



UNIVERSITATEA
BABEŞ-BOLYAI



Universitatea Babeş-Bolyai

Cluj-Napoca, ROMÂNIA

Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică

Departamentul de Chimie

Centrul de chimie supramoleculară, organică și organometalică

**PROGRESE ÎN CHIMIA ORGANOMETALICĂ A STANIULUI(IV)
ȘI PLUMBULUI(II)**

Rezumatul tezei de Doctorat

Adrian-Alexandru SOMEȘAN

Conducător științific: **Acad. Cristian SILVESTRU**

Cluj-Napoca

2019



UNIVERSITATEA
BABEȘ-BOLYAI



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

Adrian-Alexandru SOMEȘAN

**PROGRESE ÎN CHIMIA ORGANOMETALICĂ A STANIULUI(IV)
ȘI PLUMBULUI(II)**

Rezumatul tezei de Doctorat

Comisia de doctorat:

Președinte: Prof. Dr. Ion GROSU, membru corespondent al Academiei Române – Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică, Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca

Conducător științific: Acad. Cristian SILVESTRU – Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică, Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca, România.

Referenți: Acad. Ionel HAIDUC - – Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică, Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca, România.

Dr. Yann SARAZIN – Institut des Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226 CNRS – Université de Rennes 1, Franța.

Acad. Marius ANDRUH - Facultatea de Chimie, Universitatea București, România.

Data susținerii publice: 08 Octombrie 2019

Cuprins

Listă de abrevieri

Introducere generală	1
PARTEA 1	7
Sinteza, reactivitatea și caracterizarea structurală a unor noi compuși staniu(IV) organici conținând liganzi organici cu abilități donoare	7
1.1. Studiu de literatură	7
1.1.1. Compuși staniu(IV) organici cu liganzi care au legături –C=N–	8
1.1.2. Compuși staniu(IV) organici folosiți ca liganzi pentru metale tranziționale	24
1.2. Obiective	41
1.3. Contribuții originale	42
1.3.1. Compuși staniu(IV)-organici ce conțin fragmentul 2-[(CH₂O)₂CH]C₆H₄	43
1.3.2. Specii staniu(IV)-organice ce conțin fragmentul 2-(O=CH)C₆H₄ și produși de condensare aldolică	52
1.3.3. Compuși staniu(IV)-organici cu legătură –C=N–	68
1.3.4. Complecși heterobimetalici având ca liganzi derivați staniu(IV) organici	84
1.4. Concluzii	91
1.5. Partea experimentală	93
1.5.1. Informații generale	93
1.5.2. Proceduri de sinteză	95
Sinteza [2-[(CH ₂ O) ₂ CH]C ₆ H ₄]SnPh ₃ (1)	95
Sinteza [2-[(CH ₂ O) ₂ CH]C ₆ H ₄]SnPh ₂ I (2)	97
Sinteza [2-[(CH ₂ O) ₂ CH]C ₆ H ₄]SnPhI ₂ (3)	98
Sinteza [2-(O=CH)C ₆ H ₄]SnPh ₃ (4)	99
Sinteza [2-(O=CH)C ₆ H ₄]SnPh ₂ I (5)	100
Sinteza [2-(O=CH)C ₆ H ₄]SnPhI ₂ (6)	101
Sinteza [2-(O=CH)C ₆ H ₄]SnMe ₂ (NCS) (7)	102
Sinteza [2-{CH ₃ C=OCH ₂ (OH)CH}C ₆ H ₄]SnMe ₂ Br (8)	103
Sinteza [2-{CH ₃ C=OCH ₂ (OH)CH}C ₆ H ₄]SnPh ₂ Cl (9)	104
Sinteza [2,2'-{(CH ₂ N=CH)C ₆ H ₄ } ₂][SnMe ₂ NCS] ₂ (10)	105
Sinteza [2-(4'-PyCH ₂ N=CH)C ₆ H ₄]SnPh ₃ (11)	106
Sinteza [2-(3',5'-(MeOOC) ₂ -C ₆ H ₃ N=CH)C ₆ H ₄]SnPh ₃ (12)	108
Sinteza [2-(4'-PyCH ₂ NHCH ₂)C ₆ H ₄]SnPh ₃ (13)	110
Sinteza [{2-(O=CH)C ₆ H ₄ }Me ₂ SnO(O)CC ₅ H ₄ N-4]ZnTTP (14)	112
Sinteza [{2-(4'-PyCH ₂ N=CH)C ₆ H ₄ }SnPh ₃] ₂ PdCl ₂ (15)	113

PARTEA A 2-A	114
Sinteza și caracterizarea structurală a unor noi specii homo- și heteroleptice cu plumb(II)	114
2.1. Studiu de literatură	115
2.1.1. Alcoxizi homo- și heteroleptici de Pb(II)	116
2.1.2. Complecși aril-plumb(II)	125
2.2. Obiective	138
2.3. Contribuții originale	139
2.3.1. Complecși cu plumb(II)	140
2.4. Concluzii	157
2.5. Partea experimentală	159
2.5.1. Informații generale	159
2.5.2. Proceduri de sinteză	161
Sinteza $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]\text{Pb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ (16)	161
Sinteza $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]\text{Pb}[\text{OB}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (17)	162
Sinteza $\text{Pb}[\text{OB}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$ (18)	163
Sinteza $\text{Sn}[\text{OB}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (19)	164
Sinteza $[\text{Pb}_4(\mu^4\text{-O})(\mu\text{-OCH}(\text{CF}_3)_2)_5(\mu^3\text{-OCH}(\text{CF}_3)_2)]$ (20)	165
Sinteza $[\text{Pb}\{\mu\text{-OSi}(\text{SiMe}_3)_3\}\{\text{OSi}(\text{SiMe}_3)_3\}]_2$ (21)	166
Sinteza $\text{Pb}[\text{N}(\text{Ad})\text{C}(\text{O})\text{OSi}(\text{SiMe}_3)_3]_2$ (22)	167
Sinteza $\text{Pb}[\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{NEt}_2][\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ (23)	168
Sinteza $\text{Pb}[\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{NEt}_2]_2$ (24)	169
Sinteza $\text{Pb}[\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{NEt}_2][\text{OB}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (25)	170
Anexe	171
Mulțumiri	197

Cuvinte-cheie: chimie organometalică, compuși staniu(IV) organici, Difrakție de raze X pe monocristal, ^{119}Sn RMN, plumb, complecși heterobimetalici, Pb(II), alcoxizi de plumb.

Introducere generală

Staniul și plumbul au fost menționate în primele cărți ale Vechiului Testament, ele fiind două dintre cele mai vechi elemente descoperite de oameni. Numele lor în limba latină *stannum* și *plumbum* dau și simbolurile chimice ale acestor elemente – Sn și Pb. Ceramica pentru sticlă a fost una dintre primele utilizări ale plumbului în Egiptul antic (7000-5000 î.Hr.), în timp ce romanii foloseau plumbul pentru canalizare sau țevi pentru apă. Prima apariție a staniului datează încă din Epoca de Bronz (3500-3200 î. Hr.). La Ur au fost găsite arme și unelte conținând un aliaj de 10-15% Sn cu Cu.

Staniul și plumbul pot fi găsite în două stări de oxidare: Sn(II), Sn(IV) și, respectiv Pb(II), Pb(IV). Sn(II) necesită orbitali $5p$ pentru a forma legături, în timp ce perechea de electroni neparticipantă se regăsește în orbitalul $5s$. Compușii de forma SnX_2 (stanilene) adoptă un unghi X-Sn-X cu o valoare de $90-100^\circ$. Utilizarea liganzilor cu efect atrăgător de electroni este o alternativă de a crește stabilitatea complexilor cu Sn(II) (ex. $:\text{SnCl}_2$, $:\text{SnF}_2$); De asemenea, liganzii voluminoși pot stopa formarea altor legături nedorite [ex. $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$]; altfel apare oxidarea la Sn(IV). În derivații de Sn(IV) centrul metalic este hibridizat sp^3 având o geometrie tetraedrică.

Pb(II) este cea mai întâlnită formă a plumbului în natură, dar se cunosc și compuși cu Pb(IV) (ex. PbEt_4 folosit ca aditiv pentru benzină). Prezența perechii de electroni $6s^2$ împreună cu distribuția orbitalilor $6p$ generează o serie de efecte electronice, dar și structurale, oferind astfel o varietate mare de geometrii de coordinare. Așa-numitul “inert pair effect” observat în cazul plumbului, este motivul principal pentru care speciile cu plumb preferă forma Pb(II) față de Pb(IV).

Prima utilizare industrială a unui derivat staniu(IV) organic a fost patentată de Standard Oil Development Co. pentru utilizarea unor compuși tetraalchil staniu ca stabilizatori pentru uleiurile transformatoarelor, în 1932. În aceeași perioadă, alți derivați staniu(IV) organici erau folosiți ca stabilizatori termici în industria PVC, catalizatori (în obținerea spumelor uretanice, cauciucurilor siliconice sau esterificare) sau ca biocide.

Corelarea structurală între comportamentul în soluție și în stare solidă al compușilor cu staniu sau plumb necesită metode diversificate de analiză. Spectroscopia RMN și difracția de raze X pe monocristal sunt două metode specifice pentru chimia studiată.

PARTEA 1.

Sinteza, reactivitatea și caracterizarea structurală a unor noi compuși staniu(IV) organici conținând liganzi organici cu abilități donoare

1.1. Studiu de literatură

Compușii staniu(IV) organici hipervalenți [sau hipercoordinați] sunt cunoscuți încă din 1963, când Hulme a investigat aductul format din clorura de trimetilstaniu(IV) și piridină, $[\text{Me}_3\text{SnCl}(\text{Py})]$, prin difracție de raze X pe monocristal, identificând astfel primul atom de staniu pentacoordinat într-o moleculă.

Primul capitol al acestei teze constă într-un studiu de literatură detaliat despre compuși staniu(IV) organici hipervalenți având liganzi cu o legătură dublă $-\text{C}=\text{N}\rightarrow\text{Sn}$ și atomul de azot coordinat intramolecular la centrul metalic. Acesta este urmat de un alt studiu de literatură cuprinzând complecși heterobimetalici staniu(IV) organici, iar la final partea de contribuții originale.

1.2. Obiective

Principala temă a prezentei lucrări a fost designul, sinteza și caracterizarea structurală a unor noi specii staniu(IV) organice conținând grupări organice cu atomi donori care pot coordina la metale tranziționale.

Compușii de tipul $\text{R}\text{SnPh}_n\text{X}_{3-n}$ ($n = 1-3$) având fragmentul organic $\text{R} = 2-[(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}]\text{C}_6\text{H}_4$ vor fi de asemenea sintetizați, întrucât ei sunt precursori importanți în chimia care urmează să fie dezvoltată.

Un alt pas important, este reprezentat de sinteza și caracterizarea structurală a unor noi specii staniu(IV) organice care conțin fragmentul $2-(\text{O}=\text{CH})\text{C}_6\text{H}_4$. Acestea vor fi folosite mai departe pentru a obține noi derivați (imino)arilstaniu(IV) având un atom de azot sp^2 coordinat intramolecular la centrul metalic.

Sinteza și caracterizarea unor noi complecși bimetalici conținând liganzi staniu(IV) organici va fi, de asemenea, o provocare.

1.3. Contribuții originale

Derivați cu legătură dublă –C=N– sunt cunoscuți de 40 de ani, dar majoritatea dintre aceștia conțin liganzi cu grupări oxazolin.

Compușii staniu(IV) organici cu liganzi ce conțin grupări iminice în brațul pendent pot fi obținuți prin reacții de condensare între precursori staniu(IV) organici ce conțin grupări carbonil și amine, rapoarte stoechiometrice potrivite.

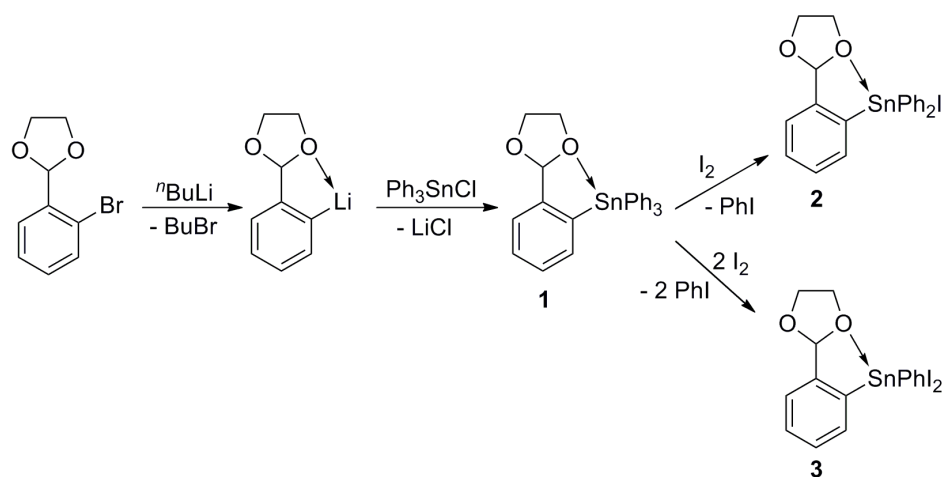
Pentru a obține precursori staniu(IV) organici cu grupări carbonil, reactivul 2-bromobenzaldehidă trebuie mai întâi protejat cu o grupare acetal. Compusul protejat care rezulta (dioxolan) este stabil la nucleofilii bazici (Mg, ⁿBuLi), putând fi astfel litiat cu ușurință folosind ⁿBuLi. Litierea este urmată de o reacție de metateză cu un halogenură staniu(IV) organică, ceea ce duce la izolarea derivatului staniu(IV) organic protejat. Deprotejarea grupării dioxolan are loc printr-o hidroliză în mediu acid, iar speciile rezultate pot fi folosite mai departe în reacții de condensare pentru a obține derivați cu legături C=N în brațul pendent.

1.3.1. Compuși staniu(IV)-organici ce conțin fragmentul 2-[CH₂O]₂CH]C₆H₄

Compușii [2-((CH₂O)₂CH]C₆H₄]SnPh₃ (**1**), [2-((CH₂O)₂CH]C₆H₄]SnPh₂I (**2**) și [2-((CH₂O)₂CH]C₆H₄]SnPhI₂ (**3**) au fost sintetizați conform schemei de mai jos (Schema 1). Ligandul de pornire, 2-(2-bromfenil)-1,3-dioxolan a fost obținut după un protocol din literatura de specialitate, și anume, prin reacția dintre 2-brombenzaldehydă și un echivalent de etilen glicol, folosind catalitic 4-MeC₆H₄SO₃H.

Litierea 2-(2-bromfenil)-1,3-dioxolan cu ⁿBuLi în hexan anhidru, sub atmosferă inertă de argon, a permis obținerea intermediarului o-litiat care a fost reacționat mai departe cu un echivalent de Ph₃SnCl în toluen, pentru a obține **1** cu un randament de 82%.

Compusul **1** a fost izolat sub forma unui solid alb, stabil în atmosferă. Acesta a fost reacționat cu iod elemental în diverse proporții pentru a genera compușii **2** și **3**. Ambele specii iodurate sunt solide alb-găbui, stabile în aer sau la umiditate la temperatura camerei.



Schema 1.

Spectrele RMN ale compușilor **1-3** au fost înregistrate în CDCl_3 , la temperatura camerei pe unul dintre spectrometrele RMN (400 sau 600 MHz).

Zona alifatică a celor 3 spectre ^1H RMN prezintă semnale de rezonanță similare: un singlet corespunzător atomului H_7 (în intervalul $\delta = 5.77\text{-}5.95$ ppm) și un sistem de spin AA'XX' situat între $\delta = 3.5 - 4$ ppm pentru atomii de hidrogen H_8 ai grupării 1,3-dioxolan. (Figura 1).

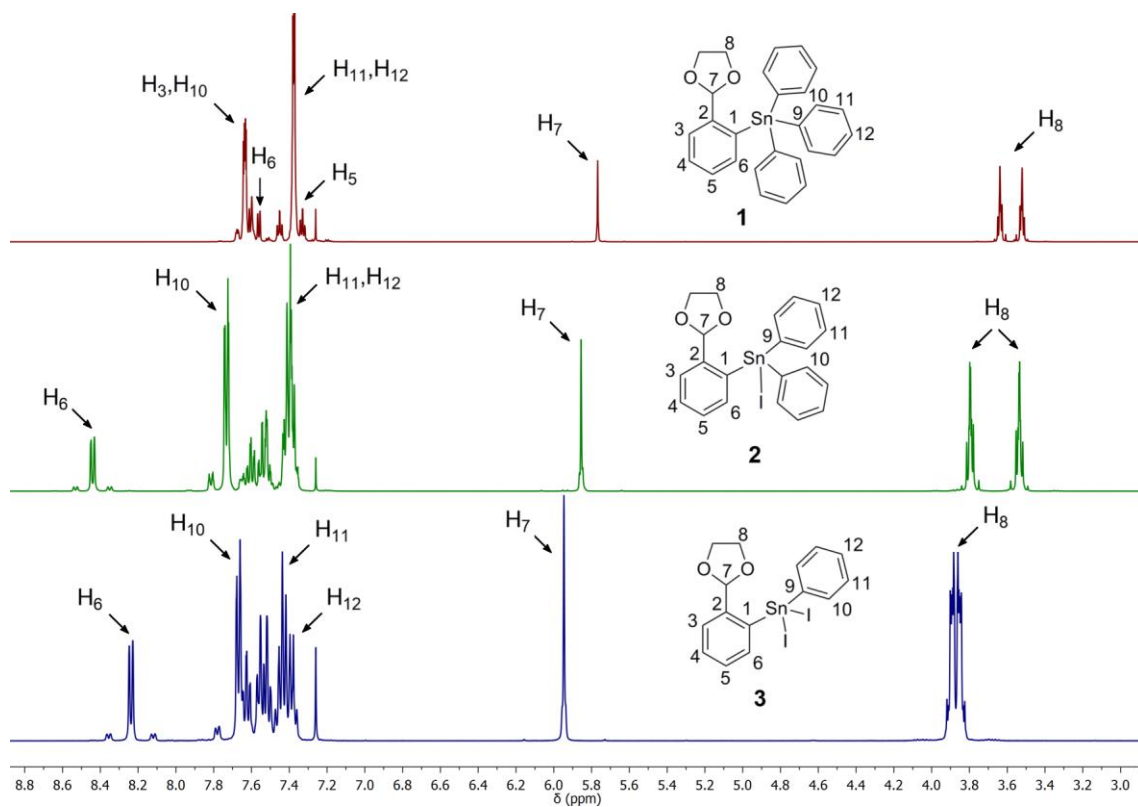


Figura 1. Spectrele ^1H RMN suprapuse (CDCl_3 , 20°C) ale compușilor **1** (roșu), **2** (verde) și **3** (albastru).

Deplasarea chimică ^{119}Sn RMN pentru **1** ($\delta = -131.24$ ppm) este în concordanță cu cele ale altor derivați staniu(IV) tetraorganici: Ph_4Sn ($\delta = -128.1$ ppm),¹⁰⁸ $(3\text{-anis})_4\text{Sn}$ ($\delta = -125.1$ ppm)¹⁰⁹ sau $(4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_4\text{Sn}$ ($\delta = -134.0$ ppm).¹⁰⁹ Această valoare indică prezența unui atom de staniu tetracoordinat în soluție, fără a exista o interacțiune intramoleculară $\text{O} \rightarrow \text{Sn}$. Timpul lung de achiziție al spectrului ^{119}Sn RMN pentru **1**, combinat cu o probă suficient de concentrată permite observarea sateliților ^{13}C .

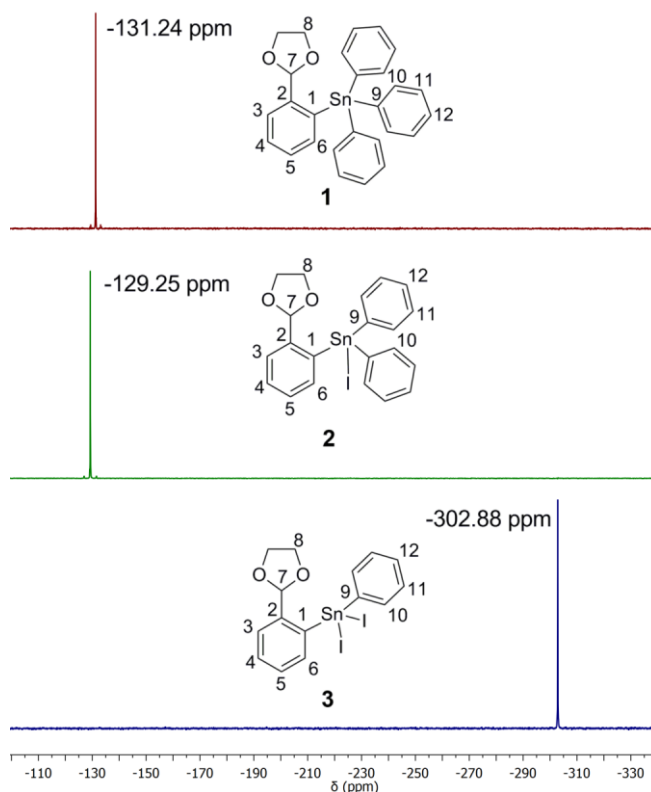


Figura 2. Spectrele ^{119}Sn RMN suprapuse (CDCl_3 , 149.2 MHz) pentru compușii **1** (roșu), **2** (verde) și **3** (albastru).

Substituția unei grupări fenil a compusului **1** cu un atom de I, nu aduce schimbări semnificative în spectrul ^{119}Sn RMN al compusului **2** (Figura 2). Însă, un al doilea atom de iod legat de centrul metalic vine cu o deplasare importantă în spectrul ^{119}Sn RMN al compusului **3**. Această valoare pentru compusul **3** ($\delta = -302.88$ ppm) este similară cu alte valori ale unor compuși staniu(IV) organici asemănători: $[2\text{-(Me}_2\text{NCH}_2\text{)C}_6\text{H}_4\text{]SnPhI}_2$ ($\delta = -337.4$ ppm),³⁰ dar mai ecranată față de cea pentru Ph_2SnI_2 ($\delta = -243.8$ ppm)¹¹⁰ ceea ce sugerează prezența interacțiunii intramoleculare $\text{O} \rightarrow \text{Sn}$ în soluție, deci un centru metalic pentacoordinat.

Spectrele de masă ale compușilor cu fragmentul 2-fenil-1,3-dioxolan au fost înregistrate folosind tehnica de ionizare chimică la presiune atmosferică (APCI). Spectrul

APCI(+) al compusului **1** prezintă peak-ul molecular la m/z 501.08867 (6.25%) $[M+H]^+$, în timp ce peak-ul de bază (m/z 379.01498) poate fi atribuit fragmentului $[\{2-(O=CH)C_6H_4\}SnPh_2+H]^+$. În spectrul MS al lui **2**, peak-ul de bază (m/z 423.02611) corespunde fragmentului $[[2-\{(CH_2O)_2CH\}C_6H_4]SnPh_2]^+$. Peak-ul molecular se observă la m/z 550.94684 (2.48%).

Spectrul de masă al lui **3** confirmă puritatea acestuia având peak-ul molecular la m/z 600.81864 (8.57%) $[M+H]^+$. Fragmentul $[M-I]^+$ este reprezentat de peak-ul de bază care se găsește la m/z 472.90580.

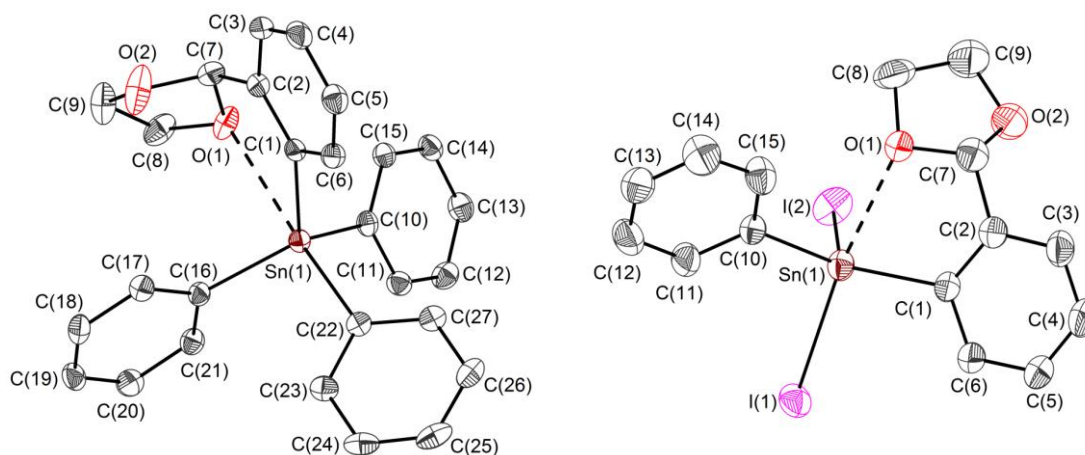


Figura 3. Reprezentările ORTEP ale $pR_{O(1)}R_{C(7)}$ -**1** (stânga) și **3** (dreapta) având 30% probabilitate a elipsoizilor și schema de numerotare a atomilor.

Structurile moleculare ale compuşilor **1** (Figura 3, stânga), **2** (Figura 4) și **3** (Figura 3, dreapta) prezintă următoarele caracteristici comune:

- atomul de staniu este implicat într-o geometrie de bipiramidă trigonală distorsionată, datorită unei coordineri intramoleculare a unui atom de oxigen din ciclul 1,3-dioxolan la centrul metalic; pentru a confirma această geometrie, valoarea coeficientului τ_5 trebuie monitorizată. Acest parametru τ_5 este definit de raportul $(\beta-\alpha)/60^\circ$, $\beta > \alpha$, unde β și α sunt cele mai mari două unghiuri la centrul metalic. Dacă τ_5 are valoarea mai aproape de 0, structura poate fi descrisă ca o piramidă pătrată, iar dacă aceasta e mai aproape de 1, descrierea corectă este cea de bipiramidă trigonală. Atunci când τ_5 este exact 0 sau 1, structura poate fi trată ca fiind ideală, dar de cele mai multe ori nu este cazul;¹¹¹
- Atomul de oxigen coordonat intramolecular, duce la formarea unor specii staniu(IV) organice cu număr mai mare de coordinare al centrului metalic, ex. de la patru la cinci;

- c) acești derivați pot fi studiați ca specii 10-Sn-5 (considerând nomenclatura $N\text{-X-L}$, unde N este numărul de electroni din stratul de valență al atomului central X care are L liganzi legați direct).¹¹²

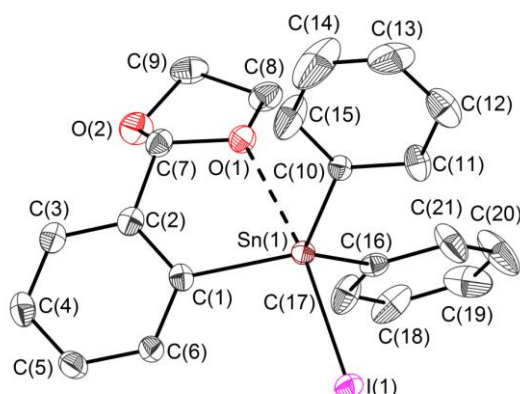
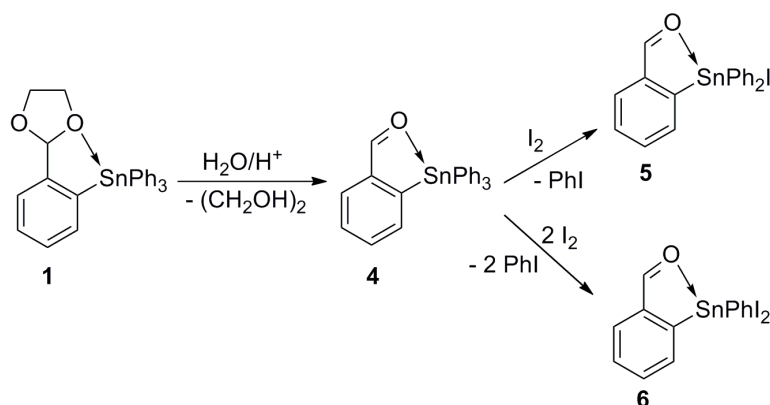


Figura 4. Reprezentarea ORTEP ilustrând izomerul $pR_{O(1)}S_{C(7)}\text{-2a}$ cu 30% probabilitate a elipsoizilor termali și schema de numerotare a atomilor.

1.3.2. Specii staniu(IV) organice ce conțin fragmentul $2\text{-(O=CH)C}_6\text{H}_4$ și produși de condensare aldolică

Compusul $[2\text{-(O=CH)C}_6\text{H}_4]\text{SnPh}_3$ (**4**) a fost preparat prin deprotejarea funcțiunii carbonil a compusului $[2\text{-}\{(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}\}\text{C}_6\text{H}_4]\text{SnPh}_3$ (**1**), folosind un protocol adaptat din literatură utilizat pentru mercur,¹¹⁶ seleniu,¹¹⁷ sau specii care conțin staniu (Schema 2).⁶⁷ Compusul **4** este un solid alb stabil la aer sau umiditate.

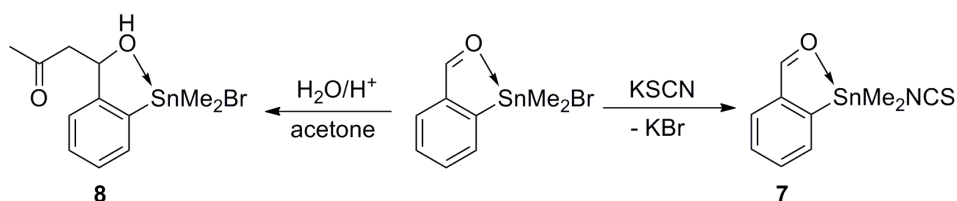


Schema 2. Sinteza compușilor **4-6**.

Tratarea lui **4** cu diferiți echivalenți de iod elemental permite obținerea compușilor $[2\text{-(O=CH)C}_6\text{H}_4]\text{SnPh}_2\text{I}$ (**5**) și $[2\text{-(O=CH)C}_6\text{H}_4]\text{SnPhI}_2$ (**6**) cu randamente foarte bune. Derivații

staniu(IV) organici iodurați sunt stabili la aer și au fost izolați sub forma unor solide de culoare albă (**5**) sau galben pal (**6**).

Deprotejarea precursorilor de tipul $[2-\{(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}\}\text{C}_6\text{H}_4]\text{SnR}_2\text{X}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$; $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$) în acetonă poate merge până la condensare aldolică dacă timpul de reacție este prea îndelungat (Schema 3).



Schema 3. Sinteza compușilor **7** și **8**.

O reacție de schimb ionic a precursorului $[2-(\text{O}=\text{CH})\text{C}_6\text{H}_4]\text{SnMe}_2\text{Br}$ ⁶⁷ cu exces de KSCN a condus la obținerea $[2-(\text{O}=\text{CH})\text{C}_6\text{H}_4]\text{SnMe}_2\text{NCS}$ (**7**) sub forma unui solid alb. Dacă același precursor este agitat pentru 48 ore la temperatura camerei în acetone cu o cantitate catalitică de acid *p*-toluensulfonic, se poate obține produsul de condensare aldolică $[2-\{\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}\}\text{C}_6\text{H}_4]\text{SnMe}_2\text{Br}$ (**8**). Similar, $[2-\{\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}\}\text{C}_6\text{H}_4]\text{SnPh}_2\text{Cl}$ (**9**) a fost izolat pornind de la $[2-(\text{O}=\text{CH})\text{C}_6\text{H}_4]\text{SnPh}_2\text{Cl}$ (sintetizat de la **5** cu NH_4Cl).

Prezența grupării carbonil $\text{O}=\text{CH}$ - în compușii **4-7** poate fi observată și în spectrele IR. Banda corespunzătoare vibrației de alungire a dublei legături $\text{C}=\text{O}$, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$, apare în intervalul $1710\text{-}1685\text{ cm}^{-1}$ dacă funcțiunea $\text{C}=\text{O}$ este legată de un fragment aromatic. Banda de absorbție IR specifică benzalhidei apare la 1696 cm^{-1} .¹¹⁸

Două benzi intense se pot observa la 1702 și 1675 cm^{-1} în spectrul IR al compusului **4**. Pentru **5** banda specifică apare ș la 1643 cm^{-1} , în timp ce pentru **6** aceasta a fost detectată la 1630 cm^{-1} . Aceste benzi $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ ale compușilor **5** și **6** evidențiază o coordinare intramoleculară a speciilor staniu(IV) organice întrucât benzile observate sunt deplasate față de cea a benzalhidei.

Comportamentul în soluție al compușilor **4-9** a fost investigat prin spectroscopie RMN. Atribuirea semnalelor de rezonanță din spectrele ^1H și ^{13}C RMN a fost efectuată cu ajutorul spectrelor de corelare 2D RMN (COSY, HSQC, HMBC).

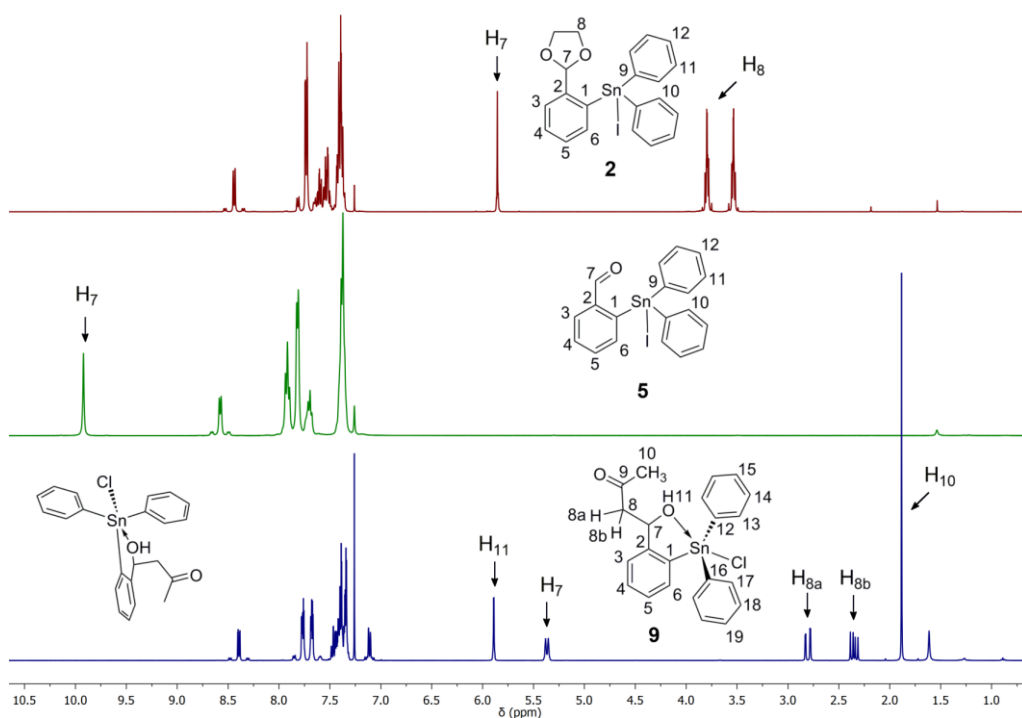


Figura 5. Spectrele ^1H RMN (CDCl_3 , 20°C) suprapuse pentru compușii **2** (roșu), **5** (verde) și **9** (albastru).

Spectrele RMN pentru compușii **4-9** au fost înregistrate în CDCl_3 la temperatură ambientală fie pe spectrometrul de 400 MHz sau pe cel de 600 MHz. Schimbarea hibridizării atomului C_7 de la sp^3 (acetal) la sp^2 (aldehidă) este evidențiată printr-o deplasare chimică semnificativă atât în spectrul ^1H RMN cât și în ^{13}C RMN. Semnalele de rezonanță pentru H_7 în acești compuși sunt mai dezecranate în comparație cu cele observate pentru materiile prime protejate. Toate semnalele de rezonanță dorite au fost regăsite în spectrul ^1H RMN al compusului **5** (Figura 5).

Cel mai dezecranat semnal din spectrul ^1H RMN al lui **5** este atribuit atomului H_7 din gruparea carbonil. Acest semnal nu mai apare în spectrul ^1H RMN al compusului **9**. În schimb, apare un dublet la 5.37 ppm (datorită cuplajului H-H cu hidrogenul H_{8b}) care poate fi atribuit atomului H_7 . Cei doi atomi de hidrogen (H_{8a} , H_{8b}) împreună cu H_7 generează un sistem de spin de tip AMX. Brațul pendent al compusului **9** nu prezintă comportament fluxional în soluție, fie din cauza unei interacțiuni puternice $\text{O} \rightarrow \text{Sn}$ sau datorită impedimentărilor sterice care blochează rotația în jurul legăturii $\text{C}(2)\text{-C}(7)$. Acest lucru este evident, întrucât se observă două seturi de semnale (atât în spectrul ^1H RMN cât și în cel ^{13}C RMN) pentru cele două grupări fenil legate de staniu, una fiind pe aceeași parte cu brațul pendent, iar cealaltă grupare prezintă un ambient diferit.

Spectrele ^1H și ^{13}C RMN ale compușilor **4** și **6** prezintă câteva aspecte comune: semnalele de rezonanță pentru atom H_7 se află în jurul valorii de 10 ppm cum era de așteptat pentru un atom de hidrogen carbonilic. Spectrul ^1H RMN al lui **6** este mai bine rezolvat decât cel al compusului **4** care are trei grupări fenil legate de staniu și dă doi multipleteți pentru 5 tipuri de atomi de hidrogen (Figura 6, *stânga*). Semnalul corespunzător pentru H_6 are de asemenea o deplasare importantă în cazul lui **6** (8.39 ppm) comparată cu cea observată pentru același atom de hidrogen din compusul de pornire **4** (7.76 ppm). Această dezecranare este o consecință a celor 2 atomi de iod legați de staniu care cresc aciditatea Lewis a acestuia.

Spectrele ^{13}C RMN ale compușilor **4** și **6** prezintă toate semnale dorite. (Figura 6, *dreapta*). Semnalele de rezonanță corespunzătoare lui C_7 sunt în jurul valorii de 195 ppm, în timp ce restul semnalelor pentru atomii de carbon aromatici sunt dispersate între 128 și 142 ppm.

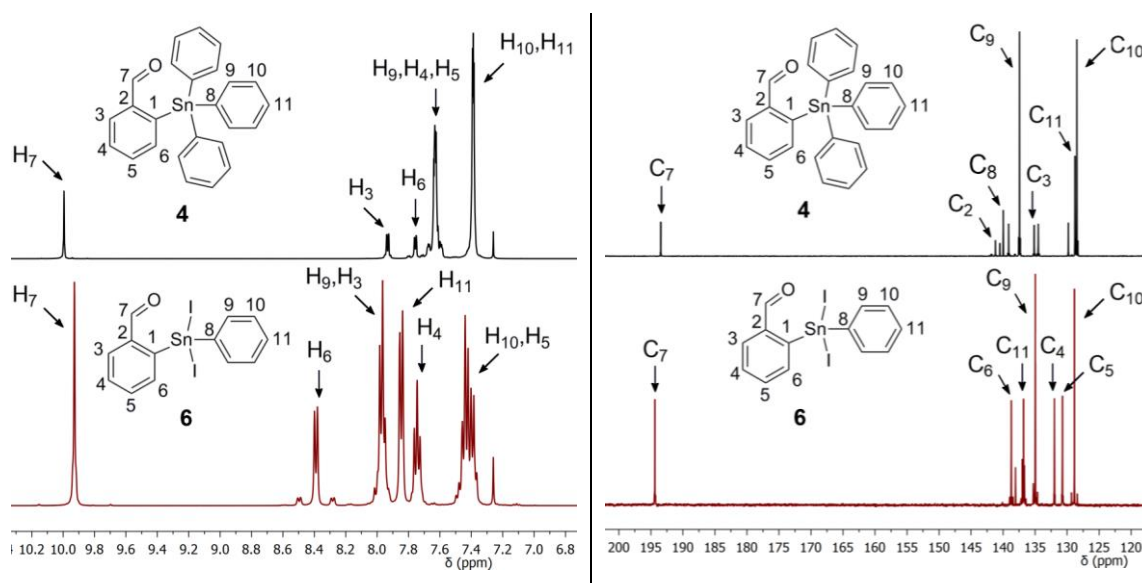


Figura 6. Spectrele ^1H (*stânga*) și ^{13}C RMN (*dreapta*) (CDCl_3 , 20 °C) suprapuse pentru compușii **4** (negru) și **6** (roșu).

Fiecare dintre spectrele ^{119}Sn RMN ale compușilor **4-9** prezintă un singur semnal de rezonanță ceea ce confirmă prezența unei singure specii chimice cu staniu în soluție (Figura 7). Un comportament chimic similar cu cel întâlnit în cazul compușilor protejați se poate observa și pentru derivații **4-6**, unde, un al doilea atom de de ion legat la centrul metalic aduce o ecranare semnificativă observată în spectrul ^{119}Sn RMN al lui **6** (-312.74 ppm) comparativ cu deplasarea chimică pentru compusul **5** (-118.25 ppm). Datorită unui cuplaj ^{119}Sn - ^{14}N , semnalul de rezonanță ^{119}Sn RMN al lui **7** apare sub forma de triplet ($^1J_{\text{SnN}} = 136.7$

Hz), evidențiind modul de legare al grupării NCS prin atomul de azot legat de staniu. Acest fenomen a fost observat și în cazul altor derivați staniu(IV) organici cu fragmentul 2-(Me₂NCH₂)C₆H₄.²⁸ Această afinitate ridicată a staniului pentru azot, permite speciilor staniu(IV) organice cu pseudohalogenuri să fie utilizate ca spaceri în chimia coordinativă pentru metale tranziționale cu afinitate pentru calcogeni soft (S, Se).

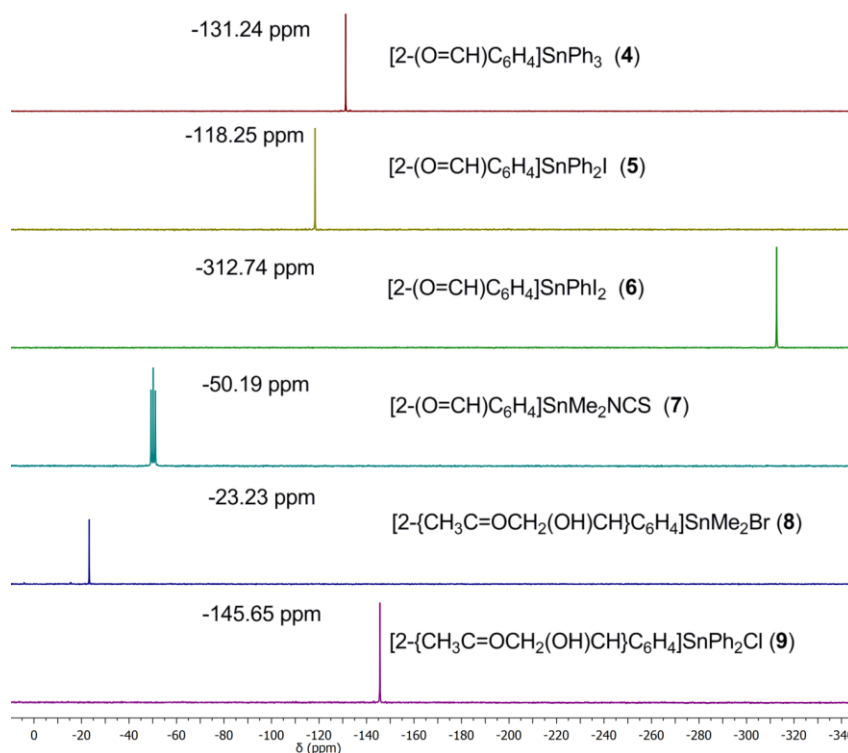


Figura 7. Spectrele ¹¹⁹Sn RMN (CDCl₃, 149.2 MHz) suprapuse pentru compușii 4-9.

Valorile găsite în spectrele ¹¹⁹Sn RMN pentru 7 și 8 sunt asemănătoare cu cele observate pentru [2-(Me₂NCH₂)C₆H₄]SnMe₂Br³¹ ($\delta = -55.5$ ppm), [2-(Me₂NCH₂)C₆H₄]SnMe₂NCS ($\delta = -95.9$ t, $^1J_{\text{SnN}} = 139.4$ Hz) sau [2-(O=CH)C₆H₄]SnMe₂Br ($\delta = 4.1$ ppm) și sunt specifice pentru specii având un atom de staniu pentacoordinat în soluție.

Cristalele derivaților 5 și 9 conțin două molecule distincte în unitatea asimetrică care prezintă mici variații pentru anumite unghiuri și distanțe interatomice. Merită menționate câteva aspecte comune pentru structurile compușilor 5, 6 și 9 (Figura 8): toți acești compuși sunt specii 10-Sn-5 cu un atom de staniu pentacoordinat, datorită unei puternice interacțiuni intramoleculare O→Sn, ceea ce conduce la o geometrie de bipiramidă trigonală distorsionată. Un atom de halogen este mereu în *trans* față de oxigenul coordonat intramolecular la staniu cei doi atomi ocupând pozițiile axiale ale bipiramidei trigonale. La înlocuirea unei grupări fenil cu un al doilea atom de iod (6)

geometria de coordinare devine mai distorsionată întrucât unghiurile între atomii din pozițiile ecuatoriale variază între $107.4(2)^\circ$ și $131.8(3)^\circ$, destul de departe de valoarea standard de 120° .

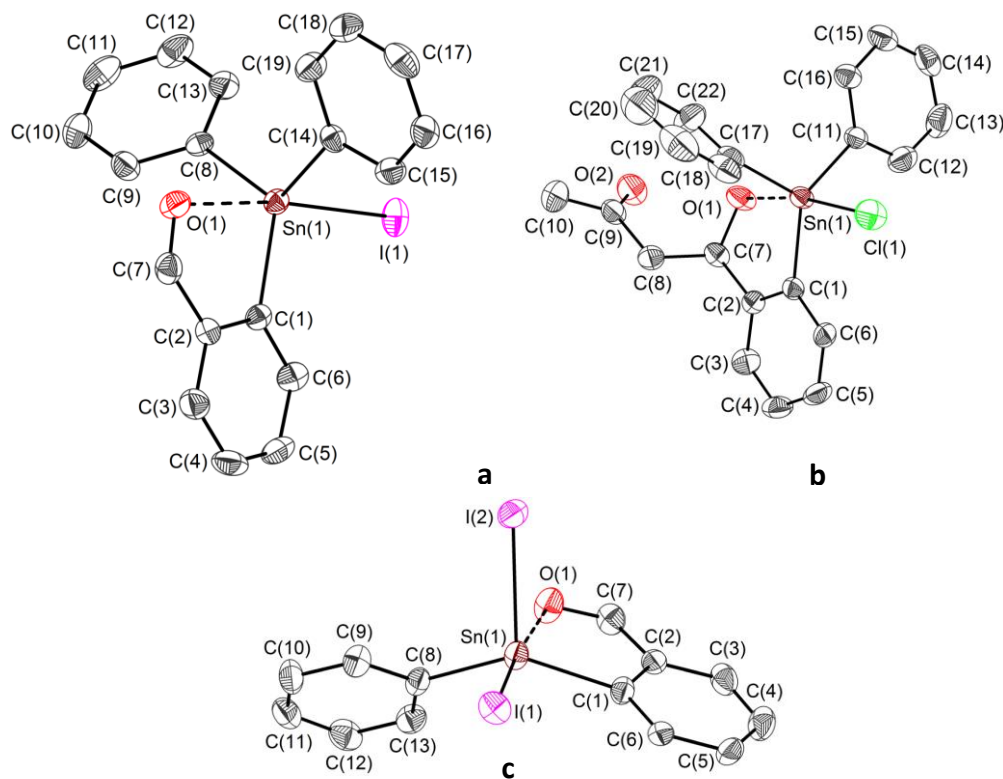


Figura 8. Reprezentările ORTEP ale compușilor **5a** (a), $pS_{O(1)}-R_{C(7)}$ -**9a** (b) și **C-6** (c) ilustrând elipsoizii termali la 30% probabilitate și schemele de numerotare ale atomilor (atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate).

Cristalul compusului **7** conține două molecule distincte în unitatea asimetrică. Pentru structurile compușilor **7a**, **7b** și **8** geometria de coordinare este de bipiramidă trigonală distorsionată [$\tau_5 = 0.83$ (**7a**), 0.80 (**7b**) and 0.83 (**8**)]. (Figura 9)

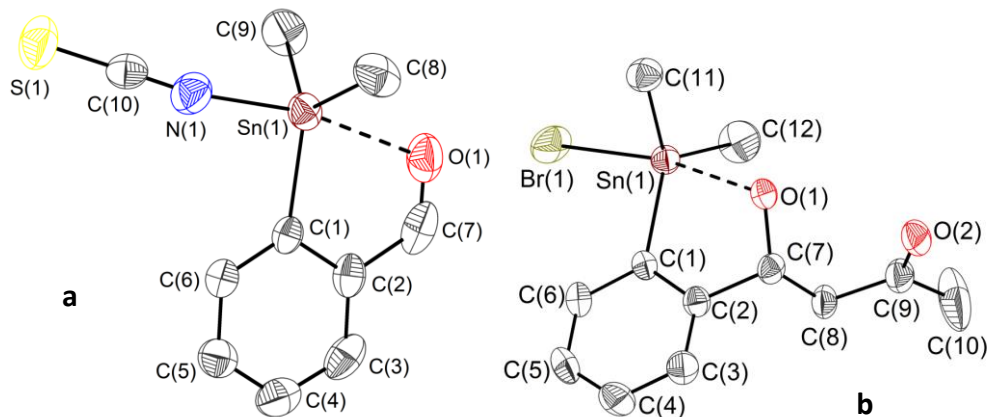
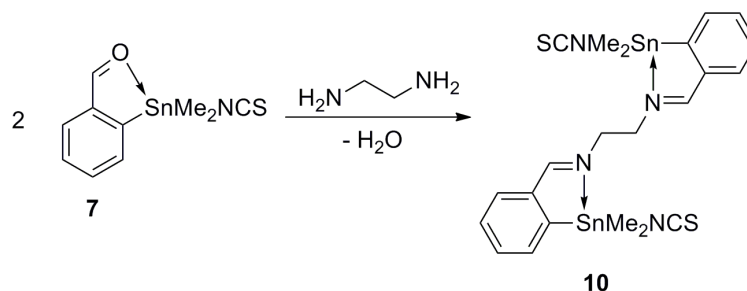


Figura 9. Reprezentările ORTEP pentru **7a** (a) și $pS_{O(1)}-R_{C(7)}$ -**8** (b), ilustrând elipsoizii termali la 30% probabilitate și schema de numerotare a atomilor.

1.3.3. Compuși staniu(IV)-organici cu legătură –C=N–

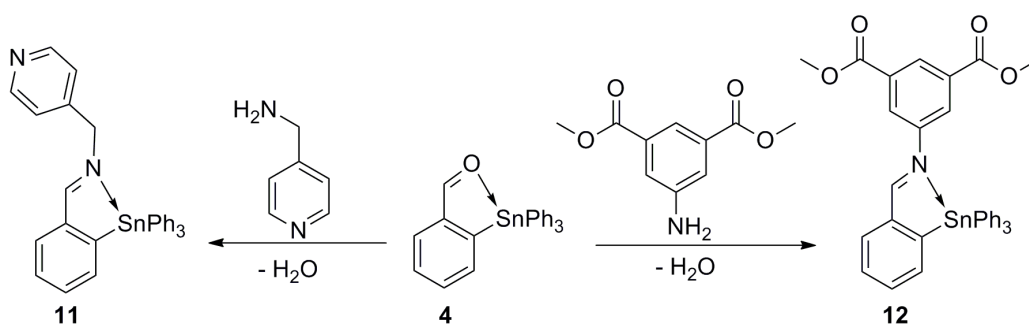
Compușii **10-12** au fost obținuți în urma unor reacții de condensare între specii staniu(IV) organice cu fragmente 2-(O=CH)C₆H₄ și diferite amine, folosind stoechiometria necesară.



Schema 4. Sinteza of **10**.

Compusul (SCN)SnMe₂[2-C₆H₄(CH=NCH₂CH₂N=CH)-2'-C₆H₄]Me₂Sn(NCS) (**10**) a fost obținut după reacția a doi echivalenți din **7** cu un echivalent de etilendiamină fără folosi vreun solvent sau catalizator, doar prin simpla încălzirea a celor doi reactanți până la obținerea unei topituri (Schema 4).

Temperatura a fost menținută timp de 10 minute, iar apa rezultată din reacție a fost eliminată la vid, pentru a obține, practic, o conversie totală a reactivilor în compusul cu grupare iminică, așa cum a demonstrat spectrul ¹H RMN al produsului brut de reacție.

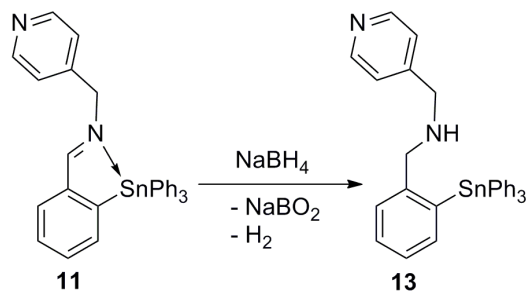


Schema 5. Sinteza compușilor **11** și **12**.

Similar compușii [2-(4'-PyCH₂N=CH)C₆H₄]SnPh₃ (**11**) și [2-(3',5'-(MeOOC)₂C₆H₃N=CH)C₆H₄]SnPh₃ (**12**) s-au obținut cu randamente excelente pornind de la compusul deprotejat **4** și amina corespunzătoare într-un raport molar de 1:1 (Schema 5).

Reducerea iminei **11** a fost posibilă după tratarea cu un exces de NaBH₄ în THF rezultând derivatul [2-(4'-PyCH₂NHCH₂)C₆H₄]SnPh₃ (**13**) cu un randament bun. (Schema 6).

Pașii reacției au trebuit repetați, după o primă etapă de prelucrare conversia era de doar 60%.



Schema 6. Sinteza aminei **13**.

Spectrele de masă de înaltă rezoluție ale compușilor **10-13** au fost înregistrate folosind metoda de ionizare chimică la presiune atmosferică și au confirmat identitatea compușilor sintetizați. Pentru **10** și **12** s-a utilizat acetonitril ca solvent, iar pentru **11** și **13** s-au utilizat amestecuri de solvenți din cauza solubilității reduse a compușilor (MeOH+CHCl₃ pentru **11** și MeCN+CH₂Cl₂ pentru **13**). Spectrul APCI(+) al lui **10** prezintă un peak la m/z 591.98898 (93.48%) [M–SCN⁺], în timp ce peak-ul de bază m/z 369.04111 s-a atribuit fragmentului [M–(SCN)₂–CH₃⁺]. Peak-ul molecular al compusului **11** apare la m/z 547.12062 (15.79%), iar cel de bază (m/z 469.07343) a fost atribuit fragmentului [M–Ph⁺]. Pentru **12** nu a fost observat peak-ul molecular, dar peak-ul de bază de la m/z 570.07211 corespunde fragmentului [M–Ph⁺]. Un pattern de fragmentare similar a fost observat și în cazul compusului **13** unde același fragment [M–Ph⁺] apare la m/z 471.08632, în timp ce peak-ul molecular este vizibil la m/z 549.13326 (66.98%).

Pentru compușii care conțin legături iminice, spectroscopia IR poate confirma prezența dublei legături C=N din moleculă. Banda caracteristică vibrației de alungire pentru legătura dublă carbon-azot se observă în intervalul 1690-1520 cm⁻¹.¹¹⁸ Spectrele IR ale acestor derivați conțin benzi de intensități medii către puternice care corespund acestor legături duble fiind observate la 1632 cm⁻¹ pentru **10**, 1645 cm⁻¹ pentru **11**, și 1634 cm⁻¹ pentru **12**. O bandă ascuțită de intensitate medie a fost detectată la 3307 cm⁻¹ în spectrul IR al lui **13**, fiind în zona caracteristică vibrației de alungire pentru legătura N–H a unei amine secundare.

Comportamentul în soluție al speciilor staniu(IV) organice **10-13** a fost studiat prin spectroscopie RMN. Spectrele RMN au fost înregistrate în CDCl₃ sau DMSO-d₆, iar atribuirea

semnalelor din spectrele ^1H și ^{13}C RMN a fost făcută cu ajutorul experimentelor RMN bidimensionale și al constantelor de cuplaj ai sateliților de staniu (unde aceștia sunt vizibili).

Din cauza solubilității reduse în CDCl_3 , spectrele RMN pentru compusul **10** au fost înregistrate în DMSO-d_6 , însă doar experimentele ^1H și ^{13}C RMN au oferit rezultate concludente, în timp ce în spectrul ^{119}Sn RMN nu a putut fi detectat nici un semnal de rezonanță.

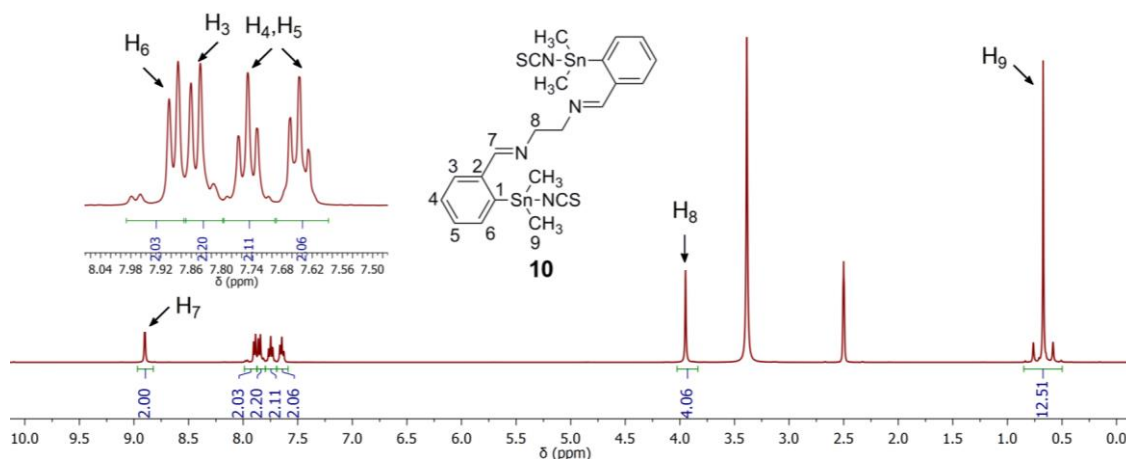


Figura 10. Spectrul ^1H RMN (DMSO-d_6 , $20\text{ }^\circ\text{C}$) al compusului **10**.

Toate semnalele dorite au fost regăsite în spectrul ^1H RMN al lui **10** (Figura 10). Semnalul din jurul valorii de $\delta = 9\text{ ppm}$ a fost atribuit atomului de hidrogen H_7 deplasarea chimică fiind specifică acestui tip de hidrogen. Conversia iminei **11** la amina **13** poate fi ușor monitorizată prin spectroscopie ^1H RMN, întrucât schimbarea hibridizării la atomul de carbon H_7 este evidentă în spectrul ^1H RMN al compusului **13** (Figura 11).

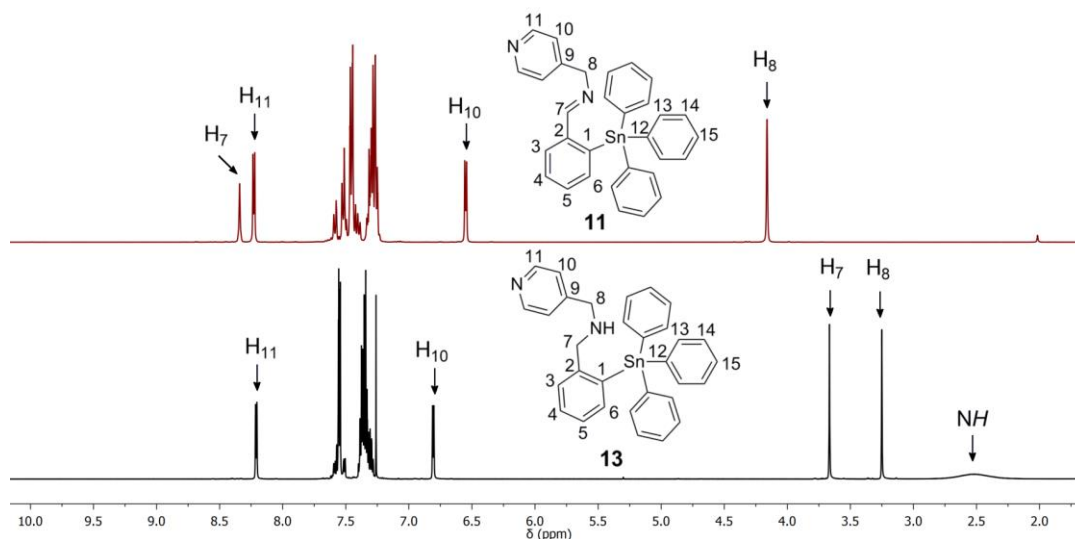


Figura 11. Spectrele ^1H RMN (CDCl_3 , $20\text{ }^\circ\text{C}$) suprapuse ale compuşilor **11** (roşu) și **13** (negru).

Fiecare dintre compușii **11-13** prezintă un singur semnal de rezonanță în spectrul ^{119}Sn RMN (Figura 12), însă pentru compusul **10** nu a putu fi detectat nici un semnal așa cum a fost menționat anterior.

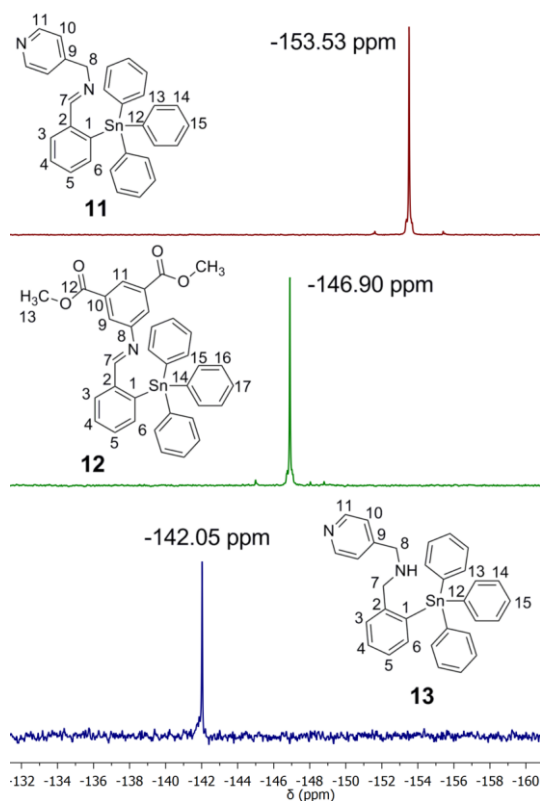


Figure 1a. Spectrele ^{119}Sn RMN (CDCl_3 , 20 °C) suprapuse le compușilor **11** (roșu), **12** (verde) și **13** (albastru).

Structurile moleculare ale compușilor **10-13** (Figurile 13-14) ilustrează câte un centru metalic pentacoordinat datorită coordinării intramoleculare $\text{N} \rightarrow \text{Sn}$.

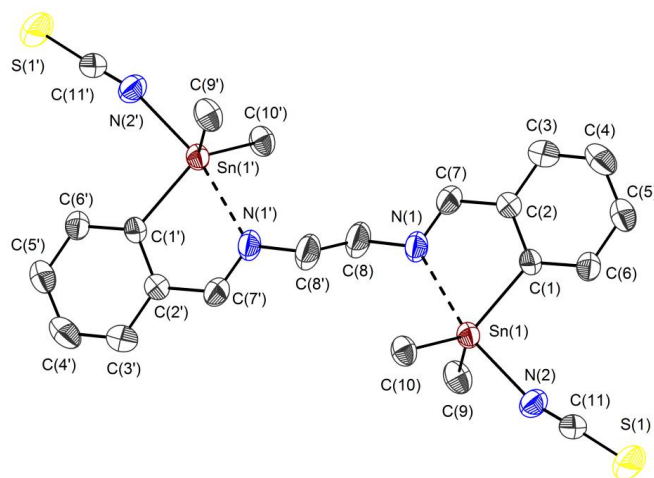


Figura 13. Reprezentarea ORTEP a lui **10** prezentând elipsozii termali la 30% probabilitate precum și schema de numerotare a atomilor.

Intensitatea acestor contacte intramoleculare variază în funcție de gruparea legată de staniu aflată în *trans* față de atomul de azot din brațul pendent (-NCS sau Ph, în acest caz). De asemenea, hibridizarea atomului de azot din brațul pendent al ligandului are o influență majoră asupra coordinării intramoleculare.

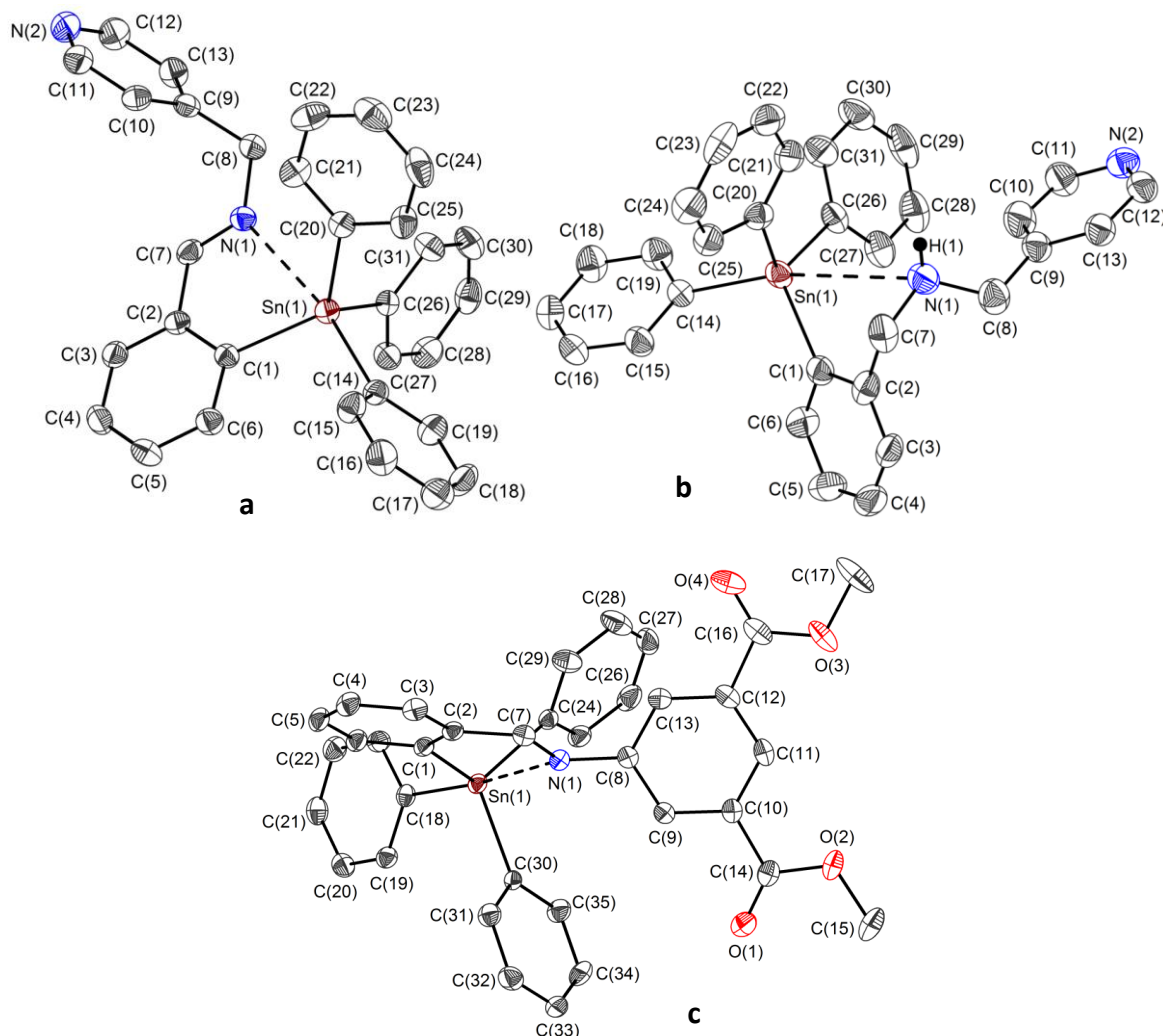
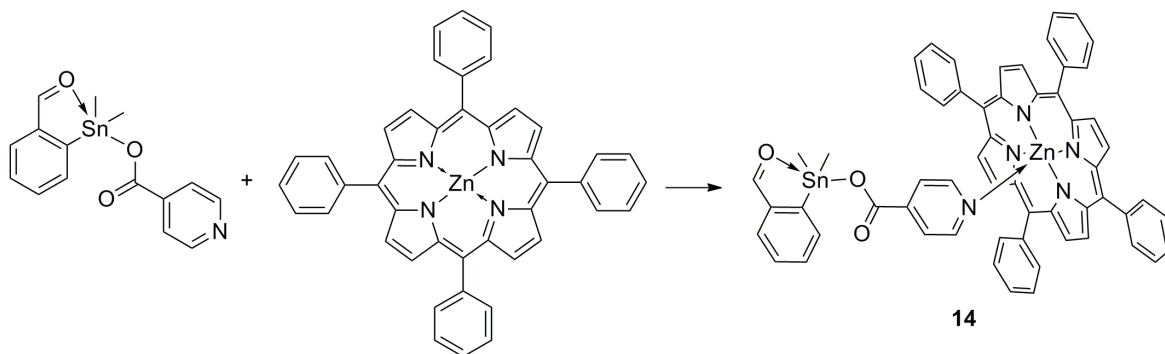


Figura 14. Reprezentările ORTEP ale derivațiilor **11** (a) **13** (b) și **12** (c) ilustrând elipsoizii termali la 30% probabilitate și schemele de numerotare a atomilor.

Contactul intramolecular N→Sn în **10** [2.398(4) Å] este mai puternic decât cele întâlnite în derivați de trifenilstaniu, ex. 2.759(2) Å pentru **11** și 2.792(2) Å pentru **12**, dar similar cu cele găsite în compuși analogi, ex: [2-(2'-PyCH₂N=CH)C₆H₄]SnMe₂Br [2.387(3) Å], [2-(4'-PyCH₂N=CH)C₆H₄]SnMe₂Br [2.376(4) Å], sau [2-{4'-{MeO(O)C}C₆H₄N=CH}C₆H₄]-SnMe₂Br [2.474(4) Å]. Aceste date indică faptul că prezența unei grupări fenil în *trans* față de atomul donor slăbesc această interacțiune intramoleculară N_{imină}→Sn, comparativ o halogenură sau o pseudohalogenură aflată în aceeași poziție în moleculă.

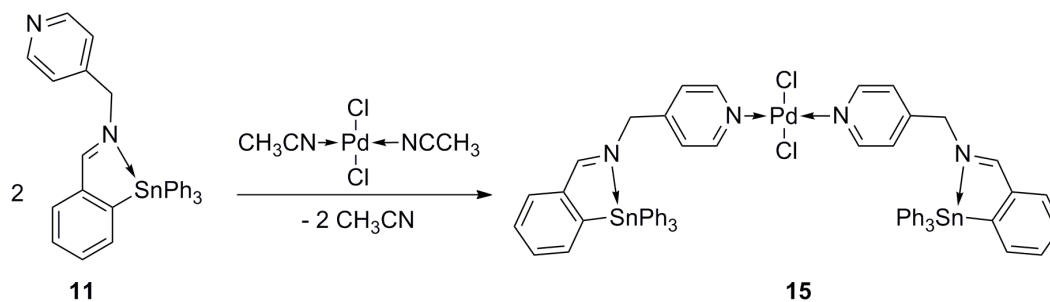
1.3.4. Complecși heterobimetalici având ca liganzi derivați staniu(IV) organici

Reacția dintre $[2-(\text{O}=\text{CH})\text{C}_6\text{H}_4]\text{Me}_2\text{SnO}(\text{O})\text{CC}_5\text{H}_4\text{N}-4$,¹²³ și ZnTPP în CH_2Cl_2 urmată de adăugarea unui strat de hexan, a permis izolarea complexului $[\{2-(\text{O}=\text{CH})\text{C}_6\text{H}_4\}\text{Me}_2\text{SnO}(\text{O})\text{CC}_5\text{H}_4\text{N}-4\}\text{ZnTPP}$ (**14**) sub formă de cristale violet închis (Schema 7). La utilizarea unei cantități de ligand staniu(IV) organic în exces nu s-a observat vreo schimbare a complexului obținut.



Schema 7. Sinteza complexului **14**.

Adăugarea a doi echivalenți de $[2-(4'\text{-PyCH}_2\text{N}=\text{CH})\text{C}_6\text{H}_4]\text{SnPh}_3$ (**11**) peste unul de $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ în CHCl_3 a condus la formarea $[\{2-(4'\text{-PyCH}_2\text{N}=\text{CH})\text{C}_6\text{H}_4\}\text{SnPh}_3\}_2\text{PdCl}_2$ (**15**) sub forma unei pudre galbene, nu foarte sensibilă la umiditate (Schema 8).



Schema 8. Sinteza complexului **15**.

Pentru complexul **15** s-au efectuat analize SM APCI(+) (în $\text{MeCN} + \text{CH}_2\text{Cl}_2$), iar pattern-ul de fragmentare a fost similar cu cel observat pentru compusul de pornire **11**. peak-ul molecular nu a fost vizibil, însă peak-ul corespunzător întregului ligand staniu(IV) organic a fost detectat la m/z 547.11743 (14.27%). Peak-ul de bază (m/z 469.07059) s-a atribuit fragmentului staniu(IV) organic fără o grupare fenil $[\text{R}-\text{Ph}^+]$. Puritatea complexului

heterometalic **15** a fost confirmată și de analiza elementală [$C_{62}H_{52}Cl_2N_4PdSn_2$ (MW = 1267.85): C, 58.73; H, 4.13; N, 4.42 Găsit: C, 58.77; H, 4.08; N, 3.80].

Spectrul IR al lui **14** evidențiază vibrația de alungire a dublei legături C=O, atât din gruparea carbonil cât și din cea carboxil fiind vizibile două benzi la 1591 cm^{-1} și, respectiv 1651 cm^{-1} . Pentru complexul **15** vibrația de alungire a legăturii duble C=N se observă la 1647 cm^{-1} , fiind în zona specifică a acestor tipuri de vibrații.

În soluție, complexii **14** și **15** au fost investigați prin spectroscopie RMN multinucleară. Spectrele RMN au fost măsurate în $CDCl_3$ iar atribuirea semnalelor 1H și ^{13}C RMN a fost făcută cu ajutorul experimentelor RMN bidimensionale și folosind constantele de cuplaj ale sateliților de staniu (acolo unde aceștia erau vizibili).

Spectrul 1H RMN al complexului **14** conține un sigur set de semnale de rezonanță corespunzător fragmentului staniu(IV) organic din moleculă. Se observă o ecranare importantă a tuturor semnalelor corespunzătoare ligandului staniu(IV) organic din **14** comparativ cu cele găsite pentru materia primă necomplexată la ZnTPP.

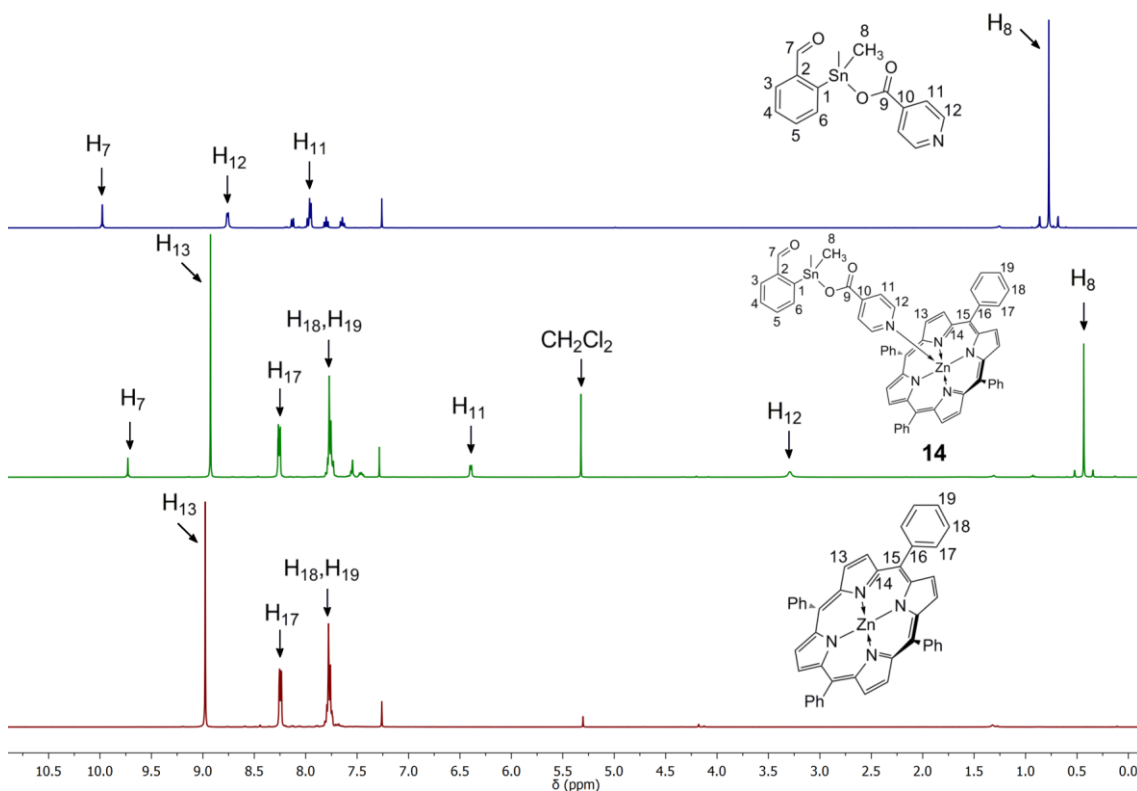


Figura 15. Spectrele 1H RMN ($CDCl_3$, $20\text{ }^\circ\text{C}$) suprapuse ale [2-(O=CH) C_6H_4]Me₂SnO(O)CC₅H₄N-4 (albastru), complexului **14** (verde) și ZnTPP (roșu).

Cea mai semnificativă deplasare se observă pentru atomii H₁₁ și H₁₂ din gruparea piridil care este coordonată la atomul de zinc (Figura 15). Semnalul pentru H₁₂ a fost deplasat

de la $\delta = 8.76$ ppm în precursorul staniu(IV) organic, la $\delta = 3.27$ ppm în **14**, în timp ce atomii H_{11} aveau deplasarea chimică la $\delta = 6.37$ ppm în **14**, față de $\delta = 7.95$ ppm în **11**. Aceste deplasări chimice sunt în concordanță cu alte sisteme piridină-ZnTPP raportate în literatură.¹²⁴ Hidrogenii din grupările metil legate de staniu (H_8) apar ca un singlet înconjurat de sateliți de staniu la $\delta = 0.41$ ppm în **14**, comparativ cu $\delta = 0.77$ ppm în ligandul necoordinat la ZnTPP.

Doar un singur semnal de rezonanță a fost detectat în spectrul ^{119}Sn RMN pentru fiecare dintre complexii **14** și **15** indicând astfel prezența unei singure specii în soluție. Mai mult, valorile deplasărilor chimice din spectrele ^{119}Sn RMN ale lui **14** ($\delta = -19.23$ ppm) și **15** ($\delta = -150.23$ ppm) diferă față de cele găsite pentru precursorii staniu(IV) organici.

Monocristale potrivite pentru difracția de raze X au fost obținute prin difuzia lentă a hexanului într-o soluție de CH_2Cl_2 a lui **14**, respectiv într-o soluție de CHCl_3 a lui **15**. Măsurătorile de raze X au fost efectuate la 150 K pentru a obține date de o calitate ridicată, însă chiar și așa, pentru **15** s-a observat o dezordine la o grupare fenil.

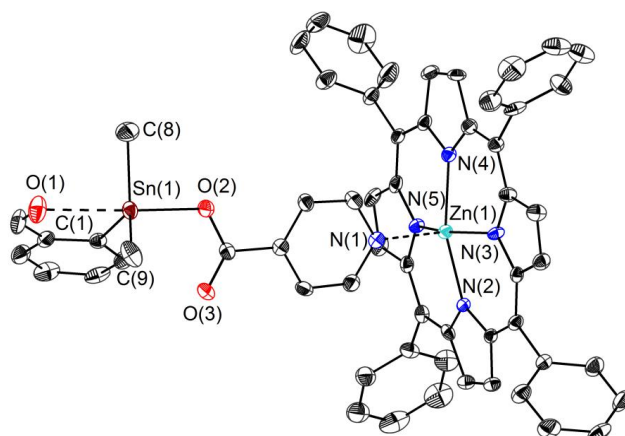


Figura 16. Reprezentarea ORTEP a lui **14** ilustrând elipsoizii termali la 30% probabilitate (doar atomii semnificativi au fost etichetați).

Structura moleculară a complexului **14** determinată prin difracție de raze X pe monocristal a confirmat formarea complexului dorit. Complexul **14** cristalizează cu o moleculă de diclormetan în celula unitară. În molecula lui **14** se regăsesc doi centrii metalici pentacoordinați (Figura 16): atomul de staniu care adoptă o geometrie de bipiramidă trigonală distorsionată datorată unei puternice interacțiuni intramoleculare $\text{O} \rightarrow \text{Sn}$, și atomul de zinc care este implicat într-o geometrie de piramidă pătratică distorsionată. Cei

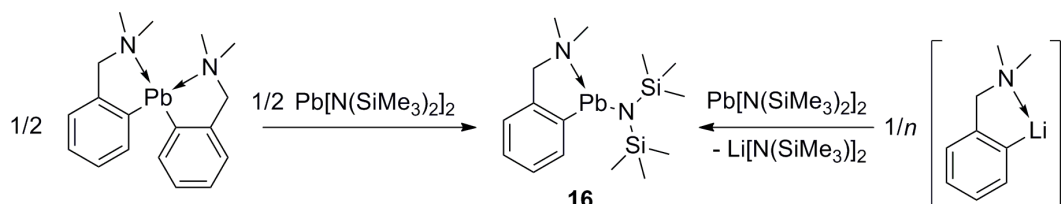
patru atomi de azot din motivul porfirinic formează baza piramidei, având centrul metalic în afara planului alcătuit din aceștia cu 0.35 Å deplasat către gruparea coordinată izonicotinat. Distanțele interatomice dintre zinc și atomii de azot din sistemul porfirinic variază între 2.087(6) Å și 2.093(5) Å, în timp ce distanța între Zn(1)–N(1) este de 2.162(4) Å, așa cum era de așteptat pentru un sistem ZnTPP.

PARTEA A 2-A

Sinteza și caracterizarea structurală a unor noi specii homo- și heteroleptice cu plumb(II)

2.3.1. Complecși cu plumb(II)

Compusul [2-(Me₂NCH₂)C₆H₄]Pb[N(SiMe₃)₂] (**16**) s-a obținut cu un randament foarte bun prin reacția unui echivalent de [2-(Me₂NCH₂)C₆H₄]₂Pb¹⁵⁶ cu un echivalent de Pb[N(SiMe₃)₂]₂ (Schema 9), în Et₂O la temperatura camerei, peste noapte.



Schema 9. Sinteza complexului **16**.

Atomul de plumb din complexul **16** este tricoordinat având o geometrie de coordinare trigonală distorsionată cu unghiurile situate între 73.25(1)–99.02(1)° (Figura 17). Interacțiunea intramoleculară Pb(1)–N(8) în **16** (2.490(3) Å) este mai puternică decât cea regăsită în complexul tetracoordinat [2-(Me₂NCH₂)C₆H₄]₂Pb [2.616(3)–2.727(3) Å],¹⁵⁶ dar distanțele interatomice Pb–C din cei doi complecși sunt asemănătoare.

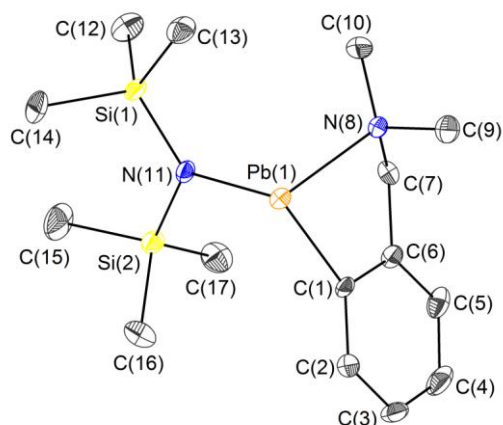
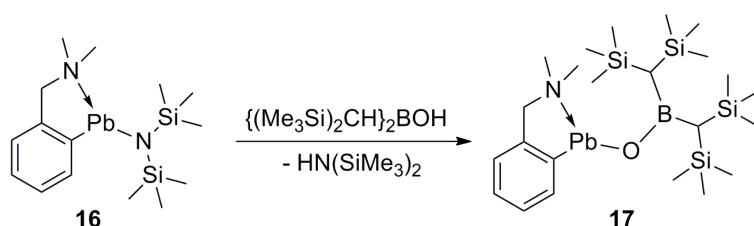


Figura 17. Reprezentarea ORTEP a izomerului $S_N S_{Pb}$ -**16** ilustrând elipsoizii termali la 50% probabilitate și schema de numerotare a atomilor (atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate).

Trei semnale de tip singlet pot fi observate în zona alifatică a spectrului 1H RMN pentru complexul **16**, în timp ce în zona alifatică au fost detectate 4 semnale de rezonanță bine rezolvate (2 dubleți și 2 tripleți). În spectrul ^{207}Pb RMN al lui **16** s-a observat un singur semnal de rezonanță la $\delta = 2595$ ppm, fiind aproape de valoarea găsită pentru derivatul diarilplumb(II), $\delta = 2624$ ppm.¹⁵⁶

În căutarea pentru o nouă clasă de alcoxizi de plumb(II), mai exact, boroxizi, complexul **16** a fost reacționat cu un acid borinic voluminos $[(Me_3Si)_2CH]_2BOH$ ¹⁹⁷ pentru a vedea dacă se poate evita tendința alcoxizilor de Pb(II) rezultați să formeze oxoclusteri. Într-adevăr, când **16** a fost tratat cu $[(Me_3Si)_2CH]_2BOH$ în Et_2O , la temperatura camerei, complexul heteroleptic de Pb(II) format $[2-(Me_2NCH_2)C_6H_4]Pb[OB\{CH(SiMe_3)_2\}_2]$ (**17**) a fost izolat cu un randament moderat (Schema 10).¹⁹⁸



Schema 10. Sinteza complexului **17**.

Complexul **17** a fost obținut sub forma unui solid alb sensibil la aer și umiditate și a fost cristalizat dintr-o soluție concentrată de pentan la -40 °C. Compusul prezintă o singură rezonanță la $\delta = 48.1$ ppm în spectrul ^{11}B RMN, fiind ecranat cu ca. 5 ppm față de acidul

borinic folosit ca precursor. În spectrul ^{207}Pb RMN s-a observat un singur semnal de rezonanță cu $\delta = 3095$ ppm.

Compoziția și structura compusului **17** a fost validată prin difracție de raze X pe monocristal (Figura 18) și prezintă același centru metalic tricoordinat de Pb la fel ca în structura lui **16**. Distanțele interatomice Pb(1)–N(8) și Pb(1)–C(1) sunt foarte asemănătoare cu cele găsite în structura lui **16**, în timp ce unghiurile din jurul centrului metalic au suferit modificări semnificative comparativ cu cele din structura lui **16**.

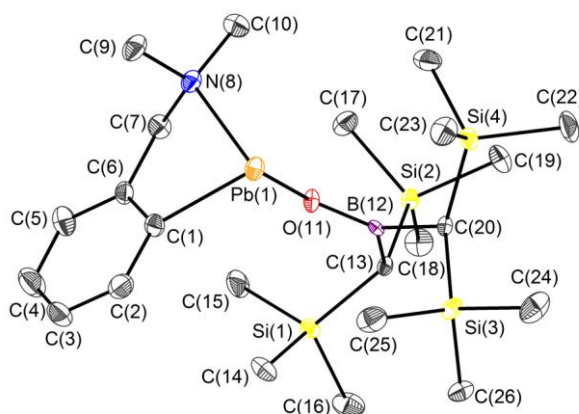
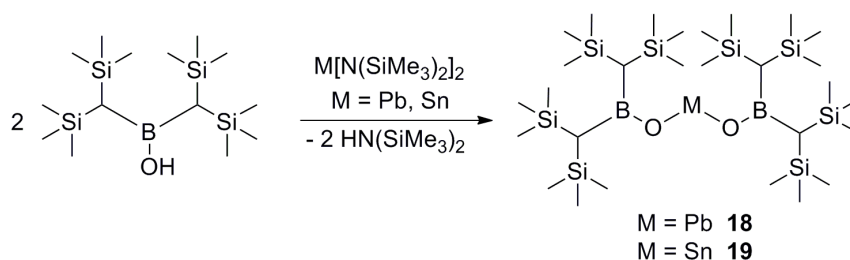


Figura 18. Reprezentarea ORTEP a izomerului $R_N\text{Pb}$ -**17** ilustrând elipsoizii termali la 50% probabilitate și schema de numerotare a atomilor (atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate).

Utilizând protocoale simple de sinteză, complexul $\text{Pb}[\text{OB}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$ (**18**) și echivalentul cu staniu al acestuia $\text{Sn}[\text{OB}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$ (**19**) au fost obținuți după tratarea $\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ($\text{M} = \text{Pb}, \text{Sn}$) cu 2 echivalenți de acid borinic $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{BOH}$ la temperatura camerei (Schema 11).



Schema 11. Sinteza boroxizilor homoleptici **18** și **19**.

Complexul **18** s-a izolat cu un randament excelent sub forma unui solid galben-pal, sensibil la aer și umiditate. Puritatea și structura lui moleculară au fost stabilite după analize spectroscopice RMN și difracție de raze X pe monocristal. Compusul prezintă solubilitate

excelentă în solvenții organici comuni, inclusiv în hidrocarburi aromatice sau alifactice, acesta cristalizând din pentan sub forma de blocuri mari incolore. Complexul **18** reprezintă primul boroxid de plumb(II) identificat și complet caracterizat.¹⁹⁹ Similar, complexul **19** s-a izolat cu un randament foarte bun sub formă de plăci cristaline.

Spectrele RMN au fost înregistrate în C_6D_6 pentru ambii complecși, însă cele 1H și ^{13}C RMN fiind foarte simple (2 semnale de rezonanță fiecare), acestea nu sunt ilustrate. În spectrul ^{11}B RMN al lui **18** se regăsește un singur semnal de rezonanță $\delta = 53.5$ ppm, foarte aproape față de cel observat pentru $[(Me_3Si)_2CH]_2BOH$ în același solvent ($\delta = 53.3$ ppm), dar deplasat cu ca. 5 ppm față de semnalul găsit pentru complexul heteroleptic **17** ($\delta = 48.1$ ppm). Spectrul ^{207}Pb RMN, al compusului **18** prezintă un singur semnal la $\delta = 1808$ ppm.

Cele două structuri moleculare **18** și **19** sunt izomorfe și ilustrează specii monometalice având centrul metallic dicoordinat (Figura 19).

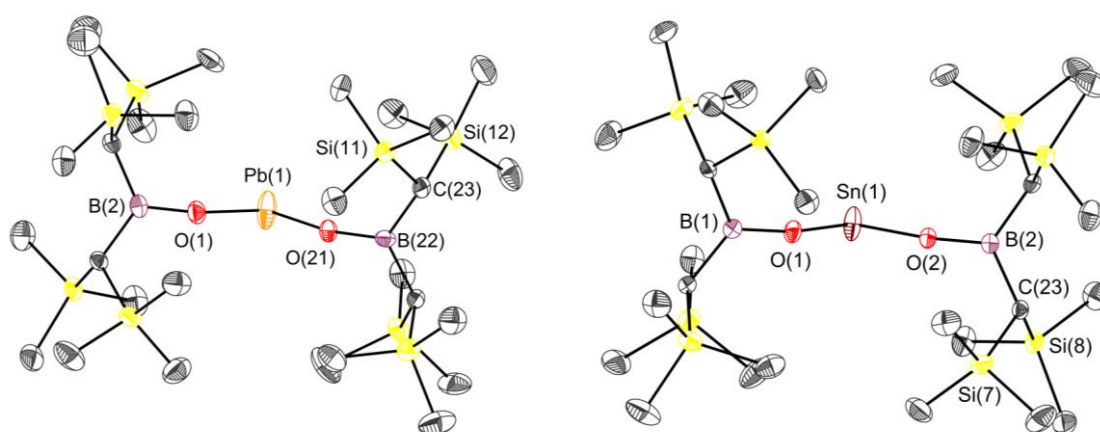


Figura 19. Reprezentările ORTEP pentru **18** (*stânga*) și **19** (*dreapta*) ilustrând elipsoizii termali la 50% probabilitate (atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate).

Distanțele interatomice $Pb(1)-O(1)$ și $Pb(1)-O(21)$ cu valorile 2.067(6) și 2.089(5) Å sunt mai scurte decât în complecșii bis-alcoxo $[Pb(\mu-O'Pr)_2]_{\infty}$ [2.210(3)–2.522(2) Å]^{137b} și $[Pb\{\mu-O'Bu\}_2]_3$ [2.17(1)–2.55(1) Å],¹⁴² sau în amido-alcoxidul $[Pb\{N(SiMe_3)_2\}(\mu-O'Pr)]_2$ [2.289(9) Å]^{137b} și amido-siloxidul $[Pb\{N(SiMe_3)_2\}(\mu-OSiMe_3)]_2$ [2.276(8)–2.291(8) Å].¹³⁸

În încercarea de a izola un complex homoleptic Pb(II) bis-alcoxid prin tratarea hexafluoroizopropanolului, $(CF_3)_2CHOH$, cu $Pb[N(SiMe_3)_2]_2$ în pentan, s-a izolat doar un oxocluster $[Pb_4(\mu^4-O)\{\mu-OCH(CF_3)_2\}_5\{\mu^3-OCH(CF_3)_2\}]$ (**20**). Alți derivați de Pb(II) care conțin acest motiv au fost raportați în literatură ex. aductul cu diaminometilpiridină $[Pb\{\mu-$

$\text{OCH}(\text{CF}_3)_2\{\text{OCH}(\text{CF}_3)_2\}(\text{DMAP})_2$ sau sarea $[\text{Me}_2\text{NH}_2]_2[\text{Pb}_2\{\mu\text{-OCH}(\text{CF}_3)_2\}_2\{\text{OCH}(\text{CF}_3)_2\}_4]$,¹⁴⁷ precum și speciile heterobimetalice $[\text{Li}_2\text{Pb}_2\{\mu\text{-OCH}(\text{CF}_3)_2\}_4\{\mu^3\text{-OCH}(\text{CF}_3)_2\}_2]$.¹⁴⁸

Spectrele ^1H și ^{19}F RMN ale compusului **20** indică prezența unei singure specii în soluție. Un heptet ($\delta = 4.82$ ppm) se observă în spectrul ^1H RMN al lui **20** ($^3J_{\text{HF}} = 6$ Hz), în timp ce spectrul ^{19}F RMN prezintă un singur semnal la $\delta = -75.46$ ppm.

Dar când cristalele au fost investigate prin difracție de raze X pe monocristale, două tipuri de grupări $(\text{CF}_3)_2\text{CHO}^-$ au fost observate în structura moleculară a oxoclusterului **20**, care oferă o simetrie C_s nucleului Pb_4O_7 (Figura 20).

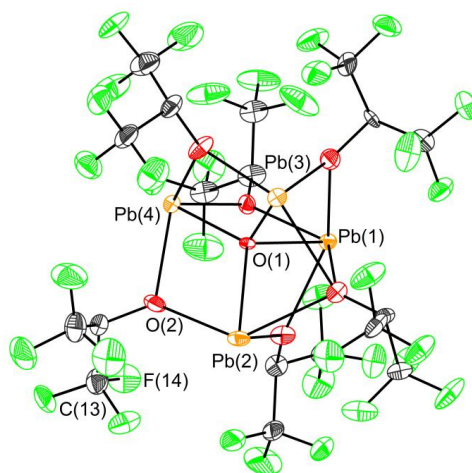
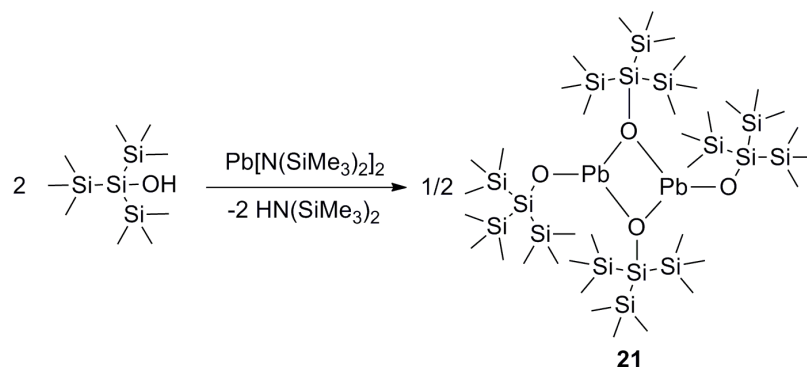


Figura 20. Reprezentarea ORTEP a complexului **20** ilustrând elipsoizii termali la 50% probabilitate (atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate).

Structura compusului **20** poate fi comparată cu cele de tip adamantoid $[\text{Pb}_4(\mu^4\text{-O})(\mu\text{-OSiPh}_3)_6]$ ¹⁵⁴ și $[\text{Pb}_4(\mu^4\text{-O})(\mu\text{-O}^t\text{Bu})_6]$,¹⁴⁴ dar are un ligand $(\text{CF}_3)_2\text{CHO}^-$ care se leagă μ^3 , în timp ce celelalte 5 fragmente sunt legate fiecare la doi atomi de plumb.

În căutarea obținerii primului di-siloxid de plumb(II), s-a identificat candidatul perfect pentru izolarea acestui complex. Astfel, reacția dintre $\text{Pb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ și 2 echivalenți de $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiOH}$ în Et_2O a permis izolarea complexului homoleptic $[\text{Pb}\{\mu\text{-OSi}(\text{SiMe}_3)_3\}\{\text{OSi}(\text{SiMe}_3)_3\}]_2$ (**21**) sub formă de dimer, fără formare de oxocluster (Schema 12).



Schema 12. Sinteza complexului **21**.

Spectrul ^1H RMN al acestui complex prezintă un singlet larg la $\delta = 0.38$ ppm, la fel ca și spectrul ^{207}Pb RMN, $\delta = 1349$ ppm.

Structura moleculară a complexului **21** a fost determinată prin difracție de raze X pe monocristal. S-a observat o pliere rar întâlnită a ciclului de 4 atomi di structura lui **21** (Figura 21), similară cu cea întâlnită în structura $[\text{Sn}(\mu\text{-OSiPh}_3)(\text{OSiPh}_3)]_2$.²⁰⁰

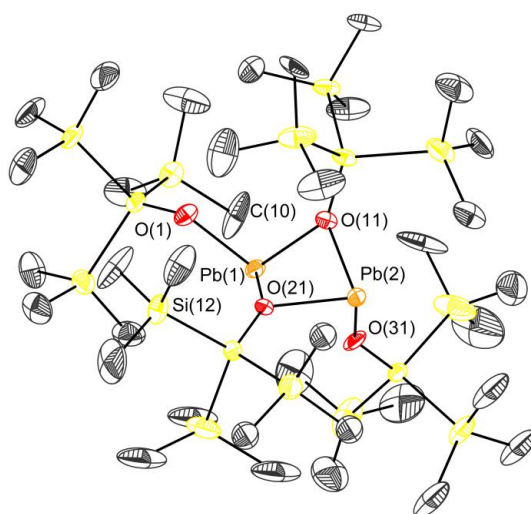


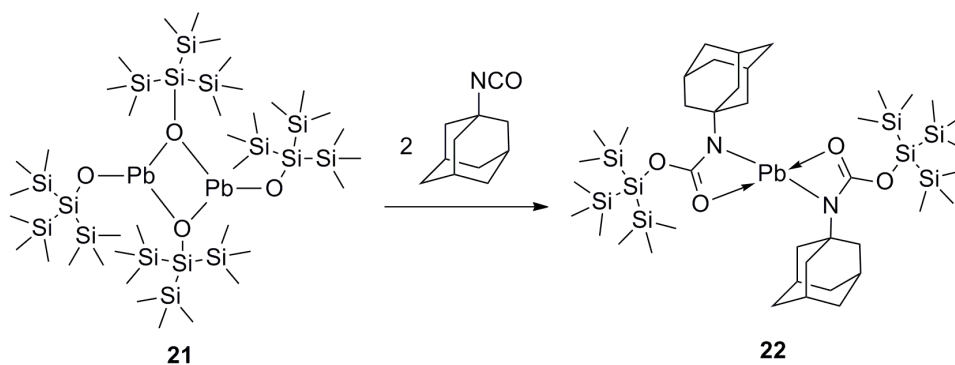
Figure 21. Reprezentarea ORTEP a complexului **21** ilustrând elipsoizii termali la 50% probabilitate (atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate).

Această torsiune a ciclului de Pb_2O_2 poate fi datorată unei interacțiuni slabe între O(31) și Pb(1) [$\text{O}(31)\cdots\text{Pb}(1) = 2.997(9)$ Å]. Ambii centrii metalici prezintă o geometrie de coordinare trigonală.

Reactivitatea lui **21** cu diferite funcțiuni, de exemplu, izocianat, carbodiimidă, CO_2 sau CS_2 se presupune a fi similară cu cea a altor alcoxizi de plumb(II).¹⁵¹ Când complexul **21**

a fost reacționat cu 1-adamantil izocianat într-un raport molar de 1:2, s-a format carbamatul $\text{Pb}[\text{N}(\text{Ad})\text{C}(\text{O})\text{OSi}(\text{SiMe}_3)_3]_2$ (**22**) (Schema 13).

Reacția a fost făcută în Et_2O peste noapte, iar după prelucrare **22** a fost izolat ca un solid alb cu un randament bun. Recristalizarea dintr-un amestec de eter de petrol / Et_2O la -5°C a permis izolarea un cristale potrivite pentru difracția de raze X. Chiar și după recristalizări succesive, urme de 1-adamantil izocianat au fost detectate în spectrele ^1H și ^{13}C RMN ale lui **22**.



Schema 13. Sinteza complexului **22**.

Cu toate acestea, doar două semnale de rezonanță au fost detectate în spectrul ^{29}Si RMN pentru cele două tipuri de atomi de siliciu prezente în moleculă, iar în spectrul ^{207}Pb RMN al complexului **22** s-a observat doar un singur semnal ($\delta = 929.4$ ppm).

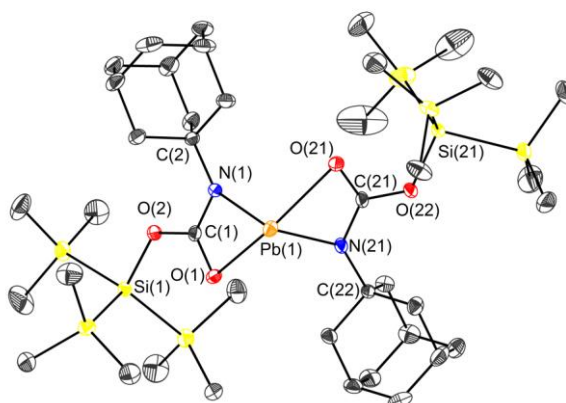
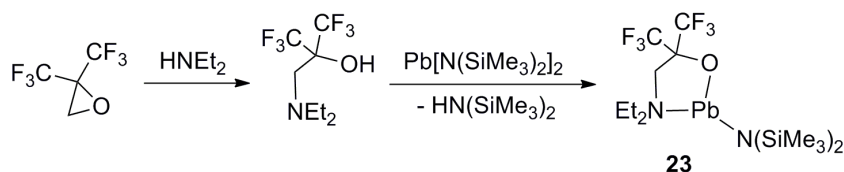


Figura 22. Reprezentarea ORTEP a complexului **22** ilustrând elipsoizii termali la 50% probabilitate (atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate).

Complexul **22** este un frumos exemplu de coordinare hemidirecționată ¹⁸ unde perechea de electroni 6s este stereochemic activă ocupând poziția apicală a piramidei pătratice (Figura 22). Distanțele interatomice N–Pb [$\text{Pb}(1)\text{--N}(1) = 2.289(2)$ Å, $\text{Pb}(1)\text{--N}(21)$

= 2.293(2) Å] sunt puțin mai mici decât în carbamatul heteroleptic (BDI)Pb[N(Ph)C(O)OⁱPr] [Pb–N = 2.340(4) Å].¹⁵¹

Tratarea 2-Et₂NCH₂C(CF₃)₂OH cu un echivalent de Pb[N(SiMe₃)₂]₂ în Et₂O conduce la obținerea complexului Pb[OC(CF₃)₂CH₂NEt₂][N(SiMe₃)₂] (**23**) sub forma unui solid galben cristalin (Schema 14). Complexul **23** prezintă o bună solubilitate în majoritatea solvenților organici, inclusiv în hidrocarburi alifatiche și este unul dintre puținele exemple de complecși heteroleptici alcoxid/amido de plumb(II).¹³⁷



Schema 14. Sinteza complexului **23**.

Structura moleculară a complexului **23** este ilustrată în Figura 23. Ea prezintă un atom de plumb(II) tricoordinat având o geometrie de coordinare de piramidă trigonală distorsionată. Distanțele interatomice Pb(1)–N(1) și Pb(1)–N(2) sunt comparabile cu cele din [2-(Me₂NCH₂)C₆H₄]Pb[N(SiMe₃)₂] [2.490(3) și 2.249(3) Å]. Cele 3 unghiuri din jurul centrului metallic sunt deviate semnificativ de la valoarea ideală de 90°, caracteristică pentru atomii de Pb(II) tri-coordinați, ilustrând o parțială contribuție a orbitalului liber *p_z* la perechea de electroni neparticipantă din **23**.

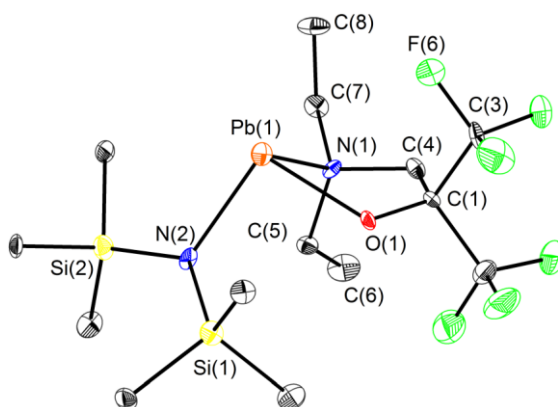
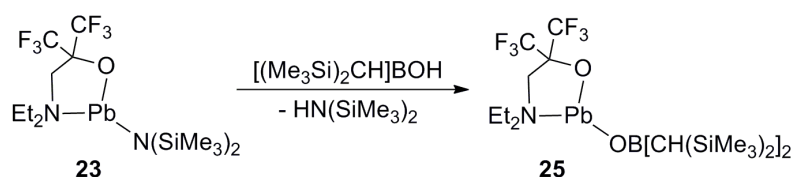


Figura 23. Reprezentarea ORTEP a complexului **23** ilustrând elipsoizii termali la 50% probabilitate (atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate).

Complexul Pb[OC(CF₃)₂CH₂NEt₂]₂ (**24**) a fost obținut aproape cantitativ prin reacția dintre Pb[N(SiMe₃)₂]₂ și 2-Et₂NCH₂C(CF₃)₂OH într-un raport molar de 1 : 2. Spectrul ¹⁹F RMN

al complexului **24** conține un singur semnal la $\delta = -77.1$ ppm, iar cel ^{207}Pb RMN prezintă un singlet la $\delta = 1187$ ppm. Structura moleculară a lui **24** a fost confirmată prin difracție de raze X pe monocristal. Ea ilustrează un atom de plumb tetracoordinat cu o geometrie hemidirecționată de tetraedru.²⁰⁴ Distanțele interatomice Pb–N și Pb–O din **24** sunt foarte apropiate de cele din **23**. Nu s-au găsit interacțiuni intermoleculare în cristalul lui **24**.

Complexul **23** reacționează echimolar cu acidul borinic $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{BOH}$ pentru a forma complexul heteroleptic $\text{Pb}[\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{NEt}_2][\text{OB}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (**25**) (Schema 15). Acest complex este un solid alb cu solubilitate excelentă în solvenții organici.



Schema 15.

Spectrul ^{19}F RMN al compusului **25** înregistrat la temperatura camerei în C_6D_6 prezintă un singlet la $\delta = -77.1$ ppm, însoțit de sateliți datorită cuplajului cu metalul ($^4J_{\text{FPb}} = 125$ Hz); urme de **24** și o impuritate necunoscută (singlet la $\delta = -73.2$ ppm, cu sateliți având o constantă de cuplaj de 252 Hz, aparținând unui nucleu cu o abundență naturală de ca. 30–40%, mai mare față de cea a ^{207}Pb , 22.6%; această impuritate a putu fi detectată în cantități variabile și în spectrele ^{19}F RMN pentru **23** și **24**) sunt de asemenea vizibile.

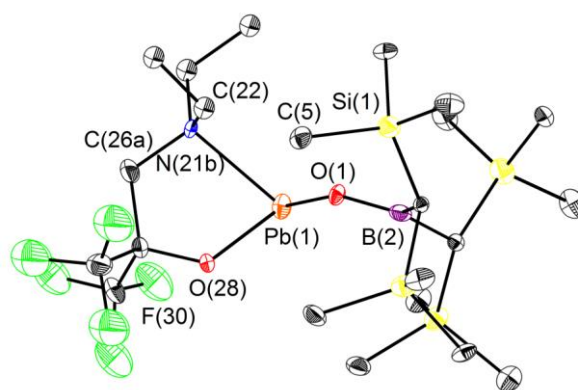


Figura 24. Reprezentarea ORTEP a compusului **25** ilustrând elipsoizii termali la 50% probabilitate [doar componenta majoritară (82% ocupare) este prezentată] (atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate).

Cristale incolore ale lui **25** din diverse șarje ale aceleiași reacții au fost analizate prin difracție de raze X, însă de fiecare dată două seturi cu ocupare diferită 82% față de 18% au fost găsite în moleculă. Doar cea majoritară este prezentată în Figura 24.

Distanța interatomică Pb(1)–O(28) în **25** [2.181(4) Å] este similară cu cea din **23** [2.194(7) Å], în timp ce distanța Pb(1)–N_{amină} este mai mică în **25** față de cea din **23** [2.448(4) vs. 2.550(8) Å]

Referințe

1. N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2nd Ed., Oxford, Butterworth-Heinemann, **1997**, pp 367.
2. R. E. Kirk, D. F. Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology* 4th Ed, New-York, John Wiley & Sons, **2001**, 24, pp 56.
3. R. E. Kirk, D. F. Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology* 4th Ed, New-York, John Wiley & Sons, **2001**, 15, pp 31.
4. D. Shriver, M. Weller, T. Overton, J. Rourke, F. Armstrong, *Inorganic Chemistry*, 6th Ed., New-York, W. H. Freeman and Company, **2014**, pp 382.
- 5 M Gielen, A. Davies, K. Pannell, E. Tiekink, *Tin Chemistry: Fundamentals, Frontiers, and Applications*, Wiltshire, John Wiley & Sons, **2008**, pp 4.
6. T. Midgley, T. A. Boyd, *Ind. Engl. Chem.*, **1922**, 14, 894.
7. K. D. Karlin, *Progress in Inorganic Chemistry*, Hoboken, New Jersey, John Wiley and Sons, **2003**, 51, pp 10.
8. R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 3533.
9. E. Frankland, *Q. J. Chem. Soc.*, **1850**, 2, 263.
10. E. Frankland, *Philos. Trans. R. Soc. London*, **1852**, 142, 417.
11. C. Löwig, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1852**, 84, 308.
12. W. Caseri, *J. Organomet. Chem.*, **2014**, 751, 20.
13. A. Ross, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **1965**, 125, 107.
14. W. T. Piver, *Environ. Health Perspect.*, **1973**, 4, 61.
15. C. Löwig, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1853**, 88, 318.
16. W. Henderson, J. S. McIndoe, *Mass Spectrometry of Inorganic, Coordination and Organometallic Compounds: Tools - Techniques - Tips*, Chichester, John Wiley & Sons, **2005**, pp. 176-178.
17. J. C. Martins, M. Biesemans, R. Willem, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **2000**, 36, 271.
18. J. S. Casas, J. Sordo, *LEAD, Chemistry, Analytical Aspects, Environmental Impact and Health Effects*, Amsterdam, Elsevier, **2006**, pp 24.
19. R. Hulme, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 1524.
20. A. Khan, D. Foucher, *Coord. Chem. Rev.*, **2016**, 312, 41.
21. J. Bareš, P. Novák, M. Nádvorníík, R. Jambor, T. Lébl, I. Císařová, A. Růžička, J. Holeček, *Organometallics*, **2004**, 23, 2967.
22. J.T.B.H. Jastrzebski, G. van Koten, *Adv. Organomet. Chem.*, **1993**, 35, 241.
23. R. A. Varga, M. Schuermann, C. Silvestru, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 623, 161.
24. A. Růžička, L. Dostál, R. Jambor, V. Buchta, J. Brus, I. Císařová, M. Holčapek, J. Holeček, *Appl. Organometal. Chem.*, **2002**, 16, 315.
25. M. Veith, A. Rammo, C. Kirsch, L. Khemtémourian, D. Agustin, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 1546.
26. P. Švec, Z. Padělkova, A. Růžička, T. Weidlich, L. Dušek, L. Plasseraud, *J. Organomet. Chem.*, **2011**, 696, 676.
27. P. Švec, Z. Padělkova, P. Štěpnička, A. Růžička, J. Holeček, *J. Organomet. Chem.*, **2011**, 696, 1809.
28. C. Coza, A. Stegărescu, R. Șuteu, A. Silvestru, *J. Organomet. Chem.*, **2015**, 777, 71.
29. P. Švec, P. Leinweber, M. Erben, Z. Růžičková, A. Růžička, *J. Organomet. Chem.*, **2017**, 845, 90.

30. P. Švec, Z. Růžičková, J. Vlasák, J. Turek, F. De Proft, A. Růžička, *J. Organomet. Chem.*, **2016**, *801*, 14.
31. R. A. Varga, A. Rotar, M. Schuermann, K. Jurkschat, C. Silvestru, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 1475.
32. B. W. Fitzsimmons, D. G. Othen, H. M. M. Shearer, K. Wade, G. Whitehead, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 215.
33. W. Clegg, C. M. J. Grievson, K. Wade, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 969.
34. M. J. Camazón, A. Alvarez-Valdés, M. C. Navarro-Ranninger, J. R. Masaguer, J. Román, R. Lozano, *Thermochim. Acta*, **1988**, *131*, 265.
35. T. Duelfer, P. Johnström, S. Stone-Elander, A. Holland, C. Halldin, M. Haaparanta, O. Solin, J. Bergman, M. Steinman, G. Sedvall, *J. Labelled Compd. Radiopharm.*, **1991**, *29*, 1223.
36. E. Wehman, G. van Koten, J. T. B. H. Jastrzebski, M. A. Rotteveel, C. H. Stam, *Organometallics*, **1988**, *7*, 1477.
37. J. T. B. H. Jastrzebski, E. Wehman, J. Boersma, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, *409*, 157.
38. D. P. Curran, C. T. Chang, *J. Org. Chem.*, **1989**, *54*, 3140.
39. P.-A. Bonnardel, R. V. Parish, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, *515*, 221.
40. D. Dakternieks, K. Dunn, C. H. Schiesser, E. R. T. Tiekink, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3693.
41. A. J. Devenport, D. L. Davies, J. Fawcett, D. R. Russell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 3260.
42. P. Cmoch, Z. Urbańczyk-Lipkowska, A. Petrosyan, A. Stępień, K. Staliński, *J. Mol. Struct.*, **2005**, *733*, 29.
43. L. Rupnicki, Z. Urbańczyk-Lipkowska, A. Stępień, P. Cmoch, Z. Pianowski, K. Staliński, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, *690*, 3690.
44. K. Staliński, Z. Urbańczyk-Lipkowska, P. Cmoch, L. Rupnicki, A. Grachev, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, *691*, 2394.
45. D. Matkowska, M. Gola, M. Śnieżek, P. Cmoch, K. Staliński, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, *692*, 2036.
46. Y. Motoyama, H. Narusawa, H. Nishiyama, *Chem. Commun.*, **1999**, 131.
47. Y. Motoyama, M. Okano, H. Narusawa, N. Makihara, K. Aoki, H. Nishiyama, *Organometallics*, **2001**, *20*, 1580.
48. Y. Motoyama, Y. Koga, K. Kobayashi, K. Aoki, H. Nishiyama, *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8*, 2968.
49. Y. Motoyama, K. Shimosono, K. Aoki, H. Nishiyama, *Organometallics*, **2002**, *21*, 1684.
50. Y. Motoyama, H. Kawakami, K. Shimosono, K. Aoki, H. Nishiyama, *Organometallics*, **2002**, *21*, 3408.
51. Y. Motoyama, T. Sakakura, T. Takemoto, K. Shimosono, K. Aoki, H. Nishiyama, *Molecules*, **2011**, *16*, 5387.
52. J.-i. Ito, S. Hosokawa, H. B. Khalid, H. Nishiyama, *Organometallics*, **2015**, *34*, 1377.
53. M. Stol, D. J. M. Snelders, J. J. M. de Pater, G. P. M. van Klink, H. Kooijman, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics*, **2005**, *24*, 743.
54. P. Simon, F. De Proft, R. Jambor, A. Růžička, L. Dostál, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 5468.
55. S. Khan, R. Michel, J. M. Dieterich, R. A. Mata, H. W. Roesky, J.-P. Demers, A. Lange, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 17889.
56. P. P. Power, *Nature*, **2010**, *463*, 171.

57. A. D. Phillips, R. J. Wright, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 5930.
58. (a) 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.*, **2001**, *1*, 461. (c) R. Jambor, B. Kašná, K. N. Kirschner, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Angew. Chem.*, **2008**, *120*, 1674.
59. S. Khan, P. P. Samuel, R. Michel, J. M. Dieterich, R. A. Mata, J.-P. Demers, A. Lange, H. W. Roesky, D. Stalke, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 4890.
60. S.-P. Chia, R. Ganguly, Y. Li, C.-W. So, *Organometallics*, **2012**, *31*, 6415.
61. M. Novák, M. Bouška, L. Dostál, A. Růžička, R. Jambor, *Organometallics*, **2014**, *33*, 6778.
62. J. F. Back, J. A. R. Schimdt, *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 860.
63. M. Novák, M. Bouška, L. Dostál, A. Růžička, A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis, R. Jambor, *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, 7820.
64. M. Novák, L. Dostál, J. Turek, M. Alonso, F. De Proft, A. Růžička, R. Jambor, *Chem. Eur. J.*, **2016**, *22*, 5620.
65. I. Barbul, R. A. Varga, C. Silvestru, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 3146.
66. I. Barbul, R. A. Varga, K. C. Molloy, C. Silvestru, *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 15427.
67. A.-A. Someșan, R. A. Varga, C. Silvestru, *Inorg. Chim. Acta*, **2018**, *475*, 177.
68. E. O. Fischer, R. B. A. Pardy, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, **1979**, *181*, 37.
69. T. P. Poeth, P. G. Harrison, T. Veach Long, B. R. Willeford, J. J. Zuckerman, *Inorg. Chem.*, **1971**, *10*, 522.
70. R. D. Rieke, I. Tucker, S. N. Milligan, D. R. Wright, B. R. Willeford, L. J. Radonovich, M. W. Eyring, *Organometallics*, **1982**, *1*, 938.
71. S. W. Carr, R. Colton, D. Dakternieks, B. F. Hoskins, R. J. Steen, *Inorg. Chem.*, **1983**, *22*, 3700.
72. W. Hiller, U. Kunze, R. Tischer, *Inorg. Chim. Acta*, **1987**, *133*, 51.
73. H. Kandler, H. W. Bosch, V. Shklover, H. Berke, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, *409*, 233.
74. U. Schubert, S. Grubert, U. Schulz, S. Mock, *Organometallics*, **1992**, *11*, 3163.
75. M. Baum, N. Mahr, H. Werner, *Chem. Ber.*, **1994**, *127*, 1877.
76. Y. Matsushashi, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Organometallics*, **1994**, *13*, 4387.
77. P. V. Broadhurst, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1982**, 1881.
78. M. P. Gamasa, J. Gimeno, I. Godefroy, E. Lastra, B. M. Martin-Vaca, S. Garcia-Granda, A. Gutierrez-Rodriguez, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 1901.
79. E. J. Fernández, M. B. Hursthouse, M. Laguna, R. Terroba, *Organometallics*, **1997**, *16*, 5637.
80. R. Streubel, H. Wilkens, P. G. Jones, *Chem. Commun.*, **1998**, 1761.
81. H. K. Sharma, F. Cervantes-Lee, J. S. Mahmoud, K. H. Pannell, *Organometallics*, **1999**, *18*, 399.
82. G. Guillemot, E. Solari, C. Floriani, *Organometallics*, **2000**, *19*, 5218.
83. P. Štěpnička, I. Císařová, A. Růžička, *J. Organomet. Chem.*, **2010**, *695*, 271.
84. M. Kemmer, M. Biesemans, M. Gielen, J. C. Martins, V. Gramlich, R. Willem, *Chem. Eur. J.*, **2001**, *7*, 4686.
85. F. J. Fernández, M. Alfonso, H. W. Schmalle, H. Berke, *Organometallics*, **2001**, *20*, 3122.
86. K. Venkatesan, F. J. Fernández, O. Blacque, T. Fox, M. Alfonso, H. W. Schmalle, H. Berke, *Chem. Commun.*, **2003**, 2006.
87. L.-F. Tang, S.-B. Zhao, W.-L. Jia, Z. Yang, D.-T. Song, J.-T. Wang, *Organometallics*, **2003**, *22*, 3290.

88. L.-F. Tang, J. Hong, Z.-K. Wen, *Organometallics*, **2005**, *24*, 4451.
89. Z.-K. Wen, Y.-F. Xie, S.-B. Zhao, R.-Y. Tan, L.-F. Tang, *J. Organomet. Chem.*, **2008**, *693*, 1359
90. Y.-F. Xie, Z.-K. Wen, R.-Y. Tan, J. Hong, S.-B. Zhao, L.-F. Tang, *Organometallics*, **2008**, *27*, 5684.
91. G.-H. Xu, J.-F. Ma, Y.-Y. Liu, S.-L. Li, *Acta Cryst.*, **2006**, *C62*, m581.
92. P. W. Miller, M. Nieuwenhuyzen, J. P. H. Charmant, S. L. James, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 8367.
93. P. Gualco, T.-P. Lin, M. Sircoglou, M. Mercy, S. Ladeira, G. Bouhadir, L. M. Pérez, A. Amgoune, L. Maron, F. P. Gabbaï, D. Bourissou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 9892.
94. N. Lassauque, P. Gualco, S. Mallet-Ladeira, K. Miqueu, A. Amgoune, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 13827.
95. H. Kameo, T. Kawamoto, D. Bourissou, S. Sakaki, H. Nakazawa, *Organometallics*, **2015**, *34*, 1440.
96. H. Kameo, Y. Baba, S. Sakaki, D. Bourissou, H. Nakazawa, H. Matsuzaka, *Organometallics*, **2017**, *36*, 2096.
97. S.-B. Zhao, R.-Y. Wang, S. Wang, *Organometallics*, **2009**, *28*, 2572.
98. Y.-F. Xie, G.-T. Zeng, H.-B. Song, L.-F. Tang, *J. Organomet. Chem.*, **2010**, *695*, 2172.
99. H.-J. Li, X.-L. Liu, K. Ding, H.-B. Song, L.-F. Tang, *J. Organomet. Chem.*, **2014**, *757*, 8.
100. H. Yang, S. Li, L.-F. Tang, *Transition Met. Chem.*, **2016**, *41*, 655.
101. S. A. Johnson, M. E. Doster, J. Matthews, M. Shoshani, M. Thibodeau, A. Labadie, J. A. Hatnean. *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 8135.
102. M. E. Doster, S. A. Johnson, *Organometallics*, **2013**, *32*, 4174.
103. K. M. Krebs, S. Freitag, H. Schubert, B. Gerke, R. Pöttgen, L. Wesemann, *Chem Eur. J.*, **2015**, *21*, 4628.
104. K. M. Krebs, S. Freitag, J.-J. Maudrich, H. Schubert, P. Sirsch, L. Wesemann, *Dalton Trans.*, **2018**, *47*, 83.
105. C. A. Swamy P, P. Thilagar, *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, 8874.
106. H. Abul-Futouh, L. R. Almazahreh, T. Sakamoto, N. Y T. Stessman, D. L. Lichtenberger, R. S. Glass, M. El-Khateeb, P. Schollhammer, G. Mloston, W. Weigand, *Chem Eur. J.*, **2017**, *23*, 346.
107. K. R. Flower, V. J. Howard, S. Naguthney, R. G. Pritchard, J. E. Warren, A. T. McGown, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 1907.
108. J. Holeček, M. Nádvorník, K. Handlíř, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, *241*, 177.
109. I. Wharf, M. G. Simard, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, *532*, 1.
110. R. A. Howie, J. Wardell, *Acta Cryst.*, **1996**, *C52*, 1424.
111. A. W. Addison, T. Nageswara Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1984**, 1349.
112. C. W. Perkins, J. C. Martin, A. J. Arduengo, W. Lau, A. Alegría, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 7753.
113. *IUPAC Nomenclature of Organic Chemistry*, Pergamon Press, ed. J. Rigaudy, S. P. Klesney, Oxford, **1979**.
114. M. Nishio, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, *13*, 13873.
115. J. Emsley, *Die Elemente*, Walter de Gruyter, Berlin, **1994**.
116. K. R. Flower, V. J. Howard, S. Naguthney, R. G. Pritchard, J. E. Warren, A. T. McGown, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 1907.
117. A. Panda, S. C. Menon, H. B. Singh, R. J. Butcher, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *623*, 87.

118. E. Pretsch, P. Buhlmann, C. Affolter, *Structure Determination of Organic Compounds. Tables of Spectral Data*, 3rd Ed., New York, Springer, **2000**, pp. 287.
119. R. Balasubramanian, Z. H. Chohan, S. M. S. V. Doidge-Harrison, R. A. Howie, J. L. Wardell, *Polyhedron*, **1997**, *16*, 4283.
120. R. Rippstein, G. Kickelbick, U. Schubert, *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, *290*, 100.
121. J. Turek, Z. Padělková, Z. Černošek, M. Erben, A. Lyčka, M. S. Nechaev, I. Císařová, A. Růžička, *J. Organomet. Chem.*, **2009**, *694*, 3000.
122. C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3885.
123. A.-A. Someșan, I. Barbul, S.-M. Vieriu, R. A. Varga, C. Silvestru, *Dalton Trans.*, **2019**, *48*, 6527.
124. E. Iengo, T. Gatti, E. Zangrando, M. T. Indelli, F. Scandola, E. Alessio, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 1616.
125. A. Bacchi, M. Carcelli, T. Chiodo, F. Mezzadri, *CrystEngComm*, **2008**, *10*, 1916.
126. M. Hatano, T. Asai, K. Ishihara, *Chem. Lett.*, **2006**, *35*, 172.
127. (a) D. R. Burfield, K.-H. Lee, R. H. Smithers, *J. Org. Chem.*, **1977**, *42*, 3060; (b) D. Brandley, G. Williams, M. Lawton, *J. Org. Chem.*, **2010**, *75*, 8351.
128. C. He, Q. He, C. Deng, L. Shi, D. Zhu, Y. Fu, H. Cao, J. Cheng, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 7536.
129. J. C. Carretero, R. G. Arrayás, *Encycl. Reagents Org. Synth., Dichloro Bis(acetonitrile) Palladium*, John Wiley & Sons, **2008**, pp. 1.
130. MestReC and MestReNova, Mestrelab Research S.L., A Coruña 15706, Santiago de Compostela.
131. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, **2015**, *C71*, 3.
132. DIAMOND-Visual Crystal Structure Information System, Crystal Impact: Postfach 1251, D-53002 Bonn, Germany, **2001**.
133. (a) C. L. Seaton, J. Lasman, D.R. Smith, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **1999**, *159*, 153; (b) D. E. Glotzer, K. A. Freedberg, H. Baucher, *Med. Decis. Making*, **1995**, *15*, 13; (c) S. -R. Fan, L. -G. Zhu, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 6785; (d) R. Ferreirs-Martínez, D. Esteban-Gomez, E. Toth, A. de Blas, C. Platas-Iglesias, T. Rodríguez-Blas, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 3772.
134. (a) W. H. Dumbaugh, J. C. Lapp, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1992**, *75*, 2315; (b) S. Kohara, H. Ohno, M. Takata, T. Usuki, H. Morita, K. Suzuya, J. Akola, L. Pusztai, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **2010**, *82*, 134209.
135. S. C. Goel, M. Y. Chiang, W. E. Buhro, *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 4640.
136. (a) E. C. Y. Tam, N. C. Johnstone, L. Ferro, P. B. Hitchcock, J. R. Fulton, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 8971; (b) E. C. Y. Tam, M. P. Coles, J. D. Smith, J. R. Fulton, *Polyhedron*, **2015**, *85*, 284.
137. (a) A. Pop, L. Wang, V. Dorcet, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, A. Silvestru, Y. Sarazin, *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 16459; (b) L. Wang, S. Fadlallah, C. Bellini, C. Orione, V. Dorcet, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Organometallics*, **2015**, *34*, 1321.
138. C. S. Weinert, I. A. Guzei, A. L. Rheingold, L. R. Sita, *Organometallics*, **1998**, *17*, 498.
139. O. Yamaguchi, M. Yamadera, K. Shimizu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1977**, *50*, 2805.
140. E. Narita, M. Kobayashi, H. Shinjo, H. Tsuchida, H. Naito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1983**, *56*, 3129.
141. R. Papiernik, L. G. Hubert-Pfaltzgraf, M. -C. Massiani, *Inorg. Chim. Acta*, **1989**, *165*, 1.
142. S. C. Goel, M. Y. Chiang, W. E. Buhro, *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 4640.
143. R. C. Mehrotra, A. K. Rai, A. Jain, *Polyhedron*, **1991**, *10*, 1103.
144. R. Papiernik, L. G. Hubert-Pfaltzgraf, M. C. Massiani, *Polyhedron*, **1991**, *10*, 1657.

145. R. Merkle, H. Bertagnolli, *Polyhedron*, **1999**, *18*, 1089.
146. D. J. Teff, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 4030.
147. S. Suh, D. M. Hoffman, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 6164.
148. D. J. Teff, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 4372.
149. T. Kemmitt, L. G. Hubert-Pfalzgraf, G. J. Gainsford, P. Richard, *Inorg. Chem. Commun.*, **2005**, *8*, 1149.
150. N. Tangboriboon, K. Pakdeewanishsukho, A. Jamieson, A. Sirivat, S. Wongkasemjit, *Mater. Chem. Phys.*, **2006**, *98*, 138.
151. E. C. Y. Tam, N. C. Johnstone, L. Ferro, P. B. Hitchcock, J. R. Fulton, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 8971.
152. E. C.Y. Tam, M. P. Coles, J. D. Smith, J. R. Fulton, *Polyhedron*, **2015**, *85*, 284.
153. (a) S. J. Lancaster, A. Rodriguez, A. Lara-Sanchez, M. D. Hannant, D. A. Walker, D. L. Hughes, M. Bochmann, *Organometallics*, **2002**, *21*, 451; (b) M. Bochmann, *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, *253*, 2000.
154. C. Gaffney, P. G. Harrison, T. J. King, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1980**, 1251.
155. P. P. De Wit, H. O. Van der Kooi, J. Wolters, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, *216*, C9.
156. J. Bareš, V. Šourek, Z. Padělková, P. Meunier, N. Pirio, I. Císařová, A. Růžička, J. Holeček, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **2010**, *75*, 121.
157. S. Brooker, J. –K. Buijink, F. T. Edelmann, *Organometallics*, **1991**, *10*, 25.
158. E. Krause, G. G. Reissaus, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1922**, *55*, 888.
159. P. G. Harrison, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press: Oxford, England, **1982**, pp. 670.
160. R. S. Simons, L. Pu, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics*, **1997**, *16*, 1920.
161. G. H. Spikes, Y. Peng, J. C. Fettinger, P. P. Power, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2006**, *632*, 1005.
162. L. Pu, B. Twamley, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 3524.
163. L. Pu, P. P. Power, I. Boltes, R. Herbst-Irmer, *Organometallics*, **2000**, *19*, 352.
164. L. Pu, B. Twamley, P. P. Power, *Organometallics*, **2000**, *19*, 2874.
165. S. Hino, M. Olmstead, A. D. Phillips, R. J. Wright, P. P. Power, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 7346.
166. S. Hino, M. Brynda, A. D. Phillips, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 2655.
167. S. Hino, M. M. Olmstead, Philip P. Power, *Organometallics*, **2005**, *24*, 5484.
168. C. Stanciu, S. S. Hino, M. Stender, A. F. Richards, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 2774.
169. J. D. Erickson, J. C. Fettinger, P. P. Power, *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 1940.
170. P. Wilfling, K. Schittelkopf, M. Flock, R. H. Herber, P. P. Power, R. C. Fischer, *Organometallics*, **2015**, *34*, 2222.
171. M. L. McCrea-Hendrick, M. Bursch, K. L. Gullett, L. R. Maurer, J. C. Fettinger, S. Grimme, P. P. Power, *Organometallics*, **2018**, *37*, 2075.
172. (a) N. Tokitoh, N. Kano, K. Shibata, R. Okazaki, *Organometallics*, **1995**, *14*, 3121; (b) N. Kano, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Organometallics*, **1997**, *16*, 4237.
173. N. Kano, K. Shibata, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Organometallics*, **1999**, *18*, 2999.
174. C. Drost, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, L. J.-M. Pierssens, *Chem. Commun.*, **1997**, 1141.
175. M. M. Al-Ktaifani, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. F. Nixon, P. Uiterweerd, *Dalton Trans.*, **2008**, 2825.
176. M. Stürmann, M. Weidenbruch, *Organometallics*, **1998**, *17*, 4425.
177. M. Stürmann, W. Saak, H. Marsmann, M. Weidenbruch, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 187.

178. F. Stabenow, W. Saak, M. Weidenbruch, *Chem. Commun.*, **1999**, 1131.
179. M. Stürmann, W. Saak, M. Weidenbruch, K. W. Klinkhammer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 579.
180. J. Klett, K. W. Klinkhammer, M. Niemeyer, *Chem. Eur. J.*, **1999**, *5*, 2531.
181. K. Klinkhammer, *Polyhedron*, **2002**, *21*, 587.
182. M. Becker, C. Förster, C. Franzen, J. Hartrath, E. Kirsten, J. Knuth, K. W. Klinkhammer, A. Sharma, D. Hinderberger, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 9965.
183. K. Jurkschat, K. Peveling, M. Schürmann, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 3563.
184. A. C. Filippou, H. Rohde, G. Schnakenburg, *Angew. Chem.Int. Ed.*, **2004**, *43*, 2243.
185. A. C. Filippou, N. Weidemann, G. Schnakenburg, H. Rohde, A. I. Philippopoulos, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 6512.
186. A. C. Filippou, N. Weidemann, G. Schnakenburg, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 5799.
187. X.-J. Yang, Y. Wang, P. Wei, B. Quillian G. H. Robinson, *Chem. Commun.*, **2006**, 403.
188. A. Jana, S. P. Sarish, H. W. Roesky, C. Schulzke, A. Döring, M. John, *Organometallics*, **2009**, *28*, 2563.
189. C. Drost, P. Lönnecke, J. Sieler, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 3778.
190. S.-P. Chia, H.-W. Xi, Y. Li, K. H. Lim, C.-W. So, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 6298.
191. J. Schneider, K. M. Krebs, S. Freitag, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *Chem. Eur. J.*, **2016**, *22*, 9812.
192. J. Schneider, C. P. Sindlinger, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 6542.
193. S. Weiß, M. Auer, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *Organometallics*, **2019**, *38*, 417.
194. R. A. Varga, K. Jurkschat, C. Silvestru, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 708.
195. (a) L. M. Opriș, A. Silvestru, C. Silvestru, H. J. Breunig, E. Lork, *Dalton Trans.*, **2004**, 3575. (b) M. Kulcsar, A. Silvestru, C. Silvestru, J. E. Drake, C. L. B. Macdonald, M. B. Hursthouse, M. E. Light, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, *690*, 3217.
196. N. G. Connelly, T. Damhus, R. M. Hartshorn, A. T. Hutton (Eds.), *Nomenclature of Inorganic Chemistry – IUPAC Recommendations 2005*, RSC Publishing, Cambridge, **2005**.
197. S. Al-Hashimi, J. D. Smith, *J. Organomet. Chem.*, **1978**, *153*, 253.
198. A.-A. Someșan, E. Le Coz, T. Roisnel, C. Silvestru, Y. Sarazin, *Chem. Commun.*, **2018**, *54*, 5299.
199. M. P. Coles, *Coord. Chem. Rev.*, **2016**, *323*, 52.
200. L. Wang, C. E. Kefalidis, T. Roisnel, S. Sinbandhit, L. Maron, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Organometallics*, **2015**, *34*, 2139.
201. I. Haiduc, *Coord. Chem. Rev.*, **2017**, *338*, 1.
202. A.-A. Someșan, T. Roisnel, V. Dorcet, C. Silvestru, Y. Sarazin, *Dalton Trans.*, **2019**, *48*, 9944.
203. V. A. Petrov, *Synthesis*, **2002**, 2225.
204. L. Shimoni-Livny, J. P. Glusker, C. W. Bock, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 1853.
205. T. Heidemann, S. Mathur, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, 506.