sau O_2 .

Din acest moment, prin ridicarea temperaturii, se obtin filme compuse exclusive din staniu metallic (Figure 124). PXRd concluzioneaza formarea staniului tetragonal iar prezenta staniului metallic este confirmata de analize EDX (Figure 123).

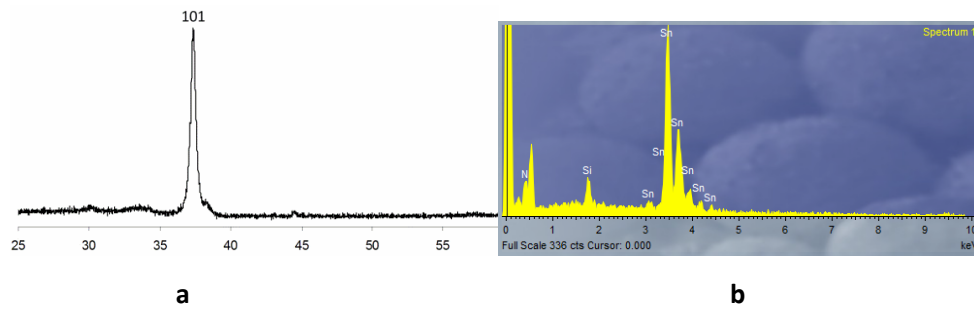


Figure 123. X-ray diffraction pattern of the film deposited on glass using **20** as precursor at a temperature of 500°C, indexation is consistent with tetragonal Sn (**a**) and the corresponding EDX of the film (**b**)

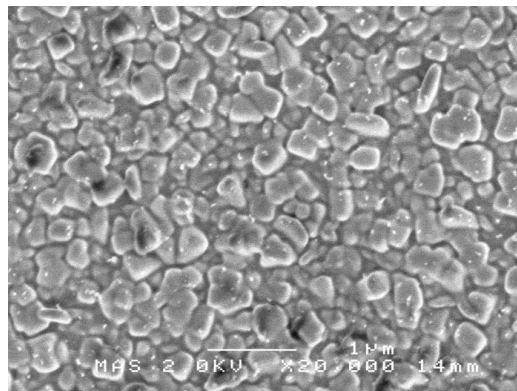


Figure 124. SEM a filmului obtinut din precursorul **20** pe sticla, la 500°C

References

- ¹ C. T. Onions, G. W. S. Friedrichsen, *The Oxford Dictionary of English Etymology*, Oxford, Oxford University Press, **1966**, pp. 925.
- ² W. Chambers, *Chambers Dictionary of Etymology*, Edinburgh, Chambers Harrap Publishers Ltd., **2006**, pp. 490.
- ³ J. Cierny, G. Weisgerber, *The Problem of Early Tin*, Oxford, Archaeopress, **2003**, pp. 23-31.
- ⁴ R. D. Penhallurick, *Tin in Antiquity: its Mining and Trade Throughout the Ancient World with Particular Reference to Cornwall*, London: The Institute of Metals, **1986**, pp. 5.
- ⁵ N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2nd Ed., Oxford, Butterworth-Heinemann, **1997**, pp. 371-373.
- ⁶ M. J. P. Musgrave, *Proc. Roy. Soc.*, **1963**, 227A, 503.
- ⁷ A. K. De, *A Text Book of Inorganic Chemistry*, 9th Ed., New Delhi, New Age International, **2003**, pp. 375.
- ⁸ E. Frankland, *Q. J. Chem. Soc.*, **1850**, 2, 263.
- ⁹ E. Frankland, *Liebigs Ann. Chem.*, **1849**, 71, 171.
- ¹⁰ C. Löwig, *Liebigs Ann. Chem.*, **1852**, 84, 308.
- ¹¹ C. J. Evans, S. Karpel, *Organotin Compounds in Modern Technology*, Amsterdam, Elsevier, **1985**, pp. 16, 106-110, 202-203.
- ¹² W. Henderson, J. S. McIndoe, *Mass Spectrometry of Inorganic, Coordination and Organometallic Compounds: Tools - Techniques - Tips*, Chichester, John Wiley & Sons, **2005**, pp. 176-178.
- ¹³ J. C. Martins, M. Biesemans, R. Willem, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **2000**, 36, 271.
- ¹⁴ (a) J. T. B. H. Jastrzebski, G. van Koten, *Adv. Organomet. Chem.*, **1993**, 35, 241 and references therein. (b) N. Pieper, C. Klaus-Mrestani, M. Schurmann, K. Jurkschat, M. Biesemans, I. Verbruggen, J. C. Martins, R. Willem, *Organometallics*, **1997**, 16, 5486. (c) A. Esparza-Ruiz, A. Pena-Hueso, I. Ramos-Garcia, A. Vasquez-Badillo, A. Flores-Parra, R. Contreras, *J. Organomet. Chem.*, **2009**, 694, 269. (d) R. R. Holmes, *Chem. Rev.*, **1996**, 96, 927. (e) I. Kalikhman, S. Krivonos, D. Stalke, T. Kottke, D. Kost, *Organometallics*, **1997**, 16, 3255. (f) D. Dakternieks, H. Zhu, E. R. Tiekink, *Main Group Met. Chem.*, **2011**, 17, 519.
- ¹⁵ (a) S. S. Al-Deyab, A. M. Al-Hazmi, M. H. El-Newehy, *Molecules*, **2010**, 15, 1784. (b) K. Gholivand, S. Farshadian, Z. Hosseini, K. Khajeh, N. Akbari, *Appl. Organomet. Chem.*, **2010**, 24, 700.
- ¹⁶ (a) W. L. Drew, R. C. Miner, G. I. Marousek, S. Chou, *J. Clin. Virol.*, **2006**, 37, 124. (b) I. Omar, T. M. O'Neill, S. Rossall, *Plant Pathol.*, **2006**, 55, 92. (c) A. Joubert, X.-W. Sun, E. Johansson, C. Bailly, J. Mann, S. Neidle, *Biochem.*, **2003**, 42, 5984. (d) A. V. Dolzhenko, W.-K. Chui, *J. Heterocyclic Chem.*, **2006**, 43, 95. (e) A. V. Dolzhenko, W.-K. Chui, A. V. Dolzhenko, *J. Heterocyclic Chem.*, **2006**, 43, 1513. (f) A. D. Settimo, G. Primofiore, F. D. Settimo, A. M. Marini, S. Taliani, S. Salerno, L. D. Via, *J. Heterocyclic Chem.*, **2003**, 43, 1091.
- ¹⁷ J. Parr, *Comprehensive Coordination Chemistry. From Biology to Nanotechnology*, 2nd Ed., Volume 3, *Comprehensive Coordination Chemistry of s, p and f metals*, Hardbound, Elsevier, **2005**, pp. 545-546.
- ¹⁸ L. Dostal, R. Jambor, A. Ruzicka, I. Cisarova, J. Holecek, M. Biesemans, R. Willem, F. De Proft, P. Geerlings, *Organometallics*, **2007**, 26, 6312.
- ¹⁹ (a) J. Holecek, M. Nadvornik, K. Handlir, A. Lycka, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 241, 177. (b) J. Holecek, M. Nadvornik, K. Handlir, A. Lycka, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1990**, 55, 1193.
- ²⁰ (a) J. Holecek, M. Nadvornik, K. Handlir, A. Lycka, *Z. Chem.*, **1990**, 30, 265. (b) A. Lycka, J. Holecek, B. Schneider, J. Straka, *J. Organomet. Chem.*, **1990**, 389, 29. (c) V. Pejchal, J. Holecek, A. Lycka, *Sci. Univ. Pap. Pardubice*, **1996**, A2, 35.
- ²¹ H. Handwerker, C. Leis, R. Probst, P. Bassinger, A. Grohmann, P. Kiprof, F. Herdtweck, J. Blumel, N. Auner, C. Zybilla, *Organometallics*, **1993**, 12, 2162.
- ²² (a) R. Jambor, L. Dostal, A. Ruzicka, I. Cisarova, J. Brus, M. Holcapek, J. Holecek, *Organometallics*, **2002**, 19, 3996. (b) B. Kasna, R. Jambor, L. Dostal, A. Ruzicka, I. Cisarova, J. Holecek, *Organometallics*, **2004**, 23, 5300. (c) B. Kasna, R. Jambor, L. Dostal, L. Kolarova, I. Cisarova, J. Holecek, *Organometallics*, **2006**, 25, 148. (d) M. Mehring, C. Loew, F. Uhling, M. Schurmann, K. Jurkschat, B. Mahieu, *Organometallics*, **2000**, 19, 4613. (e) M. Mehring, I. Vrasidas, D. Horn, M. Schurmann, K. Jurkschat, *Organometallics*, **2001**, 20, 4647.

- ²³ (a) M. Mehring, C. Loew, M. Schurmann, K. Jurkschat, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 887. (b) K. Peveling, M. Henn, C. Loew, M. Mehring, M. Schurmann, K. Jurkschat, *Organometallics*, **2004**, *23*, 1501, (c) L. Dostal, R. Jambor, A. Ruzicka, A. Lycka, J. Holecek, *Magn. Reson. Chem.*, **2006**, *44*, 171.
- ²⁴ V. K. Belsky, A. A. Simonenko, V. O. Reikhsfeld, I. E. Saratov, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, *244*, 125.
- ²⁵ (a) J. T. B. H. Jasrezebski, P. A. van der Schaaf, J. Boersma, G. van Koten, M. de Wit, Y. D. Wang, Y. D. Heijdenrijk, C. H. Stam, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, *407*, 301. (b) A. Ruzicka, L. Dostal, R. Jambor, V. Buchta, J. Brus, I. Cisarova, M. Holcapek, J. Holecek, *Appl. Organomet. Chem.*, **2002**, *16*, 315.
- ²⁶ L. Pellerito, L. Nagy, *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, *224*, 111.
- ²⁷ (a) K. Sakamoto, Y. Hamada, H. Akashi, A. Orita, J. Otera, *Organometallics*, **1999**, *18*, 3555. (b) S. Durand, K. Sakamoto, T. Fukuyama, A. Orita, J. Otera, A. Duthie, D. Dakternieks, M. Schulte, K. Jurkschat, *Organometallics*, **2000**, *19*, 3220.
- ²⁸ J. Holecek, M. Nadvornik, K. Handlir, A. Lycka, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, *241*, 177.
- ²⁹ G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies*, Wiley-Blackwell, **1980**, pp. 145.
- ³⁰ F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 2*, **1987**, *12*, S1.
- ³¹ (a) W. H. Knoth, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, *89*, 1274. (b) W. H. Knoth, *Inorg. Chem.*, **1971**, *10*, 598. (c) J. Plesek, T. Jelinek, E. Drdakova, S. Hermanek, B. Stibr, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1984**, *49*, 1559.
- ³² (a) M. F. Hawthorne, D. C. Young, T. D. Andrews, V. Howe, R. L. Pilling, A. D. Pitts, M. Reintjes, L. F. Warren, P. A. Wegner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 879. (b) M. F. Hawthorne, T. D. Andrews, P. M. Garrett, F. P. Olsen, M. Reintjes, F. N. Tebbe, L. F. Warren, P. A. Wegner, D. C. Young, *Inorg. Synth.*, **1967**, *10*, 91.
- ³³ (a) C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.*, **1998**, *31*, 133. (b) S. H. Strauss, *Chem. Rev.*, **1993**, *93*, 927.
- ³⁴ K. Shelly, D. C. Finster, Y. J. Lee, W. R. Sheidt, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 5955.
- ³⁵ A. Zalkin, T. E. Hopkins, D. H. Templeton, *Inorg. Chem.*, **1967**, *6*, 1911.
- ³⁶ (a) Book of Abstracts OP38, XVth FEChem Conference on Organometallic Chemistry, Zurich (Switzerland), 10th-15th August 2003. (b) Book of Abstracts O54, 11th International Conference on the Coordination and Organometallic Chemistry of Germanium, Tin, and Lead (ICCOG-GTL-11), Santa Fe (New Mexico, USA), 27th June-2nd July 2004.
- ³⁷ M. Mehring, C. Low, M. Schurmann, F. Uhling, K. Jurkschat, *Organometallics*, **2000**, *19*, 4613.
- ³⁸ M. Henn, *Ph.D. Thesis*, Dortmund University, **2004**.
- ³⁹ B. Kasna, R. Jambor, M. Schurman, K. Jurkschat, *J. Organomet. Chem.*, **2008**, *693*, 3446.
- ⁴⁰ (a) N. S. Narasimhan, R. S. Mali, *Synthesis*, **1983**, 964. (b) V. Snieckus, *Chem. Rev.*, **1990**, *6*, 879. (c) P. Beak, S. T. Kerrick, D. J. Gallagher, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *113*, 10628. (d) T. Kremer, M. Junge, P. v. R. Schleyer, *Organometallics*, **1996**, *15*, 3345. (d) J. Belzner, D. Schar, U. Dehnert, M. Noltemeyer, *Organometallics*, **1997**, *16*, 285.
- ⁴¹ M. Mehring, M. Schurmann, K. Jurkschat, *Organometallics*, **1998**, *17*, 1227.
- ⁴² D. Dakternieks, K. Jurkschat, H. Zhu, E. R. T. Tiekink, *Organometallics*, **1995**, *14*, 2512.
- ⁴³ C. D. Schaeffer, S. E. Ulrich, J. J. Zuckerman, *Inorg. Chem. Lett.*, **1978**, *14*, 55.
- ⁴⁴ J. Holecek, M. Nadvornik, K. Handlir, A. Lycka, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, *241*, 177.
- ⁴⁵ B. Mathiasch, *Org. Magn. Reson.*, **1981**, *17*, 296.
- ⁴⁶ S. Dostal, S. J. Stoudt, P. Fanwick, W. F. Sereatan, B. Kahr, J. E. Jackson, *Organometallics*, **1993**, *12*, 2284.
- ⁴⁷ J. T. B. H. Jastrzebski, J. Boersma, P. M. Esch, G. van Koten, *Organometallics*, **1991**, *10*, 930.
- ⁴⁸ U. Kolb, M. Drager, B. Jousseau, *Organometallics*, **1991**, *10*, 2737.
- ⁴⁹ (a) A. V. Yatsenko, S. V. Medvedev, L. A. Aslanov, *Zh. Strukt. Khim.*, **1992**, *33*, 126. (b) H. Reuter, H. Puff, *J. Organomet. Chem.*, **1992**, *424*, 23.
- ⁵⁰ (a) F. Richter, H. Weichmann, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, *466*, 77. (b) R. W. Deemie, J. C. Fettinger, D. A. Knight, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, *538*, 257.
- ⁵¹ P. G. Harrison, *Chemistry of Tin*, London, Ed. P. G. Harrison, Blackie, **1989**, pp. 10.
- ⁵² (a) C. Drost, P. B. Hitchcock, M. F. Lamppert, L. J.-M. Pierssens, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1997**, 1141. (b) W.-P. Leung, W.-H. Kwok, F. Xue, T. C. W. Mak, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 1145.
- ⁵³ P. Svec, Z. Padelkova, A. Ruzicka, T. Weidlich, L. Dusek, L. Plasseraud, *J. Organomet. Chem.*, **2011**, *696*, 676.
- ⁵⁴ P. Svec, Z. Padelkova, P. Stepnicka, A. Ruzicka, J. Holecek, *J. Organomet. Chem.*, **2011**, *696*, 1809.
- ⁵⁵ P. Stepnicka, I. Cisarova, A. Ruzicka, *J. Organomet. Chem.*, **2010**, *695*, 271.
- ⁵⁶ J. Turek, Z. Padelkova, M. S. Nechaev, A. Ruzicka, *J. Organomet. Chem.*, **2010**, *695*, 1843.

- ⁵⁷ Z. Padelkova, A. Havlik, P. Svec, M. S. Nechaev, A. Ruzicka, *J. Organomet. Chem.*, **2010**, 695, 2651.
- ⁵⁸ P. Svec, E. Cernoskova, Z. Padelkova, A. Ruzicka, J. Holecek, *J. Organomet. Chem.*, **2010**, 695, 2474.
- ⁵⁹ B. W. Fitzsimmons, D. G. Othen, H. M. M Shearer, K. Wade, G. Whitehead, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 215.
- ⁶⁰ W. Clegg, C. M. J. Grievson, K. Wade, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 969.
- ⁶¹ (a) D. Dakternieks, K. Dunn, V. T. Perchyonok, C. H. Schiesser, E. R. T. Tiekink, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 605, 209. (b) D. Dakternieks, K. Dunn, V. T. Perchyonok, C. H. Schiesser, E. R. T. Tiekink, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3693. (c) D. Dakternieks, C. H. Schiesser, *Aust. J. Chem.*, **2001**, 54, 89. (d) D. Dakternieks, V. T. Perchyonok, C. H. Schiesser, *Tetrahedron: Asym.*, **2003**, 14, 3057. (e) G. Muller, J. Brand, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2005**, 631, 2820. (f) J. Kang, T. Hyung Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2003**, 24, 1055.
- ⁶² D. P. Curran, C. T. Chang, *J. Org. Chem.*, **1989**, 54, 3140.
- ⁶³ (a) T. N. Mitchell, B. S. Bronk, *Organometallics*, **1991**, 19, 936. (b) D. P. Curran, G. Gualtieri, *SynLetters*, **2001**, 1038. (c) D. L. J. Clive, J. Wang, *J. Org. Chem.*, **2002**, 67, 1192.
- ⁶⁴ (a) P. Cmoch, Z. Urbanczyk-Lipkowska, A. Petrosyan, A. Stepien, K. Stalinski, *J. Molec. Struct.*, **2005**, 733, 29. (b) K. Stalinski, Z. Urbanczyk-Lipkowska, P. Cmoch, L. Rupnicki, A. Grachev, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 2394. (c) D. Matkowska, M. Gola, M. Sniezek, P. Cmoch, K. Stalinski, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 2036.
- ⁶⁵ (a) F. Fu, H. Li, D. Zhu, Q. Fangm H. Pan, E. R. T. Tiekink, F. Kayser, M. Biesemans, I. Verbruggen, R. Willem, M. Gielen, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 490, 163. (b) R. Willem, A. Delmotte, I. de Borger, M. Biesemans, M. Gielen, F. Kayser, E. R. T. Tiekink, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 480, 255. (c) F. Kayser, M. Biesemans, A. Delmotte, I. Verbruggen, I. de Borger, M. Gielen, R. Willem, *Organometallics*, **1994**, 13, 4026. (d) F. Kayser, M. Biesemans, H. Pan, M. Gielen, R. Willem, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1994**, 297.
- ⁶⁶ M. Nadvornik, J. Holecek, K. Handlir, A. Lycka, *J. Organomet. Chem.*, **1984**, 275, 43.
- ⁶⁷ A. K. Sawyer, H. G. Kuivila, *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, 84, 837.
- ⁶⁸ A. G. Davies, R. Osei-Kiss, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 474, C8.
- ⁶⁹ H. Puff, B. Breuer, G. Brinkmann, P. Kind, H. Reuter, W. Schuh, W. Wald, G. Weidenbruch, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, 363, 265.
- ⁷⁰ A. Bury, J. R. Speilman, *J. Org. Chem.*, **1961**, 83, 2667.
- ⁷¹ H. McAlonan, P. J. Stevenson, *Organometallics*, **1995**, 14, 4021.
- ⁷² (a) H. X. Zhang, F. Guibe, F. B. Balavoine, *J. Org. Chem.*, **1990**, 55, 1857. (b) V. I. Doderio, T. N. Mitchell, J. C. Podesta, *Organometallics*, **2003**, 22, 856.
- ⁷³ (a) M. Weidenbruch, J. Schlaefke, K. Peters, H. G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, 414, 319. (b) D. Cunningham, T. Higgins, P. McArdle, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1984**, 833.
- ⁷⁴ D. Dakternieks, K. Dunn, C. H. Schiesser, E. R. T. Tiekink, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3693.
- ⁷⁵ (a) M. Albrecht, G. van Koten, *Angew. Chem.*, **2001**, 113, 3866. (b) M. Albrecht, G. van Koten, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, 40, 3750. (c) M. E. van der Boom, D. Milstein, *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 1759. (d) W. J. Hoogervorst, A. L. Koster, M. Lutz, A. L. Spek, C. Elsevier, *Organometallics*, **2004**, 23, 1161. (e) N. Selander, K. J. Szabo, *Chem. Rev.*, **2011**, 111, 2048.
- ⁷⁶ (a) P. Simon, F. De Proft, R. Jambor, A. Ruzicka, L. Dostal, *Angew. Chem.*, **2010**, 120, 1674. (b) P. Simon, F. De Proft, R. Jambor, A. Ruzicka, L. Dostal, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2010**, 49, 5468.
- ⁷⁷ P. P. Power, *Nature*, **2010**, 463, 171.
- ⁷⁸ A. D. Phillips, R. J. Wright, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 5930.
- ⁷⁹ R. C. Fischer, L. Pu, J. C. Fettinger, M. A. Brynda, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 11366. (b) Y. Peng, R. C. Fischer, W. A. Merrill, J. Fischer, L. Pu, B. D. Ellis, J. C. Fettinger, R. H. Herber, P. P. Power, *Chem. Sci.*, **2010**, 1, 461. (c) R. Jambor, B. Kasna, K. N. Kirschner, M. Schurmann, K. Jurkschat, *Angew. Chem.*, **2008**, 120, 1674. (d) R. Jambor, B. Kasna, K. N. Kirschner, M. Schurmann, K. Jurkschat, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**, 47, 1650.
- ⁸⁰ (a) H. Gilman, C. Arntzen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, 72, 3823. (b) K. Akiba, Y. Ito, F. Kondo, N. Ohashi, A. Sakaguchi, S. Kojima, Y. Yamamoto, *Chem. Lett.*, **1992**, 1563. (c) G. D. Smith, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **1995**, 51, 2501. (d) G. D. Smith, V. M. Visciglio, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Organometallics*, **1992**, 11, 1064. (e) D. J. Edwards, J. A. Hadfield, T. W. Wallace, S. Ducki, *Org. Biomol. Chem.*, **2011**, 9, 219. (f) P. R. Markies, G. Schat, S. Griffioen, A. Villena, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *Organometallics*, **1991**, 10, 1531. (g) I. Wharf, M. G. Simard, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 532, 1.
- ⁸¹ J. F. Beck, J. A. R. Schmidt, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 860.
- ⁸² J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, *Organic Chemistry*, Oxford, Oxford University Press, **2001**, pp.615.

- ⁸³ (a) I. Bonnaventure, A. B. Charette, *J. Org. Chem.*, **2008**, *73*, 6330. (b) R. Mosca, M. Fagnoni, M. Mella, A. Albinì, *Tetrahedron*, **2001**, *57*, 10319.
- ⁸⁴ M. Veith, A. Rammo, C. Kirsch, L. Khemtemourian, D. Agustin, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, *689*, 1546.
- ⁸⁵ (a) M. T. Ahmet, A. Houlton, C. S. Frampton, J. R. Miller, R. M. G. Roberts, J. Silver, B. Yavari, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 3085. (b) S. S. Al-Juaid, M. Al-Rawi, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, *564*, 215.
- ⁸⁶ C. W. Perkins, J. C. Martin, A. J. Arduengo, W. Lau, A. Alegria, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7753.
- ⁸⁷ J. Emsley, *Die Elemente*, Walter de Gruyter, Berlin, **1994**.
- ⁸⁸ *IUPAC Nomenclature of Organic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, **1979**.
- ⁸⁹ (a) M. Veith, A. Rammo, C. Kirsch, L. Khemtemourian, D. Agustin, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, *689*, 1546. (b) G. Drehfahl, D. Lorentz, *J. Pract. Chem.*, **1964**, *24*, 106. (c) K. R. Flower, V. J. Howard, S. Naguthney, R. G. Pritchard, J. E. Warren, A. T. McGown, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 1907. (d) A. Panda, S. C. Menon, H. B. Singh, R. J. Butcher, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *623*, 87. (e) G. Drehfahl, D. Lorentz, *J. Pract. Chem.*, **1964**, *24*.
- ⁹⁰ J.C. Martins, M. Biesemans, R. Willem, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **2000**, *36*, 271.
- ⁹¹ B. Wrackmeyer, E. Kupce, J. Kummerlen, *Magn. Reson. Chem.*, **1992**, *30*, 403.
- ⁹² a) A. Deak, M. Venter, A. Kalman, L. Parkanyi, L. Radics, I. Haiduc, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 127. b) L. Parkanyi, A. Kalman, A. Deak, M. Venter, I. Haiduc, *Inorg. Chem. Commun.* **1999**, *2*, 265. c) E. Lopez-Torres, A. R. Cowley, J. R. Dilworth, *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, *10*, 724. d) M. Nardelli, C. Pelizzi, G. Pelizzi, P. Tarasconi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 321. e) C. Pelizzi, G. Pelizzi, P. Tarasconi, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *277*, 29.
- ⁹³ E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter, *Structure Determination of Organic Compounds. Tables of Spectral Data*, 3rd Ed., New York, Springer, **2000**, pp. 273.
- ⁹⁴ (a) D. R. Burfield, K. -H. Lee, R. H. Smithers, *J. Org. Chem.*, **1977**, *42*, 3060. (b) D. R. Burfield, R. H. Smithers, *J. Org. Chem.*, **1978**, *43*, 3966. (c) D. R. Burfield, R. H. Smithers, *J. Org. Chem.*, **1983**, *48*, 2420.
- ⁹⁵ (a) I. Bonnaventure, A. B. Charette, *J. Org. Chem.*, **2008**, *73*, 6330. (b) R. Mosca, M. Fagnoni, M. Mella, A. Albinì, *Tetrahedron*, **2001**, *57*, 10319.
- ⁹⁶ MestReC and MestReNova, Mestrelab Research S.L., A Coruña 15706, Santiago de Compostela.
- ⁹⁷ G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect A*, **2008**, *64*, 112.
- ⁹⁸ DIAMOND – Visual Crystal Structure Information System, CRYSTAL IMPACT: Postfach 1251, D-53002 Bonn, Germany.
- ⁹⁹ P. v. d. Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect A*, **1990**, *A46*, 194.
- ¹⁰⁰ R. L. Mishra, S.K.Mishra, S. G. Prakash, *J. Ovonic Res.*, **2009**, *5*, 77.
- ¹⁰¹ G. W. Hunter, C. C. Liu, D. B. Makel, *The MEMS Hand Book*, CRC Press, LLC, **2002**, pp. 1-22.
- ¹⁰² A. Goetzberger, C. Helbling, *Sol. Energy Mater and solar cells*, **2000**, *62*, 1.
- ¹⁰³ K. S. Parka, Y. J. Parkb, M. K. Kima, J. T. Sona, H. G. Kima, S.J. Kim, *J. Power Sources*, **2001**, *103*, 67.
- ¹⁰⁴ M. Zervos, A. Othonos, *Nanoscale Res Lett*, **2009**, *4*, 1103.
- ¹⁰⁵ (a) N. Takahashi, M. Takekawa, T. Takahashi, T. Nakamura, M. Yoshioka, Y. Kawata, *Solid State Sci.*, **2003**, *5*, 587. (b) T. Maruyama, T. Morishita, *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, *69*, 890.
- ¹⁰⁶ K. L. Choy, *Prog. Mater. Sci.*, **2003**, *48*, 57.
- ¹⁰⁷ H. O. Pierson, *Handbook of chemical vapour deposition (CVD). Principles, Technology, and Applications*, 2nd Ed., New York, Noyes Publications / William Andrew Publishing, LLC, **1999**, pp. 73-74.
- ¹⁰⁸ (a) M. T. Pope, A. Muller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1991**, *30*, 34. (b) M. T. Pope, *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Elsevier, Oxford, **2004**, pp. 635. (c) C. L. Hill, *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Elsevier, Oxford, **2004**, pp. 679.
- ¹⁰⁹ H. W. Roesky, I. Haiduc, N. S. Hosmane, *Chem. Rev.*, **2003**, *103*, 2579.
- ¹¹⁰ (a) B. Cetinkaya, I. Gumkurku, M. F. Lappert, J. L. Atwood, R. D. Rogers, M. J. Zaworotko, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 2088. (b) D. M. Barnhart, D. L. Clark, J. Watkin, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **1994**, *50*, 702.
- ¹¹¹ (a) C. D. Chandler, C. Roger, M. J. Hampden-Smith, *Chem. Rev.*, **1993**, *93*, 1205. (b) K. G. Caulton, L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Chem. Rev.*, **1990**, *90*, 969. (c) L. G. Hubert-Pfalzgraf, *New J. Chem.*, **1987**, *11*, 663.
- ¹¹² (a) E. A. Gulliver, J. W. Garvey, T. A. Wark, M. J. Hampden-Smith, A. Datye, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1991**, *74*, 1091. (b) M. J. Hampden-Smith, T. A. Wark, C. J. Brinker, *Coord. Chem. Rev.*, **1992**, *112*, 81.
- ¹¹³ R. A. Howie, W. Moser, *Nature*, **1968**, *219*, 372.
- ¹¹⁴ R. R. Holmes, *Acc. Chem. Res.*, **1989**, *22*, 190.

- ¹¹⁵ P. Kircher, G. Huttner, L. Zsolnai, A. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 1666.
- ¹¹⁶ P. H. Harrison, B. J. Haylett, T. J. King, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1978**, 112.
- ¹¹⁷ N. Hollingsworth, G. A. Horley, M. Mazhar, M. M. Mahon, K. C. Molloy, P. W. Haycock, C. P. Myers, G. W. Critchlow, *Appl. Organomet. Chem.*, **2006**, *20*, 687.
- ¹¹⁸ I. Wakeshima, I. Kijima, *Chem. Lett.*, **1972**, 325.
- ¹¹⁹ T. B. Brill, N. C. Campbell, *Inorg. Chem.*, **1973**, *12*, 1884.
- ¹²⁰ (a) M. J. Hampden-Smith, T. A. Wark, A. L. Rheingold, J. C. Huffman, *Can. J. Chem.*, **1991**, *69*, 121. (b) H. Reuter, M. Kremser, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1991**, *598/599*, 259. (c) C. D. Chandler, J. Caruso, M. J. Hampden-Smith, A. L. Rheingold, *Polyhedron*, **1995**, *14*, 2491.
- ¹²¹ L. R. Sita, J. R. Babcock, R. Xi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 10912.
- ¹²² L. R. Sita, R. Xi, G. P. A. Yap, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 756.
- ¹²³ A. I. Yanovskii, N. Y. Turova, E. P. Turevskaya, Y. T. Struchkov, *Koord. Khim.*, **1982**, *8*, 153.
- ¹²⁴ T. J. Boyle, T. M. Alam, M. A. Rodriguez, C. A. Zechmann, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 2574.
- ¹²⁵ (a) M. S. Holt, W. L. Wilson, J. H. Nelson, *Chem. Rev.*, **1989**, *89*, 11. (b) M. F. Lappert, R. S. Rowe, *Coord. Chem. Rev.*, **1990**, *100*, 267. (c) M. Veith, S. Weidner, K. Kunze, D. Kafer, J. Han, V. Huch, *Coord. Chem. Rev.*, **1994**, *137*, 297.
- ¹²⁶ (a) R. F. Bryan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 696. (b) M. Weidenbruch, A. Stilter, K. Peters, H. G. van Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1996**, *622*, 534.
- ¹²⁷ (a) C. A. Jaska, A. Bartole-Scott, I. Manners, *Dalton Trans.*, **2003**, 4015. (b) A. R. McWilliams, H. Dorn, I. Manners, *Top. Curr. Chem.*, **2002**, *220*, 141.
- ¹²⁸ M. Afzaal, M. A. Malik, P. O'Brien, *Chem. Commun.*, **2004**, 334.
- ¹²⁹ (a) M. Afzaal, D. Crouch, M. A. Malik, M. Motevalli, P. O'Brien, J. H. Park, J. D. Woollins, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 171. (b) M. Afzaal, K. Ellwood, N. L. Pickett, P. O'Brien, J. Raftery, J. Waters, *J. Mater. Chem.*, **2004**, *14*, 1310.
- ¹³⁰ (a) T. Chivers, T. J. Clark, M. Krahn, M. Parvez, G. Schatte, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 1857. (b) T. Chivers, D. J. Eisler, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 6686.
- ¹³¹ (a) M. Veith, M. L. Sommer, D. Jager, *Chem. Ber.*, **1979**, *112*, 2581. (b) M. Veith, O. Recktenwald, *Z. Naturforsch.*, **1983**, *38b*, 1054.
- ¹³² M. Veith, G. Schlemmer, *Chem. Ber.*, **1982**, *115*, 2141.
- ¹³³ M. Veith, M. Opsolder, M. Zimmer, V. Huch, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 1143.
- ¹³⁴ (a) A. Bashall, N. Feeder, E. A. Harron, M. McPartlin, M. E. G. Mosquera, D. Saez, D. S. Wright, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 4104. (b) A. Bashall, A. Ciulli, E. A. Harron, G. T. Lawson, M. McPartlin, M. E. G. Mosquera, D. S. Wright, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 1046.
- ¹³⁵ H. Chen, R. A. Bartlett, H. V. Rasika Dias, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 3390.
- ¹³⁶ (a) R. E. Allan, M. A. Beswick, A. J. Edwards, M. A. Paver, M. A. Rennie, P. R. Raithby, D. S. Wright, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 1991. (b) R. E. Allan, M. A. Beswick, N. L. Cromhout, M. A. Paver, P. R. Raithby, A. Steiner, M. Trevithick, D. S. Wright, *Chem. Commun.*, **1996**, 1501.
- ¹³⁷ R. E. Allan, M. A. Beswick, G. R. Coggan, P. R. Raithby, A. E. H. Wheatley, D. S. Wright, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 5202.
- ¹³⁸ M. Veith, W. Frank, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1985**, *24*, 223.
- ¹³⁹ M. Veith, M. Grosser, O. Recktenwald, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, *216*, 27.
- ¹⁴⁰ T. Chivers, T. J. Clark, M. Parvez, Gabriele Schatte, *Dalton Trans.*, **2003**, 2107.
- ¹⁴¹ (a) T. A. George, K. Jones, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 2157. (b) J. K. Brask, T. Chiver, M. Parvez, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, *39*, 958.
- ¹⁴² D. Dakternieks, T. S. B. Baul, S. Dutta, E. R. T. Tiekink, *Organometallics*, **1998**, *17*, 3058.
- ¹⁴³ M. Veith, H. Lange, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1980**, *19*, 401.
- ¹⁴⁴ B. Galan, M. E. G. Mosquera, J. S. Palmer, P. R. Raithby, D. S. Wright, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 1043.
- ¹⁴⁵ (a) A.-M. Sapse, P. v. R. Schleyer, **1995**, *Lithium Chemistry; A Theoretical and Experimental Overview*, Wiley, New York, pp. 227, 295. (b) M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 2547. (c) M. M. Olmstead, J. T. Ellison, P. P. Power, S. C. Shoner, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 2888. (d) F. A. Cotton, R. L. Luck, K.-A. Son, *Inorg. Chim. Acta*, **1991**, *179*, 11.
- ¹⁴⁶ T. Chivers, G. Schatte, *Chem. Commun.*, **2001**, 2264.
- ¹⁴⁷ Y. Zhou, D. S. Richeson, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10850.
- ¹⁴⁸ (a) W-P. Leung, W-H. Kwok, L. T. C. Law, Z-Y. Zhou, T. C. W. Mak, *Chem. Commun.* **1996**, 505. (b) M.

- C. Kuchta, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8372.
- ¹⁴⁹ T. Chivers, D. J. Eisler, J. S. Ritch, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2004**, *630*, 1941.
- ¹⁵⁰ M. Veith, J. Fischer, T. R. Prout, M. Notzel, P. Hobein, V. Huch, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 4130.
- ¹⁵¹ (a) M. Veith, *Angew. Chem.*, **1975**, *87*, 287. (b) M. Veith, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1975**, *14*, 263.
- ¹⁵² K. Jones, *Comprehensive Inorganic Chemistry, The Chemistry of Nitrogen*, Pergamon Reso, Oxford, **1975**, pp 245.
- ¹⁵³ (a) B. Dietrich, J. Guilhem, J. M. Lehn, C. Pascard, E. Sonveaux, *Helv. Chim. Acta*, 1984, *67*, 91. (b) B. Metz, J. M. Rosalky, R. Weiss, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1976**, 533. (c) R. A. Bell, G. G. Christoph, F. R. Fronzek, R. E. Marsh, *Science*, **1975**, *190*, 151.
- ¹⁵⁴ N. G. Parsonage, L. A. Staveley, *Disorder in Crystals*, Clarendon, Oxford, **1978**.
- ¹⁵⁵ (a) N. Tokitoh, R. Okazaki, *The Chemistry of Organic Germanium, Tin and Lead Compounds*, Vol. 2, Part 1, Wiley, Chichester, 2002, pp. 843. (b) N. Tokitoh, R. Okazaki, *Adv. Organomet. Chem.* 2001, *47*, 121. (c) R. Okazaki, N. Tokitoh, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 625. (d) P. P. Power, *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 3463. (e) M. Saito, N. Tokitoh, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11124.
- ¹⁵⁶ (a) W.-P. Leung, W.-H. Kwok, L. T. C. Law, Z.-Y. Zhou, T. C. W. Mak, *Chem. Commun.*, **1996**, 505. (b) M. Saito, N. Tokitoh, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 11124.
- ¹⁵⁷ M. C. Janzen, H. A. Jenkins, L. M. Rendina, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 2123.
- ¹⁵⁸ (a) F. Benevelli, E. L. Doyle, E. A. Harron, N. Feeder, E. A. Quadrelli, D. Saez, D. S. Wright, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 1501. (b) D. R. Armstrong, F. Benevelli, A. D. Bond, N. Feeder, E. A. Harron, A. D. Hopkins, M. McPartlin, D. Moncrieff, D. Saez, E. A. Quadrelli, A. D. Woods, D. S. Wright, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 1492.
- ¹⁵⁹ F. Benevelli, E. M. Doyle, E. A. Harron, N. Feeder, E. A. Quadrelli, D. Saez, D.S. Wright, *Angew. Chem.*, **2000**, *112*, 1559.
- ¹⁶⁰ K. Okamura, B. Nasr, R. A. Branda, H. Hahn, *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 4607.
- ¹⁶¹ (a) S. V. Nand, K. Ankur, K. Brijesh, M. B. Raj, Mehta Bodh, *Solid State Sci.*, **2008**, *10*, 569. (b) E. Kroke, M. Schwarz, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, *248*, 493. (c) N. Scotti, W. Kockelmann, J. Senker, S. Trassel, H. Jacobs, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1999**, *625*, 1435. (d) L. Maya, *Inorg. Chem.*, **1992**, *31*, 1958.
- ¹⁶² (a) D. R. Burfield, K. -H. Lee, R. H. Smithers, *J. Org. Chem.*, **1977**, *42*, 3060. (b) D. R. Burfield, R. H. Smithers, *J. Org. Chem.*, **1978**, *43*, 3966. (c) D. R. Burfield, R. H. Smithers, *J. Org. Chem.*, **1983**, *48*, 2420.
- ¹⁶³ S. D. Cosham, *Synthesis and characterisation of single-source CVD precursors for M-N-Si composites*, PhD. Thesis, (**2010**), University of Bath, United Kingdom.