

**Universitatea Babeș-Bolyai**  
**Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică**  
Centrul de chimie supramoleculară, organică și organometalică

**Sinteza și caracterizarea compușilor  
organometalici de mercur(II) și plumb(IV) cu  
substituenți arilici cu grupări funcționale**

**KISS Levente**

**Teză de doctorat**

Conducător științific:  
**Acad. Cristian SILVESTRU**

**Cluj-Napoca**

**2022**



## **Comisia de doctorat**

**Președinte:** Prof. Dr. habil. ing. Tiberiu FRENȚIU  
Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca, Romania

**Conducător științific:** Acad. Cristian SILVESTRU  
Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca, Romania

**Referenți:** Conf. Dr. Augustin MĂDĂLAN  
Universitatea din București, București, Romania

CS I Dr. Otilia COSTIȘOR  
Institutul de Chimie “Coriolan Drăgulescu” al  
Academiei Române, Timișoara, Romania

Conf. Dr. Ciprian RAȚ  
Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca, Romania

Cuvinte chei:

compuși diorganomercur(ii), linkeri organometalici, derivați tetraorganoplumb(iv), linkeri lineari, linkeri tetraedrice, investigație structurală

## Cuprins

I. Linkeri organometalici – Stadiul tehnic .....	13
II. Chimia compușilor organomercur(II) .....	17
II.1. Date de literatură .....	17
II.1.1. Sinteza compușilor organomercur(II) – metode generale .....	18
II.1.1.1. Metode directe – mercurarea aromatică .....	19
II.1.1.2. Metode indirecte .....	20
II.1.1.3. Reacții de transmetalare .....	21
II.1.2. Caracterizare structurală.....	22
II.1.2.1. Spectroscopie de RMN.....	22
II.1.2.2. Spectrometrie de masă.....	22
II.1.3. Compuși organomercur ca materiale prime, reagents sau intermediari .....	24
II.2. Contribuții originale în chimia deriva organomercur(II).....	27
II.2.1. (4-py) <sub>2</sub> Hg ( <b>2</b> ) – un linker organometalic versatil utilizabil ca tecton în chimia supramoleculară .....	27
II.2.1.1. Sinteza [ $\{\text{Ni}(\text{dipdtp})_2\}\{(4\text{-py})_2\text{Hg}\}]_n$ ( <b>3</b> ).....	27
II.2.1.2. Caracterizarea compusului <b>3</b> prin IR și difracție de raze-X pe pulbere .....	28
II.2.1.3. Structura în stare solidă a compusului [ $\{\text{Ni}(\text{dipdtp})_2\}\{(4\text{-py})_2\text{Hg}\}]_n$ ( <b>3</b> ) ....	29
II.2.2. Materiile prime ( <b>4-6</b> ) și di(4-imino)arilmercur(II) derivați ( <b>7-10</b> ).....	31
II.2.2.1. Protecția și deprotecția aldehydelor .....	31
II.2.2.2. Sinteza compușilor <b>4-6</b> .....	32
II.2.2.3. Caracterizarea structurala a compușilor <b>4-6</b> prin spectroscopie RMN.....	33
II.2.2.4. Caracterizarea compușilor <b>5</b> și <b>6</b> prin spectrometrie de masă .....	38
II.2.2.5. Structura în stare solidă a compusului [4-(O=CH)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> Hg ( <b>6</b> ).....	39
II.2.2.6. Sinteza compușilor <b>7-10</b> .....	42
II.2.2.7. Caracterizarea structurala a compușilor <b>7-10</b> prin spectroscopie RMN.....	42
II.2.2.8. Caracterizarea compușilor <b>7-10</b> prin spectrometrie de masă .....	48

II.2.2.9. Structuri în stare solidă pentru compușii [(E)-4-(4'-pyN=CH)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> Hg·3H <sub>2</sub> O ( <b>8</b> · <b>3H<sub>2</sub>O</b> ) și [(E)-4-(2'-pyCH <sub>2</sub> N=CH)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> Hg ( <b>9</b> ) .....	50
II.2.3. [4-(N≡C)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> Hg ( <b>11</b> ) – un potențial linker organometalic linear și neutru pentru rețele de polimeri coordinativi .....	55
II.2.3.1. Sinteza [4-(N≡C)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> Hg ( <b>11</b> ).....	55
II.2.3.2. Caracterizarea structurală a compusului <b>11</b> prin spectroscopie RMN.....	56
II.2.3.3. Structura în stare solidă a compusului [4-(N≡C)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> Hg ( <b>11</b> ).....	58
II.2.4. [4-{HO(O)C}C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> Hg ( <b>13</b> ) – un potențial precursor organometalic linear și anionic pentru rețele de polimeri coordinativi .....	61
II.2.4.1. Sinteza [4-{HO(O)C}C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> Hg ( <b>13</b> ) și sarea lui de potasiu ( <b>14</b> ) .....	61
II.2.4.2. Caracterizarea structurală a compușilor <b>13</b> and <b>14</b> prin spectroscopie RMN .....	64
II.2.5. Reacții de coordinare vs transmetalare vs C–C homocuplare .....	67
II.2.5.1. Sinteza [4-{(CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> CH}C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>15</b> ) și [4-(O=CH)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>16</b> ) ca produși de homocuplare .....	67
II.2.5.2. Caracterizarea structurală a compușilor <b>15</b> și <b>16</b> prin spectroscopie de RMN .....	69
II.2.5.3. Caracterizarea compușilor <b>15</b> și <b>16</b> prin spectrometrie de masă .....	72
II.2.5.4. Structura în stare solidă a compusului [4-{(CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> CH}C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>15</b> ) și [4-(O=CH)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>16</b> ) .....	73
II.2.6. Potențiale noduri organometalice – RHgX [R = 2,6-(Me <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ; X = OAc ( <b>17</b> ), Cl = ( <b>18</b> )].....	75
II.2.6.1. Sinteza [2,6-(Me <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> HgOAc ( <b>17</b> ) și [2,6-(Me <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> HgCl ( <b>18</b> ) .....	75
II.2.6.2. Caracterizarea compușilor <b>17</b> și <b>18</b> prin spectroscopie RMN.....	76
II.2.6.3. Structurile în stare solidă pentru compușii [2,6-(Me <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> HgOAc ( <b>17</b> ) și [2,6-(Me <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> HgCl ( <b>18</b> ).....	80
II.3. Concluzii.....	84
II.4. Partea experimentală .....	85

II.4.1. Materiale.....	85
II.4.2. Procedurile sintetice .....	86
II.4.2.1. Prepararea soluției anhidre și saturate de LiCl în THF .....	86
II.4.2.2. Sinteza <i>i</i> -PrMgCl·LiCl (Turbo Grignard).....	86
II.4.2.3. Sinteza 4-I-C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N (1).....	86
II.4.2.4. Sinteza (4-py) <sub>2</sub> Hg (2) .....	87
II.4.2.5. Sinteza [{Ni(dipdtp) <sub>2</sub> }{(4-py) <sub>2</sub> Hg}] <sub>n</sub> (3).....	87
II.4.2.6. Sinteza Br-4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH(OCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (4) .....	88
II.4.2.7. Sinteza [(4-(H <sub>2</sub> CO) <sub>2</sub> CH)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> Hg (5) .....	88
II.4.2.8. Sinteza [4-(O=CH)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> Hg (6).....	89
II.4.2.9. Sinteza [( <i>E</i> )-4-(2'-pyN=CH)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> Hg (7) .....	90
II.4.2.10. Sinteza [( <i>E</i> )-4-(4'-pyN=CH)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> Hg (8) .....	91
II.4.2.11. Sinteza [( <i>E</i> )-4-(2'-pyCH <sub>2</sub> N=CH)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> Hg (9).....	92
II.4.2.12. Sinteza [( <i>E</i> )-4-(4'-pyCH <sub>2</sub> N=CH)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> Hg (10).....	93
II.4.2.13. Sinteza [4-(N≡C)-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> Hg (11) .....	94
II.4.2.14. Sinteza (p-Tol) <sub>2</sub> Hg (12).....	95
II.4.2.15. Sinteza [4-{HO(O)C}C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> Hg (13) de la [4-(N≡C)-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> Hg (11) prin hidroliză.....	95
II.4.2.16. Sinteza [4-{HO(O)C}C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> Hg (13) din 6 prin oxidare cu KMnO <sub>4</sub> .....	96
II.4.2.17. Sinteza [4-(KOO)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> Hg (14) .....	96
II.4.2.18. Sinteza [4-{(CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> CH}C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> (15) din R <sub>2</sub> Hg (5) prin homocuplare.....	97
II.4.2.19. Sinteza [4-(O=CH)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> (16) din R <sub>2</sub> Hg (6) prin homocuplare.....	98
II.4.2.9. Sinteza [2,6-(Me <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> HgOAc (17).....	98
II.4.2.20. Sinteza [2,6-(Me <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> HgCl (18) .....	99
III. Chimia compușilor organoplumb(IV).....	101
III.1. Date de literatură .....	101
III.1.1. Proprietăți chimice .....	101
III.1.1.1. Legături C-M .....	102
III.1.1.2. Legături M-M .....	102

III.1.1.3. Legături M-X.....	103
III.1.2. Istoria, stadiul tehnic a compușilor organoplumb(IV) .....	103
III.1.3. Aplicații ale compușilor organoplumb(IV) în chimia supramoleculară.....	103
III.1.4. Electrochimia compușilor plumb(III)- și plumb(IV)-organici .....	104
III.1.5. Metode de obținere ale compușilor organoplumb(IV).....	105
III.1.6. Caracterizarea structurală a compușilor plumb(IV)-organici.....	105
III.1.6.1 Spectroscopie de RMN.....	105
III.1.6.2. Spectrometrie de masă.....	105
III.2. Contribuții originale în chimia compușilor organoplumb(IV) .....	107
III.3.1. Sinteza compușilor [4- $\{(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}\}\text{C}_6\text{H}_4\text{]}_4\text{Pb}$ ( <b>19</b> ), [4- $\{(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}\}\text{C}_6\text{H}_4\text{]}_6\text{Pb}_2$ ( <b>20</b> ), [4- $(\text{N}\equiv\text{C})\text{C}_6\text{H}_4\text{]}_4\text{Pb}$ ( <b>21</b> ), [4- $(\text{O}=\text{CH})\text{C}_6\text{H}_4\text{]}_4\text{Pb}$ ( <b>22</b> ) și [4- $\{\text{HO}(\text{O})\text{C}\}\text{C}_6\text{H}_4\text{]}_4\text{Pb}$ ( <b>23</b> ) .....	107
III.3.1.1. Caracterizarea spectroscopică a compușilor <b>19-23</b> prin RMN.....	108
III.3.1.2. Caracterizarea spectrometrică a compușilor <b>19</b> , <b>21</b> și <b>22</b> prin APCI+ MS	110
III.3.1.3. Structuri în stare solidă ale compușilor <b>19</b> și <b>20</b> .....	111
III.3.1.4. Structuri în stare solidă ale compușilor <b>21</b> and <b>22</b> .....	115
III.4. Concluzii.....	120
III.5. Partea experimentală .....	121
III.5.1. Materiale .....	121
III.5.2. Metode sintetice .....	121
III.5.2.1. Sinteza [4-(1,3- $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}\}\text{C}_6\text{H}_4\text{]}_4\text{Pb}$ ( <b>19</b> ) .....	121
III.5.2.2. Sinteza [4-(1,3- $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}\}\text{C}_6\text{H}_4\text{]}_6\text{Pb}_2$ ( <b>20</b> ) .....	122
III.5.2.3. Sinteza [4- $(\text{N}\equiv\text{C})\text{C}_6\text{H}_4\text{]}_4\text{Pb}$ ( <b>21</b> ).....	123
III.5.2.4. Sinteza [4- $(\text{O}=\text{CH})\text{C}_6\text{H}_4\text{]}_4\text{Pb}$ ( <b>22</b> ) .....	124
III.5.2.5. Sinteza [4- $\{\text{HO}(\text{O})\text{C}\}\text{C}_6\text{H}_4\text{]}_4\text{Pb}$ ( <b>23</b> ).....	125
IV. Mulțumiri .....	127
V. Lista de abrevieri.....	128
VI. Referințe.....	130
VII. Appendix .....	141



VIII.	Bibliografie.....	147
-------	-------------------	-----

## I. Linkeri organometalici – Stadiul tehnic

Una din metodele comune folosite în proiectarea rețelelor cristaline este *legarea direcționată*.<sup>1</sup> Pentru a construi o rețea având o anumită arhitectură, se combină metale ce au unități cu unghiuri predefinite cu liganzi cu 2 sau mai multe atomi donori cu unghiuri între direcțiile perechilor de electroni neparticipanți între 0 și 180° (Figura 1). Un alt factor care influențează arhitectura rețelei este raportul stoichiometric al precursorilor.

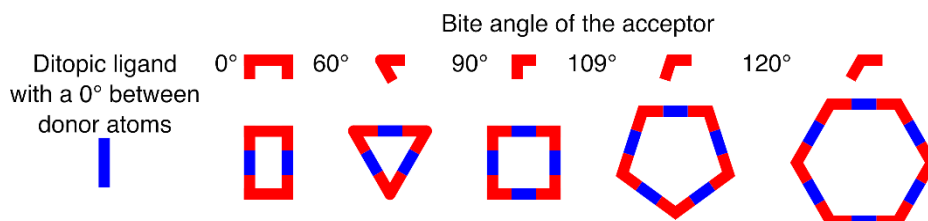


Figura 1. Poligoane 2D convexe obținute prin auto-asamblare între un donor ditopic (albastru) și diverși acceptori (roșu). Figura este preluată din Cook și Stang.<sup>1</sup>

Când un linker linear este folosit cu un nod de 0° se obține un pătrat de 2+2. Folosind același linker cu un acceptor cu unghiuri mai mari în stoichiometria potrivită, se obțin structuri mai sofisticate, de ex. 3+3 triunghi cu acceptori de 60°, 4+4 pătrat cu acceptori de 90°, 5+5 pentagon cu acceptori de 109°, 6+6 hexagon cu acceptori de 120°.<sup>1</sup>

Când folosim linkeri sau noduri cu mai mult de două site-uri donoare sau acceptore cu aranjamente neplanare, se obțin topologii interesante. De exemplu, o subunitate ditopică cu unghiuri de 80-90° combinată cu altă subunitate tritopică de 90° duce la o bipiramidă trigonală.

Linkerii tetraedrici sunt relevanți pentru obiectivul acestei teze de doctorat. Aceste unități împreună cu spaceri lineari rezultă în rețele 3D adamantoide (Figura 2 și Figura 3).<sup>2-4</sup>

Folosirea linkerilor și nodurilor lineare sau tetraedrice organice este bine-cunoscută, fiind dezvoltată în ultimii 30 de ani. Prin folosirea acestora linkeri prepararea și caracterizarea unor număr semnificativ de MOF-uri (**Metal-Organic Frameworks**) au fost raportate.<sup>5-7</sup> Totuși, dezvoltarea linkerilor organometalici a fost îngreunată de sinteza, proprietățile costurile mari ale acestora.<sup>8,9</sup> O mare parte din rezultatele din acest domeniu au fost publicate în ultimii 20 de ani.<sup>8,9</sup> Din anii '90, sunt publicate anual specii noi și metode de obținere îmbunătățite. De exemplu, randamentul (4-NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Hg [abreviat ca (4-py)<sub>2</sub>Hg în continuare în această teză] de la 12%<sup>10</sup> în 2009 la 42% în 2016.<sup>11</sup>

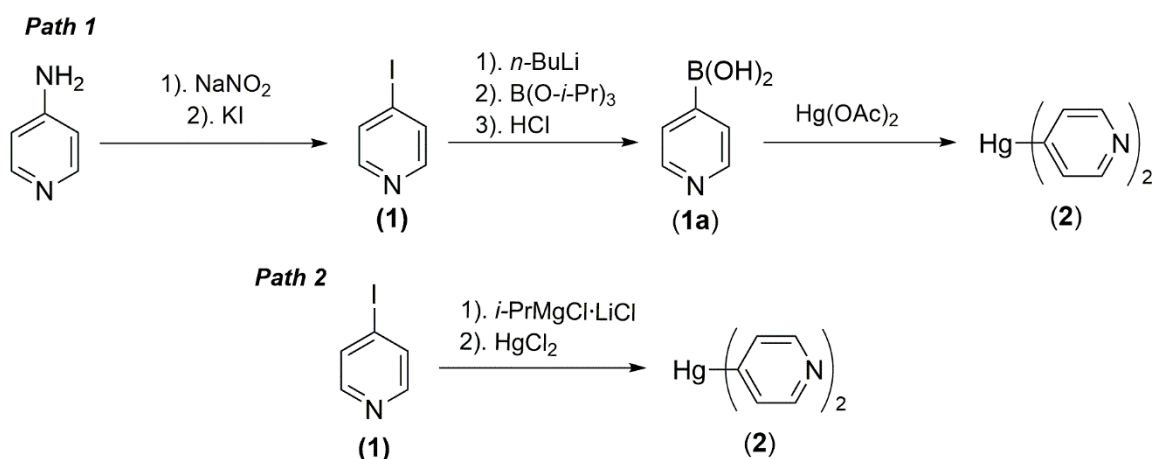
## II. Chimia compușilor organomercur(II)

### II.2. Contribuții originale în chimia derivaților organomercur(II)

În acest capitol sunt prezentate rezultatele originale obținute prin cercetarea efectuată având ca obiectiv dezvoltarea unor metode sintetice pentru linkeri organometalici lineari și tetraedrici deja existenți sau noi.

#### II.2.1. (4-py)<sub>2</sub>Hg (2) – un linker organometalic versatil utilizabil ca tecton în chimia supramoleculară

După metoda din literatura<sup>10</sup> se prepară întâi acidul boronic **1a** apoi se reacționează cu acetatul de mercur(II) pentru a obține compusul **2** (Schema 18, calea 1(path 1)). Același compus **2** poate fi obținut prin metodă one-pot cu reagentul Turbo Grignard (*i*-PrMgCl·LiCl), cu un pas mai puțin (Schema 18, calea 2(path 2)).

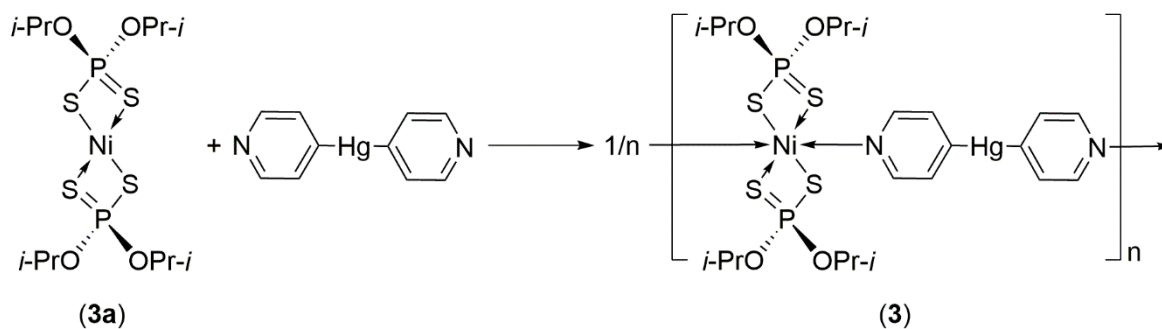


Schema 18. Sinteza (4-py)<sub>2</sub>Hg (**2**) din acidul boronic (path 1)<sup>10</sup> și reacția cu reagentul Turbo Grignard (path 2).<sup>11</sup>

#### II.2.1.1. Sinteza [{Ni(dipdtp)<sub>2</sub>}{(4-py)<sub>2</sub>Hg}]<sub>n</sub> (**3**)

Compusul (4-py)<sub>2</sub>Hg (**2**) a fost folosit ca linker supramolecular pentru a produce un număr restrâns de polimeri coordinativi.<sup>11,100</sup> Pe lângă interacțiunile similare pe care le are **2** cu linkerul 4,4'-bipy, acesta poate produce o serie de noi interacțiuni posibile cum ar fi Hg···N, Hg···O, π···Hg or π-π.<sup>100</sup>

Când soluțiile (4-py)<sub>2</sub>Hg (**2**) în metanol și [Ni(dipdtp)<sub>2</sub>] (**3a**) în diclormetan au fost amestecate s-a format instant un precipitat ceea ce sugerează o reacție foarte rapidă ce a produs un nou polimer heterobimetalic de coordinare [{Ni(dipdtp)<sub>2</sub>}{(4-py)<sub>2</sub>Hg}]<sub>n</sub> (**3**) sub forma unei polimer insolubil (Schema 20).



Schema 20. Sinteza polimerului de coordinare  $[\{\text{Ni}(\text{dipdtp})_2\}\{(4\text{-py})_2\text{Hg}\}]_n$  (3).

### II.2.1.3. Structura în stare solidă a compusului $[\{\text{Ni}(\text{dipdtp})_2\}\{(4\text{-py})_2\text{Hg}\}]_n$ (3)

Structura compusului  $[\{\text{Ni}(\text{dipdtp})_2\}\{(4\text{-py})_2\text{Hg}\}]_n$  (3) a fost stabilită prin difracție de raze X pe monocristal.<sup>100</sup> Este sub forma unei polimer lineare de coordinare. Unitatea repetitivă din cristal compusului 3 este prezentată pe Figura 6.

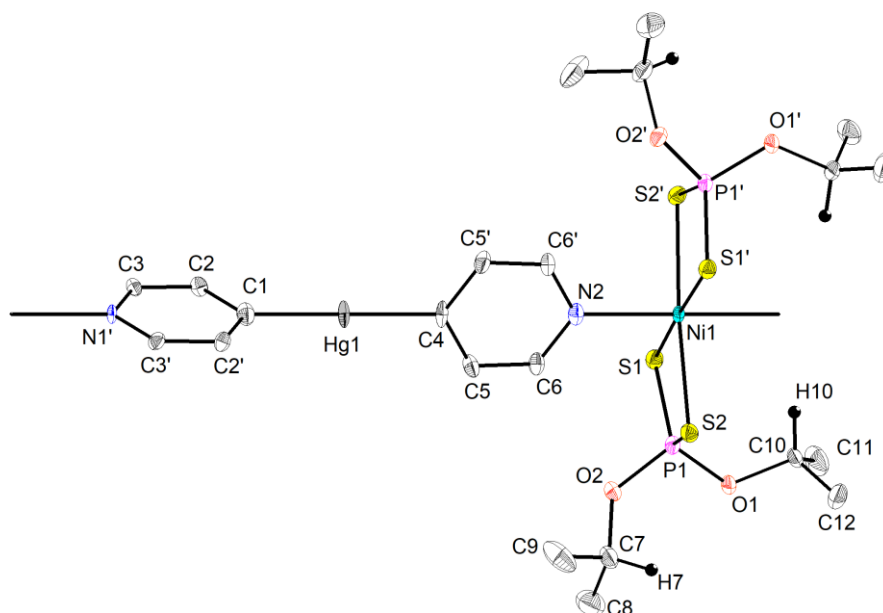


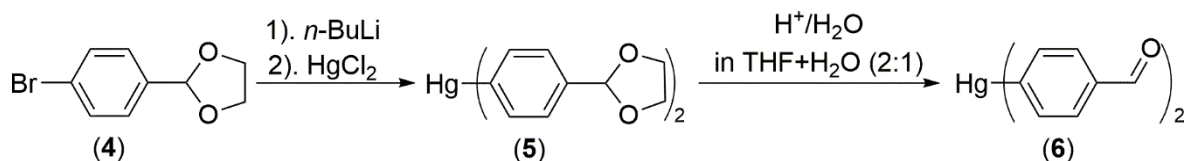
Figura 6. Unitatea repetitivă din cristalul compusului 3 (doar hidrogenii grupărilor izopropil sunt ilustrați) Elipsoizii termali sunt reprezentați la 40% probabilitate [Atomii echivalenți obținuți prin operația de simetrie  $(1-x, y, 1,5-z)$  sunt dați de '].

## II.2.2. Materiile prime (4-6) și di(4-imino)arilmercur(II) derivați (7-10)

### II.2.2.2. Sinteza compușilor 4-6

În primul pas, 4-bromobenzaldehidă a fost protejată cu etilenglicol prin refluxare în toluen într-un aparat Dean-Stark în prezența acidului p-toluensulfonic (Schema 21).<sup>106,107</sup> După refluxare de 3-5 ore și colectarea apei rezultate din reacție, solventul a fost evaporat, iar uleiul obținut a fost purificat prin distilare la presiune scăzută rezultând un ulei incolor, cu randament de 90%. Acest ulei incolor (4) a fost tratat cu *n*-BuLi la  $-78$  °C apoi se adaugă

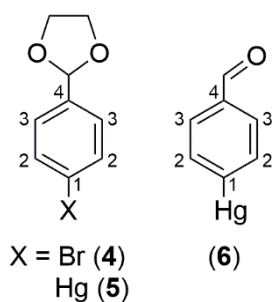
HgCl<sub>2</sub> într-un raport molar de 1:2.5 pentru a produce **5** cu un randament excelent (97%) fără formarea compusului R<sub>2</sub>HgCl. Compusul **6** a fost obținut prin hidroliza grupării protective cu acidul *p*-toluensulfonic într-un amestec de THF:H<sub>2</sub>O cu raport volumetric de 2:1.



Schema 21. Sinteza compușilor **5** și **6**.

### II.2.2.3. Caracterizarea structurală a compușilor 4-6 prin spectroscopie RMN

Acești compuși au fost caracterizați în soluție prin spectroscopie RMN pentru a determina structura și puritatea lor. Pentru compuși **4**, **5**, și **6** spectrele <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, și <sup>199</sup>Hg (pentru **5** și **6**) au fost măsurate în CDCl<sub>3</sub> la temperatura camerei.



Schema 22. Schema de numerotare pentru compușii **4-6**.

Spectrul <sup>1</sup>H RMN pentru compusul **4** (Figura 9) prezintă doi dubleți în regiunea aromatică la  $\delta$  7.51 și 7.35 ppm care corespund protonilor H-3 și H-2, un singlet la  $\delta$  5.77 ppm pentru protonul metinic [CH(OCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] și un multiplet la  $\delta$  4.03 ppm pentru protonii metilenici [CH(OCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>].

Compusul **5** prezintă un spectru similar (Figura 10), cu deplasări chimice puțin mai dezecranate cu valori de  $\delta$  7.56 ppm și 7.45 ppm pentru protoni H-3 și H-2,  $\delta$  5.82 ppm pentru protonul CH(OCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, și multipletul în intervalul de  $\delta$  4.21–4.00 ppm pentru protonul metilen [CH(OCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]. În mod interesant numai pentru dubletul cu valoarea de  $\delta$  7.45 ppm, putem observa sateliți de Hg-H cu o constantă de cuplaj vizibil <sup>3</sup>J<sub>HgH</sub> de 45.4 Hz, care parțial se suprapune cu rezonanțele protonilor *meta*.

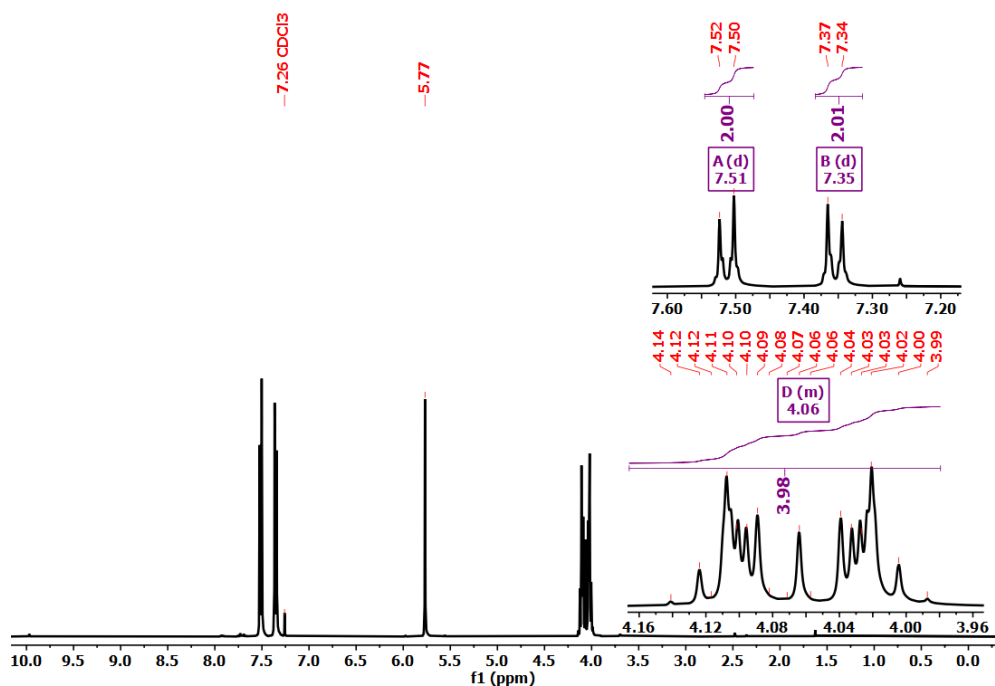


Figura 9. Spectrul  $^1\text{H}$  RMN al compusului **4** în  $\text{CDCl}_3$ .

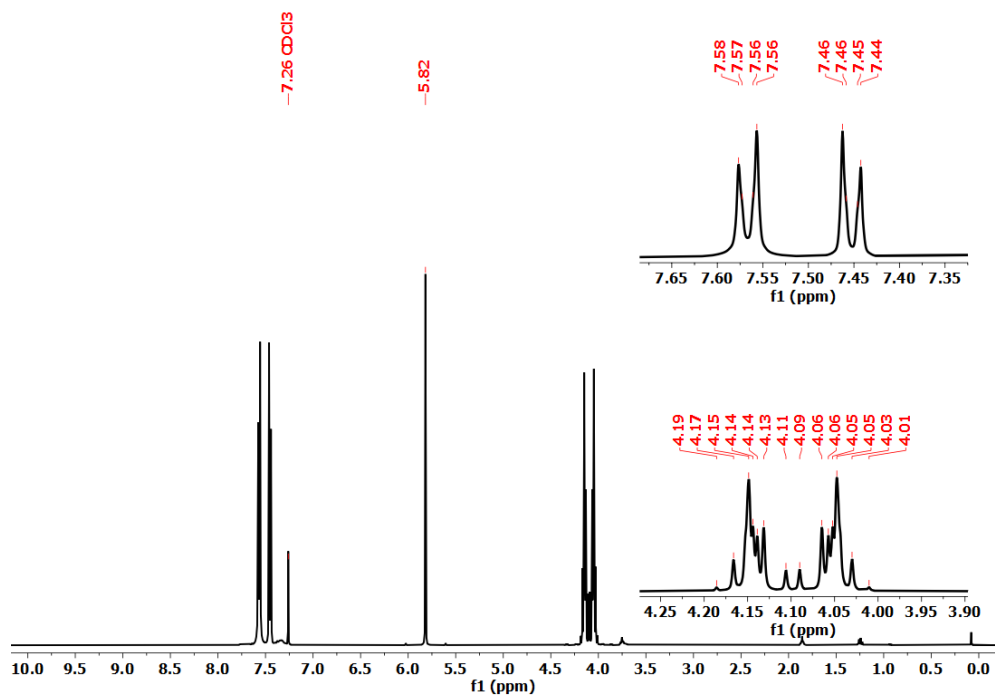


Figura 10. Spectrul  $^1\text{H}$  RMN al compusului **5** în  $\text{CDCl}_3$ .

Spectrul  $^1\text{H}$  RMN al compusului **6** (Figura 11) devine mai simplu după eliminarea grupării 1,3-dioxolan cu numai trei rezonanțe rămase care corespund la grupările formil, cu valoarea de  $\delta$  10.02 ppm, protonul H-3 cu  $\delta$  7.96 ppm, și protonii H-2 la  $\delta$  7.64 ppm în  $\text{CDCl}_3$ . Sateliți largi ai cuplajului Hg-H ( $^3J_{\text{HgH}}$ ) sunt vizibili având o constantă de cuplaj de 47.5 Hz.

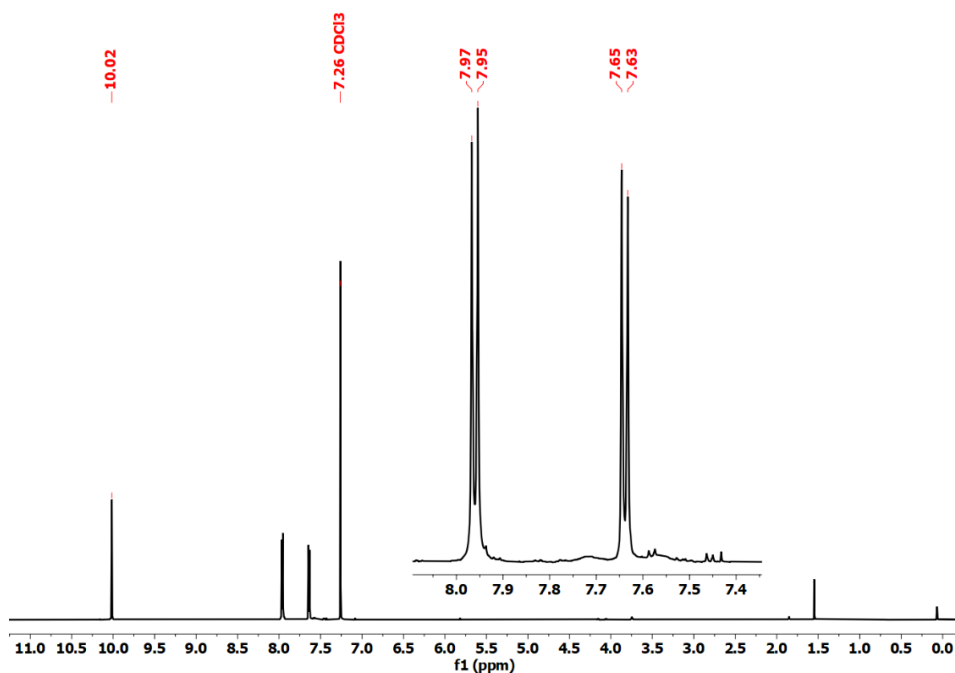


Figura 11. Spectrul  $^1\text{H}$  RMN al compusului **6** în  $\text{CDCl}_3$ .

Compușii organomercur(II) **5** și **6** prezintă rezonanțe distincte în spectrele  $^{199}\text{Hg}\{^1\text{H}\}$  RMN (Figura 17), anume câte un semnal ascuțit la  $\delta -751.9$  ppm pentru compusul **5** în  $\text{CDCl}_3$ , și un semnal larg la  $\delta -813.6$  ppm pentru compusul **6** în același solvent, în concordanță cu datele deja raportate în literatură pentru alți compuși de diarilmercur(II) cu grupări electron atrăgătoare în poziția 4 pe inelul aromatic.<sup>57</sup> În mod interesant când spectrul de  $^{199}\text{Hg}\{^1\text{H}\}$  RMN a fost înregistrat pentru compusul **6** în  $\text{DMSO-}d_6$  un semnal ascuțit a fost observat la  $\delta -908.8$  ppm, cu o diferență de aprox. 100 ppm comparat cu valoarea obținută în soluția de  $\text{CDCl}_3$ . Această valoare este într-un acord strâns cu datele din literatură,<sup>57</sup> unde o dezecranare de 80-150 ppm poate fi observată când solventul este modificat de la  $\text{CDCl}_3$  la  $\text{DMSO-}d_6$ .<sup>57,108,109</sup>

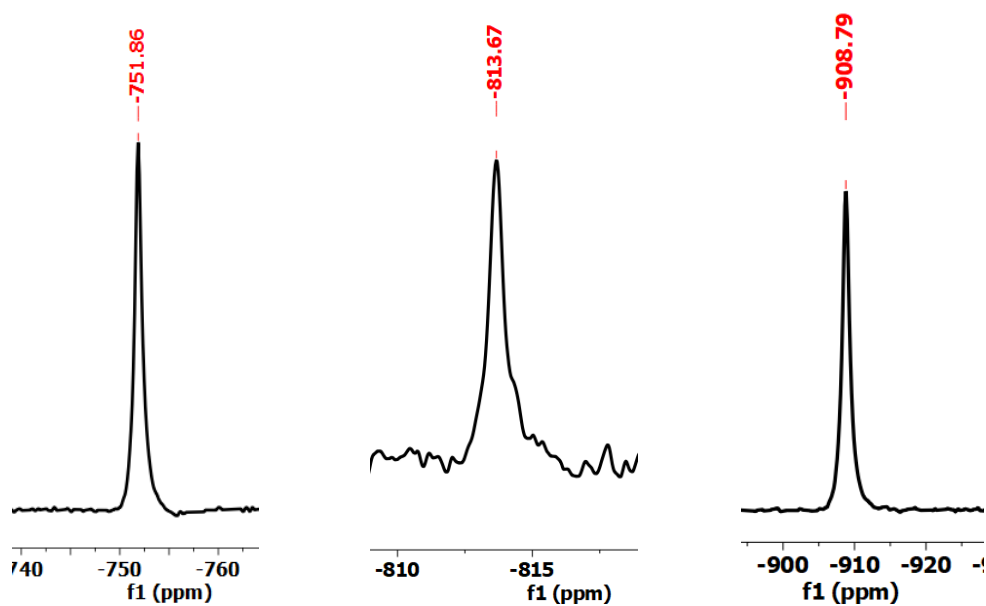


Figura 17. Spectrele  $^{199}\text{Hg}\{^1\text{H}\}$  RMN pentru compușii **5** în  $\text{CDCl}_3$  (*stânga*), **6** în  $\text{CDCl}_3$  (*mijloc*), și **6** în  $\text{DMSO}-d_6$  (*dreapta*).

#### II.2.2.4. Caracterizarea compușilor **5** și **6** prin spectrometrie de masă

În chimia compușilor organomercur(II) există o fragmentare specifică deja descrisă în literatura<sup>88-91</sup> care produce două peak-uri mai intense pe lângă peak-ul molecular, anume  $[\text{RHg}]^+$  și  $[\text{R}_2 + \text{H}]^+$ , cel din urmă format prin recombinarea fragmentelor grupări aril.

În spectrul de masă APCI+ pentru compusul **5** (Figura 18) două peak-uri intense s-au observat la  $m/z$  299.12747 (calculat: 299.12779) care corespund la  $[\text{M} - \text{Hg} + \text{H}]^+$  (sau  $[\text{R}_2 + \text{H}]^+$ ) fiind peak-ul de bază (intensitatea relativă 100%), și  $m/z$  501.09848 (calculat: 501.09841) (intensitatea relativă 27%) pentru  $[\text{M} + \text{H}]^+$ . Alte peak-uri cu intensitatea mică au fost observate și au fost atribuite la fragmentele următoare:  $m/z$  (intensitate relativă %): 211.07498 (4)  $[\text{M} - \text{Hg} - \text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2]^+$ , 255.10125 (24)  $[\text{M} - \text{Hg} - \text{C}_2\text{H}_3\text{O}]^+$ , 457.07230 (2)  $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_3\text{O}]^+$ .

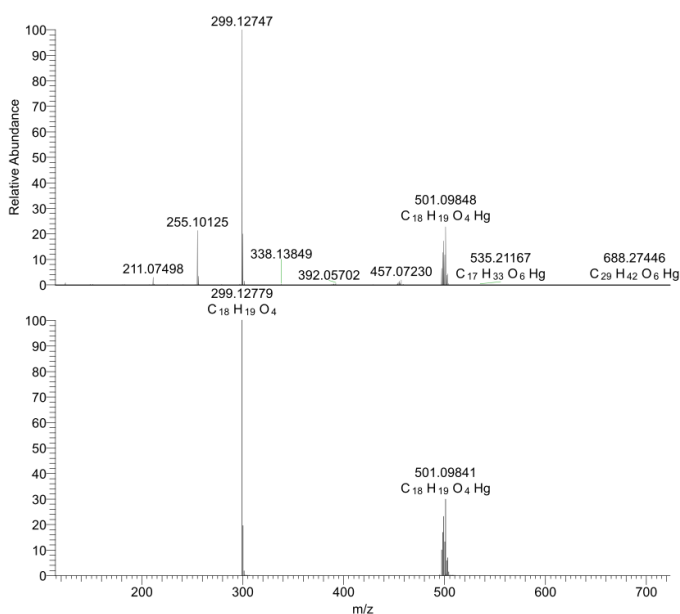


Figura 18. Spectrul de masă APCI+ pentru compusul **5** (*cel de sus* – observat; *cel de jos* – simulat).

#### II.2.2.5. Structura în stare solidă a compusului $[4-(\text{O}=\text{CH})\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{Hg}$ (**6**)

Structura moleculară a compusului **6** a fost stabilită prin difracție de raze-X pe mono cristal și o reprezentare cu atomi numerotați este ilustrată în Figura 20. Distanțele interatomice și unghiurile selectate din structura moleculară a compusului se găsesc în Tabelul 6.<sup>107</sup>



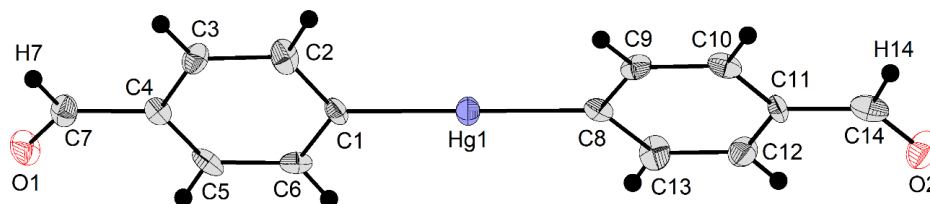
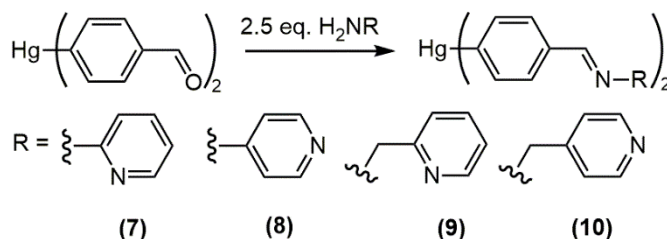


Figura 20. Reprezentarea elipsoizilor termali (40% probabilitate) pentru structura moleculară a compusului  $[4-(O=CH)C_6H_4]_2Hg$  (**6**).

### II.2.2.6. Sinteza compușilor 7-10

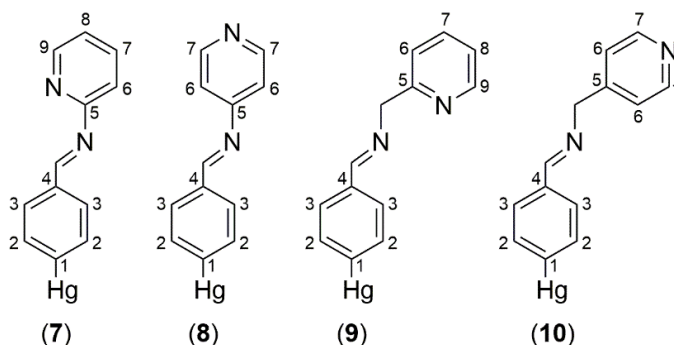
Compuși **7-10** au fost obținuți din **6** prin reacția de condensare a aminelor corespunzătoare (Schema 23).<sup>107</sup> Apa care rezultă din reacție a fost absorbită de sitele moleculare de 4 Å prezente în vasul de reacție. Toate reacțiile au fost complete, dar produșii de reacție sunt ușor sensibili la apă, astfel că s-a observat o descompunere parțială în materiile prime. Pentru a elimina materiile prime, solidele obținute au fost spălate cu  $CH_2Cl_2$  și MeCN anhidre.



Schema 23. Sinteza compușilor **7-10**.

### II.2.2.7. Caracterizarea structurală a compușilor 7-10 prin spectroscopie RMN

Pentru compuși **7-10** spectrele de RMN în  $CDCl_3$  prezintă numărul de semnale de rezonanță așteptate, acestea având multiplicitatea corespunzătoare. Atribuirea semnalelor în spectrele  $^1H$  și  $^{13}C$  RMN s-a efectuat cu ajutorul tehnicilor de 2D RMN de COSY, HSQC, și HMBC conform schemei de numerotare prezentate în Schema 24.



Schema 24. Schema de numerotare pentru compuși **7-10**.

Pentru compusul **7**, modelul obținut a ajutat la atribuirea rezonanțelor (Schema 24). Pentru protonul H-2 putem observa cuplajul de  $^1\text{H}$ - $^{199}\text{Hg}$ ; însă din cauza suprapunerii cu rezonanțele atribuite protonilor H-6 și H-7, constanta de cuplaj nu se poate determina cu certitudine, astfel este dată o deviație standard ( $^3J_{\text{HgH}}$   $46\pm 4$  Hz). Cum era așteptat toate rezonanțele sunt observate în intervalul optim de deplasări chimice cu multiplicitatea așteptată, astfel atribuirea semnalelor pentru grupările aromatice piridil și fenil este mult facilitată. (Figura 23). Protonul iminic ( $-\text{CH}=\text{N}-$ ) este reprezentat în spectrul  $^1\text{H}$  RMN de cel mai dezecranat semnal la  $\delta$  9.16 ppm, cum era așteptat.

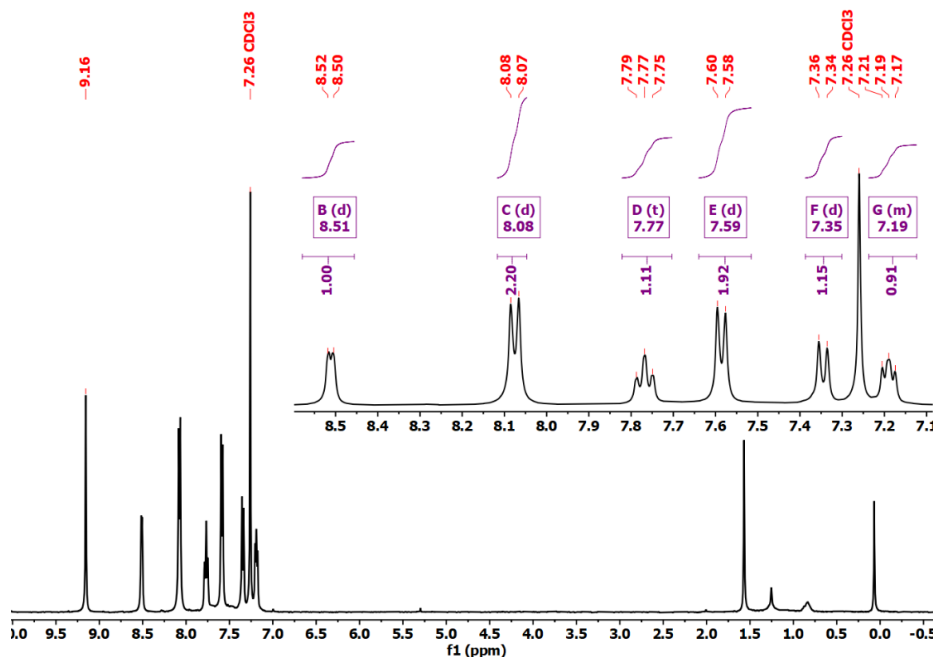


Figura 23. Spectrul  $^1\text{H}$  RMN pentru compusul **7** în  $\text{CDCl}_3$ .

În spectrele  $^{199}\text{Hg}\{^1\text{H}\}$  RMN pentru compuși **7-10** se observă câte un semnal de rezonanță pentru fiecare specie în intervalul de  $\delta$  ( $-800$ )-( $-750$ ) ppm, în  $\text{CDCl}_3$  (Figura 31). Aceste valori sunt în conformitate cu datele din literatură raportate pentru compușii  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_2$  (unde  $\text{X} = \text{CH}_3, \text{CH}_3, \text{F}, \text{Br}, \text{Cl}, \text{CF}_3$ ).<sup>57</sup> În mod surprinzător, valoarea cea mai mică a fost observată la  $\delta$   $-786.58$  ppm pentru **8** și cea mai mare la  $\delta$   $-765.22$  ppm pentru compusul **9**. O explicație pentru această diferență poate să fie dată de interacțiunile Hg-imin observată pentru **9** în stare solidă stabilită prin difracție de raze x pe monocristal și discutată în detaliu în capitolul II.4.2.9.

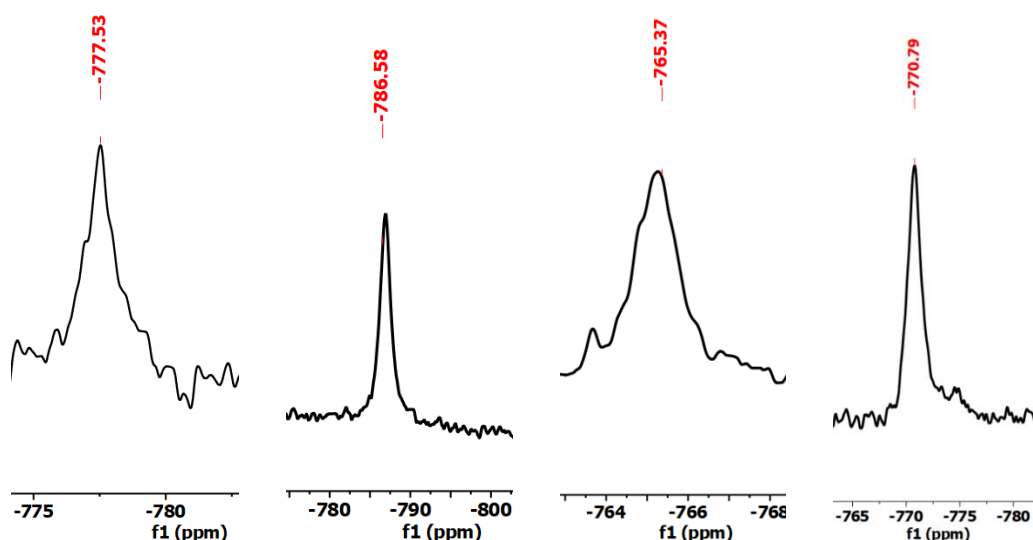


Figura 31. Spectrul de  $^{199}\text{Hg}\{^1\text{H}\}$  RMN pentru compuși **7** (stânga), **8** (stânga din mijloc), **9** (dreapta din mijloc), și **10** (dreapta) în  $\text{CDCl}_3$ .

### II.2.2.9. Structurile în stare solidă ale compușilor $[(E)\text{-}4\text{-}(4'\text{-pyN=CH})\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{Hg}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**8** $\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) și $[(E)\text{-}4\text{-}(2'\text{-pyCH}_2\text{N=CH})\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{Hg}$ (**9**)

Monocristale din compușii **8** și **9** au fost obținute din  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  și  $\text{CHCl}_3$ , respectiv, prin evaporare lentă în atmosferă deschisă.

Structura moleculară a compusului  $[(E)\text{-}4\text{-}(4'\text{-pyN=CH})\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{Hg}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**8** $\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), cu schema de numerotare, este prezentată pe Figura 36. (moleculile de apă prezintă dezordine și nu sunt afișate), și distanțele interatomice și unghiurile de legătură selectate sunt enumerate în Tabelul 8. În ceea ce privește compusul **6**, lungimile legăturilor Hg-C sunt în concordanță cu intervalul de date din literatură (2,06-2,15 Å)<sup>110</sup> pentru compușii de diarilmercur(II).

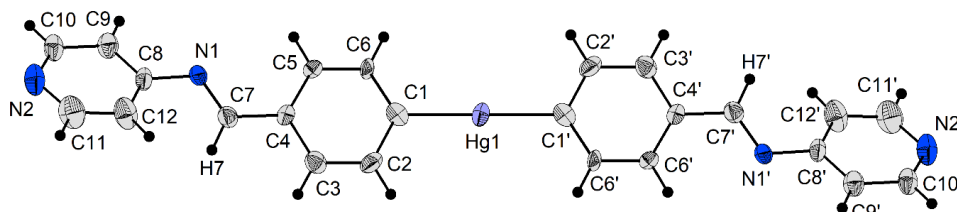


Figura 36. Structura moleculară a  $[(E)\text{-}4\text{-}(4'\text{-pyN=CH})\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{Hg}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**8** $\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), cu elipsoizii termali desenați cu o probabilitate de 40%.<sup>107</sup>

Structura moleculară a compusului  $[(E)\text{-}4\text{-}(2'\text{-pyCH}_2\text{N=CH})\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{Hg}$  (**9**), cu schema de numerotare a atomilor, este reprezentată în figura 40, și distanțele interatomice și unghiurile selectate din structura moleculară a compusului se găsește în Tabelul 8. Din nou, s-a constatat că geometria scheletului  $\text{Ar}_2\text{Hg}$  este plană ca și în molecula compusului înrudit **8**, dar cu toate acestea, inelele de piridină sunt schimbate aproape ortogonal față de planul scheletului  $\text{Ar}_2\text{Hg}$  (pentru unghiurile diedre, a se vedea figura 12), dând astfel o structură de tip cârlig.

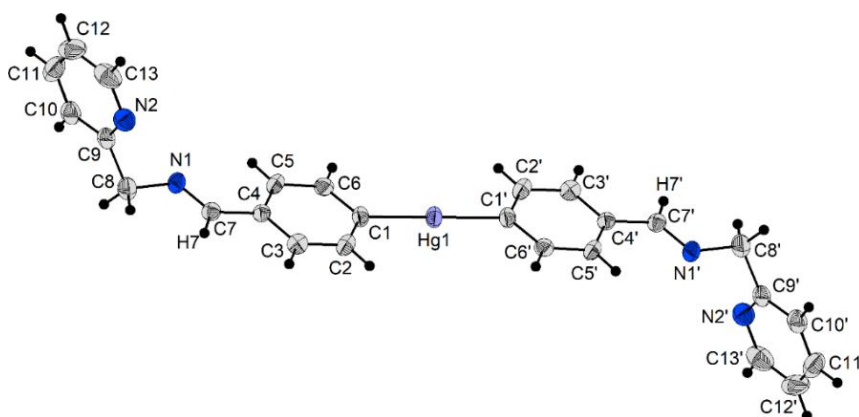


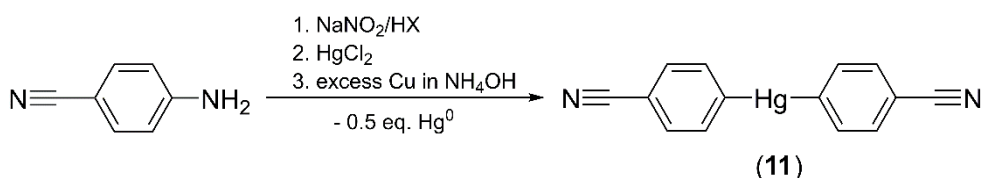
Figura 40. Structura moleculară a [(*E*)-4-(2'-pyCH<sub>2</sub>N=CH)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sub>2</sub>Hg (**9**), cu elipsoizi termici desenați cu o probabilitate de 40%.<sup>107</sup>

Spre deosebire de compusul aferent **8**, în cristalul de **9** nu sunt prezente interacțiuni Hg...π sau alte interacțiuni între atomii grei.

### II.2.3. [4-(N≡C)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sub>2</sub>Hg (**11**) – un potențial organometalic linear și neutru linker pentru rețele de polimeri coordinativi

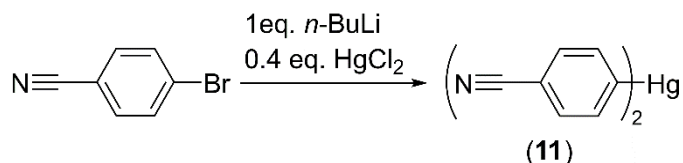
#### II.2.3.1. Sinteza [4-(N≡C)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sub>2</sub>Hg (**11**)

Compusul **11** a fost deja raportat în literatura de specialitate<sup>40</sup> ca fiind un reactiv util pentru transmetalare substituentului organic de la mercur(II) la platină(II) (schema 25).



Schema 25. Sinteza compusului **11** prin metoda lui Nesmeyanov.

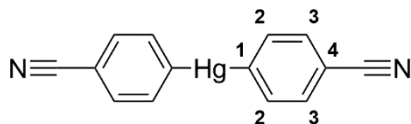
Metalarea 4-bromobenzonitrilului a fost un proces problematic din cauza reacției secundare care poate avea loc la nivelul grupei nitril. Acest lucru este bine discutat în literatura de specialitate.<sup>116</sup> Tectonul tetraedric [4-(N≡C)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sub>4</sub>Si a fost sintetizat pentru prima dată cu un randament moderat,<sup>117</sup> printr-o reacție cu temperatură controlată în THF anhidru, la -100 °C. Această metodă a fost adaptată pentru sinteza compusului **11** (Schema 26).



Schema 26. Sinteza [4-(N≡C)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sub>2</sub>Hg (**11**).

### II.2.3.2. Caracterizarea structurală a compusului 11 prin spectroscopie RMN

Compusul 11 are o solubilitate scăzută în solvenți organici obișnuiți. Pentru a verifica puritatea compusului izolat, s-a realizat un spectru  $^1\text{H}$  RMN în  $\text{CDCl}_3$  (Figura 44). Cu toate acestea, pentru caracterizarea sa completă prin spectroscopie RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  și  $^{199}\text{Hg}$ , s-a utilizat o soluție în  $\text{DMSO}-d_6$ . Schema de numerotare utilizată pentru atribuirile RMN în acest caz este prezentată în Schema 27.



Schema 27. Schema de numerotare pentru compusul 11.

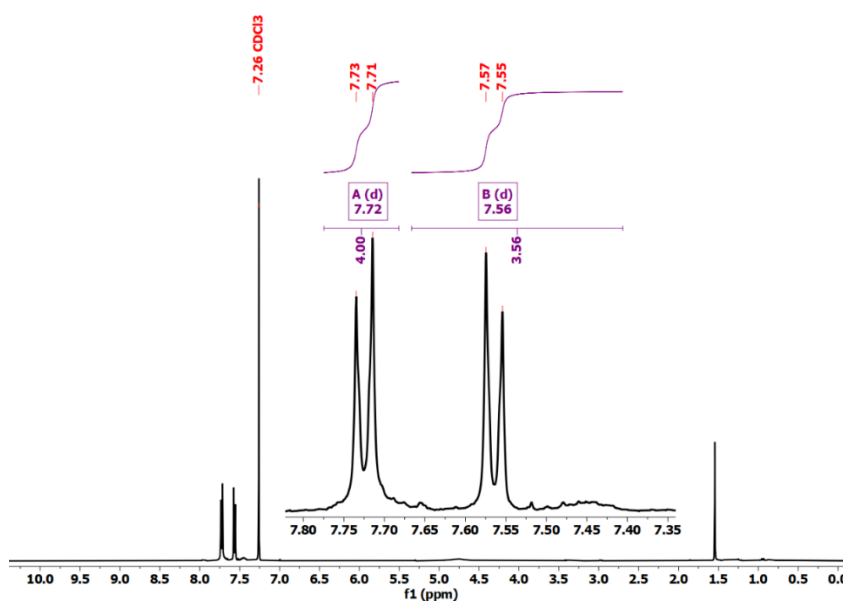


Figura 44. Spectrul de  $^1\text{H}$  RMN pentru compusul 11 în  $\text{CDCl}_3$ .

În spectrul  $^1\text{H}$  RMN în  $\text{CDCl}_3$  sunt vizibile două dublete bine definite, fără impurități (Figura 45). Este vizibilă o mică cuplare cu Hg; cu toate acestea, nu este bine definită.

În spectrul  $^{199}\text{Hg}\{^1\text{H}\}$  RMN în  $\text{DMSO}-d_6$ , semnalul de rezonanță a fost observat la  $\delta$   $-934,5$  ppm (Figura 46), cu o valoare în intervalul deplasărilor chimice  $^{199}\text{Hg}$  pentru alți compuși de diarilmercur(II) raportate în literatura de specialitate.<sup>57</sup>

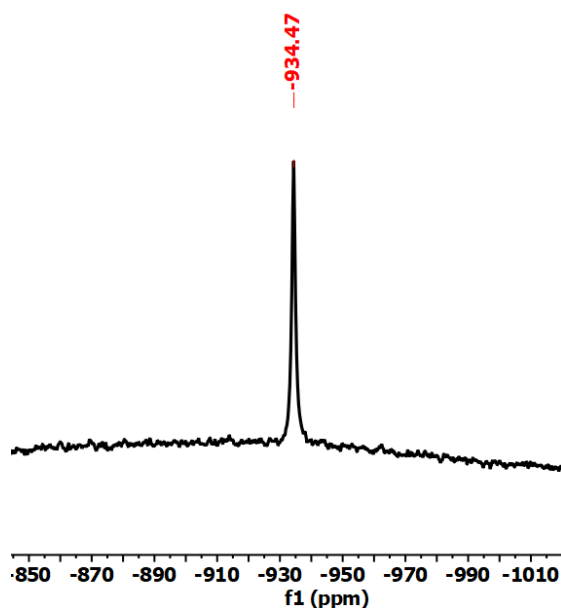


Figura 46. Spectrul  $^{199}\text{Hg}\{^1\text{H}\}$  RMN pentru compusul **11** în  $\text{DMSO-}d_6$ .

### II.2.3.3. Structura în stare solidă a compusului $[4-(\text{N}\equiv\text{C})\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{Hg}$ (**11**)

Monocristale pentru compusul **11** au fost obținute atât din acetonă, cât și din acetonitril prin evaporare lentă. Lungimile legăturilor C-Hg și unghiul legăturii C-Hg-C (Tabelul 10) observate în structura moleculară a lui **11** (Figura 48) se încadrează în intervalul celor raportate pentru alți compuși diarilmercur(II).

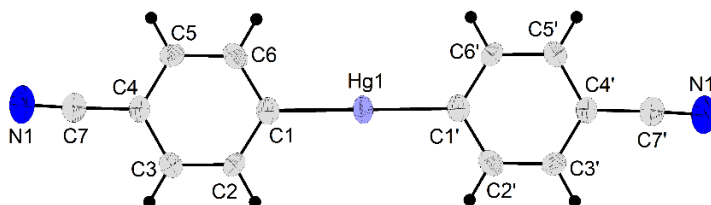
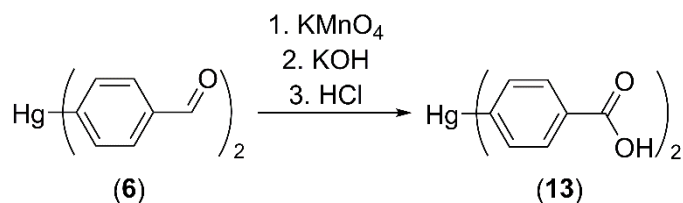


Figura 48. Structura ORTEP a compusului **11** [Atomii echivalenți obținuți prin operația de simetrie  $(-x, -y, -z)$  sunt dați de '].

## II.2.4. $[4-\{\text{HO}(\text{O})\text{C}\}\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{Hg}$ (**13**) – un potential precursor organometalic linear anionic pentru rețele de polimeri coordinativi

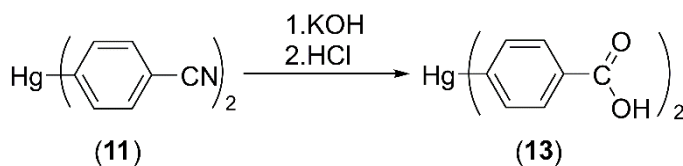
### II.2.4.1. Sinteza $[4-\{\text{HO}(\text{O})\text{C}\}\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{Hg}$ (**13**) și sarea lui de potasiu (**14**)

Acest subcapitol prezintă rezultatele obținute în sinteza și caracterizarea  $[4-\{\text{HO}(\text{O})\text{C}\}\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{Hg}$  (**13**). Prima abordare sintetică încercată a fost oxidarea metilului din  $[4-\text{MeC}_6\text{H}_4]_2\text{Hg}$  (**12**), a doua se bazează pe hidroliza grupărilor nitrilice din  $[4-(\text{N}\equiv\text{C})\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{Hg}$  (**11**) și, în cele din urmă, pe oxidarea grupării formil din  $[4-(\text{O}=\text{CH})\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{Hg}$  (**6**). Compusul **6** a fost supus metodei generale de oxidare într-un amestec acetonă-apă 1:1 cu  $\text{KMnO}_4$  ca oxidant (schema 31). Compusul **13** a fost obținut cu un randament foarte bun.



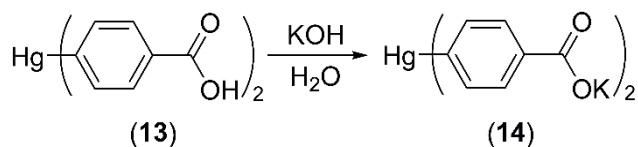
Schema 31. Sinteza compusului **13** prin oxidarea compusului **6**.

În paralel, a fost studiată o altă metodă pentru sinteza compusului **13**. Această metodă s-a bazat pe datele din literatură<sup>122</sup> prin hidroliza grupărilor nitrilice ale [4-(N≡C)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sub>2</sub>Hg (**11**) (schema 32).



Schema 32. Sinteza **13** prin hidroliza compusului **11**.

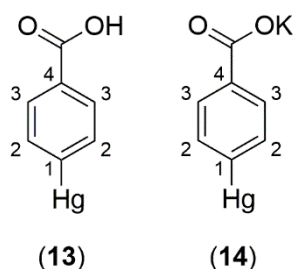
Într-adevăr, prelucrarea amestecului de reacție pentru **13**, datorită prezenței condițiilor bazice, a permis izolarea compusului [4-(KOOC)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sub>2</sub>Hg (**14**). Compusul **14** poate fi obținut, de asemenea, prin reacția unei suspensii a derivatului acid liber **13** în apă cu soluții apoase de KOH (schema 33).



Schema 33. Sinteza **14** prin deprotonarea compusului **13** cu KOH.

#### II.2.4.2. Caracterizarea structurală a compușilor **13** și **14** prin spectroscopie RMN

În spectrul <sup>1</sup>H RMN al compusului **13**, este vizibil un semnal larg la δ 12,76 ppm pentru protonul acid și două rezonanțe sub formă de dublet la δ 7,91 și δ 7,71 ppm pentru protonii H-3 și H-2 (Figura 54). În spectrul <sup>199</sup>Hg RMN, se observă o rezonanță singlet δ -863,8 ppm, în conformitate cu rezultatul din literatură care indică o rezonanță la δ -800 ppm pentru Ph<sub>2</sub>Hg<sup>57</sup> cu o dezecranare mai mică de 100 ppm pentru (4-CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Hg (Figura 56).



Schema 34. Schema de numerotare <sup>1</sup>H și <sup>13</sup>C RMN pentru compușii **13** și **14**.

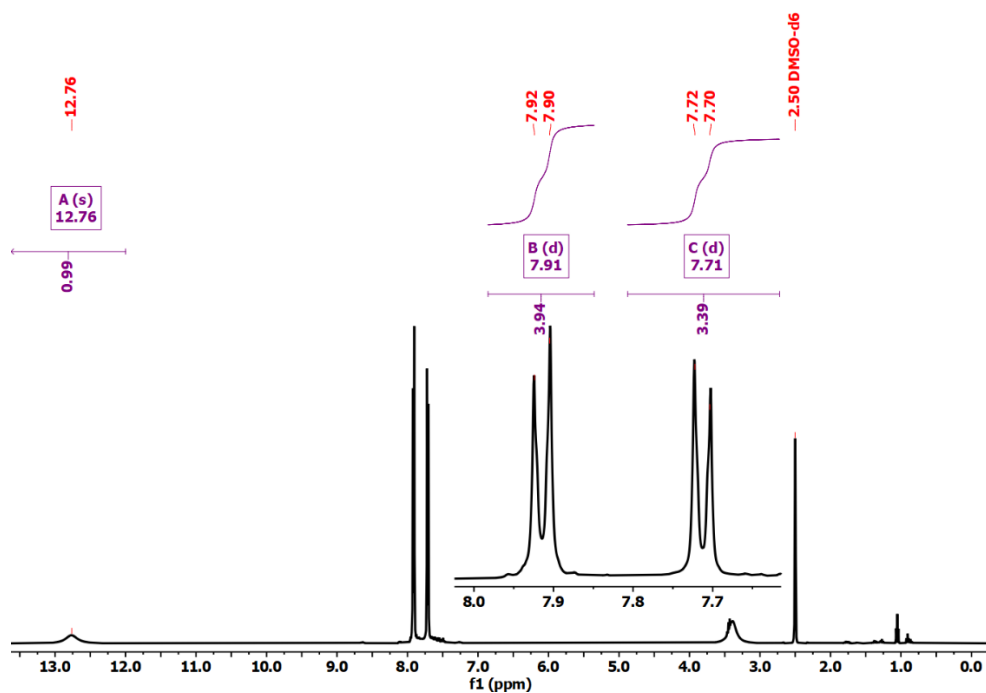


Figura 54. Spectrul de  $^1\text{H}$  RMN pentru compusul **13** în  $\text{DMSO-}d_6$ .

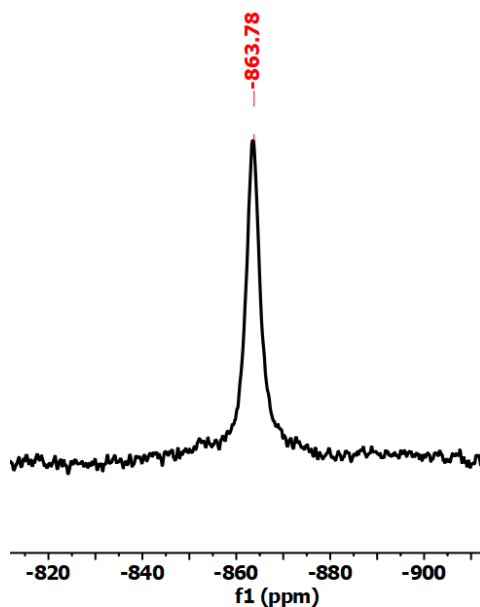


Figura 56. Spectrul de  $^{199}\text{Hg}\{^1\text{H}\}$  RMN pentru compusul **13** în  $\text{DMSO-}d_6$ .

Compusul **14** este solubil numai în apă; astfel, spectrele sale  $^1\text{H}$  și  $^{13}\text{C}$  RMN au fost măsurate în  $\text{D}_2\text{O}$ . În spectrul  $^1\text{H}$  RMN al sării de potasiu **14** sunt vizibile cele două dublete (Figura 57), în timp ce în spectrul RMN  $^{13}\text{C}$  al acestuia se observă cinci rezonanțe de tip singlet cu intensități conform așteptărilor (Figura 58).



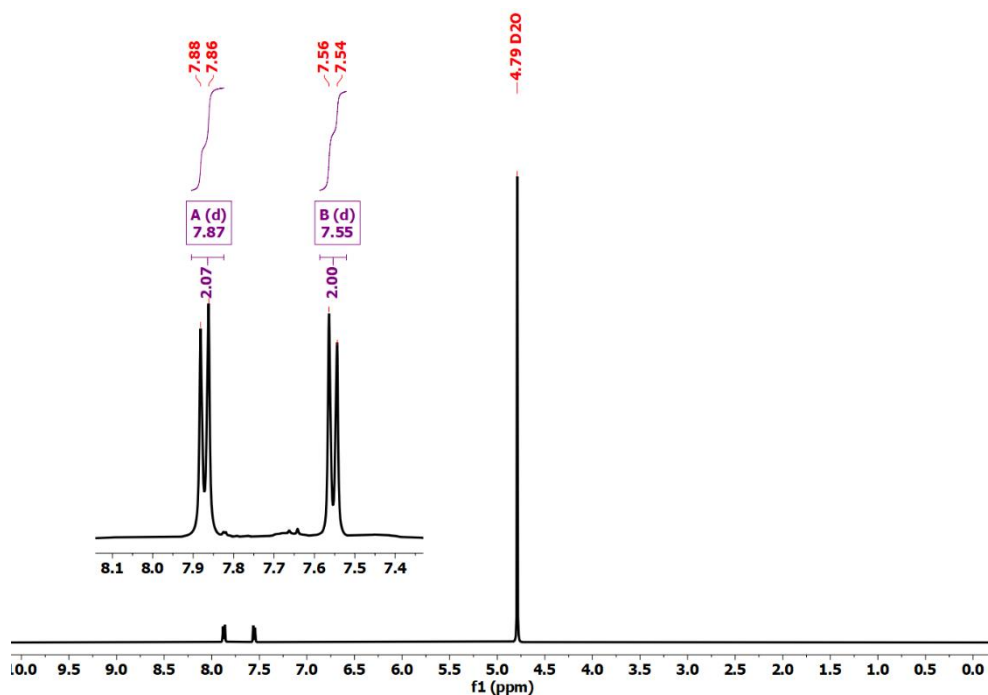


Figura 57. Spectrul de  $^1\text{H}$  RMN pentru compusul **14** în  $D_2O$ .

Spectrul  $^{199}\text{Hg}\{^1\text{H}\}$  RMN al compusului **14** în  $D_2O$  prezintă o rezonanță singlet la  $-855,2$  ppm, cu o dezecranare mai mică de 10 ppm în comparație cu deplasarea chimică ( $\delta$   $-863,8$  ppm) a rezonanței corespunzătoare derivatului **13**, așa cum este prezentat în figura 59.

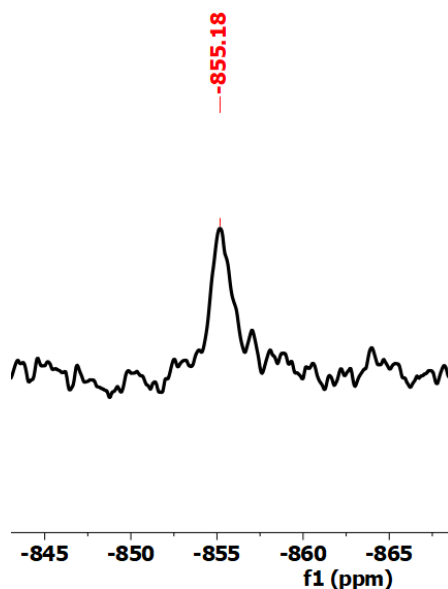


Figura 59. Spectrul  $^{199}\text{Hg}\{^1\text{H}\}$  RMN pentru compusul **14** în  $D_2O$ .

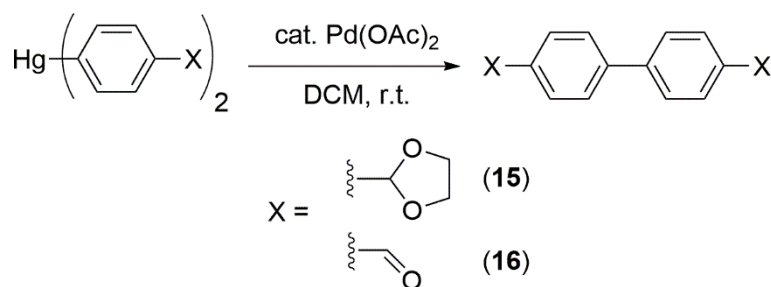
### II.2.5. Reacții de coordinare vs transmetalare vs C–C homocuplare

Atunci când se utilizează linkeri organometalici pentru a conecta cationi metalici sau centre metalici din anumite noduri anorganice sau organometalice, trebuie să se ia în considerare posibilitatea de transmetalare. Compușii organomercur(II) au fost utilizați ca

reactivi de transmetalare datorită tendinței lor de a transfera una sau chiar două grupări organice către alte metale de tranziție sau metaloizi.<sup>123,124</sup> Aceștia sunt utilizați în principal pentru a transfera grupări aril la Pt,<sup>40,125</sup> Au,<sup>123,125,126</sup> sau Te,<sup>64</sup> etc.<sup>126-133</sup> În literatura de specialitate există câteva exemple în care compuși organomercurici sunt folosiți ca precursori pentru obținerea unor compuși organici<sup>134,135</sup> în prezența unor reactivi catalitici de rodiiu,<sup>136</sup> paladiu,<sup>137-140</sup> platină<sup>141</sup> sau cupru.<sup>142,143</sup> În aceste cazuri este generat fie un produs homocuplat (R-R), fie un derivat heterocuplat (R-R').<sup>138</sup>

### II.2.5.1. Sinteza [4-((CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>CH)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (**15**) și [4-(O=CH)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (**16**) ca produs de homocuplare

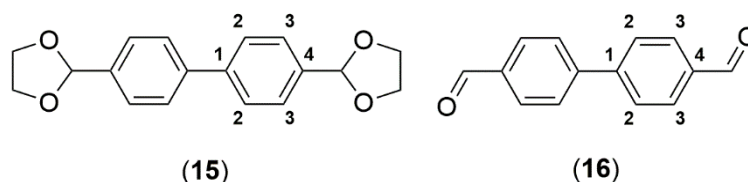
Ambii compuși [[4-((CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>CH)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sub>2</sub>Hg (**5**) și [4-(O=CH)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sub>2</sub>Hg (**6**) au fost amestecați în diclorometan, la temperatura camerei, cu o cantitate catalitică de acetat de paladiu(II) (Schema 35). Aceste amestecuri de reacție au fost prelucrate după agitare peste noapte, la întuneric, iar produșii principali au fost izolați cu randamente bune.



Schema 35. Reacții de homocuplare care produc [4-((CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>CH)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (**15**) și [4-(O=CH)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (**16**).

### II.2.5.2. Caracterizarea structurală a compușilor **15** și **16** prin spectroscopie de RMN

În aceste reacții, cei doi produși principali au fost produșii de homocuplare Ar-Ar. Schemele de numerotare ale atomilor utilizate pentru atribuirile semnalelor RMN sunt prezentate în schema 36.



Schema 36. Schema de numerotare pentru compuși **15** și **16**.

În cazul ambilor compuși, spectrele RMN prezintă numărul corespunzător de rezonanțe cu multiplicitățile așteptate. Compusul **16** a fost deja raportat în literatura de specialitate, astfel

că rezultatele obținute au putut fi comparate cu datele din literatură.<sup>145,146</sup> Aceste rezultate obținute (pentru <sup>1</sup>H RMN, a se vedea Figura 61 și Figura 62) au fost comparate cu cele publicate între timp de Garago et al. în 2020.<sup>150</sup>

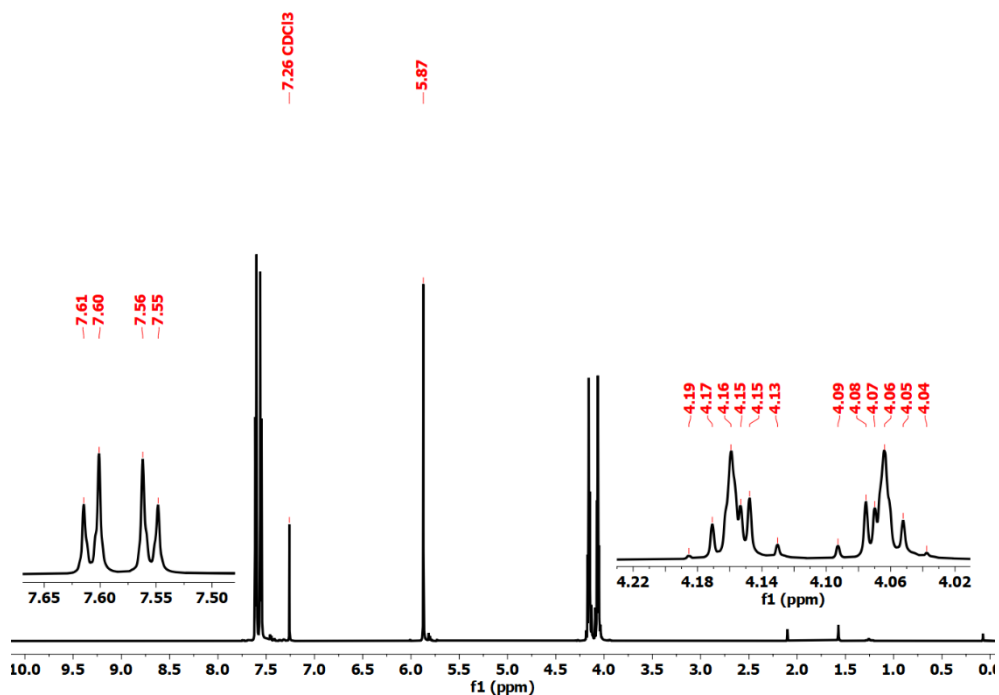


Figura 61. Spectrul de <sup>1</sup>H RMN a compusului **15** în CDCl<sub>3</sub>.

Este interesant faptul că pentru compusul **15**, toate rezonanțele sunt mai puțin ecranate decât pentru precursorul **5** de diarilmercur(II) sau chiar decât pentru bromura de aril **4**. Rezonanța pentru protonii H-3 a apărut la  $\delta$  7,61 ppm în cazul compusului **15**, în timp ce rezonanțe echivalente au fost observate la  $\delta$  7,56 ppm pentru compusul **5** și la  $\delta$  7,51 ppm în cazul bromurii de aril **4**. Același ordin de mărime poate fi observat și în cazul rezonanțelor protonilor alifatici -CH(OCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, adică valori de  $\delta$  5,87 ppm, 5,82 ppm și 5,77 ppm pentru **15**, în timp ce rezonanțe echivalente au fost observate la  $\delta$  7,56 ppm pentru compușii **15**, **5** și respectiv, bromura de aril **4**.

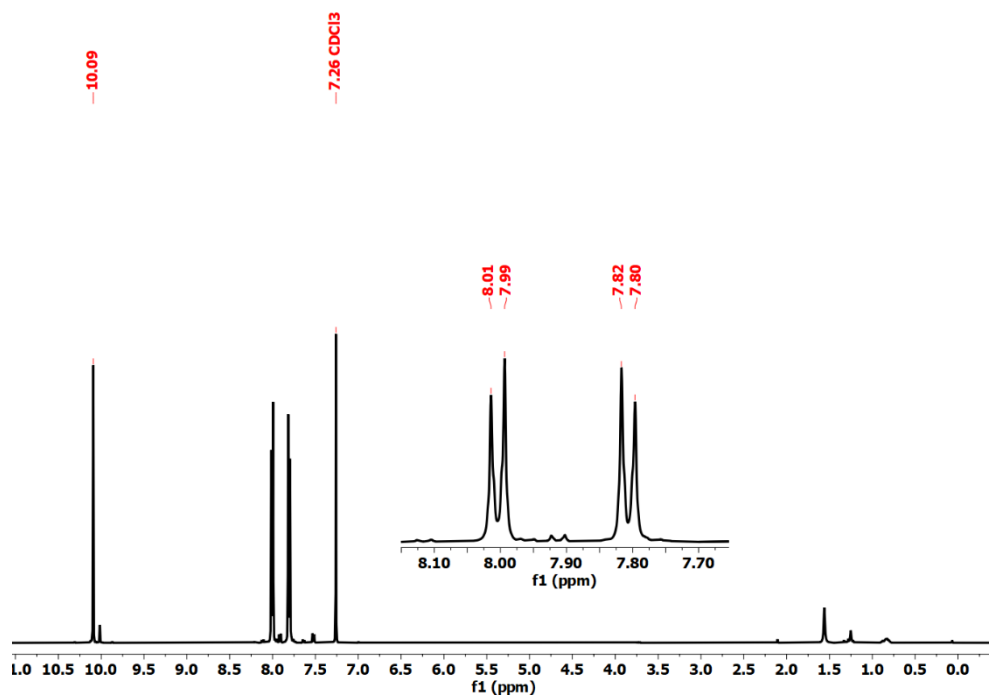


Figura 62. Spectrul  $^1\text{H}$  RMN pentru compusul **16** în  $\text{CDCl}_3$ .

Compusul **16** are numărul așteptat de rezonanțe care urmează modelul observat anterior, în timp ce produsul organic pur prezintă mai multe rezonanțe dezecranate decât compusul **6** de diarilmercur(II).

#### II.2.5.4. Structura în stare solidă a compusului $[4-\{(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}\}\text{C}_6\text{H}_4]_2$ (**15**) și $[4-(\text{O}=\text{CH})\text{C}_6\text{H}_4]_2$ (**16**)

Patru molecule independente pot fi observate în structurile cristaline ale lui **15** (numerotate ca **15a**, **15b**, **15c** și **15d**) conectate prin interacțiuni C-H...O intermoleculare cuprinse între 2,31 și 2,51 Å, cu mult sub valoarea de 2,7 Å pentru suma razelor Van der Waals a atomilor corespunzători ( $\Sigma r_{\text{vdw}}(\text{O},\text{H})$  2,70 Å).<sup>103</sup> Reprezentarea ORTEP a moleculei **15a** este ilustrată în figura 67.

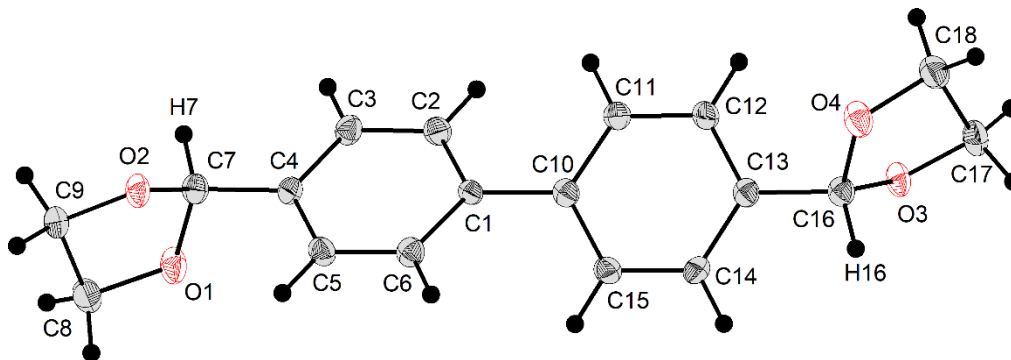


Figura 67. Structura moleculară a compusului  $[4-\{(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}\}\text{C}_6\text{H}_4]_2$  (**15a**) (reprezentarea elipsoizilor termali la 40% probabilitate).

Structura moleculară a compusului **16** este reprezentată în figura 69. Lipsa atomului de mercur în **16** a eliminat posibilitatea interacțiunilor Hg...O intermoleculare, așa cum s-a observat în cristalul **6**; astfel, principalele interacțiuni sunt legături de hidrogen C-H<sub>carbonil</sub>...O [C(14b)-H(14b)<sub>carbonil</sub>...O(1) 2,44 Å], rezultând un lanț polimeric (Figura 70).

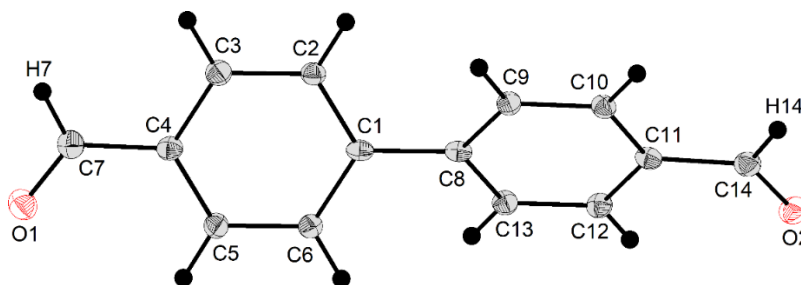
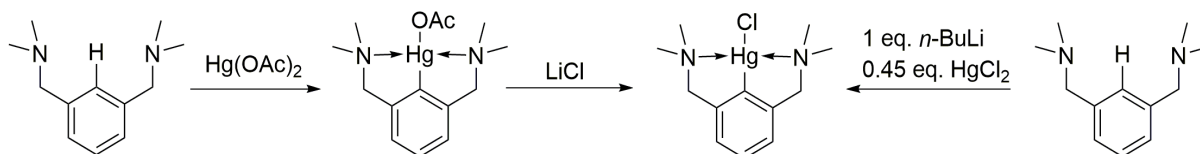


Figura 69. Structura moleculară a compusului [4-(O=CH)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (**16**) (reprezentarea elipsoizilor termali la 40% probabilitate).

## II.2.6. Potențiale noduri organometalice – RHgX [R = 2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>; X = OAc (**17**), Cl (**18**)]

### II.2.6.1. Sinteza compușilor [2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]HgOAc (**17**) și [2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]HgCl (**18**)

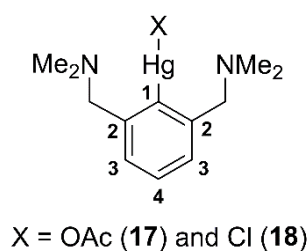
Mercurarea directă a hidrocarburii cu acetat de mercur(II) a dus la obținerea [2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]HgOAc (**17**) într-o reacție dintr-o singură etapă, cu un randament bun (schema 38). Clorura (**18**) a fost obținută prin metoda din literatura de specialitate<sup>152</sup> care utilizează reacția organolitiului cu HgCl<sub>2</sub> și, de asemenea, printr-o reacție de schimb cu LiCl.



Schema 38. Sinteza compușilor [2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]HgX [X = OAc (**17**), Cl (**18**)].

### II.2.6.2. Caracterizarea structurală a compușilor **17** și **18** prin spectroscopie de RMN

Schema de numerotare atomică pentru atribuirea rezonanțelor RMN pentru **17** și **18** este prezentată în schema 40. Spectrele de <sup>1</sup>H și <sup>13</sup>C RMN ale ambilor compuși sunt aproape identice (a se vedea Figura 72 - Figura 75).



Schema 40. Schema de numerotare de  $^1\text{H}$  și  $^{13}\text{C}$  RMN a compușilor **17** și **18**.

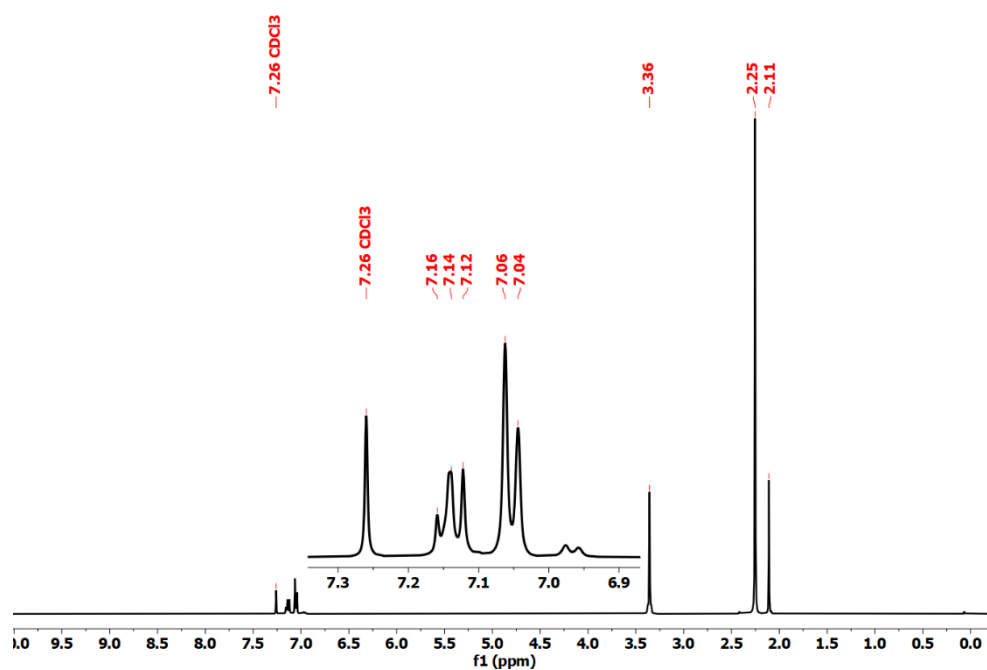


Figura 72. Spectrul  $^1\text{H}$  RMN pentru compusul **17** în  $\text{CDCl}_3$ .

O diferență uriașă a putut fi observată în deplasările chimice din spectrele  $^{199}\text{Hg}$  RMN observate pentru cei doi compuși (Figura 76).

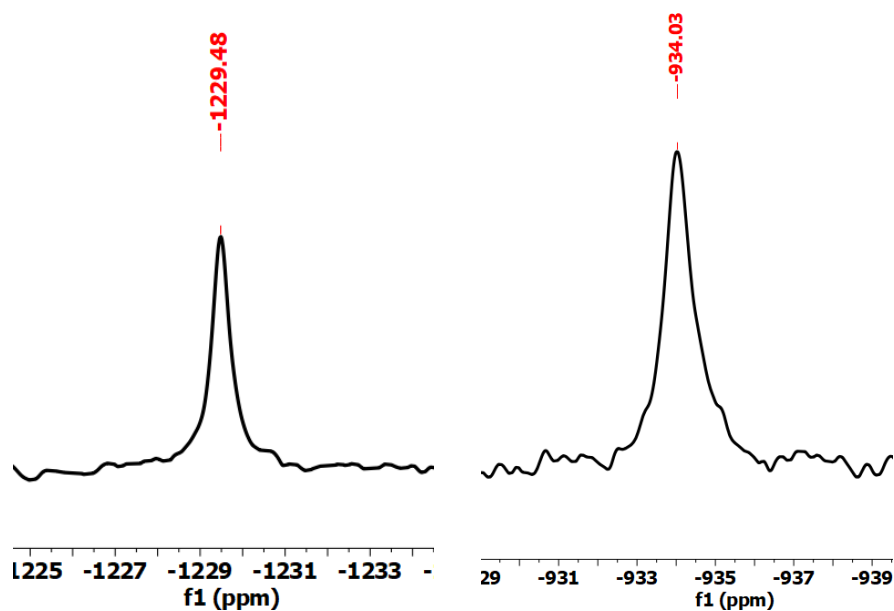


Figura 76. Spectrele  $^{199}\text{Hg}\{^1\text{H}\}$  RMN ale compușilor **17** (stânga) și **18** (dreapta) în  $\text{CDCl}_3$ .

### II.2.6.3. Structuri în stare solidă a compușilor [2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]HgOAc (**17**) și [2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]HgCl (**18**)

Atât pentru **17**, cât și pentru **18** au fost obținute monocristale prin evaporarea lentă a soluțiilor de pentan (**17**) și de eter etilic sau acetonă (**18**), iar structurile moleculare au fost stabilite prin difracție de raze X pe monocristal.

Atât pentru compusul **17**, cât și pentru **18**, legăturile C–Hg–O și C–Hg–Cl au un aranjament liniar aproape perfect, cu o abatere mai mică de 5° în toate cazurile (C–Hg–O 178.3(2)° pentru **17**, și C–Hg–Cl 179.4(6) / 176.7(5)° pentru moleculele **18A** / **18B**). De asemenea, ambii atomi de azot sunt puternic coordinați la atomul de Hg, așa cum era de așteptat pentru liganzii de tip *N,C,N*-pincer (Figura 77).

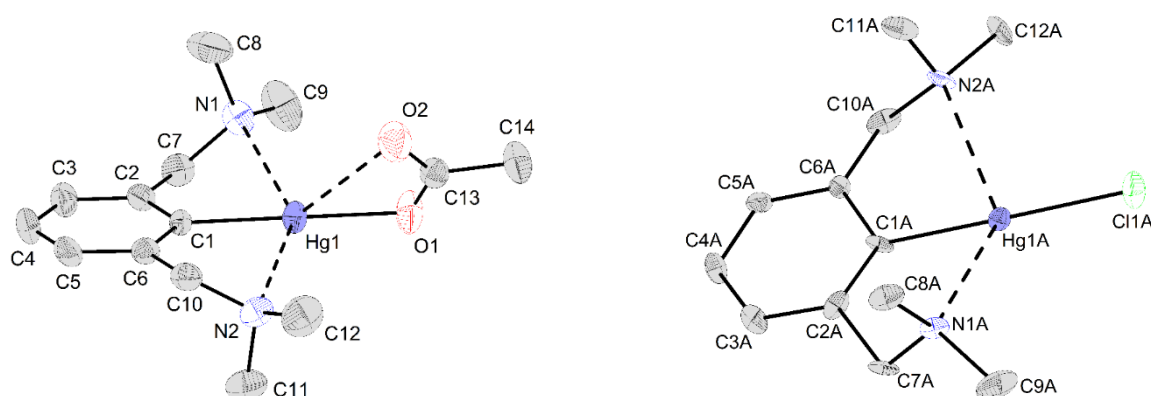


Figura 77. Structura ORTEP a compușilor **17** (stânga) și **18** (dreapta), cu probabilitate de 50%.

## III. Chimia compușilor organoplumb(IV)

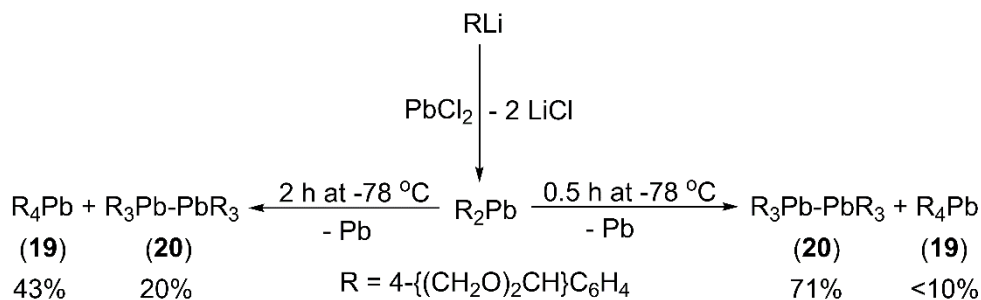
### III.2. Contribuți originale în chimia compușilor organoplumb(IV)

O serie de noi specii tetraorganoplumb(IV), R<sub>4</sub>Pb, și un diplumban, R<sub>3</sub>Pb–PbR<sub>3</sub>, conținând inele arilice cu grupe funcționale în poziție *para*, au fost sintetizate ca potențiali tectoni organometalici tetraedrici sau prismatici pentru a fi utilizați ca materii prime în prepararea polimerilor de coordinare 3D.

#### III.3.1. Sinteza compușilor [4-{(CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>CH}C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sub>4</sub>Pb (**19**), [4-{(CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>CH}C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sub>6</sub>Pb<sub>2</sub> (**20**), [4-(N≡C)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sub>4</sub>Pb (**21**), [4-(O=CH)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sub>4</sub>Pb (**22**) și [4-{HO(O)C}C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sub>4</sub>Pb (**23**)

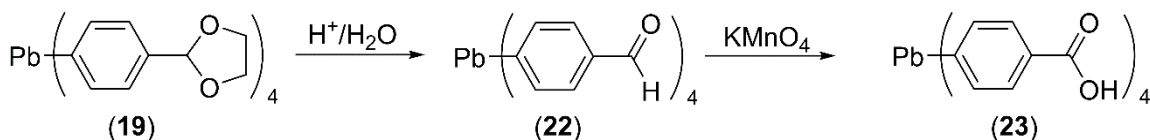
Proiligandul dioxolan Br-4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH(OCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**4**) a fost reacționat cu *n*-BuLi, la temperatură scăzută, iar derivatul organolitiat rezultat a fost tratat cu PbCl<sub>2</sub> pentru a obține [4-

$\{(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}\}\text{C}_6\text{H}_4\}_4\text{Pb}$  (**19**) (Schema 41). Reacția a fost efectuată și prelucrată în mod similar cu compusul **5**; cu toate acestea, compusul așteptat **19** a fost obținut doar cu un randament moderat de 43%. Acest lucru a dus la o analiză aprofundată a produselor secundare. În mod surprinzător, aproximativ 20% din Pb total a fost recuperat ca diplumban,  $[\text{4-}\{(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}\}\text{C}_6\text{H}_4\}_6\text{Pb}_2$  (**20**), și mai puțin de 10% (cumulat) ca  $[\text{4-}\{(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}\}\text{C}_6\text{H}_4\}_2\text{Pb}(n\text{-Bu})_2$  și  $[\text{4-}\{(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}\}\text{C}_6\text{H}_4\}_3\text{Pb}(n\text{-Bu})$ , respectiv, în total (procente calculate din spectrul  $^1\text{H}$  RMN, înregistrat în  $\text{CDCl}_3$  pentru un amestec brut de reacție).



Schema 41. Sinteza compușilor **19** și **20**.

Compusul  $[\text{4-}(\text{N}\equiv\text{C})\text{C}_6\text{H}_4\}_4\text{Pb}$  (**21**) a fost obținut din reactivul de arilitiu corespunzător și clorura de plumb(II). Produsul brut obținut a fost cristalizat fracționat din diverși solvenți pentru a obține produsul dorit cu un randament acceptabil (36%, calculat pe bază de Pb). Compuși  $[\text{4-}(\text{O}=\text{CH})\text{C}_6\text{H}_4\}_4\text{Pb}$  (**22**) și  $[\text{4-}\{\text{HO}(\text{O})\text{C}\}\text{C}_6\text{H}_4\}_4\text{Pb}$  (**23**) au fost obținuți prin metodele discutate anterior pentru compuși **3** și **14**. Folosind dioxolanul **19**, grupările protectoare au fost îndepărtate într-un amestec THF/ $\text{H}_2\text{O}$  cu *p*-TolSO<sub>3</sub>H, iar compusul deprotejat a fost purificat prin recristalizare dintr-o soluție  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hexan a materialului brut. Solidul obținut a fost spălat cu acetonă pentru a elimina materiile prime care nu au reacționat, obținându-se astfel  $[\text{4-}(\text{O}=\text{CH})\text{C}_6\text{H}_4\}_4\text{Pb}$  (**22**). Acidul  $[\text{4-}\{\text{HO}(\text{O})\text{C}\}\text{C}_6\text{H}_4\}_4\text{Pb}$  (**23**) a fost obținut cu un randament bun prin oxidarea ușoară a aldehidei **22** (Schema 42) într-un amestec de apă/acetonă folosind  $\text{KMnO}_4$  ca agent oxidant.

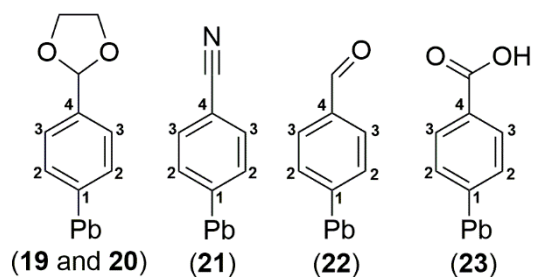


Schema 42. Sinteza compușii **22** și **23**.

### III.3.1.1. Caracterizarea spectroscopică a compușilor **19-23** prin RMN

Atribuirea rezonanțelor pentru compușii **19-23** în spectrele  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , și  $^{207}\text{Pb}$  RMN au fost făcute în funcție de schema de numerotare ilustrată în schema 43.





Schema 43. Scheme de numerotare pentru compuși **19-23**.

În spectrele  $^1\text{H}$  RMN ale compușilor **19-23** (Figura 83), sateliți de  $^{207}\text{Pb}$  au fost observați numai pentru protoni aromatici *orto* (H-2) și *meta* (H-3). Ar trebui menționat aici că mărimea constantelor de cuplaj  $^2J(^1\text{H}-^{207}\text{Pb})$  și  $^1J(^{13}\text{C}-^{207}\text{Pb})$  sunt extrem de utile pentru atribuirea rezonanțelor observate în spectrele  $^1\text{H}$  RMN și  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN.

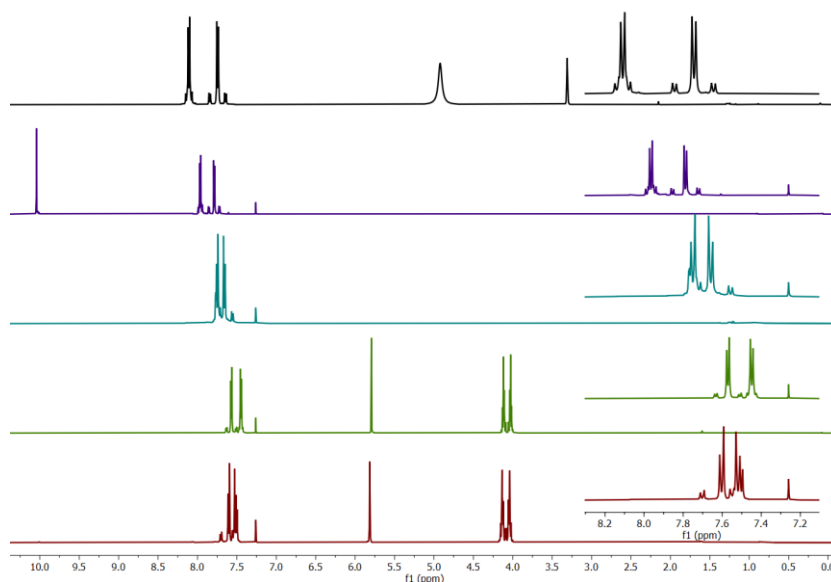


Figura 83. Spectrele  $^1\text{H}$  RMN pentru compușii **19-22** în  $\text{CDCl}_3$  și **23** în  $\text{MeOH-}d_4$  (**19** jos, **23** sus).

Spectrele  $^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$  RMN (Figura 85) au fost înregistrate pentru compușii **19** și **21-23**. Toate rezultatele sunt în concordanță cu valorile din literatură de  $180 \pm 20$  ppm pentru compușii  $\text{R}_4\text{Pb}$  (unde R este o grupare aril).<sup>184,202,203</sup> Cea mai mare valoare pentru deplasarea chimică a rezonanței  $^{207}\text{Pb}$  a fost obținută pentru compusul **19** la  $\delta -171,6$  ppm, urmată de  $\delta -176,1$  ppm pentru **21**,  $\delta -181,7$  ppm pentru **20** și  $\delta -186,7$  ppm pentru **23**.

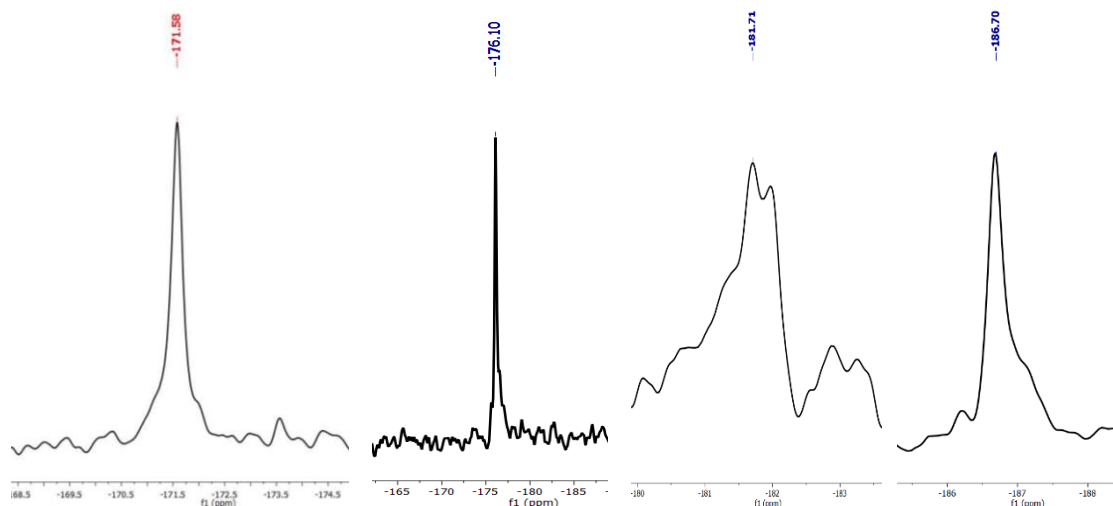


Figura 85. Spectrele de  $^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$  RMN pentru compuși **19** (stânga), **21** (stânga din mijloc), și **22** (dreapta din mijloc) în  $\text{CDCl}_3$ , și **23** în  $\text{MeOH-}d_4$  (dreapta).

Structurile moleculare ale compușilor **19** și **20** sunt prezentate în figura 87.

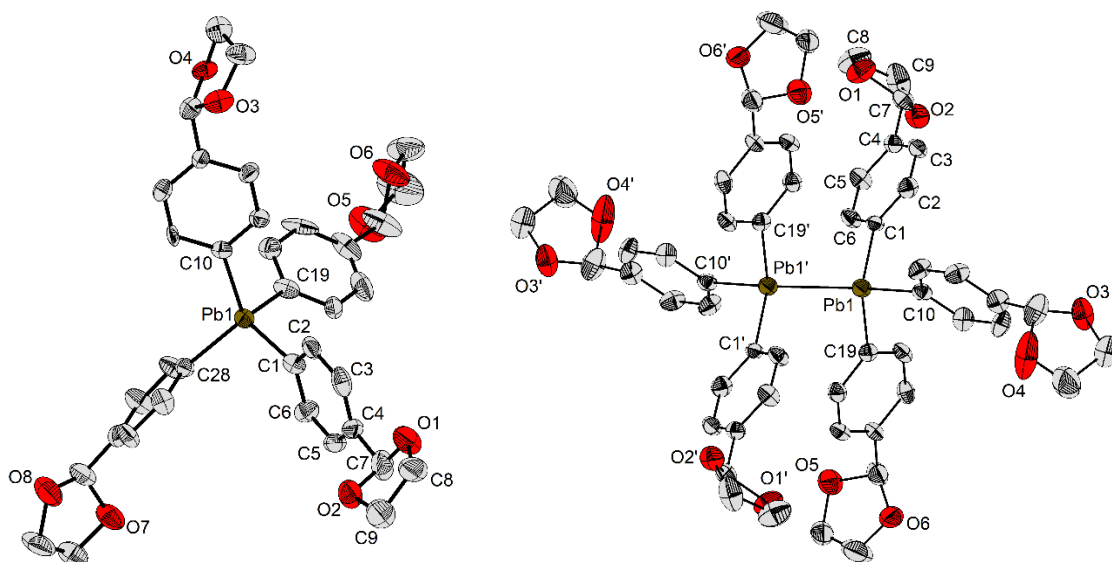


Figura 87. Reprezentarea elipsoizilor termali (40% probabilitate) pentru structura moleculară a compușilor **19** (stânga) și **20** (dreapta).

### III.3.1.4. Structuri în stare solidă a compușilor **21** and **22**

Structura cristalină a compusului **21** (Figura 92) prezintă un atom de Pb cu geometrie tetraedrică ușor distorsionată cu unghiuri C-Pb-C în intervalul  $105\text{-}112^\circ$ , așa cum se vede în Figura 92. Legăturile C-Pb, așa cum se observă în Tabelul 13, sunt sub valoarea de  $2,22 \text{ \AA}$  asociată cu suma razelor covalente pentru legătura simplă Pb-C.<sup>210</sup> Legăturile C-N (vezi Tabelul 13) sunt, de asemenea, mai mici decât valoarea asociată cu legătura triplă  $\text{C}\equiv\text{N}$  de  $1,4 \text{ \AA}$ .<sup>210</sup> Distanțele interatomice și unghiurile de legătură selectate sunt prezentate în Tabelul 13.

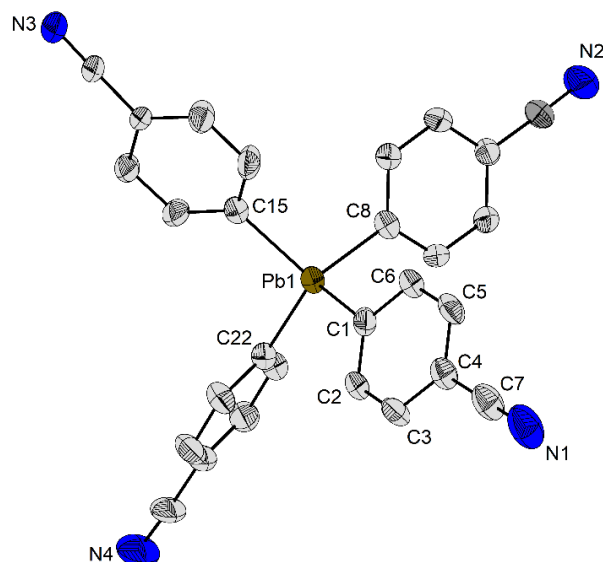


Figura 92. . Reprezentarea elipsoizilor termali (40% probabilitate) pentru structura moleculară a compusului **21**.

Așa cum s-a discutat deja pentru compușii **19-21**, compusul **22** are o geometrie tetraedrică distorsionată în jurul atomului de Pb, cu valori ale legăturilor și unghiuri în regiunea așteptată. Structura moleculară a compusului **23** este prezentată în Figura 96.

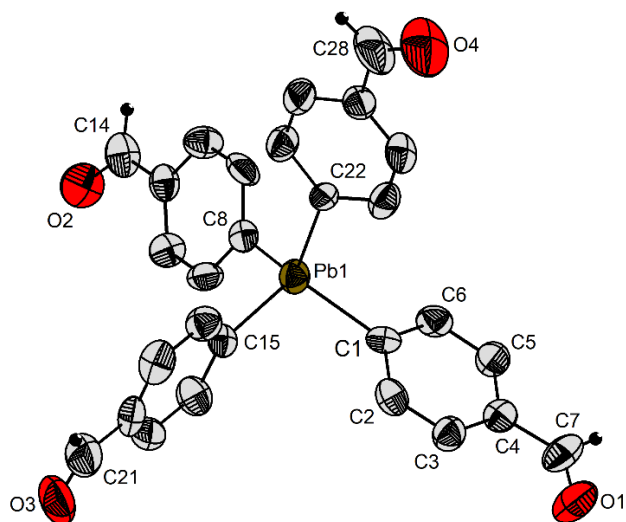


Figura 96. Reprezentarea elipsoizilor termali (40% probabilitate) pentru structura moleculară a compusului **22**.

## VI. References

- 1 R. Chakrabarty, P. S. Mukherjee and P. J. Stang, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 6810–6918.
- 2 M. Fujita, J. Yazaki and K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 5645–5647.
- 3 M. Fujita, J. Yazaki and K. Ogura, *Chem. Lett.*, 1991, **20**, 1031–1032.

- 4 P. J. Stang and D. H. Cao, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 4981–4982.
- 5 N. Stock and S. Biswas, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 933–969.
- 6 M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, 2002, **295**, 469–472.
- 7 M. Dincă, F. P. Gabbaï and J. R. Long, *Organometallics*, 2019, **38**, 3389–3391.
- 8 J. A. Whiteford, C. V. Lu and P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 2524–2533.
- 9 J. A. Whiteford, P. J. Stang and S. D. Huang, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 5595–5601.
- 10 D. V. Partyka and T. G. Gray, *J. Organomet. Chem.*, 2009, **694**, 213–218.
- 11 T. Mocanu, C. I. Raț, C. Maxim, S. Shova, V. Tudor, C. Silvestru and M. Andruh, *CrystEngComm*, 2015, **17**, 5474–5487.
- 12 R. Costa, C. López, E. Molins and E. Espinosa, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 5686–5689.
- 13 H. Hou, L. Gang, L. Linke, Y. Zhu, M. Xiangru and Y. Fan, *Inorg. Chem.*, 2002, **42**, 428–435.
- 14 G. Dong, Z. Bing-guang, D. Chun-ying, C. Xin and M. Qing-jin, *Dalton Trans.*, 2003, **3**, 282–284.
- 15 Y.-Y. Yang and W.-T. Wong, *Chem. Commun.*, 2002, **2**, 2716–2717.
- 16 J. Kühnert, T. Ruffer, P. Ecorchard, B. Bräuer, Y. Lan, A. K. Powell and H. Lang, *Dalton Trans.*, 2009, 4499–4508.
- 17 V. Chandrasekhar and R. Thirumoorathi, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 2684–2691.
- 18 K. Hirai, H. Uehara, S. Kitagawa and S. Furukawa, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 3924–3927.
- 19 K. Oisaki, Q. Li, H. Furukawa, A. U. Czaja and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 9262–9264.
- 20 Y. Dong, Y. Li, Y.-L. Wei, J.-C. Wang, J.-P. Ma, J. Ji, B.-J. Yao and Y.-B. Dong, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 10505–10508.
- 21 J. Moussa and H. Amouri, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 1372–1380.
- 22 J. Moussa, K. Boubekeur and H. Amouri, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005, **2005**, 3808–3810.
- 23 J. Moussa, M. N. Rager, K. Boubekeur and H. Amouri, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, **2007**, 2648–2653.
- 24 U. Patel, H. B. Singh and G. Wolmershäuser, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, **44**, 1715–1717.
- 25 N. Zigon, N. Kyritsakas and M. W. Hosseini, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 14204–14207.
- 26 M. Ferrer, M. Mounir, O. Rossell, E. Ruiz and M. A. Maestro, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 5890–5899.
- 27 M. Ferrer, A. Gutiérrez, M. Mounir, O. Rossell, E. Ruiz, A. Rang and M. Engeser, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 3395–3406.
- 28 M. Schmitz, S. Leininger, J. Fan, A. M. Arif and P. J. Stang, *Organometallics*, 1999, **18**, 4817–4824.
- 29 S. M. Kim, K. H. Park, H. Lee, S. Y. Moon and O. S. Jung, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2012, **33**, 4069–4073.
- 30 S. Y. Moon, E. Kim, T. H. Noh, Y. A. Lee and O. S. Jung, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 13974–13980.
- 31 S. Y. Moon, M. W. Park, T. H. Noh and O. S. Jung, *J. Mol. Struct.*, 2013, **1054–1055**, 326–330.
- 32 M. Park, J. Jang, S. Y. Moon and O. S. Jung, *J. Mol. Struct.*, 2014, **1062**, 89–95.

- 33 J. W. Lee, E. A. Kim, Y. J. Kim, Y.-A. Lee, Y. Pak and O.-S. Jung, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 3151–3155.
- 34 L. Dubován, A. Pöllnitz and C. Silvestru, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2016, 1521–1527.
- 35 V. F. Cheong and P. Y. Moh, *Mater. Sci. Technol.*, 2018, **34**, 1025–1045.
- 36 S. A. Kim, Y. A. Lee, K. M. Park, Y. B. Shim and O. S. Jung, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2004, **25**, 1564–1566.
- 37 M. Ferrer, L. Rodríguez, O. Rossell, F. Pina, J. C. Lima, M. F. Bardia and X. Solans, *J. Organomet. Chem.*, 2003, **678**, 82–89.
- 38 E. R. H. Jones, *J. Chem. Soc.*, 1950, 754–761.
- 39 F. E. Kühn, J. L. Zuo, F. Fabrizi De Biani, A. M. Santos, Y. Zhang, J. Zhao, A. Sandulache and E. Herdtweck, *New J. Chem.*, 2004, **28**, 43–51.
- 40 R. J. Cross and J. Gemmill, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1981, 2317–2320.
- 41 A. N. Nesmeyanov, *Selected Works in Organic Chemistry*, Pergamon, New-York, 1963.
- 42 A. Ben Kiran, T. Mocanu, A. Pöllnitz, S. Shova, M. Andruh and C. Silvestru, *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 2531–2542.
- 43 Y. Zhang, J. R. G. Evans and S. Yang, *J. Chem. Eng. Data*, 2011, **56**, 328–337.
- 44 T. J. B. W. M. Haynes, David R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, 2016.
- 45 C. A. McAuliffe, *The Chemistry of Mercury*, Palgrave Macmillan UK, London, 1977.
- 46 N. Månsson, B. Bergbäck and L. Sörme, *J. Ind. Ecol.*, 2009, **13**, 94–111.
- 47 John Emsley, *Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements*, Oxford University Press, Oxford, 2nd edn., 2011.
- 48 E. Frankland, *Philos. Trans. R. Soc. London*, 1852, **142**, 417–444.
- 49 G. B. Buckton, *Philos. Trans. R. Soc. London*, 1858, **148**, 163–168.
- 50 O. Dimroth, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1902, **35**, 2032–2045.
- 51 W. Peters, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1905, **38**, 2567–2570.
- 52 K. A. Hofmann and J. Sand, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1900, **33**, 1340–1353.
- 53 S. V. Ley, S. D. R. Christie, J. P. Fackler, M. Glenn, H. Heaney, W. Kitching, P. Knochel, C.-W. Liu, M. A. Malik, P. O'Brien, I. A. O'Neil, A. Schier and H. Schmidbaur, in *Science of Synthesis, 3: Category 1, Organometallics*, ed. I. A. O'Neil, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1st edn., 2004, pp. 133–303.
- 54 J. Vicente, J. A. Abad and P. G. Jones, *Organometallics*, 1992, **11**, 3512–3517.
- 55 J. A. M. Simoes and J. L. Beauchamp, *Chem. Rev.*, 1990, **90**, 629–688.
- 56 G. Frenking and N. Fröhlich, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 717–774.
- 57 P. R. Wells and D. W. Hawker, *Org. Magn. Reson.*, 1981, **17**, 26–27.
- 58 P. K. Josef Roesmer, *Radiochemistry of Mercury*, National Academies Press, Washington, D.C., 1970.
- 59 K. A. Kobe and T. F. Doumani, *Ind. Eng. Chem.*, 1941, **33**, 170–176.
- 60 A. Arora, *Aromatic organic chemistry*, Discovery Publishing House, New Delhi, 2006.
- 61 J. L. Maynard, *J. Am. Chem. Soc.*, 1924, **46**, 1510–1512.
- 62 M. Carmack, M. M. Baizer, G. R. Handrick, L. W. Kissinger and E. H. Specht, *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 785–790.
- 63 K. A. Kobe and P. F. Lueth, *Ind. Eng. Chem.*, 1942, **34**, 309–313.
- 64 A. Beleaga, V. R. Bojan, A. Pöllnitz, C. I. Rat and C. Silvestru, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 8830–8838.

- 65 E. C. Kooyman, J. Wolters, J. Spierenburg and J. Reedijk, *J. Organomet. Chem.*, 1965, **3**, 487–489.
- 66 P. G. Cookson and G. B. Deacon, *Aust. J. Chem.*, 1971, **24**, 1599–1610.
- 67 M. E. Hanke, *J. Am. Chem. Soc.*, 1923, **45**, 1321–1330.
- 68 M. S. Kharasch and L. Chalkley, *J. Am. Chem. Soc.*, 1921, **43**, 607–612.
- 69 Y. A. Ol'dekop and N. A. Maier, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)*, 1966, **15**, 1127–1132.
- 70 G. B. Deacon and P. W. Felder, *Aust. J. Chem.*, 1970, **23**, 1359–1366.
- 71 A. N. Nesmeyanow and E. J. Kahn, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1929, **62**, 1018–1020.
- 72 M. F. W. Dunker, E. B. Starkey and G. L. Jenkins, *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 2308–2309.
- 73 V. Ettel and J. Nosek, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1949, **14**, 74–79.
- 74 G. Drefahl and D. Lorenz, *J. Prakt. Chem.*, 1964, **24**, 106–111.
- 75 K. R. Flower, V. J. Howard, S. Naguthney, R. G. Pritchard, J. E. Warren and A. T. McGown, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 1907–1912.
- 76 F. F. Blicke and E.-P. Tsao, *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 5587–5590.
- 77 C. G. Swain, *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 2306–2309.
- 78 E. Riva, S. Gagliardi, M. Martinelli, D. Passarella, D. Vigo and A. Rencurosi, *Tetrahedron*, 2010, **66**, 3242–3247.
- 79 H. Schmidbaur, H.-J. Öller, D. L. Wilkinson, B. Huber and G. Müller, *Chem. Ber.*, 1989, **122**, 31–36.
- 80 M. Melaimi and F. P. Gabbaï, *Z. anorg. allg. Chem.*, 2012, **638**, 1667–1671.
- 81 R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, R. Goodfellow and P. Granger, *Pure Appl. Chem.*, 2001, **73**, 1795–1818.
- 82 V. S. Petrosyan and O. A. Reutov, *J. Organomet. Chem.*, 1974, **76**, 123–169.
- 83 V. S. Petrosyan and O. A. Reutov, *Pure Appl. Chem.*, 1974, **37**, 147–159.
- 84 B. Wrackmeyer and R. Contreras, *Annu. Reports RMN Spectrosc.*, 1992, **24**, 267–329.
- 85 L. M. Utschig, J. W. Bryson and T. V. O'Halloran, *Science*, 1995, **268**, 380–385.
- 86 V. S. Petrosyan, A. S. Voyakin and O. A. Reutov, *Zh. Org. Khim.*, 1970, **6**, 889.
- 87 T. S. Lobana, A. Sánchez, J. S. Casas, M. S. García-Tasende and J. Sordo, *Inorg. Chim. Acta*, 1998, **267**, 169–172.
- 88 G. L. Baughman, M. H. Carter, N. L. Wolf and R. G. Zepp, *J. Chromatogr. A*, 1973, **76**, 471–476.
- 89 W. F. Bryant and T. H. Kinstle, *J. Organomet. Chem.*, 1970, **24**, 573–587.
- 90 F. Glockling, J. G. Irwin, R. J. Morrison and J. J. Sweeney, *Inorg. Chim. Acta*, 1976, **19**, 267–270.
- 91 S. W. Breuer, T. E. Fear, P. H. Lindsay and F. G. Thorpe, *J. Chem. Soc. C*, 1971, 3519–3524.
- 92 R. C. Larock, *Organomercury Compounds in Organic Synthesis*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, 1985.
- 93 E. Santanello and P. Ferraboschi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1981, 217a–217a.
- 94 S. W. Breuer, M. J. Leatham and F. G. Thorpe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1971, 1475–1476.
- 95 R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 5546–5548.
- 96 R. C. Larock and S. S. Hershberger, *J. Org. Chem.*, 1980, **45**, 3840–3846.
- 97 Y. Hirota, M. Ryang and S. Tsutsumi, *Tetrahedron Lett.*, 1971, **12**, 1531–1534.

- 98 D. Seyferth, J. Y. P. Mui and R. Damrauer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 6182–6186.
- 99 A. Krasovskiy and P. Knochel, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 3333–3336.
- 100 T. Mocanu, L. Kiss, A. Sava, S. Shova, C. Silvestru and M. Andruh, *Polyhedron*, 2019, **166**, 7–16.
- 101 H. E. Francis, G. L. Tincher, W. F. Wagner, J. R. Wasson and G. M. Woltermann, *Inorg. Chem.*, 1971, **10**, 2620–2624.
- 102 B. F. Hoskins and E. R. T. Tiekink, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 1985, **41**, 322–324.
- 103 S. Alvarez, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 8617–8636.
- 104 M. Nishio, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 13873–13900.
- 105 P. G. M. Wuts and T. W. Greene, *Greene's Protective Groups in Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2006.
- 106 J. Mei, J. Wang, A. Qin, H. Zhao, W. Yuan, Z. Zhao, H. H. Y. Sung, C. Deng, S. Zhang, I. D. Williams, J. Z. Sun and B. Z. Tang, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 4290–4298.
- 107 L. Kiss, A. Pop, S. Shova, C. I. Raț and C. Silvestru, *Appl. Organomet. Chem.*, 2021, e6339.
- 108 K. E. Rowland and R. D. Thomas, *Magn. Reson. Chem.*, 1985, **23**, 916–919.
- 109 M. A. Sens, N. K. Wilson, P. D. Ellis and J. D. Odom, *J. Magn. Reson.*, 1975, **19**, 323–336.
- 110 L. G. Kuz'mina, Y. T. Struchkov and Y. T. Kuz'mina, L. G. and Struchkov, *Croat. Chem. Acta*, 1984, **57**, 701–724.
- 111 X. Delaigue, M. W. Hosseini, N. Kyritsakas, A. De Cian and J. Fischer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 609–610.
- 112 J. R. Gardinier and F. P. Gabbai, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 2861–2865.
- 113 C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 3885–3896.
- 114 T. Sierański, *J. Mol. Model.*, 2017, **23**, 338.
- 115 C. Glidewell, J. N. Low and J. L. Wardell, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 2005, **61**, m107–m108.
- 116 W. E. Parham and L. D. Jones, *J. Org. Chem.*, 1976, **41**, 1187–1191.
- 117 F.-Q. Liu and T. D. Tilley, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 5090–5096.
- 118 B. Blankschein, A. Schulz, A. Villinger and R. Wustrack, *ChemPlusChem*, 2014, **79**, 973–984.
- 119 M. Döring, G. Hahn, M. Stoll and A. C. Wolski, *Organometallics*, 1997, **16**, 1879–1883.
- 120 W. L. Evans and L. B. Sefton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1922, **44**, 2276–2283.
- 121 X. Zhai, I. Hua, P. S. C. Rao and L. S. Lee, *J. Contam. Hydrol.*, 2006, **82**, 61–74.
- 122 L. Pop, F. Dumitru, N. D. Hădade, Y.-M. Legrand, A. van der Lee, M. Barboiu and I. Grosu, *Org. Lett.*, 2015, **17**, 3494–3497.
- 123 J. Vicente, M. D. Bermúdez, J. Escribano, M. P. Carrillo and P. G. Jones, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1990, 3083–3089.
- 124 E. C. ConsTabelul and T. A. Leese, *J. Organomet. Chem.*, 1987, **335**, 293–299.
- 125 R. Muñoz-Rodríguez, E. Buñuel, J. A. Gareth Williams and D. J. Cárdenas, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 5980–5982.
- 126 M. Frik, J. Fernández-Gallardo, O. Gonzalo, V. Mangas-Sanjuan, M. González-Alvarez, A. Serrano Del Valle, C. Hu, I. González-Alvarez, M. Bermejo, I. Marzo and

- M. Contel, *J. Med. Chem.*, 2015, **58**, 5825–5841.
- 127 A. Berger, J. P. Djukic, M. Pfeffer, A. De Cian, N. Kyritsakas-Gruber, J. Lacour and L. Vial, *Chem. Commun.*, 2003, **3**, 658–659.
- 128 A. Berger, A. de Cian, J.-P. Djukic, J. Fischer and M. Pfeffer, *Organometallics*, 2001, **20**, 3230–3240.
- 129 J.-P. Djukic, A. Berger, M. Duquenne, M. Pfeffer, A. de Cian, N. Kyritsakas-Gruber, J. Vachon and J. Lacour, *Organometallics*, 2004, **23**, 5757–5767.
- 130 A. Berger, J.-P. Djukic, M. Pfeffer, J. Lacour, L. Vial, A. de Cian and N. Kyritsakas-Gruber, *Organometallics*, 2003, **22**, 5243–5260.
- 131 R. J. Cross and R. Wardle, *J. Chem. Soc. A*, 1970, 840–845.
- 132 P. Li, H. F. Zhou, F. Liu, Z. X. Hu and H. X. Wang, *Inorg. Chem. Commun.*, 2013, **32**, 78–81.
- 133 B. Soro, S. Stoccoro, G. Minghetti, A. Zucca, M. A. Cinellu, S. Gladiali, M. Manassero and M. Sansoni, *Organometallics*, 2005, **24**, 53–61.
- 134 M. A. Bennett, M. Contel, D. C. R. Hockless, L. L. Welling and A. C. Willis, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 844–855.
- 135 B. Boduszek, H. J. Shine and T. K. Venkatachalam, *J. Org. Chem.*, 1989, **54**, 1616–1626.
- 136 N. A. Bumagin, I. O. Kalinovskii and I. P. Beletskaya, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)*, 1984, **33**, 2364–2368.
- 137 N. A. Bumagin, P. G. More and I. P. Beletskaya, *J. Organomet. Chem.*, 1989, **365**, 379–387.
- 138 L. Emmanuvel and A. Sudalai, *ARKIVOC (Gainesville, FL, U. S.)*, 2007, 126–133.
- 139 Y. Liangru, Z. Jinli, S. Maoping, Z. Shusheng, Y. Zuo and W. Yangjie, *Huaxue Xuebao*, 2003, **61**, 959–962.
- 140 Z. Zhang, X. Lu, Z. Xu, Q. Zhang and X. Han, *Organometallics*, 2001, **20**, 3724–3728.
- 141 G. V. Nizova and G. B. Shul'pin, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)*, 1986, **35**, 2174–2176.
- 142 R. A. Kretchmer and R. Glowinski, *J. Org. Chem.*, 1976, **41**, 2661–2662.
- 143 R. C. Larock and D. R. Leach, *Organometallics*, 1982, **1**, 74–81.
- 144 V. I. Bakhmutov, J. F. Berry, F. A. Cotton, S. Ibragimov and C. A. Murillo, *Dalton Trans.*, 2005, 1989–1992.
- 145 B. Kaboudin, T. Haruki and T. Yokomatsu, *Synthesis (Stuttg.)*, 2011, 91–96.
- 146 R. Bernard, D. Cornu, J. P. Scharff, R. Chiriac, P. Miele, P. L. Baldeck and J. Čáslavský, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 8743–8748.
- 147 M. L. N. Rao and R. J. Dhanorkar, *Tetrahedron*, 2015, **71**, 338–349.
- 148 F. Massicot, R. Schneider, Y. Fort, S. Illy-Cherrey and O. Tillement, *Tetrahedron*, 2001, **57**, 531–536.
- 149 A. Kumar and M. L. N. Rao, *J. Chem. Sci. (Berlin, Ger.)*, 2018, **130**, 165.
- 150 S. L. Gargaro, B. Dunson and J. D. Sieber, *Synlett*, 2020, **32**, 511–516.
- 151 K. Hua, X. Li and Y. F. Han, *J. Organomet. Chem.*, 2020, **917**, 121250.
- 152 A. F. M. J. Van Der Ploeg, G. Van Koten and K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.*, 1981, **222**, 155–174.
- 153 P. A. Bonnardel, R. V. Parish and R. G. Pritchard, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1996, 3185–3193.
- 154 A. A. H. van der Zeijden, G. van Koten, R. A. Nordemann, B. Kojić-Prodić and A. L.



- Spek, *Organometallics*, 1988, **7**, 1957–1966.
- 155 L. Kiss, S. Shova, C. I. Raț, M. Vlăsa, A. Silvestru and C. Silvestru, *Rev. Roum. Chim.*, 2021, **66**, 167–177.
- 156 N. K. Wilson, R. D. Zehr and P. D. Ellis, *J. Magn. Reson.*, 1976, **21**, 437–443.
- 157 M. Borzo and G. E. Maciel, *J. Magn. Reson.*, 1975, **19**, 279–282.
- 158 J. Rigaudy, *Nomenclature of organic chemistry: sections A, B, C, D, E, F and H - 1979 ed.*, Oxford (UK) Pergamon Press, Oxford, 1979.
- 159 Y. Yamamoto, X. Chen, S. Kojima, K. Ohdoi, M. Kitano, Y. Doi and K. Y. Akiba, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 3922–3932.
- 160 MestReNova, version 10.0.1-14719. Mestrelab Research S.L., Feliciano Barrera 9B, Santiago de Compostela, 15706 (Spain) **2015**.
- 161 Qual Browser, Thermo Xcalibur, version 2.1.0 SP1.1160. Thermo Fischer Scientific Inc., Waltham, MA, 02454 (USA) **2011**.
- 162 (a) CrysAlisPro Software system, version 1.171.36.32; Rigaku Corporation: Oxford (UK) **2015**; (b) O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard and H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341.
- 163 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2015**, *71*, 3.
- 164 (a) Bruker APEX4, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2012**; (b) J. Lübben, C. M. Wandtke, C. B. Hübschle, M. Ruf, G. M. Sheldrick and B. Dittrich, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.*, **2019**, *75*, 50–62.
- 165 DIAMOND-Visual Crystal Structure Information System, Crystal Impact, Postfach 1251, D-53002 Bonn (Germany) **2015**.
- 166 C. Coudret, *Synth. Commun.*, 1996, **26**, 3543–3547.
- 167 Z. Wu, Z. An, X. Chen and P. Chen, *Org. Lett.*, 2013, **15**, 1456–1459.
- 168 V. Dhayalan, C. Sämann and P. Knochel, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 3239–3242.
- 169 P. R. Markies, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, W. J. J. Smeets, P. van der Sluis and A. L. Spek, *J. Organomet. Chem.*, 1990, **393**, 315–331.
- 170 S. Dwivedi, S. Bardhan, P. Ghosh and S. Das, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 41045–41050.
- 171 Z. Rappoport and Y. Apeloig, Eds., *The Chemistry of Organic Germanium, Tin and Lead Compounds*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2002, vol. 2.
- 172 P. Rutsch and G. Huttner, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2000, **39**, 3697–3699.
- 173 L. Pu, B. Twamley and P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 3524–3525.
- 174 P. Ruetschi, *J. Power Sources*, 1977, **2**, 3–120.
- 175 H. Gilman and J. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1927, **49**, 2315–2317.
- 176 H. Gilman, L. Summers and R. W. Leeper, *J. Org. Chem.*, 1952, **17**, 630–640.
- 177 H. Gilman and J. C. Bailie, *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 731–738.
- 178 P. R. Austin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, **53**, 1548–1552.
- 179 E. Krause and G. G. Reißaus, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1922, **55**, 888–902.
- 180 L. C. Willemsens and G. J. M. Van Der Kerk, *J. Organomet. Chem.*, 1970, **21**, 123–130.
- 181 T. Kumar, R. Mohsin, M. F. A. Ghafir, I. Kumar and A. M. Wash, *Chem. Eng. Trans.*, 2018, **63**, 181–186.
- 182 T. Kumar, R. Mohsin, Z. A. Majid, M. F. A. Ghafir and A. M. Wash, *Fuel*, 2020, **281**, 118726.
- 183 C. Schneider and M. Dräger, *J. Organomet. Chem.*, 1991, **415**, 349–362.
- 184 C. Schneider-Koglin, K. Behrends and M. Dräger, *J. Organomet. Chem.*, 1993, **448**,

- 29–38.
- 185 H. Gilman, A. H. Haubein, G. O'Donnell and L. A. Woods, *J. Am. Chem. Soc.*, 1945, **67**, 922–926.
- 186 T. N. Mitchell, *Org. Magn. Reson.*, 1975, **7**, 610–614.
- 187 M. A. Weiner, *J. Organomet. Chem.*, 1970, **23**, C20–C22.
- 188 D. G. Anderson and D. E. Webster, *J. Chem. Soc. B*, 1968, 765–766.
- 189 H. Hopff, J. M. Deuber, P. Gallegra and A. Said, *Helv. Chim. Acta*, 1971, **54**, 117–135.
- 190 J. H. Fournier, X. Wang and J. D. Wuest, *Can. J. Chem.*, 2003, **81**, 376–380.
- 191 S.-H. Wu and Y. Tung-Yin, *Huaxue Xuebao*, 1959, **25**, 289–291.
- 192 M. Zhang, Y. P. Chen and H. C. Zhou, *CrystEngComm*, 2013, **15**, 9544–9552.
- 193 M. Zhang, M. Bosch and H. C. Zhou, *CrystEngComm*, 2015, **17**, 996–1000.
- 194 R. P. Davies, R. J. Less, P. D. Lickiss, K. Robertson and A. J. P. White, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 9958–9964.
- 195 R. P. Davies, R. Less, P. D. Lickiss, K. Robertson and A. J. P. White, *Cryst. Growth Des.*, 2010, **10**, 4571–4581.
- 196 M. Veith, A. Rammo, C. Kirsch, L. Khemtémourian and D. Agustin, *J. Organomet. Chem.*, 2004, **689**, 1546–1552.
- 197 J. B. Lambert, Z. Liu and C. Liu, *Organometallics*, 2008, **27**, 1464–1469.
- 198 X. Li, F. Zhang, H. He, J. J. Berry, K. Zhu and T. Xu, *Nature*, 2020, **578**, 555–558.
- 199 J. S. Manser, J. A. Christians and P. V. Kamat, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 12956–13008.
- 200 Q. Zhang, F. Hao, J. Li, Y. Zhou, Y. Wei and H. Lin, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2018, **19**, 425–442.
- 201 R. Nie, R. R. Sumukam, S. H. Reddy, M. Banavoth and S. Il Seok, *Energy Environ. Sci.*, 2020, **13**, 2363–2385.
- 202 C. Schneider-Koglin, B. Mathiasch and M. Dräger, *J. Organomet. Chem.*, 1993, **448**, 39–46.
- 203 C. Schneider-Koglin, B. Mathiasch and M. Dräger, *J. Organomet. Chem.*, 1994, **469**, 25–32.
- 204 F. Glockling, K. Hooton and D. Kingston, *J. Chem. Soc.*, 1961, 4405–4409.
- 205 R. J. H. Clark, A. G. Davies and R. J. Puddephatt, *Inorg. Chem.*, 1969, **8**, 457–463.
- 206 D. de Vos, *J. Organomet. Chem.*, 1976, **104**, 193–197.
- 207 R. H. Cox, *J. Magn. Reson.*, 1979, **33**, 61–70.
- 208 K. J. R. Rosman and P. D. P. Taylor, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1998, **27**, 1275.
- 209 M. Zoltan and P. Janusz, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 1999, **13**, 1999–2003.
- 210 B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán and S. Alvarez, *Dalton Trans.*, 2008, 2832–2838.
- 211 H. E. Gottlieb, V. Kotlyar and A. Nudelman, *J. Org. Chem.*, 1997, **62**, 7512–7515.