

UNIVERZITA PARDUBICE

Fakulta chemicko-technologická

Bc. Jana Bažantová

Diplomová práce

2019

UNIVERSITY OF PARDUBICE

Faculty of Chemical Technology

Bc. Jana Bažantová

Thesis

2019

Prohlášení autora práce

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 26.8.2019

Jana Bažantová

Poděkování

Chtěla bych poděkovat prof. Ing. Aleši Růžičkovi, Ph. D. za odborné vedení v průběhu diplomové práce, za jeho čas, obětavost a trpělivost. Dále mé poděkování patří Ing. Romanu Olejníkovi, Ph.D. za jeho odborné konzultace a rady v průběhu mé práce v laboratoři. Za spolupráci při měření a vyhodnocování vzorků bych chtěla poděkovat prof. Ing. Aleši Růžičkovi, Ing. Petru Švecovi, Ph.D. a Ing. Romanu Olejníkovi, Ph. D. A za veškerou další pomoc nutnou pro uskutečnění a sepsání mé práce bych chtěla v neposlední řadě poděkovat celému týmu na Katedře obecné a anorganické chemie.

Anotace

Obsahem této diplomové práce je syntéza sloučenin vznikajících reakcemi dvakrát deprotonovaného *N,N'*-bis(5,5-dimethyl-2-fosfino-2-thio-1,3-dioxan-2-yl)ethylen diaminu jako ligandu s organokovovými sloučeninami prvků 14. skupiny. Těmito reakcemi dochází ke vzniku pětičlenného cyklu ligandu s centrálním atomem. Byly syntetizovány sloučeniny s centrálním atomem germania, cínu a olova v oxidačním stavu +4. Charakterizace připravených sloučenin proběhla pomocí NMR spektroskopie a XRD analýzy, které jednoznačně prokázaly vazebné interakce mezi ligandem a centrálním atomem kovu, a nebo interní donory.

Klíčová slova: cín, germanium, olovo, SNOOP ligand, struktura

Annotation

In the frame of this thesis the reactivity of twicely deprotonated *N,N'*-bis(5,5-dimethyl-2-phosphino-2-thio-1,3-dioxan-2-yl)ethylene diamine with organometallic compounds of Group 14 metals had been explored. Using these reactions gave rise of the five-membered chelating cycle of the ligand with the central metal. Compounds with the organogermanium, organotin, and organolead fragment with the metal in the oxidation state +4 had been synthesized. Prepared compounds have been characterized by multinuclear NMR spectroscopy in solutions, XRD analysis, which unequivocally proved binding interactions between the ligand and the central metal atom and plausible interactions with other donors.

Keywords: tin, germanium, lead, SNOOP ligand, structure

OBSAH

1	Úvod.....	10
2	Teoretická část.....	11
2.1	Chelatující hybridní ligandy	11
2.2	Dusíkaté ligandy	14
2.2.1	Ethylendiamin a jeho deriváty.....	14
2.2.2	Další dusíkaté ligandy obsahující dva atomy dusíku	15
2.3	Koordinační sloučeniny prvků 14. skupiny a jejich reaktivita	17
2.3.1	Komplexní sloučeniny germania.....	18
2.3.1.1	<i>Přímá syntéza organokovových sloučenin germania.....</i>	18
2.3.1.2	<i>Inserce vazby C-H.....</i>	19
2.3.1.3	<i>Eliminační reakce organokovových sloučenin germolenů.....</i>	20
2.3.1.4	<i>Cross-coupling reakce</i>	21
2.3.1.5	<i>Hydrogermylační reakce.....</i>	21
2.3.1.6	<i>Biologická aktivita sloučenin germania.....</i>	22
2.3.2	Komplexní sloučeniny cínu.....	23
2.3.2.1	<i>Přímá syntéza organokovových sloučenin cínu</i>	24
2.3.2.2	<i>Syntézy z halogenidů cínu (IV).....</i>	25
2.3.2.3	<i>Syntézy vycházející z triorganocínitých sloučenin</i>	25
2.3.2.4	<i>Tetraorganocínité sloučeniny</i>	26
2.3.2.5	<i>Štěpení vazby C-Sn.....</i>	27
2.3.2.6	<i>Lewisova kyselost</i>	29
2.3.2.7	<i>Sloučeniny obsahující vazbu Sn-N.....</i>	30
2.3.2.8	<i>Biologická aktivita organocínitých sloučenin</i>	31
2.3.3	Komplexní sloučeniny plumbylenu	31
2.3.3.1	<i>Koordinační sloučeniny s Pb^{II}.....</i>	32
2.3.3.2	<i>Koordinační sloučeniny s Pb^{IV}.....</i>	34

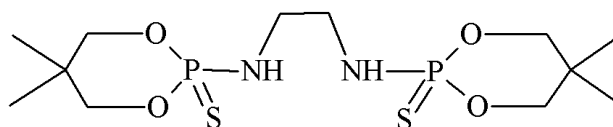
2.4	Cíle.....	35
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	36
3.1	Použité techniky a metody.....	36
3.1.1	Syntéza	36
3.1.2	NMR spektroskopie.....	36
3.1.3	Rentgenostrukturní analýza.....	36
3.2	Příprava sloučenin	37
3.2.1	Příprava sloučeniny 1	37
3.2.2	Příprava sloučeniny 2	38
3.2.3	Příprava sloučeniny 3	38
3.2.4	Příprava sloučeniny 4	39
3.2.5	Příprava sloučeniny 5	40
3.2.6	Příprava sloučeniny 6	41
3.2.7	Příprava sloučeniny 7	42
3.2.8	Příprava sloučeniny 8	43
3.2.9	Příprava sloučeniny 9	44
3.2.10	Příprava sloučeniny 10	45
3.3	Krystalografická data.....	46
4	Výsledky a diskuze.....	47
4.1	Charakterizace pomocí NMR spektroskopie	50
4.2	Struktura sloučenin 5 a 8 v tuhé fázi	56
5	Závěr.....	60

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

C_6H_6	benzen
C_6D_6	deuteriovaný benzen
CH_2Cl_2	dichlormethan
CD_2Cl_2	deuteriovaný dichlormethan
$CDCl_3$	deuteriovaný chloroform
d	dublet
dd	dublet dubletu
m	multiplet
M	kov
M	molární koncentrace $mol \cdot l^{-1}$
NMR	nukleární magnetická rezonance
q	kvintet
s	singlet
t	triplet
THF	tetrahydrofuran
THF- d_8	deuteriovaný tetrahydrofuran
Tol	toluen
X	halogen
XRD	rentgenostrukturní analýza

1 Úvod

Ligand *N,N'*-bis(5,5-dimethyl-2-fosfino-2-thio-1,3-dioxan-2-yl)ethylen diamin, dále označený zkratkou SNOOP-H₂ (Obrázek 1), byl vybrán díky své struktuře, vlastnostem a snadné přípravě. Jeho struktura obsahuje potenciální donorové heteroatomy O, S, P a N, a je symetrický. V místě vazeb některých heteroatomů může dojít ke koordinaci kovů a polokovů. Nejjednodušší způsob je deprotonace kyselých vodíků z vazeb N-H a navázání, popřípadě koordinaci kovu, čímž dojde ke vzniku chelatového kruhu. Dále je tu možnost koordinace atomů síry z vazby P=S k centrálnímu atomu kovu, popřípadě může docházet ke štěpení vazeb P-O.^[1]



1

Obrázek 1 ligand SNOOP-H₂

V této diplomové práci byly provedeny reakce, ve kterých dochází k deprotonaci vazby N-H a navázání organokovových fragmentů kovů 14. skupiny.

2 Teoretická část

2.1 Chelatující hybridní ligandy

Cílem molekulární chemie je kombinace a vývoj nových molekul, aby se ve srovnání s již známými látkami vytvořila nová sloučenina s kombinací a vylepšením původních vlastností. Tato koncepce je čím dál častěji používána například při vývoji léků v medicíně. Na základě podobného principu se dají modifikovat i ligandy použité v koordinační chemii, kde soudobým trendem je vývoj hybridních ligandů. Tyto sloučeniny jsou ligandy, které mají dva nebo více donorových skupin s odlišným typem bazicity. V minulosti byl popsán nový typ multidentátního hybridního ligandu, ve kterém byl silný σ -donor, *N*-heterocyklický karben, navázaný na chirální π -kyselý fosfánový kruh ligandu. Tento typ vazby dá vzniknout ligandu se specifickými strukturními, spektrálními, fotochemickými a dalšími vlastnostmi.^[2] V ionizované formě je tato sloučenina bidentátní hybridní chelatující ligand schopný tvořit stabilní komplexy s tvrdými i měkkými ionty přechodných i nepřechodných kovů.^[3] Přidáním atomů dusíku či kyslíku k π -konjugovaným ligandům může vést k prodloužení elektronové delokalizace, a tím ke stabilizaci elektronů ve valenčních orbitalech výsledných komplexů. Prvky 13. skupiny či 14. skupiny nepřechodných kovů jsou v této souvislosti vhodné, i z důvodů jejich sterické náročnosti, protože mohou indukovat chiralitu zvláště v případech, kdy jsou koordinovány ligandy tohoto typu se silnými kovalentními vazbami přes kyslík a dusík. Dobře definovaná koordinační geometrie výsledných komplexů umožňuje kontrolu zajímavých opto-elektronických vlastností těchto látek.^[4]

Dalším příkladem ligandu toho typu je hybridní ligand obsahující benzo-15-crown-5 ether, který má ve své struktuře terpyridinovou skupinu, která je důležitou složkou sloučenin používaných jako fotosenzibilizátory pro proces přeměny solární energie, environmentální senzory a stavební složky supramolekulárních soustav, kde se terpyridin především používá pro řízení samoskladby těchto supramolekulárních sloučenin. Připravuje se nukleofilní substitucí 4'-chloro-2,2':6',2''-terpyridinu s 4'-hydroxymethylbenzo-15-crown-5 ve vysušeném DMSO v přítomnosti KOH (Schéma 1). Tento typ struktury obsahuje hned několik vazebných center, díky čemuž má výborné katalytické vlastnosti a dokáže stabilizovat kovy i v nízkých oxidačních stavech.^[2]

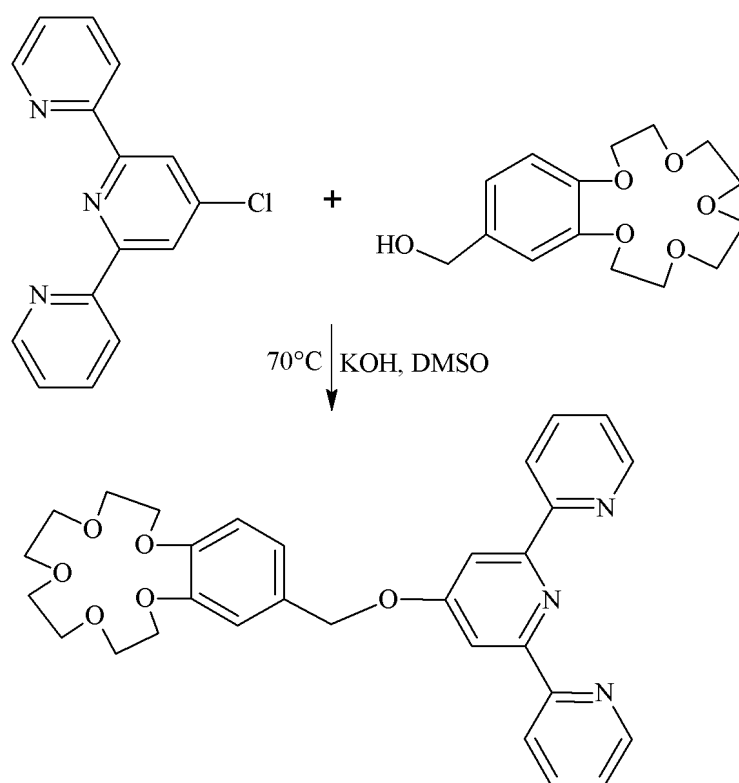


Schéma 1 syntéza hybridního ligandu obsahujícího benzo-15-*crown*-5 ether

Dalším typem ligandů jsou například ligandy odvozené od Schiffových či Salenových bází. Schiffovy báze vznikají ze sloučenin, kde je vazba C=O nahrazena dvojnou vazbou C=N. Komplexy Schiffových bází často tvoří různé pětičlenné či šestičlenné kruhy a jejich tvorba je ovlivněna geometrií daného ligandu a prostorovým uspořádáním substituentů na něj navázaných. Nejrozšířenější jsou mono- a dinukleární komplexy s různými atomy kovů v rozličných oxidačních stavech.^[5] Jejich syntéza zahrnuje dva kroky, nejprve aminový dusík působí jako nukleofil a napadá karbonylový uhlík. Poté je deprotonován dusík N-H vazby a vytlačuje elektrony z vazby kyslík-uhlík, tím dochází ke vzniku dvojné vazby C=N.^[6] Z reakcí a aplikací sloučenin tohoto ligandového typu vyplývá, že je lze použít například jako katalyzátory pro selektivní epoxidaci olefinů (Schéma 2).^[5]

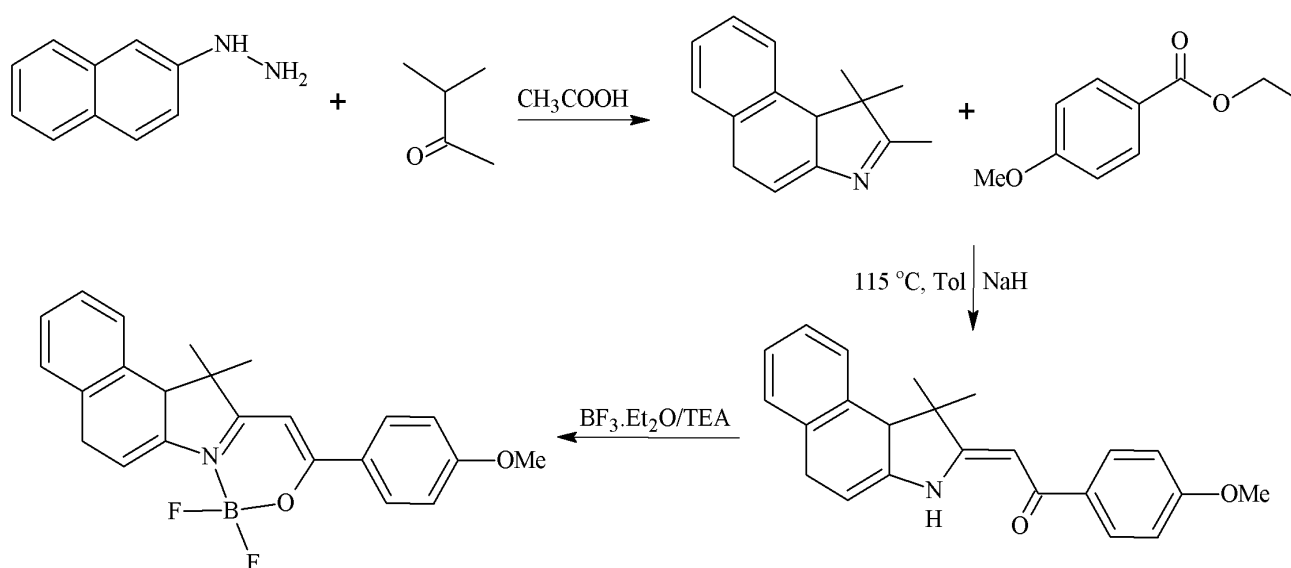


Schéma 2 syntéza Schiffovy báze a jeho reakce s fluoridem boritým^[7]

Salenové báze se vykazují obdobné vlastnosti jako Schiffovy báze, od kterých jsou odvozeny. Ve své struktuře obsahují dva donorové atomy dusíku a dva donorové monoamionické atomy kyslíku, na které jsou schopny vázat centrální atom tedy akceptor. Tento typ chelatace zvyšuje schopnosti tohoto ligandu vykazovat vyšší delokalizaci π -elektronů, a tím vytvářet silnější vazby s centrálními atomy kovů. Salenové báze lze syntetizovat ze dvou Schiffových bází a vznikají koordinací aminové skupiny vázané na fenylu. Proto sloučeniny vznikající reakcí Salenových bází a kovu se vykazují vysokou afinitou k elektronům, což se projevuje na jejich vlastnostech, díky kterým jsou velmi žádané pro různé aplikace (Schéma 3).^[7]

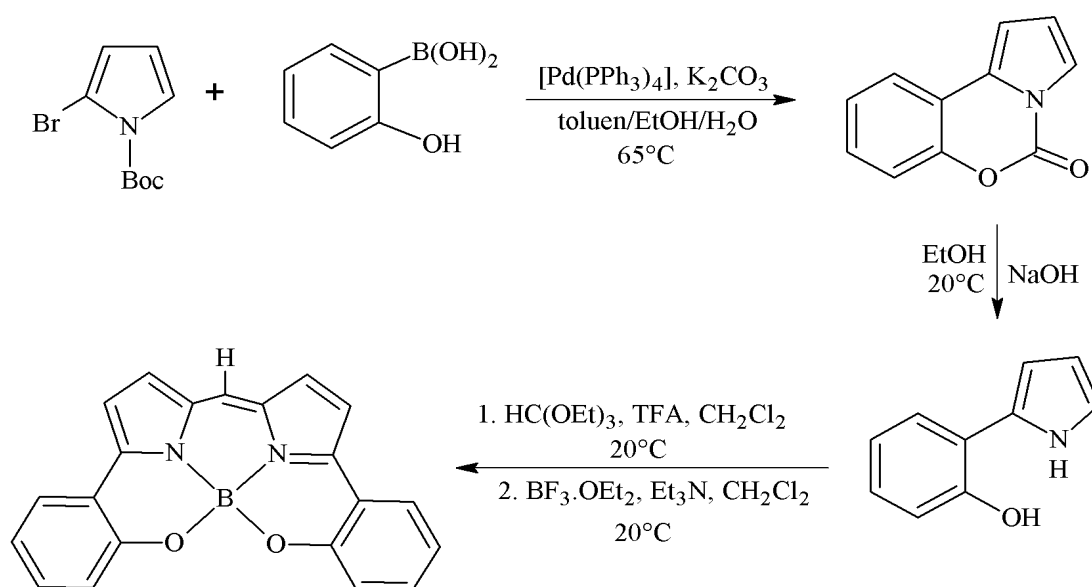


Schéma 3 syntéza Salenovy báze a jeho reakce s fluoridem boritým^[4]

2.2 Dusíkaté ligandy

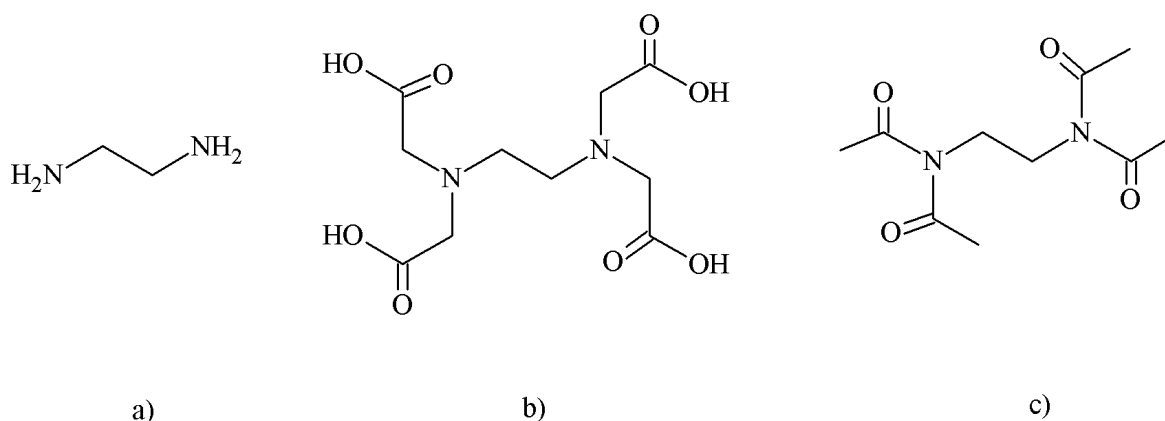
Dusíkaté ligandy jsou kvůli své struktuře a vlastnostem schopny stabilizovat několik typů fragmentů s vyšší reaktivitou. Tyto schopnosti vykazují velkou měrou ligandy, které ve své struktuře obsahují dvojnou vazbu mezi atomy uhlíku a dusíku. Nejznámějším příkladem těchto ligandů jsou výše popsané Schiffovy báze a další od nich odvozené sloučeniny. Avšak v koordinační chemii komplexních sloučenin se hojně využívají i ligandy obsahující dva atomy dusíku, které jsou schopné poskytovat do vazby volné elektronové páry. Při vzniku vazby s centrálním atomem kovu dochází k interakci mezi elektronově bohatým atomem dusíku a elektronově deficitním kovem, čímž vzniká relativně silná donor-akceptorová vazba. Oproti předešlým ligandům typu Schiffových bází, jsou ligandy tohoto typu schopné tvořit i pevnou kovalentní vazbu. Kvůli své struktuře jsou nejčastěji tyto ligandy na centrální atom kovu vázány bidentálně, ale stericky náročnější ligandy se mohou ve vzácných případech vázat i monodentálně či vystupovat v podobě můstkových ligandů. Příkladem sloučenin tohoto typu je ethylendiamin a jeho deriváty, nebo také amidové sloučeniny.^[8]

2.2.1 Ethylendiamin a jeho deriváty

Ethylendiamin (Obrázek 2a) je čirá a bezbarvá látka s charakteristickým zápachem, jehož páry mohou při opakované expozici způsobovat astma. Jelikož obsahuje dvě koncové aminové skupiny, je tudíž silně zásaditý a také dobře rozpustný ve vodě a alkoholech. Na vzduchu je vysoce nestálý, protože absorbuje oxid uhličitý a je také ve značné míře hygroskopický. Není mísitelný s aldehydy, organickými halogenidy, oxidačními činidly, silnými kyselinami a měďnatými sloučeninami. Ethylendiamin se ve velké míře používá jako ligand při chelatačních reakcích v koordinační chemii. A to především díky volným elektronovým párům na atomech dusíku, které mohou tvořit koordinační vazby s přechodnými či nepřechodnými kovy.^[9] Tento typ ligandu se může na centrální atom vázat monodentálně, avšak tento typ vazby není v koordinačních sloučeninách zcela běžný. Nejčastěji je vázán bidentálně a pokud koordinační okolí komplexu, v němž se tento typ vazby vyskytuje, má čtvercovou geometrii vždy tvoří geometrický izomer *cis*-. Pokud komplex s vázaným ethylendiaminem tvoří oktaedr, tak může vytvářet dva optické izomery Δ a λ .^[10] Průmyslová výroba ethylendiaminu se provádí reakcí 1,2-dichlorethanu s amoniakem v bazickém prostředí za vysoké teploty i tlaku.^[9]

Jedním z jeho nejvýznamnějších derivátů je kyselina ethylendiamintetraoctová (Obrázek 2b), jenž se používá jako všestranné chelatační činidlo. Vzniká reakcí ethylendiaminu, formaldehydu a kyanidu sodného. Často se používá v mýdlech a pracích prostředcích ke změkčení tvrdé vody, kde tvoří komplexy s ionty vápníku a hořčíku, které jsou hlavním ukazatelem tvrdosti vody, a tím zvyšuje účinnost čištění. Dále se také využívá jako stabilizační činidlo v potravinářském průmyslu jako retenční činidlo.^[9]

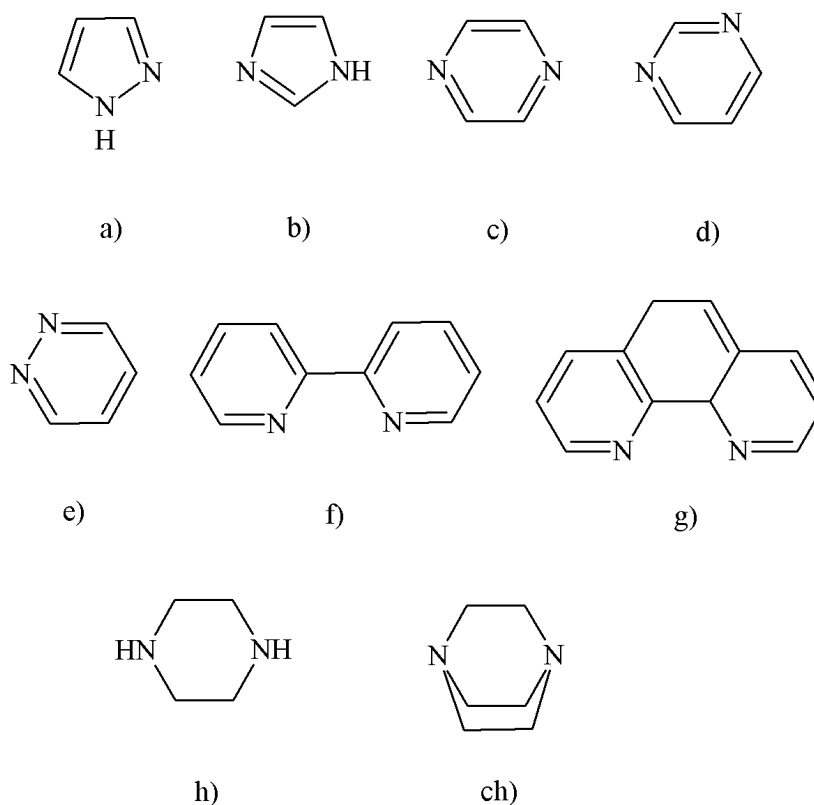
Dalším z derivátů ethylendiaminu je tetraacetylethylendiamin (Obrázek 2c), který se připravuje reakcí ethylendiaminu se čtyřmi ekvivalenty anhydridu kyseliny octové, kde jako vedlejší produkt vzniká kyselina octová.^[11] Používá se především jako aktivátor bělení a vyskytuje se v pracích prostředcích.



Obrázek 2 a) ethylendiamin, b) kyselina ethylendiamintetraoctová, c) tetraacetylethylendiamin ^[9]

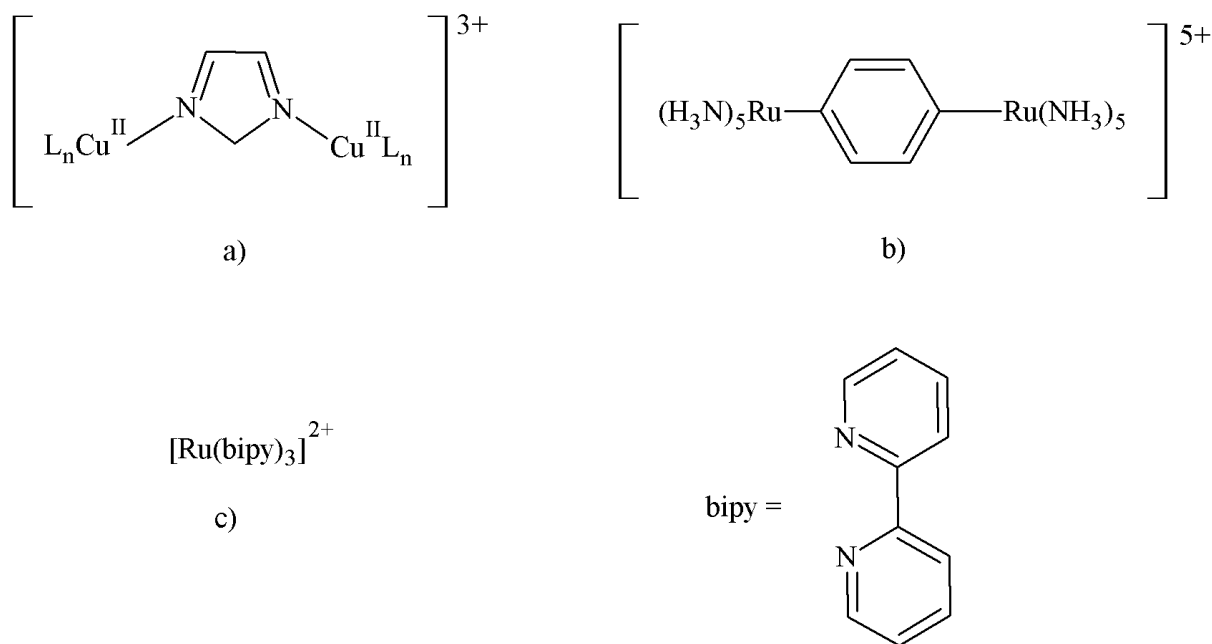
2.2.2 Další dusíkaté ligandy obsahující dva atomy dusíku

Dalšími používanými ligandy v koordinační chemii s velice zajímavými vlastnosti jsou například pyrazol, imidazol, pyrazin, pyrimidin, pyridazin, bipyridyl, *o*-fenanthrolin, piperazin, DABCO atd. (Obrázek 3).



Obrázek 3 a) pyrazol, b) imidazol, c) pyrazin, d) pyrimidin, e) pyridazin, f) bipyridyl, g) *o*-fenantrolin, h) piperazin, ch) DABCO

Mnoho z nich působí pouze jako monodentátní či můstkové ligandy. U pyrazolu a imidazolu probíhá koordinace vždy na nejméně stericky bráněném atomu dusíku (sp^2) (Obrázek 4a). V šestičlenných diamidových systémech je nejrozšířenějším ligandem pyrazin a je vysoce účinným můstkovým ligandem (Obrázek 4b). Sloučeniny s jeho alifatickým analogem piperazinem nemají v koordinační chemii velké zastoupení. Avšak chelatující ligandy bipyridyl a *o*-fenantrolin vykazují mnoho charakterizovaných komplexů kovů. V porovnání s ethylendiaminem je bipyridyl tvoří silnější vazby a je sféricky náročnější, jeho koordinací dochází k překryvu jeho π -orbitalů s valenčními vrstvami kovu. V důsledku toho vytváří velmi silné vazby i s těmi kovy, které jinak mají špatnou alifatickou polyaminovou chemii (Obrázek 4c).^[10] Například komplex $Ru(bipy)_3^{n+}$ má využití jako senzibilizátor ve fotolytických systémech, jako je fotolýza vody.^[12]



Obrázek 4 komplexní sloučeniny s použitím ligandu: a) imidazolu, b) pyrazinu, c) bipyridylu

2.3 Koordinační sloučeniny prvků 14. skupiny a jejich reaktivita

Mezi prvky 14. skupiny patří uhlík, křemík, germanium, cín a olovo. V této práci jsou diskutovány sloučeniny germania, které se v určitých situacích chová jako polokov, cínu a olova, které mají ve všech situacích charakter kovu (Tabulka 1). Avšak při reakcích v koordinační chemii vykazují všechny diskutované prvky kovové vlastnosti. Tyto prvky se nejčastěji v organokovových sloučeninách vyskytují v oxidačním stavu +IV, avšak sloučeniny olova upřednostňují oxidační stav +II. Atomy kovů s oxidačním číslem +IV mívají v komplexních sloučeninách koordinační číslo 6 a jejich prostorové uspořádání bývá oktaedrické. U kovů s oxidačním číslem +II koordinační číslo většinou nepřesáhne 4. Nejběžněji komplexní sloučeniny vytváří Ge^{IV} a Sn^{IV} , avšak Pb^{IV} složitější komplexní sloučeniny většinou nevytváří, jelikož jeho velké oxidační účinky způsobují oxidačně-redukční změny s velkým množstvím oxidovatelných ligandů. U komplexních sloučenin kovů v oxidačním stavu +II tomu bývá přesně naopak, kde Ge^{II} ale i Sn^{II} velice snadno podléhají oxidaci.^[13]

Tabulka 1: Přehled typů diskutovaných organokovových sloučenin a jejich označení

prvek fragment	Ge	Sn	Pb
R ₂ E:	germylen	stannylen	plumbylen
R ₄ E	german	stannan	plumban
R ₃ E·	germyl	stannyl	plumbyl

E = Ge, Sn, Pb

2.3.1 Komplexní sloučeniny germania

V posledních letech se přesunul důraz ze shromažďování znalostí o syntéze a vlastnostech organokovových sloučenin germania ke studiu reakčních mechanismů, reaktivitě meziproductů a jejich uplatnění. Hlavní pozornost byla zaměřena na vývoj nových reakcí a jejich charakterizaci pomocí experimentálních metod. Koordinační sloučeniny germania se doposud nepoužívají ve velkých syntetických procesech, nejspíše kvůli jejich vysoké ceně a náročné syntéze, v porovnání s organokovovými sloučeninami na bázi křemíku a cínu. Dalším důvodem je pravděpodobně, že žádná dosud objevená syntéza není natolik jedinečná, aby to zaručilo použití dražšího germaniového činidla. Většina syntézních reakcí používá jako výchozí látku Ge^{IV}, avšak v posledním desetiletí je stále více zkoumají i reakce s Ge^{II}.

2.3.1.1 Přímá syntéza organokovových sloučenin germania

Největší pokroky byly provedeny v oblasti aplikace metody přímé syntézy. Velký úspěch má reakce kovového germania s alkyhalogenidem, dalším možným postupem je aktivace germania pomocí Li[Et₃BH] a následná reakce s GeCl₂.dioxanem, která poskytuje amorfni „aktivované“ germanium. Při reakci této sloučeniny s methylesterem, kyano- a chloralkylbromidy za zvýšené teploty dochází ke vzniku koordinačních sloučenin s obecnou stechiometrií R₂GeBr₂.^[14] Byly také publikovány nedávné studie o použití katalyzátorů na bázi chloridů kovů při přípravě fenylochlorogermanů z kovového germania a chlorbenzenu.^[15] Kromě toho se ve velké míře využívá nekatalyzovaná syntéza pro výrobu fenyltrichlorogermylu ze směsi kovového germania, chloridu germanatého a chlorbenzenu.

Dále také byla popsána reakce, kde dochází ke vzniku vazby C-Ge přímo z GeO₂. Reakce byla provedena zahřátím směsi GeO₂ a 5% KOH na 350°C v reaktoru, zatímco tam byl přiváděn kapalný dimethylkarbonát (Schéma 4).^[14]

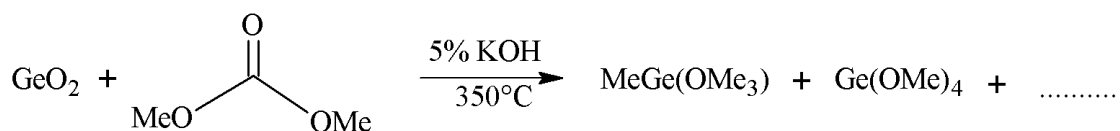


Schéma 4 přímá syntéza organogermanů

2.3.1.2 *Insercedo vazby C-H*

První důkazy o zavedení germania do C-H vazby jsou z roku 1987 a tato reakce proběhla na principu Lewisovy kyseliny (vazba C-H) a báze (Ge). V souvislosti s reakcí křemičitých sloučenin s germylenem, došlo ke vzniku sloučeniny Ge[N(SiMe₃)₂]₂. Dalším příkladem může být příprava Me-Ge-SiMe₃, který vzniká tepelnou redukční eliminací HSiMe₃ z MeHGe(SiMe₃)₂ v kapalně fázi. Takto vzniklá sloučenina následně podléhá inserční reakci s intramolekulární vazbou C-H za vzniku 1,1,2-trimethylsilylgermylenu. V tomto případě nepodléhá reakce pravidlům charakterizujících reakce Lewisových kyselin. Inzerční reakce intermolekulární C-H skupiny u nitrilů a acetylových skupin probíhá jejich působením vzniklou sloučeninu Ge[CH(SiMe₃)₂]₂ pomocí iniciátorů v podobě solí (Schéma 5). V případě nitrilů byly prokázány účinky solí LiX (X = Cl, Br, I) nebo MgCl₂. Co se týče acetylových skupin, reakci inicioval pouze MgCl₂. Další studie takto připravených sloučenin ukazují, že inserční reakce C-H jsou vysoce účinné pro sloučeniny obsahující objemné a elektro pozitivní substituenty na germylenu, avšak neprobíhají u reakcí germylenů obsahujících elektronegativní či π-donorové substituenty.

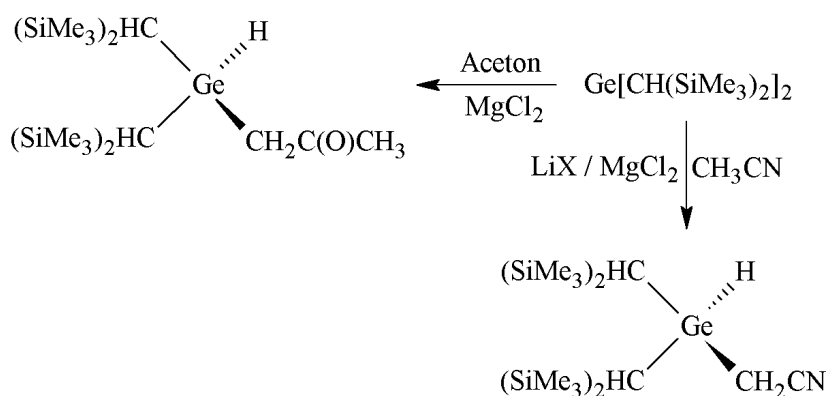


Schéma 5 reakce organogermylenu s nitrilem a acetonem za vzniku organogermanů

Byla také zkoumána reaktivita těchto sloučenin. Sloučeniny $\text{Ge}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ nebo $\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ reagují s alifatickými i aromatickými sloučeninami a ethery s katalytickým množstvím PhX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), což vede ke vzniku L_2GeRX . Výchozími sloučeninami mohou být například cyklohexan, cyklopentan, butan, toluen, kumen, tetrahydrofuran či diethylether (Schéma 6).^[14]

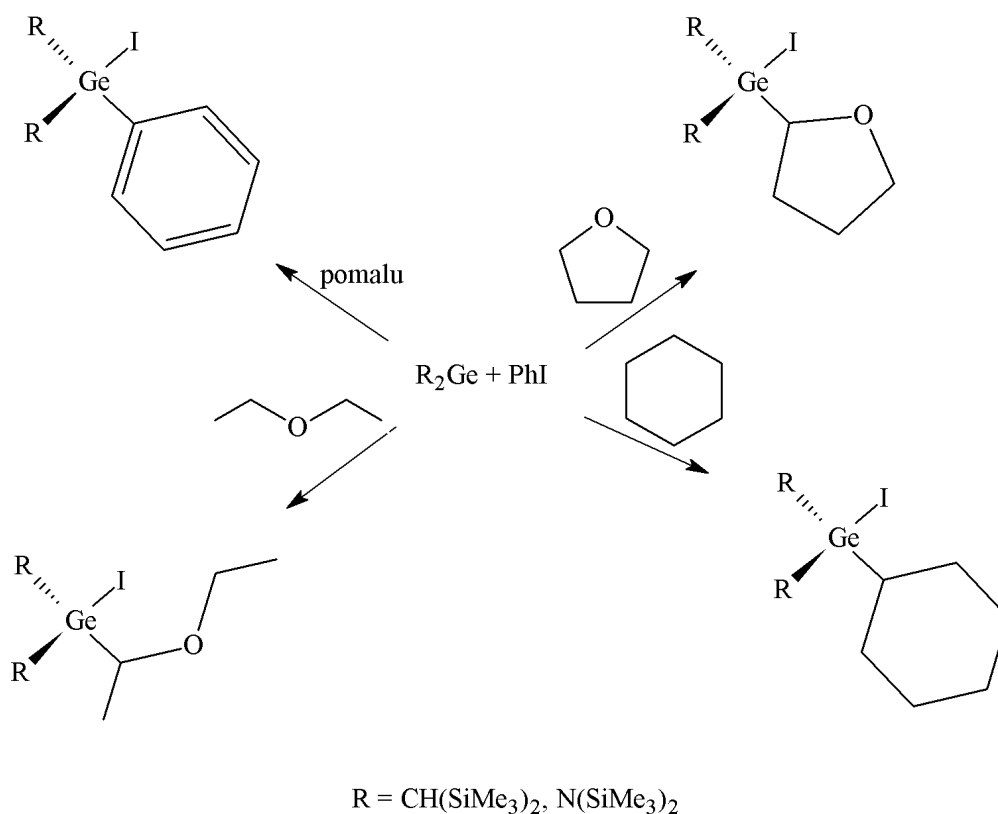


Schéma 6 reaktivita germylenových sloučenin

2.3.1.3 Eliminační reakce organokovových sloučenin germylenů

Eliminace nestabilních germylenů R_2Ge ze sloučenin typu R_2GeX_2 s následnou adicí na alkyne je hojně využívanou syntézou koordinačních sloučenin obsahujících vazbu Ge-C nejčastěji cyklopropylgermanu. Dalším zástupcem tohoto typu reakcí je redukce cyklopropylgermanu za působení lithia, kde dochází ke vzniku odpovídajícího dilithiogermylenu a původního alkyne (Schéma 7).

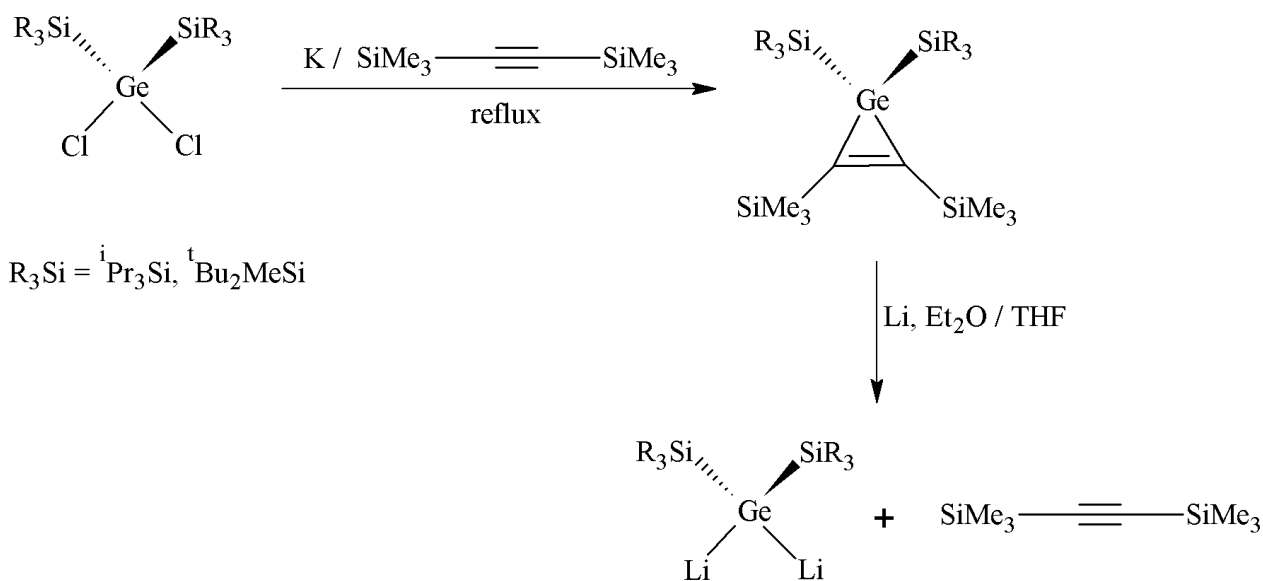


Schéma 7 reduktivní eliminace organogermynů

2.3.1.4 Cross-coupling reakce

Byly také popsány palladiem katalyzované cross-coupling reakce alkylgermanů s arylhalogenidy, které jsou analogy Stille-couplingu. Aditivní koordinace dusíku na germanium je považována za důvod zvýšené reaktivity těchto sloučenin v porovnání s trisalkoxygermany. Avšak nejúčinnější cross-coupling reakce bylo dosaženo při použití tris(2-furyl)germanu (Schéma 8).^[14]

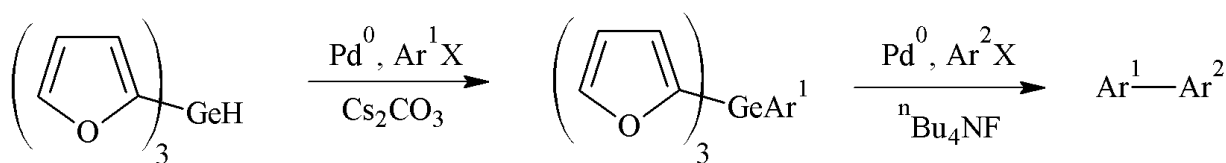


Schéma 8 příklad cross-coupling reakce s využitím germanů

2.3.1.5 Hydrogermylační reakce

Tyto reakce byly provedeny reakcí R_3GeNMe_2 s R_3GeH , kde dochází ke vzniku vazby Ge-Ge v acetonitrilu při zvýšené teplotě. Další sloučeninou, která při této reakci vzniká je α -nitrilogerman $\text{R}_3\text{GeCH}_2\text{CN}$, jenž je generován z amidu a acetonitrilu, které jsou nutnou součástí při vzniku vazby Ge-Ge (Schéma 9). U tohoto typu sloučenin jsou jejich vlastnosti

ovlivňovány změnou substituentů. Také síla vazby kov-kov je úměrně závislá na změně substituentu a na počtu elektronů, které jsou poskytovány substituentem atomu germania.^[16]

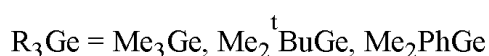
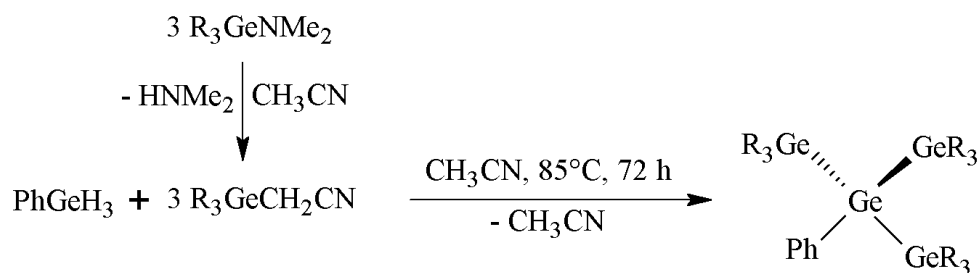


Schéma 9 vznik vazby Ge-Ge

2.3.1.6 Biologická aktivita sloučenin germania

Organogermylenové sloučeniny vykazují mnoho biologických aktivit, například analgetické, antimalarické, protinádorové, antivirové, bakteriocidní, radioprotektivních atd., avšak v lidském těle se germanium a jeho organokovové sloučeniny přirozeně nevyskytuje. V posledních letech vzrostl zájem o výživové doplňky, a to i o takové, jenž obsahují sloučeniny germania. Nejvyšší výskyt v těchto doplňcích vykazuje 2-karboxyethylgermassequioxan, který je v dostání v pevné fázi a je označován jako Ge-132, propagermanium či SK-818.^[14] V důsledku toho byl výzkum zaměřen na možnou toxicitu organogermaničitých sloučenin. Studie toxicity na zvířatech dokazují, že působením Ge-132 dochází k hromadění jeho metabolitu GeO_2 v těle a v důsledku toho k selhání ledvin. Dále také bylo prokázáno, že sloučeniny germania jsou nefrotoxické a ukládají se v ledvinách, játrech, slezině a dalších tkáních. Nefrotoxicita však nebyla jednoznačně prokázána v lidském organismu, i přesto představují tyto sloučeniny potenciální riziko pro lidské zdraví.^[17] Avšak bylo také prokázáno, že Ge-132 inhibuje Maillardovu reakci, jenž způsobuje glykaci proteinů v organismu. Tento typ reakce souvisí se vznikem Alzheimerovi choroby či diabetes. Dále také jsou zkoumány jako antibakteriální a fungicidní lásky a mnohé studie nasvědčují, že budou méně toxické, ale více aktivní, nežli dosavadní činidla na bázi cínu.^[14]

2.3.2 Komplexní sloučeniny cínu

Cín tvoří koordinační sloučeniny v oxidačních stavech Sn^{II} a Sn^{IV} , přičemž převažují sloučeniny Sn^{IV} . Tyto sloučeniny se často vykazují hybridizací sp^3 a jsou to tetraedry. Organocíníčitě sloučeniny mohou obsahovat jeden až čtyři organické substituenty, přičemž zbývající vazby jsou obsazeny negativními skupinami (Schéma 10).^[18] Koordinace sloučeniny cínu, které obsahují elektronegativní substituenty (halogenidy či kyslíkaté substituenty), často mívají vyšší koordinační čísla od čtyř až po sedm. Také se stále více výzkumy zaměřují na přípravu vícenásobné vazby na cín, např. $\text{Sn}=\text{C}$, $\text{Sn}=\text{N}$, $\text{Sn}=\text{P}$, $\text{Sn}=\text{Sn}$.^[19] Koordinace sloučeniny obsahující Sn^{II} jsou vysoce reaktivní a sloučeniny obsahující jednodušší substituenty podléhají rychlé polymerizaci. Substituenty, které mají schopnost tyto sloučeniny stabilizovat, obsahují stéricky náročné organické skupiny a tvoří adukty s Lewisovými bázemi či koordinují nevázaný elektronový pár Sn na vhodnou Lewisovu kyselinu. Pokud porovnáme organocíníčitě sloučeniny s organokřemičitany či organogermany zjistíme, že organocíníčitě sloučeniny vykazují zvýšenou reaktivitu a také nižší tepelnou stabilitu. Tyto rozdílné vlastnosti způsobuje prodloužení vazby C-M, kde vazba C-Sn je cca 2,15 Å, kdežto vazba C-Si 1,94 Å a vazba C-Ge 1,99 Å, rozdíly v elektronegativitě s těmito změnami nesouvisí. Organoolovnaté sloučeniny v tomto trendu pokračují a jejich délka vazby je 2,29 Å.

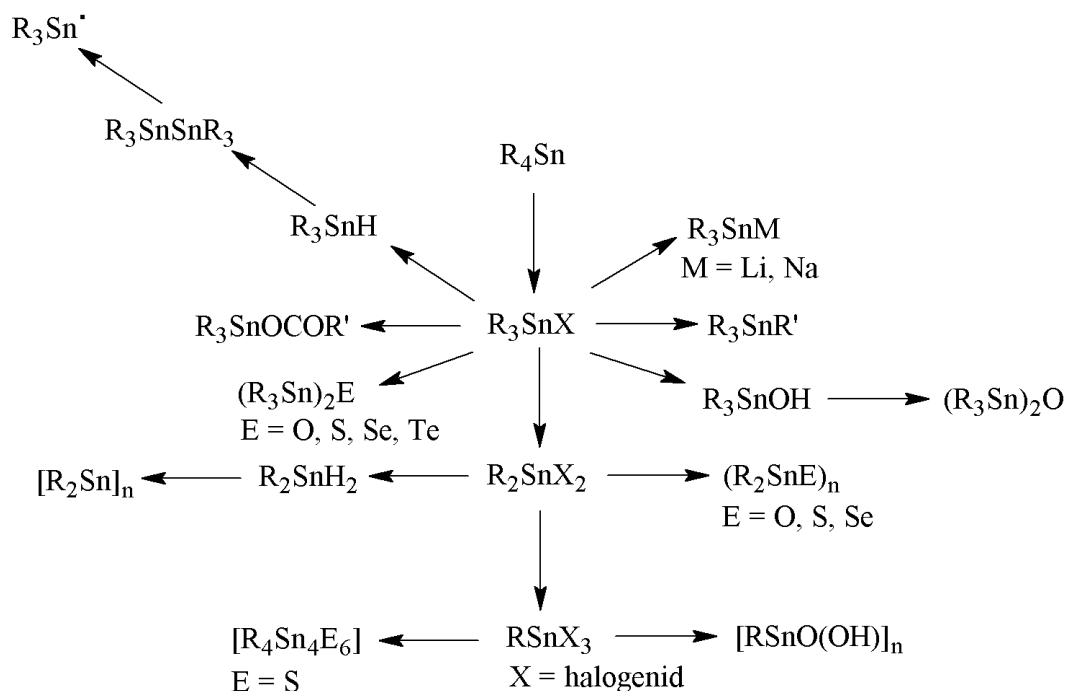


Schéma 10 vazebné typy organocíníčitých sloučenin

2.3.2.1 Přímá syntéza organokovových sloučenin cínu

Všechny reakce probíhající mechanismem přímé syntézy vyžadují přítomnost katalyzátorů či iniciátorů. Nejsnazší syntézou je příprava Me_2SnCl_2 z MeCl a Sn^0 , kde jako iniciátor posloužil MePh_3PBr a KI . Nejběžnějšími produkty těchto syntéz bývají dihalogenidy diorganocínité obecně R_2SnX_2 . Ale i použití stechiometrického množství kvartérních halogenidů R_4MBr ($\text{M} = \text{N}, \text{P}, \text{Sb}$), jako iniciátorů, vede ke vzniku trialkylcín bromidů R_3SnBr z alkylbromidů RBr a práškového cínu. K alkylaci cínu dochází postupně a proces může být ukončen i při vzniku mono- či diorganocínitých halogenidů. Také může dojít k modifikaci této syntézy, kde poté dochází ke vzniku směsných trialkylcínitých bromidů $\text{R}_2\text{R}'\text{SnBr}$. Reaktivita alkylhalogenidů klesá v pořadí $\text{RI} > \text{RBr} > \text{RCl}$ a $\text{MeX} > \text{EtX} > \text{PrX}$. Reakce benzylhalogenidů s cínem probíhají i bez použití katalyzátorů (Schéma 11), ale pro méně reaktivní halogenidy jsou použitými katalyzátory především kovy, např. sodík, hořčík, zinek nebo měď, Lewisovy báze, např. aminy, triorganofosfíny, alkoholy či ethery, jodidy a oniové soli, jako je R_4MX .^[18]

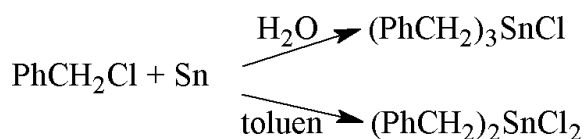


Schéma 11 reakce benzylhalogenidu a cínu

Byla také popsána příprava organocínitých sloučenin pomocí elektrochemické syntézy, při níž dochází ke vzniku R_2SnX_2 z anodického cínu a RX v roztoku benzenu, nebo také vznik R_4Sn z RI a katodického cínu. Další zajímavou syntézou je reakce práškového cínu, chlorovodíku a α,β -nenasycenou karbonyl či kyano sloučeninou. Jejím produktem je diorganodichlorocínitá sloučenina (Schéma 12). Organocínaté halogenidy reagují obdobně, přímou syntézou SnX_2 s alkylhalogenidy za vzniku alkylcínitých trihalogenidů při použití stejných katalyzátorů jako se používají pro reakce s Sn^{IV} .^[20]

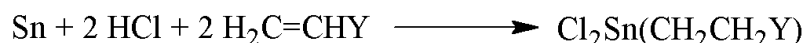


Schéma 12 ukázka syntézy diorganocínitých sloučenin

2.3.2.2 Syntézy z halogenidů cínu (IV)

Organocíníčitě halogenidy mohou reagovat s elektropozitivními kovy, především se sloučeninami hořčíku, lithia, a omezeně také se sloučeninami sodíku, zinku, hliníku, přičemž dochází k záměně halogenidu na cínu za organický substituent. Produkty těchto reakcí jsou tetraorganocíníčitě sloučeniny, protože mezistupeň alkylace lze syntetizovat, pouze pokud jsou přítomny objemné substituenty jako je například cyklohexyl a nebo pokud lze produkt stabilizovat pomocí chelátového kruhu (Schéma 13).

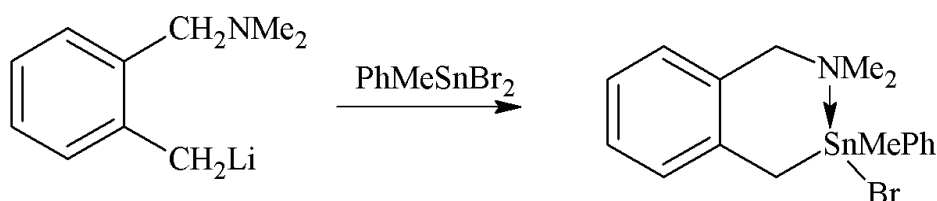
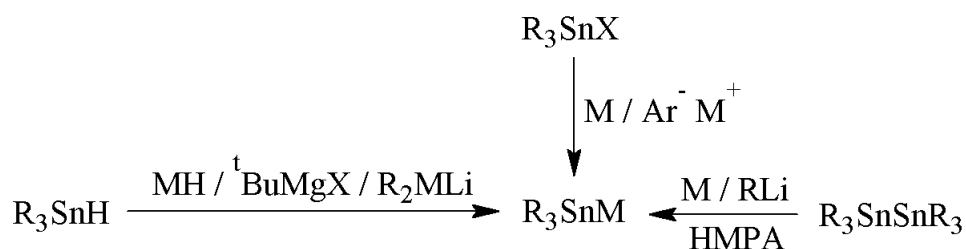


Schéma 13 příklad stabilizace organocíníčitě halogenidu pomocí chelatace

2.3.2.3 Syntézy vycházející z triorganocíníčitě sloučenin

Dalším typem syntéz jsou reakce vycházející z R_3SnM ($M = Li, Na, MgX, Cu$), který reaguje s různým typem organických elektrofilů, jako jsou organické halogenidy, aldehydy, ketony, epoxidy apod., čímž se připraví nové sloučeniny s vazbou C-Sn. Výchozí sloučeninu lze připravit z R_3SnX reakcí s M , s $ArH^- M^+$ nebo reakcí triorganocíníčitě dimerů s M , RLi v HMPA nebo reakcí R_3SnH s MH , $tBuMgX$, R_2MLi (Schéma 14).



X = halogenid
M = Li, Na, K, MgX, Cu

Schéma 14 příprava sloučenin typu R_3SnM

Primární a sekundární alkylhalogenidy mohou reagovat přímo s R_3SnM bez vedlejších aduktů, avšak u terciárních alkylhalogenidů může docházet k eliminačním reakcím. Syntézy tohoto typu mohou probíhat různými mechanismy, a to nejběžněji nukleofilní substitucí, elektrofilní substitucí, nebo metatezí. Reakční mechanismus se nejlépe dá ovlivnit změnou teploty, rozpouštědla a typu halogenidu. Také průběh syntézy závisí na substituentech funkčních skupin, protože některé skupiny jsou lépe odstupující a netvoří tak pevnou vazbu s R_3SnM , aldehydy a ketony podporují zvýšenou reaktivitu, kdežto reakce s funkčními skupinami CN a CO_2R probíhají komplikovaněji. Sloučeniny $RCH=CHCOR$ a $Bu_3SnMgCl$ reagují mechanismem 1,4-adice (Schéma 15a), kdežto u epoxidů a thiiranů dochází k otevření kruhu v důsledku navázání R_3SnM (Schéma 15b).^[18]

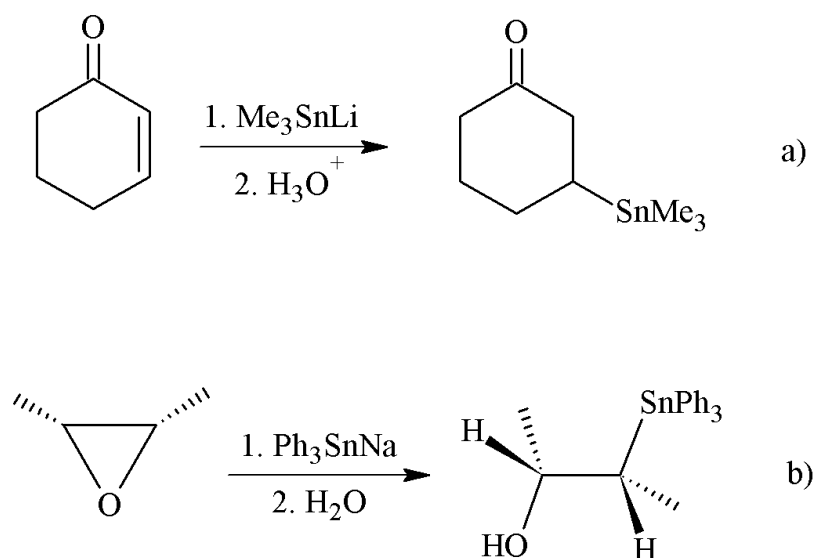
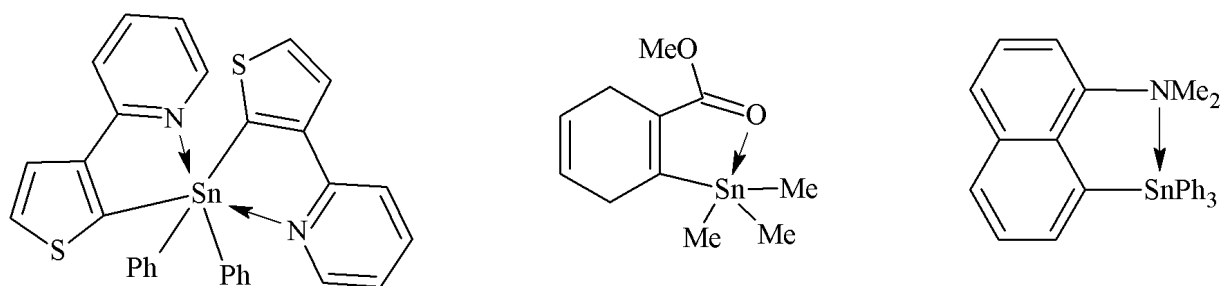


Schéma 15 a) syntéza vycházející z ketonu, b) syntéza vycházející z epoxidu

2.3.2.4 Tetraorganocíníčitá sloučeniny

Tetraorganocíníčitá sloučeniny jsou tepelně stálé do $200^\circ C$ a většina z nich je stabilní vůči hydrolyze a vzdušným plynům. Ve většině případů obsahují tyto sloučeniny atom cínu s koordinačním číslem čtyři, avšak byly charakterizovány i sloučeniny, které mají koordinační číslo pět a šest (Obrázek 5). V takovýchto sloučeninách je atom cínu koordinován vhodně umístěným atomem dusíku či kyslíku. (*N,N*-dimethylnaftalen-1-amin)trifenylcíníčitá sloučenina má zvýšenou reaktivitu vůči elektrofilním činidlům, za kterou nejspíš může umístění atomu dusíku.^[21]



Obrázek 5 příklady pěti a šesti koordinovaných tetraorganocíníčitých sloučenin

Atom cínu ve většině sloučenin má velmi nízkou Lewisovu kyselost, což má výrazný vliv na jejich reaktivitu. Z hlediska faktu, že tyto sloučeniny jsou analogické nasyceným sloučeninám uhlíku, lze zde také uvažovat o možnosti vzniku opticky aktivních center, optických izomerů – centrální chirality. Rozlišení, které bylo potřebné pro charakterizaci chirálních sloučenin, bylo dosaženo za použití pomocných chirálních skupin (Schéma 16), ale lze i použít chromatografie na bázi chirální stacionární fáze.^[18]

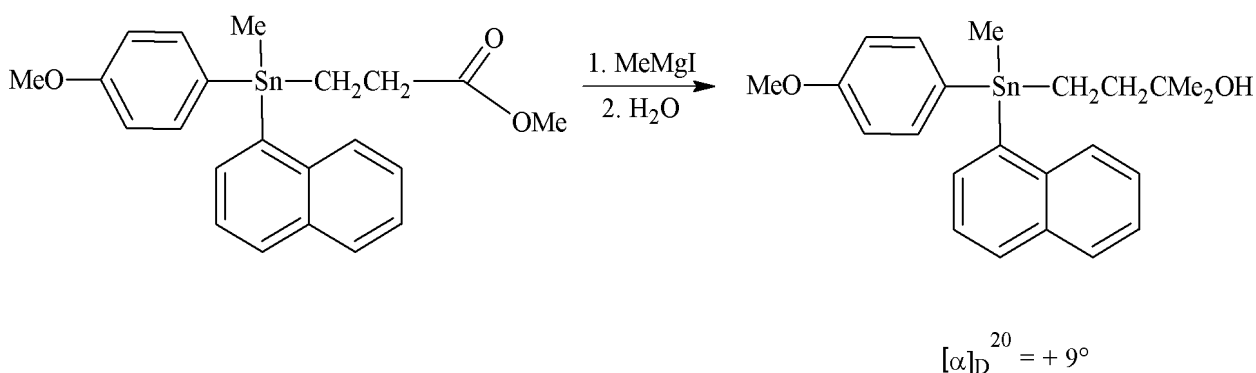


Schéma 16 příklad tetraorganocíníčité sloučeniny obsahující chirální centrum

2.3.2.5 Štěpení vazby C-Sn

Ke štěpení těchto vazeb může docházet být homolytickými či heterolytickými reakcemi. Homolytické štěpení vazby C-Sn je méně časté, může probíhat mechanismem $\text{S}_{\text{N}}2$ pomocí radikálové výměny, kde například radikál Br^{\bullet} může vytěsnit alkylovou skupinu (Schéma 17). Reaktivita organického substituentu vůči radikálu se snižuje v řadě $\text{Me} > \text{Et} > \text{Pr} > \text{Bu}$, a u radikálů klesá v pořadí $\text{I} > \text{Br}$. Dochází k ataku radikálů na α - a β -uhlíkové atomy organických substituentů a ke vzniku trialkylhalogenocíníčitých sloučenin.^[22]

U heterolytických reakcí dochází ke štěpení vazby mechanismem nukleofilní (Nu) nebo elektrofilní (E) substituce, avšak mechanismus nukleofilní substituce může převládat. Při nukleofilní substituci dochází ke štěpení vazby mezi cínem a alkylovou skupinou pomocí organolithného komplexu. Tato transmetalací reakce probíhá prostřednictvím „ate“ komplexu a je zřetelně rovnovážná. Tato rovnováha závisí především na reaktivitě alkylových substituentů, kde dochází ke vzniku organolithného produktu toho substituentu, který je stabilnější. V podstatě dochází k výměně alkylových skupin mezi tetraorganocíníčitou sloučeninou a alkyllithiem (Schéma 18).^[18]

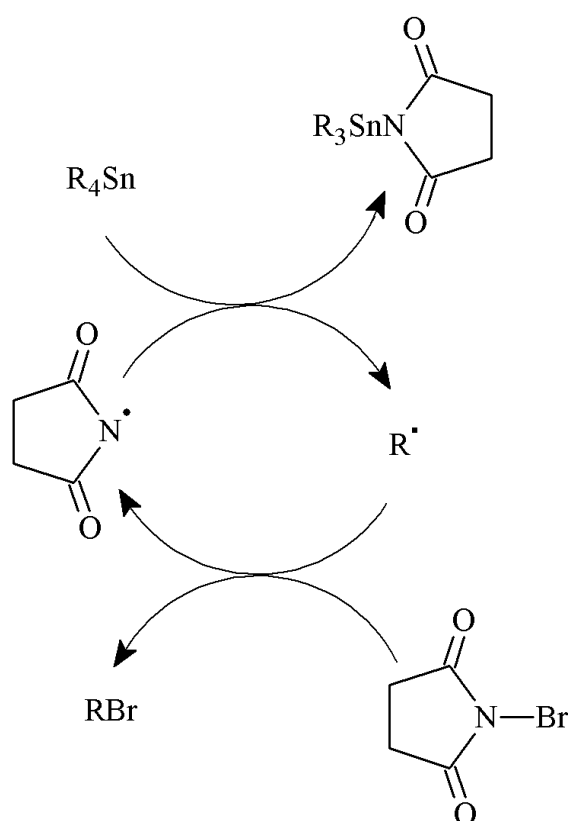


Schéma 17 příklad radikálového štěpení vazby C-Sn

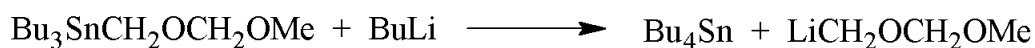


Schéma 18 příklad nukleofilní substituce

Štěpení vazby mechanismem elektrofilní substituce vede ke vzniku organokovových produktů, které mají dobrou kinetickou i termodynamickou stabilitu. S reaktivnějšími činidly lze štěpit více než jednu vazbu C-Sn. Velmi dobrým katalyzátorem pro přenos organických skupin z cínu na uhlíkové elektrofilní skupiny, jako jsou alkyhalogenidy a acylhalogenidy, jsou

přechodné kovy jako je palladium.^[23] Reaktivita ovlivněná substituenty vázanými na cín je závislá také na rozpouštědle a typu elektrofilu, avšak lze je seřadit podle obecné reaktivity a to v pořadí alyl > fenyl > benzyl > vinyl > methyl > vyšší alkyl. Štěpení vazby aryl-cín probíhá rychleji než štěpení vazby alkyl-cín. Vazba aryl-cín probíhá mechanismem elektrofilní aromatické substituce, kdežto vazba alkyl-cín je štěpena pomocí mechanismu S_{E2}. Reaktivitu těchto sloučenin lze příznivě ovlivnit přítomností nukleofilní skupiny v organickém substituentu. Příkladem je následující rovnice (Schéma 19), kde obvyklá reaktivita benzylcín > alkylcín je převrácena přidáním nukleofilní skupiny NMe₂, která napomáhá štěpení vazby Sn-Bu.^[18]

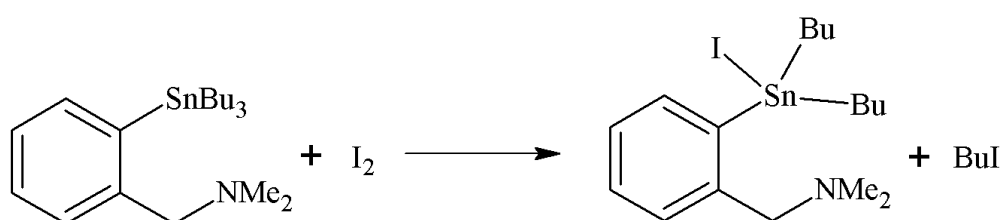
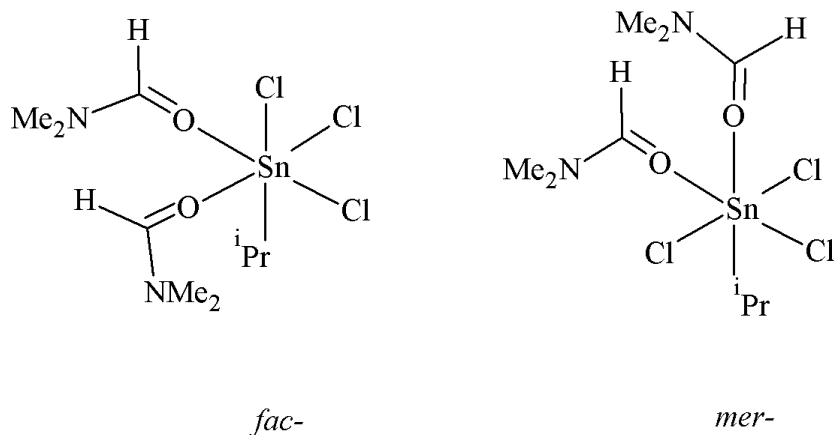


Schéma 19 příklad elektrofilní substituce

2.3.2.6 Lewisova kyselost

Oganocínitité halogenidy a pseudohalogenidy vykazují vyšší Lewisovu kyselost než tetraorganocínitité sloučeniny, a také mají tendenci zvyšovat své koordinační číslo na vyšší nežli čtyři. Toho můžou dosáhnout buď pomocí intermolekulárních asociací nebo vytvořením koordinační vazby s dalšími ligandy. Reaktivita pro sloučeniny R₃SnX klesá v řadě NCS > Cl > Br > I, a pro sloučeniny R_nSnX_{4-n} klesá v pořadí RSnX₃ > R₂SnX₂ > R₃SnX. Stablnější komplexy jsou s ligandy obsahujícími atomy O a N nežli s ligandy obsahující atomy S a P, protože tyto ligandy jsou silnější Lewisovy kyseliny. U koordinačních sloučenin R₃SnX·L se vyskytuje geometrie trigonální bipyramidy, příkladem je Me₃SnCl·py, Ph₃SnCl·OPPh₂CH=CHP(O)Ph₂. Komplexy R₂SnX₂ jsou schopny tvořit pěti-, šesti- nebo sedmičlenné cykly, jako například [Ph₂SnCl₂(2-H₂N-benzthiazol)] s konfigurací trigonální bipyramidy. Dále byly také připraveny i oktahedrické komplexy, jejichž zástupcem je sloučenina s isomerií *fac*- a *mer*- [PrSnCl₃·(DMF)₂] (Obrázek 6).^[24]



Obrázek 6 izomerie *fac-* a *mer-* sloučeniny [ⁱPrSnCl₃·(DMF)₂]

2.3.2.7 Sloučeniny obsahující vazbu Sn-N

Sloučeniny s vazbou Sn-N typu R_nSn(NR₂')_{4-n} a *cyklo*-(R₂SnNR')_n vznikají reakcí amidů alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin s halogenidy organocíníčitých sloučenin (Schéma 20). Jiné typy příprav zahrnují mechanismy transaminace.^[18]

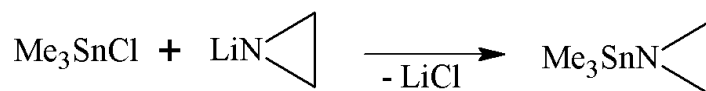


Schéma 20 příprava organocíníčitých amidů

Strukturně jsou tyto látky různorodé, cíníčité sloučeniny s koordinačním číslem čtyři mohou tvořit tetraedry, což se vyskytuje především v organocíníčitých amidech např. (Me₃Sn)₃N. Aminohalogenidy obsahující stéricky náročné ligandy [(Me₃Si)₂CH]₂Sn(X)NH-2,4,6-C₆H₂-^tBu₃ (X = Cl nebo F) jsou monomerní sloučeniny.^[25] Cyklické sloučeniny jako je třeba [^tBu₂SnNH]₃ mají planární uspořádání. Aminocíníčité sloučeniny snadno podléhají hydrolyze a reagují s protickými činidly (Schéma 21). Substituční reakce se často vyskytují u reaktivních halogenidů, kdežto adičním reakcím podléhají heterokumuleny a některé jednodušší karbonylové sloučeniny.

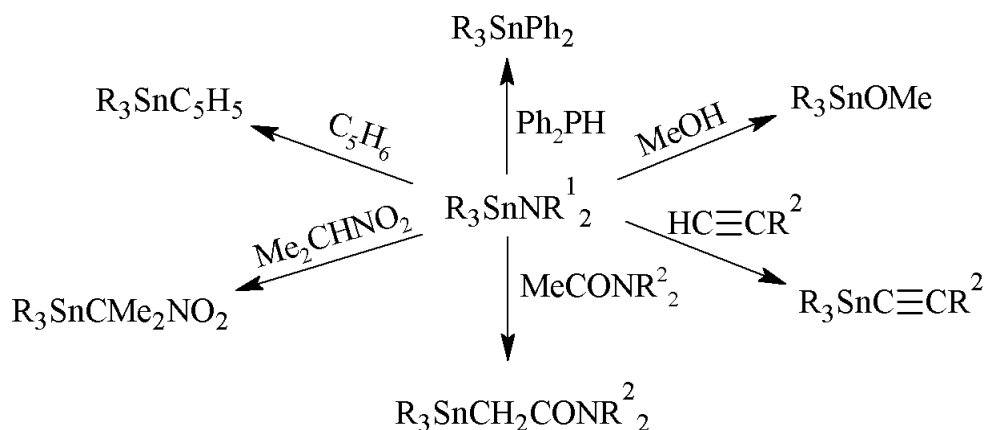


Schéma 21 reaktivita organocíníčitých amidů R

2.3.2.8 Biologická aktivita organocíníčitých sloučenin

Triorganocíníčitá sloučeniny se využívají v různých aplikacích díky svým biocidním vlastnostem. Používají se jako antifungální činidla pro plodiny, pak také jako příměsi proti znečištění v nátěrových barvách používaných na mořská plavidla a také jako konzervační látky na dřevo a dřevěné výrobky. Diorganocíníčitá sloučeniny mají menší účinnost, avšak jsou také méně toxické pro lidský organismus. Biologická aktivita látek $\text{R}_n\text{SnX}_{4-n}$ je závislá na počtu organických substituentů a klesá v řadě $\text{R}_3\text{SnX} > \text{R}_2\text{SnX}_2 > \text{R}\text{SnX}_3 > \text{R}_4\text{Sn}$. U trialkylcíníčitých sloučenin jsou nejtoxičtější látky obsahující tři methylové skupiny, kvůli kterým jsou nebezpečné pro savce. Tripropylcíníčitá sloučeniny jsou toxické pro gramnegativní bakterie, tributylcíníčitá sloučeniny pro grampozitivní bakterie a houby. Prodloužení délky alkylového řetězce však vede ke snížení toxicity těchto látek. Triarylcíníčitá sloučeniny jsou toxické především pro ryby, houby a měkkýše. Použití organocíníčitých polymerů, ve kterých jsou triorganocíníčitá skupiny chemicky vázány k hlavnímu řetězci polymeru, mohou prodloužit účinnost podmořských nátěrů, díky pozvolnému uvolňování jednotlivých vrstev polymeru.^[18]

2.3.3 Komplexní sloučeniny olova

V porovnání s ostatními prvky 14. skupiny jsou syntézy organokovových sloučenin olova méně studovány, protože mají menší tepelnou a fotochemickou stabilitu. V anorganické chemii jsou častěji syntetizovány a využívány sloučeniny obsahující olovo v oxidačním stavu

+IV. Avšak u organokovových sloučenin je běžnější výskyt olova v oxidačním stavu +II, ale jsou známi a charakterizovány i sloučeniny s Pb^{IV} . Jedním z nejznámějších využití organoolovičitých sloučenin je jako antidektonační příměsi do benzínu. Avšak kromě tohoto použití nemají sloučeniny olova v praxi moc velké uplatnění.

2.3.3.1 Koordinační sloučeniny s Pb^{II}

Dialkyl a difenylolovnaté sloučeniny, jsou velmi reaktivní a vznikají jako meziprodukty při syntéze sloučenin R_4Pb a $\text{R}_3\text{Pb-PbR}_3$. Tyto typy sloučenin bývají nestabilní a snadno podléhají disociaci či oligomerizaci. Mohou být kineticky stabilizovány navázáním stéricky náročných substituentů. Jejich syntéza nejčastěji probíhá pomocí nukleofilní substituce olovnatých halogenidů a amidů, organolithných či Grignarových činidel.^[26] První dialkylplumbylen $:\text{Pb}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ byl syntetizován Lappertem v roce 1973, reakcí PbCl_2 s $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{Li}$ (Schéma 22).^[27]



Schéma 22 příklad syntézy Lappertova plumbylenu

Jiné syntézy vedoucí k diorganoplumbylenům nejsou tak běžné. Migrací 1,2-arylu z cyklického pětičlenného tetrathioplumbanu za přítomnosti trifenylofosfinu lze připravit aryl(arylthio)plumbylen (Schéma 23). Tato reakce je umožněna vznikem přechodného meziprojektu $\text{Ar}_2\text{Pb}=\text{S}$. Dále také byly syntetizovány tepelně robustní heteroleptické sloučeniny olova (+II), kde u některých dochází k nahrazení jedné organické skupiny halogenidem nebo sírou. Tyto sloučeniny, jenž obsahují heteroatomy F, N, S a O, jsou stabilizovány především pomocí intramolekulárních interakcí probíhajících mezi heteroatomy a centrálním atomem Pb.

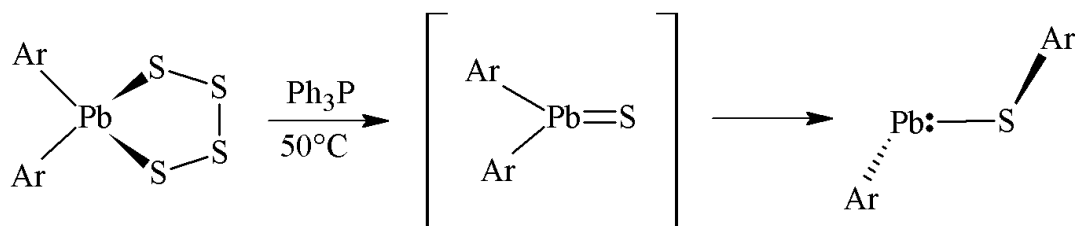


Schéma 23 vznik organoolovnaté sloučeniny obsahující heteroatom síry

Reaktivita diorganoolovnatých sloučenin dokazuje, že jsou velice užitečnými prekurzory pro přípravu různých tetraorganoolovičitých sloučenin. Diarylolovnaté sloučeniny mohou reagovat s MeI, CBr₄, (PhM)₂, kde M = S, Se, za vzniku odpovídajících organokovových sloučenin s Pb^{IV} (Schéma 24).^[26] Reakcí méně stéricky náročných diarylplumbylenů s elementární sírou, lze připravit několik typů heterocyklů obsahujících vazbu Pb-S, které mohou být použity jako prekurzory pro další syntézy. Avšak při reakci, kde je použit stéricky náročný substituent, je produktem pouze arylem substituovaný polysulfid.^[28]

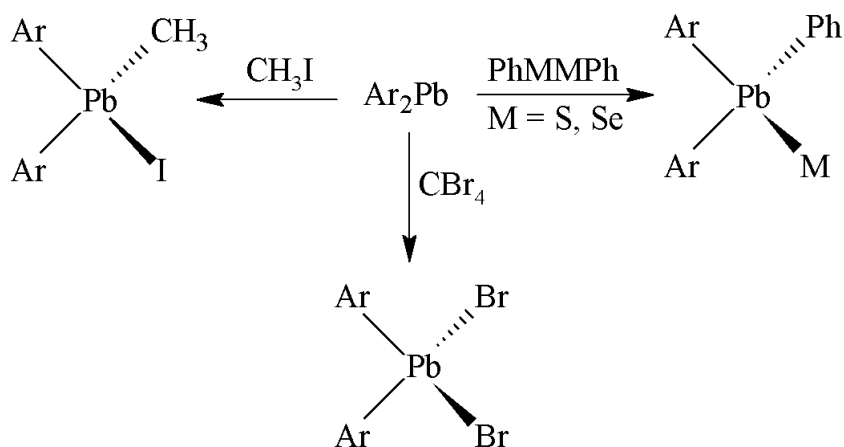


Schéma 24 reaktivita diorganoolovnatých sloučenin

Tepelně stabilní cyklické karbeny mohou působit na sloučeniny Pb^{II} jako donory, za vzniku zwitteriontových aduktů. V pevném stavu jsou adukty monomerní, kde atom uhlíku má sp² hybridizaci a vykazuje planární geometrii, kdežto atom Pb je ovlivněn koordinací karbenu a má proto tvar tetraedru. V roztocích dochází k jejich disociaci na volné karbeny a plumbyleny. Organoplumbyleny mohou také tvořit stabilní sloučeniny s alkylisonitryly, fosfíny a aminy. Při reakci bis(Sisyl)plumbylenu s arylazidem vzniká sloučenina s čtyřčlenným kruhem heterocyklického plumbylenu (Schéma 25).

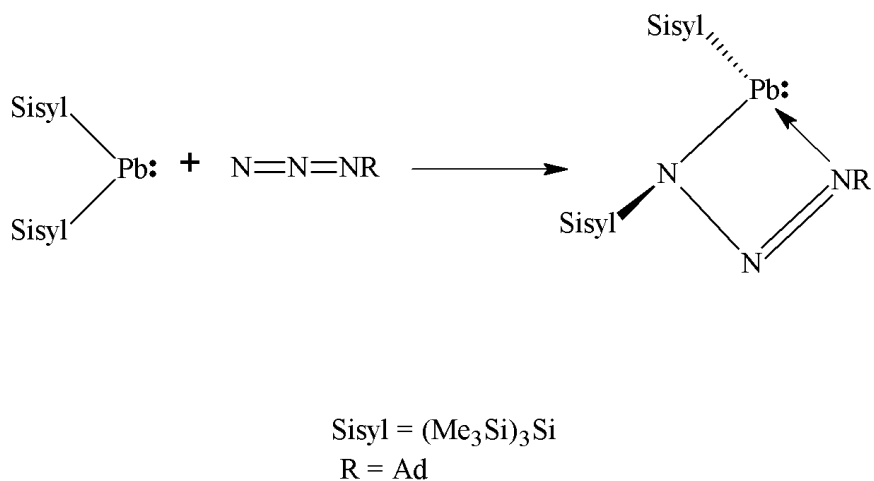


Schéma 25 příklad syntézy diorganoplumbylenu a arylazidu

2.3.3.2 Koordinační sloučeniny s Pb^{IV}

Jednou ze známějších syntéz, kde dochází ke vzniku organokovových sloučenin s Pb^{IV} , je vznik $\text{Ph}_3\text{Pb-PbPh}_3$ z Grignardova činidla a olovnatých halogenidů. Během této reakce dochází pravděpodobně ke vzniku meziprojektu difenylplumbylenu, který následně oligomerizuje a vzniká diolovičitý komplex a elementární olovo. Dalším typem sloučenin obsahujících Pb^{IV} jsou acylplumbany, jež byly izolovány pomocí objemných mesitylových substituentů navázaných na olovo. Syntéza těchto látek vychází z Me_3PbLi a acylchloridu (Schéma 26).^[26]

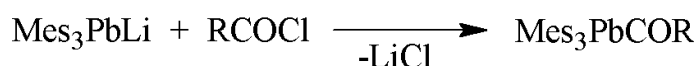


Schéma 26 příprava acetylplumbanů

V posledních letech byly také zkoumány thiokarboxylátové ligandy, které úspěšně stabilizovaly organoolovičité sloučeniny. Důsledkem přítomnosti dvou heteroatomů, které umožňují různé typy vazby, došlo ke vzniku bidentátní koordinační vazby na centrální atom. Struktura i reaktivita u těchto sloučenin závisí na schopnosti úspěšně koordinovat centrální atom oběma heteroatomy. Proto ligand thiofen-2-thiokarboxylát má ideální vlastnosti pro reakci s dichloridem difenylolova (Schéma 27). Zde thiofenolový kruh vystupuje spíše jako fenylová skupina, ve které se bidentátní způsob vazby jeví jako výhodnější ve srovnání s alkylovou skupinou thiokarboxylátového ligandu.^[29]

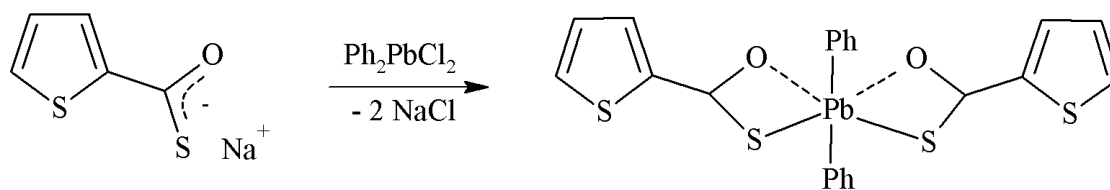


Schéma 27 reakce dichloridu difenylolova s thiofen-2-thiokarboxylátem sodným

2.4 Cíle

Cílem praktické části této diplomové práce je připravit a charakterizovat koordinační sloučeniny, které vznikají reakcí SNOOP-H₂^[30] s kovy 14. skupiny. Dalším pod bodem této práce je výzkum reaktivity obdobně připravených sloučenin. Všechny nově připravené sloučeniny mají centrální atom kovu v oxidačním stavu +IV. Avšak dále byla také zkoumána reaktivita koordinačních sloučenin, kde se nachází centrální atom v oxidačním stavu +II.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité techniky a metody

3.1.1 Syntéza

Příprava následujících sloučenin **1-10** byla provedena standardní Schlenkovou technikou na vakuum-inertní lince v atmosféře argonu čistoty 5.0 s pomocí sept a kanyl. Veškerá rozpouštědla a chemikálie byly získány od komerčních dodavatelů (Sima-Aldrich; ABCR; Acros Organics; Euristop; VÚOS, a. s. Pardubice-Rybitví; VWR; ARMAR) nebo ze zdrojů katedry. Všechna použitá rozpouštědla byla dosušena sušícím systémem PureSolv MD 7, následně odplyněna a pod inertním plynem uchována v Youngových zásobnících pomocí sodíkového či draslíkového zrcátka, kromě dichlormethanu a chloroformu, které byly dosušeny pomocí molekulových sít. Na stolním bodotávku Boetius (NAGEMMA) byly měřeny body tání. Výsledné hodnoty nebyly korigovány.

3.1.2 NMR spektroskopie

NMR spektra v roztocích CDCl_3 byla měřena na spektrometru Bruker Avance III 500 (vybavený Z-gradientní 5mm kryosondou) při frekvencích pro ^1H (500 MHz), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125 MHz), $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (202 MHz), $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ (186 MHz) a $^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ (105 MHz) při teplotě 295 K. Všechny vzorky byly připraveny rozpouštěním 50 mg dané sloučeniny v cca 0,75 ml deuterovaného rozpouštědla. Hodnoty chemických posunů pro ^1H a ^{13}C spektra byly kalibrovány na reziduální signály benzenu ($\delta(^1\text{H}) = 7,16$ ppm / $\delta(^{13}\text{C}) = 128,4$ ppm), THF ($\delta(^1\text{H}) = 3,58$ ppm / $\delta(^{13}\text{C}) = 67,57$ ppm). ^{13}C NMR spektra byla měřena se standardním dekaplikem protonů a jednotlivé signály uhlíků byly rozlišeny pomocí metody APT.^[31]

3.1.3 Rentgenostrukturní analýza

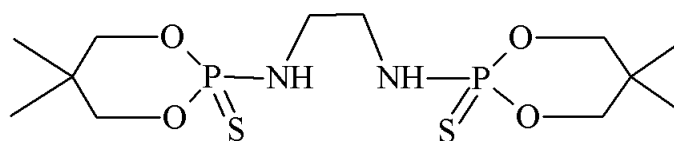
Monokrystalický materiál vhodný pro XRD analýzu byl získán ohlazením nasycených roztoků daných sloučenin v organickém rozpouštědle na 4°C nebo -15°C, vše pod inertní atmosférou. Kompletní difrakční data pro monokrystal **5** a **8** byla získána při 150 K na difraktometru typu Bruker D8-Venture s měděným ($\text{Cu}/\text{K}_\alpha$ zdroj; $\lambda = 1.54178$ Å) či molybdenovým ($\text{Mo}/\text{K}_\alpha$ zdroj; $\lambda = 0.71073$ Å) microfokusem RTG zdrojem, data byla analyzována detektorem Photon CMOS. Chlazení vzorku probíhalo pomocí přístroje

Cryostream 800, firmy Oxford Cryosystems. Difrakční záznamy byly integrovány a škálovány pomocí programového balíku Bruker SAINT. Získaná data byla dořešena pomocí programů XT-version 2014/5 a SHELXL-2014/7 implementovaných v systému APEX3 v2016.5-0 (Bruker AXS).^[32] Těžké atomy byly upřesněny anizotropicky. Vodíkové atomy byly většinou lokalizovány na diferenční Fourierově mapě, avšak pro konečné vyřešení krystalové struktury byly všechny vodíkové atomy přepočítány do ideálních pozic (riding model) podle přiřazených teplotních faktorů $H_{iso}(H) = 1,2 U_{eq}$ pro arylové skupiny a $H_{iso}(H) = 1,5U_{eq}$ pro alifatické skupiny s délkami vazeb C-H = 0,96; 0,97; 0,98 a 0,93 Å pro methyl, methylen, methin a vodíkové atomy aromatických kruhů, respektive 0,86 nebo 0,82 Å pro N-H nebo O-H vazby.

3.2 Příprava sloučenin

3.2.1 Příprava sloučeniny 1

Sloučenina **1** byla připravena na pracovišti KOAnCh jednostupňovou syntézou.^[33] Sloučenina byla před použitím analyzována pomocí NMR spektroskopie.



1

Obrázek 7 ligand SNOOP-H₂

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 295 K): δ 4,38 (dd, ³J(¹H, ¹H) = 10,04 Hz, ²J(³¹P, ¹H) = 2,96 Hz, 4H, NCH₂), 3,78 (komplexní vzorec, 4H, OCH₂), 3,64 (s, 2H, NH), 3,24 (komplexní vzorec, 4H, OCH₂), 1,24 (s, 6H, CH₃), 0,87 (s, 6H, CH₃). **¹³C{¹H}NMR** (125 MHz, CDCl₃, 295 K): δ 76,05 (OCH₂), 76,00 (OCH₂), 43,17 (dd, ²J(³¹P, ¹³C) = 5,3 Hz, ³J(³¹P, ¹³C) = 4,2 Hz, NCH₂), 32,39 (d, ³J(³¹P, ¹³C) = 6,4 Hz, CCH₃), 22,87 (CCH₃), 20,84 (CCH₃). **³¹P{¹H}NMR** (202 MHz, CDCl₃, 295 K): δ 69,26 (s). Bod tání: 200-201,5 °C.

3.2.2 Příprava sloučeniny 2

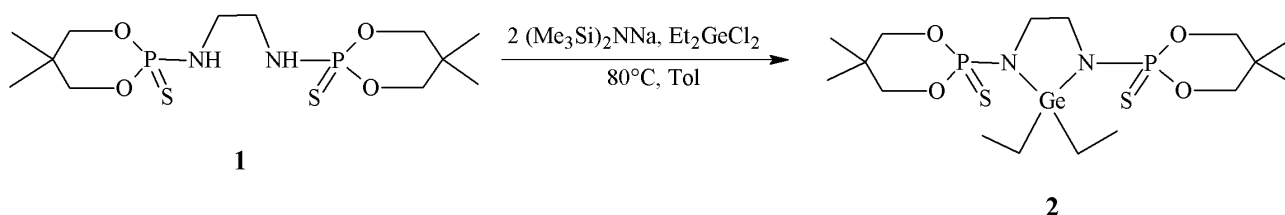


Schéma 28 příprava komplexu 2

Pracovní postup:

Bylo naváženo 0,168 g (0,433 mmol) sloučeniny **1** a rozpuštěno v 15 ml toluenu, k němu bylo přidáno 0,159 g (0,866 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNa}$ rozpuštěného v 5 ml toluenu. Reakční směs byla míchána 1 hod. při 80°C . Poté k ní bylo přidáno 0,064 ml (0,433 mmol) bezbarvé kapaliny Et_2GeCl_2 a byla míchána 2,5 hod při 80°C . Následně byla vzniklá béžová suspenze za horka zfiltrována a filtrát byl zahuštěn na polovinu svého objemu a vložen do chladničky, kde byl ponechán ke krystalizaci. Výtěžek: 0,122 g, což činí 54,48 % teoretického výtěžku. Bod tání: $201,5 - 204,1^\circ\text{C}$.

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 295K): δ 4,39 (dd, $^3\text{J}(\text{}^1\text{H}, \text{}^1\text{H}) = 12,21$ Hz, $^2\text{J}(\text{}^{31}\text{P}, \text{}^1\text{H}) = 2,27$ Hz, 4H, NCH_2), 3,72 (komplexní vzorec, 4H, OCH_2), 3,40 (komplexní vzorec, 4H, OCH_2), 1,69 (q, $^3\text{J}(\text{}^1\text{H}, \text{}^1\text{H}) = 7,9$ Hz, 4H, CH_2^{Et}), 1,26 (s, 6H, CH_3), 1,22 (t, $^3\text{J}(\text{}^1\text{H}, \text{}^1\text{H}) = 7,8$ Hz, 6H, CH_3^{Et}), 0,85 (s, 6H, CH_3). $^{13}\text{C}\{\text{}^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3 , 295K): δ 78,7 (OCH_2), 75,81 (OCH_2), 46,47 (dd, $^2\text{J}(\text{}^{31}\text{P}, \text{}^{13}\text{C}) = 7,3$ Hz, $^3\text{J}(\text{}^{31}\text{P}, \text{}^{13}\text{C}) = 5,2$ Hz, NCH_2), 32,47 (d, $^3\text{J}(\text{}^{31}\text{P}, \text{}^{13}\text{C}) = 5,04$ Hz, CCH_3), 22,97 (CCH_3), 20,90 (CCH_3), 14,40 (C^{Et}), 7,77 (C^{Et}). $^{31}\text{P}\{\text{}^1\text{H}\}$ NMR (202 MHz, CDCl_3 , 295K): δ 66,26 (s).

3.2.3 Příprava sloučeniny 3

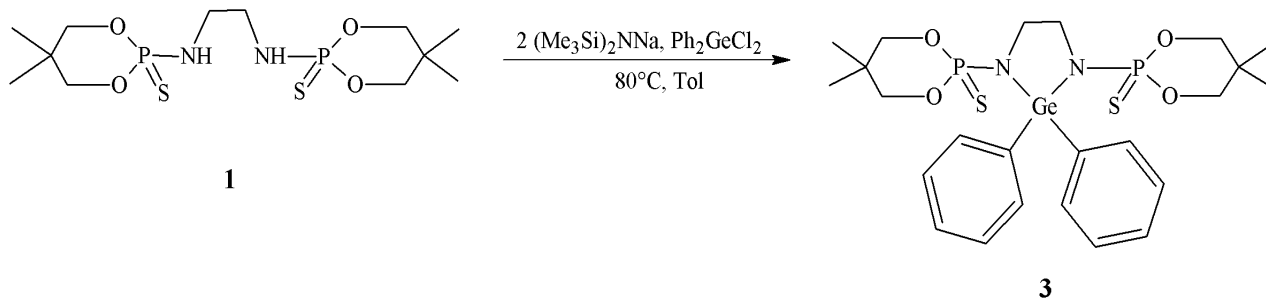


Schéma 29 příprava komplexu 3

Pracovní postup:

Bylo naváženo 0,244 g (0,6272 mmol) sloučeniny **1** a rozpuštěno ve 20 ml toluenu, k němu bylo přidáno 0,23 g (1,2543 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNa}$ rozpuštěného v 5 ml toluenu. Reakční směs byla míchána 1 hod. při 80°C. Poté k ní bylo přidáno 0,132 ml (0,6272 mmol) bezbarvé kapaliny Ph_2GeCl_2 a byla míchána 2,5 hod při 80°C. Následně byla vzniklá bílá suspenze za horka zfiltrována a filtrát byl zahuštěn na polovinu svého objemu a vložen do chladničky, kde byl ponechán ke krystalizaci. Výtěžek: 0,264g, což činí 68,57 % teoretického výtěžku. Bod tání: 221,8 – 224,3°C.

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 295K): δ 7,92 (m, 4H, H^{Ph}), 7,46 (m, 6H, H^{Ph}), 4,30 (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 12,13$ Hz, $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 2,25$ Hz, 4H, NCH_2), 3,71 (komplexní vzorec, 4H, OCH_2), 3,64 (komplexní vzorec, 4H, OCH_2), 1,13 (s, 6H, CH_3), 0,78 (s, 6H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3 , 295K): δ 135,08 (C^{Ph}), 133,32 (C^{Ph}), 130,84 (C^{Ph}), 128,34 (C^{Ph}), 75,71 (OCH_2), 75,67 (OCH_2), 46,81 (dd, $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 8,5$ Hz, $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 3,1$ Hz, NCH_2), 32,38 (d, $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 5,4$ Hz, CCH_3), 22,86 (CCH_3), 20,89 (CCH_3). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202 MHz, CDCl_3 , 295K): δ 67,72 (s).

3.2.4 Příprava sloučeniny 4

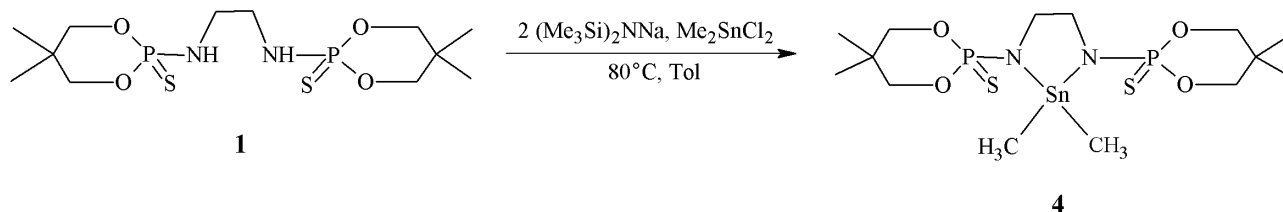


Schéma 30 příprava komplexu 4

Pracovní postup:

Bylo naváženo 0,208 g (0,5344 mmol) sloučeniny **1** a rozpuštěno ve 20 ml toluenu, k němu bylo přidáno 0,196g (1,0689 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNa}$ rozpuštěného v 10 ml toluenu. Reakční směs byla míchána 1 hod. při 80°C. Poté k ní bylo přidáno 0,117 g (0,5344 mmol) Me_2SnCl_2 rozpuštěného v 5 ml toluenu a byla míchána 2,5 hod při 80°C. Následně byla vzniklá bílá suspenze za horka zfiltrována a filtrát byl zahuštěn na polovinu svého objemu a vložen do chladničky, kde byl ponechán ke krystalizaci. Výtěžek: 0,239g, což činí 83,28 % teoretického výtěžku. Bod tání: 213,4 – 218,5°C.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 295K): δ 4,28 (dd, $^3\text{J}(\text{}^1\text{H}, \text{}^1\text{H}) = 12,51$ Hz, $^2\text{J}(\text{}^{31}\text{P}, \text{}^{13}\text{C}) = 2,64$ Hz, 4H, NCH_2), 3,71 (komplexní vzorec, 4H, OCH_2), 3,35 (komplexní vzorec, 4H, OCH_2), 1,23 (s, 6H, CH_3), 1,12 (s, 6H, CH_3^{Me}), 0,82 (s, 6H, CH_3). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR** (125 MHz, CDCl_3 , 295K): δ 76,34 (OCH_2), 76,28 (OCH_2), 45,42 (dd, $^2\text{J}(\text{}^{31}\text{P}, \text{}^{13}\text{C}) = 9,2$ Hz, $^3\text{J}(\text{}^{31}\text{P}, \text{}^{13}\text{C}) = 8,4$ Hz, NCH_2), 32,26 (d, $^3\text{J}(\text{}^{31}\text{P}, \text{}^{13}\text{C}) = 5,37$ Hz, CCH_3), 22,66 (CCH_3), 20,78 (CCH_3), 5,54 ($\text{J}(\text{}^{119}\text{Sn}, \text{}^{13}\text{C}) = 534,76$ Hz, C^{Me}), 1,2 (C^{Me}). **$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR** (186 MHz, CDCl_3 , 295K): δ -4,44 (s, $^2\text{J}(\text{}^{31}\text{P}, \text{}^{119}\text{Sn}) = 136$ Hz). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR** (202 MHz, CDCl_3 , 295K): δ 66,87 (s, $^2\text{J}(\text{}^{119}\text{Sn}, \text{}^{31}\text{P}) = 135$ Hz).

3.2.5 Příprava sloučeniny 5

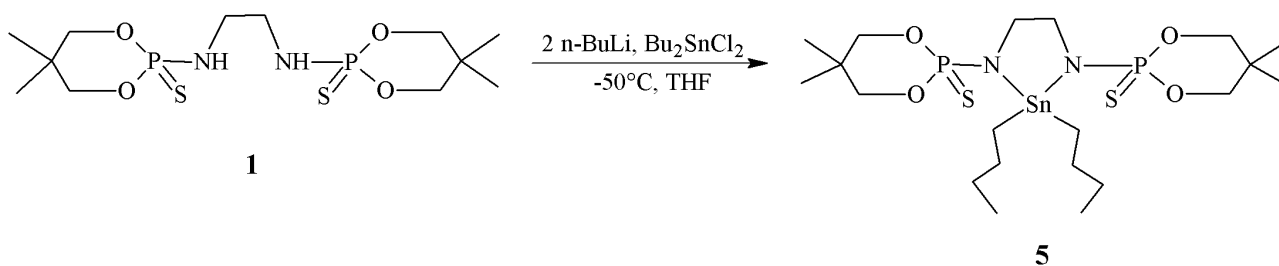


Schéma 31 příprava komplexu 5

Pracovní postup:

0,826 g (2,1266 mmol) sloučeniny **1** bylo rozpuštěno ve 40 ml THF a vzniklý roztok byl ochlazen na -50°C . Následně bylo přidáno 2,658 ml (4,2531 mmol) *n*-BuLi (1,6M roztok v hexanu) a reakční směs byla míchána 2 hod. a pozvolna vytemperována na laboratorní teplotu. Poté byla *in situ* přidána k roztoku 0,646 g (2,1266 mmol) Bu_2SnCl_2 v THF, který byl také ochlazen na -50°C . Reakční směs byla pozvolna vytemperována na laboratorní teplotu a míchána 2 hod. Následně bylo odpařeno veškeré rozpouštědlo a reakční směs byla promyta dichlormethanem. Vzniklá bílá suspenze byla zfiltrována. Z filtrátu bylo odpařeno rozpouštědlo, reakční směs byla promyta toluenem a ponechána ke krystalizaci. Výtěžek: 0,857 g, což činí 65,07 % teoretického výtěžku. Monokrystalický materiál vhodný pro XRD analýzu byl získán ochlazením nasyceného roztoku **5** v toluenu na -15°C . Bod tání: $182,4 - 186,5^\circ\text{C}$.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 295K): δ 4,27 (dd, $^3\text{J}(\text{}^1\text{H}, \text{}^1\text{H}) = 11,62$ Hz, $^2\text{J}(\text{}^{31}\text{P}, \text{}^{13}\text{C}) = 1,76$ Hz, 4H, NCH_2), 3,70 (komplexní vzorec, 4H, OCH_2), 3,30 (komplexní vzorec, 4H, OCH_2), 1,77 (m, 8H, CH_2^{Bu}), 1,38 (m, 4H, CH_2^{Bu}), 1,22 (s, 6H, CH_3), 0,89 (t, $^3\text{J}(\text{}^1\text{H}, \text{}^1\text{H}) = 7,4$

Hz, 6H, CH_3^{Bu}), 0,80 (s, 6H, CH_3). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 295K): δ 76,31 (OCH_2), 76,26 (OCH_2), 45,72 (dd, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 7,7$ Hz, $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 6,5$ Hz, NCH_2), 32,24 (d, $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 5,32$ Hz, CCH_3), 27,44 (C^{Bu}), 26,59 (C^{Bu}), 25,38 ($J(^{119}Sn, ^{13}C) = 697,72$ Hz, $C^{Bu\alpha}$), 22,69 (CCH_3), 20,82 (CCH_3), 13,90 (C^{Bu}). $^{119}Sn\{^1H\}$ NMR (186 MHz, $CDCl_3$, 295K): δ -21,98 (s, $^2J(^{31}P, ^{119}Sn) = 136$ Hz). $^{31}P\{^1H\}$ NMR (202 MHz, $CDCl_3$, 295K): δ 66,82 (s, $^2J(^{119}Sn, ^{31}P) = 135$ Hz).

3.2.6 Příprava sloučeniny 6

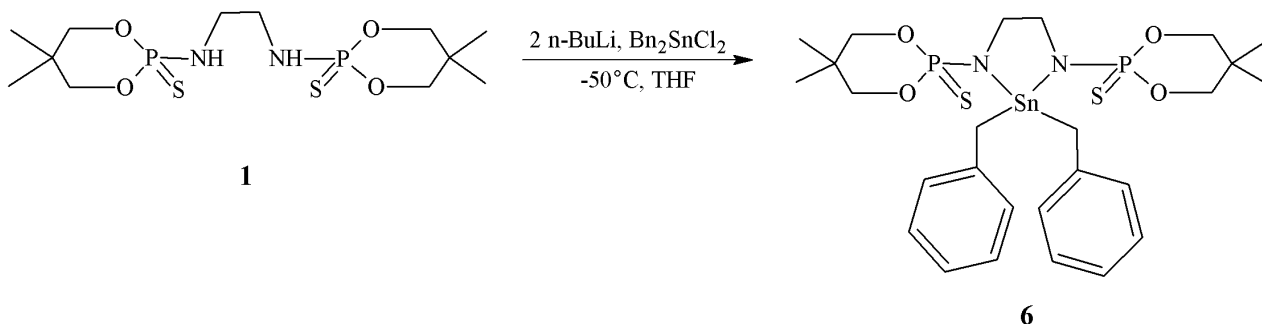


Schéma 32 příprava komplexu 6

Pracovní postup:

0,245 g (0,6308 mmol) sloučeniny **1** bylo rozpuštěno ve 20 ml THF a vzniklý roztok byl ochlazen na $-50^\circ C$. Následně bylo přidáno 0,788 ml (1,2615 mmol) *n*-BuLi (1,6M roztok v hexanu) a reakční směs byla míchána 2 hod. a pozvolna vytemperována na laboratorní teplotu. Poté byla *in situ* přidána k roztoku 0,235 g (0,6308 mmol) Bn_2SnCl_2 v THF, který byl také ochlazen na $-50^\circ C$. Reakční směs byla pozvolna vytemperována na laboratorní teplotu a míchána 2 hod. Následně bylo odpařeno veškeré rozpouštědlo a reakční směs byla promyta dichlormethanem. Vzniklá bílá suspenze byla zfiltrována. Z filtrátu bylo odpařeno rozpouštědlo, reakční směs byla promyta toluenem a znovu zfiltrována. Následně byla promyta benzenem a ponechána ke krystalizaci. Výtěžek: 0,255 g, což činí 58,76 % teoretického výtěžku. Bod tání: $140,9 - 148,2^\circ C$.

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 295K): δ 7,39 (d, $^3J(^1H, ^1H) = 7,6$ Hz, 4H, H^{Ph}), 7,17 (t, $^3J(^1H, ^1H) = 7,7$ Hz, 4H, H^{Ph}), 7,05 (t, $^3J(^1H, ^1H) = 7,4$ Hz, 2H, H^{Ph}), 4,34 (dd, $^3J(^1H, ^1H) = 11,71$ Hz, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 4,06$ Hz, 4H, NCH_2), 3,70 (komplexní vzorec, 4H, OCH_2), 3,26 (s, 4H, CH_2Ph), 2,74 (komplexní vzorec, 4H, OCH_2), 1,16 (s, 6H, CH_3), 0,83 (s, 6H, CH_3). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 295K): δ 137,29 (t, $J(^{119}Sn, ^{13}C) = 35,4$ Hz, C^{Ph}), 129,25

(t, $J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}) = 19,0 \text{ Hz}$, C^{Ph}), 128,06 (t, $J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}) = 11,6 \text{ Hz}$, C^{Ph}), 124,95 (t, $J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}) = 13,9 \text{ Hz}$, C^{Ph}), 76,27 (OCH_2), 76,22 (OCH_2), 45,07 (dd, $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 7,2 \text{ Hz}$, $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 6,7 \text{ Hz}$, NCH_2), 32,14 (d, $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 5,49 \text{ Hz}$, CCH_3), 30,72 ($J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}) = 448,36 \text{ Hz}$, C^{Bn}), 22,70 (CCH_3), 20,79 (CCH_3). $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR (186 MHz, CDCl_3 , 295K): δ -92,25 (s, $^2J(^{31}\text{P}, ^{119}\text{Sn}) = 145,0 \text{ Hz}$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202 MHz, CDCl_3 , 295K): δ 66,22 (s, $^2J(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P}) = 144,9 \text{ Hz}$).

3.2.7 Příprava sloučeniny 7

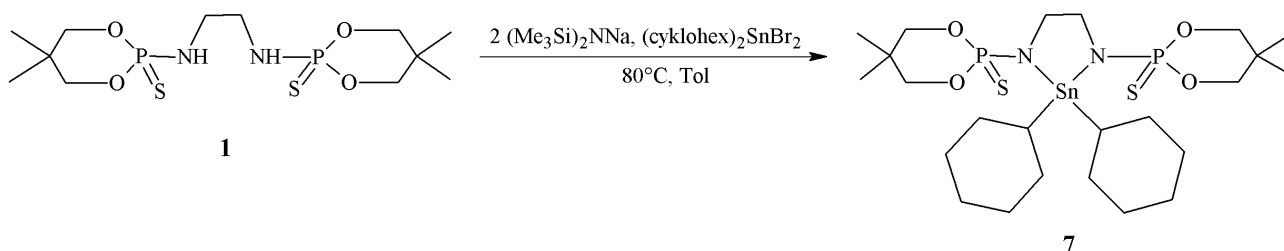


Schéma 33 příprava komplexu 7

Pracovní postup:

Bylo naváženo 0,445 g (1,1452 mmol) sloučeniny 1 a rozpuštěno ve 30 ml toluenu, k němu bylo přidáno 0,42 g (2,2905 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNa}$ rozpuštěného v 10 ml toluenu. Reakční směs byla míchána 1 hod. při 80°C . Poté k ní bylo přidáno 0,509 g (1,1452 mmol) $(\text{cyclohex})_2\text{SnBr}_2$ a byla míchána 2,5 hod při 80°C . Následně byla vzniklá bílá suspenze za horka zfiltrována a filtrát byl zahuštěn na polovinu svého objemu a vložen do chladničky, kde byl ponechán ke krystalizaci. Výtěžek: 0,501 g, což činí 65,15 % teoretického výtěžku. Bod tání: $247,8 - 250,7^\circ\text{C}$.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 295K): δ 4,31 (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8,2 \text{ Hz}$, $^2J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 2,3 \text{ Hz}$, 4H, NCH_2), 3,72 (komplexní vzorec, 4H, OCH_2), 3,27 (komplexní vzorec, 4H, OCH_2), 2,55 (m, 2H, $\text{CH}^{\text{cyclohex}}$), 2,02 (m, 8H, $\text{CH}_2^{\text{cyclohex}}$), 1,72 (m, 4H, $\text{CH}_2^{\text{cyclohex}}$), 1,62 (m, 2H, $\text{CH}_2^{\text{cyclohex}}$), 1,34 (m, 6H, $\text{CH}_2^{\text{cyclohex}}$), 1,23 (s, 6H, CH_3), 0,83 (s, 6H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3 , 295K): δ 76,37 (OCH_2), 76,32 (OCH_2), 46,27 (dd, $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 7,6 \text{ Hz}$, $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 6,4 \text{ Hz}$, NCH_2), 43,65 (s, $J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}) = 453 \text{ Hz}$, C^{cyclohex}), 32,22 (d, $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 5,3 \text{ Hz}$, CCH_3), 30,72 (t, $J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}) = 23 \text{ Hz}$, C^{cyclohex}), 29,04 (t, $J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}) = 99 \text{ Hz}$, C^{cyclohex}), 26,73 (C^{cyclohex}), 22,71 (CCH_3), 20,86 (CCH_3). $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR (186 MHz, CDCl_3 ,

295K): δ -71,60 (s, ${}^2J({}^{31}\text{P}, {}^{119}\text{Sn}) = 128$ Hz). ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202 MHz, CDCl_3 , 295K): δ 67,68 (s, ${}^2J({}^{119}\text{Sn}, {}^{31}\text{P}) = 128$ Hz).

3.2.8 Příprava sloučeniny 8

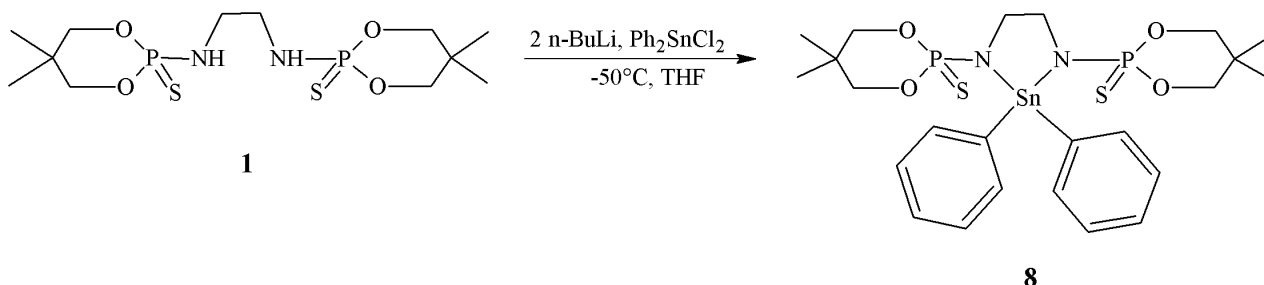


Schéma 34 příprava komplexu 8

Pracovní postup:

0,868 g (2,2347 mmol) sloučeniny **1** bylo rozpuštěno ve 40 ml THF a vzniklý roztok byl ochlazen na -50°C . Následně bylo přidáno 2,793 ml (4,4694 mmol) *n*-BuLi (1,6M roztok v hexanu) a reakční směs byla míchána 2 hod. a pozvolna vytemperována na laboratorní teplotu. Poté byla *in situ* přidána k roztoku 0,768 g (2,2347 mmol) Ph_2SnCl_2 v THF, který byl také ochlazen na -50°C . Reakční směs byla pozvolna vytemperována na laboratorní teplotu a míchána 2 hod. Následně bylo odpařeno veškeré rozpouštědlo a reakční směs byla promyta dichlormethanem. Vzniklá žlutobílá suspenze byla zfiltrována. Z filtrátu bylo odpařeno rozpouštědlo, reakční směs byla promyta toluenem a ponechána ke krystalizaci. Výtěžek: 1,018 g, což činí 69,11% teoretického výtěžku. Monokrystalický materiál vhodný pro XRD analýzu byl získán ochlazením nasyceného roztoku **8** v toluenu na 4°C . Bod tání: $235,4 - 237,6^\circ\text{C}$.

${}^1\text{H}$ NMR (500 MHz, CDCl_3 , 295K): δ 7,90 (m, 4H, H^{Ph}), 7,42 (m, 6H, H^{Ph}), 4,25 (dd, ${}^3J({}^1\text{H}, {}^1\text{H}) = 11,08$ Hz, ${}^2J({}^{31}\text{P}, {}^1\text{H}) = 2,24$ Hz, 4H, NCH_2), 3,69 (komplexní vzorec, 4H, OCH_2), 3,56 (komplexní vzorec, 4H, OCH_2), 1,22 (s, 6H, CH_3), 0,78 (s, 6H, CH_3). ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3 , 295K): δ 139,55 (s, $J({}^{119}\text{Sn}, {}^{13}\text{C}) = 819,08$ Hz, C^{Ph}), 136,53 (s, $J({}^{119}\text{Sn}, {}^{13}\text{C}) = 57,1$ Hz, C^{Ph}), 130,31 (s, $J({}^{119}\text{Sn}, {}^{13}\text{C}) = 16,3$ Hz, C^{Ph}), 128,86 (s, $J({}^{119}\text{Sn}, {}^{13}\text{C}) = 84,2$ Hz, C^{Ph}), 76,40 (OCH_2), 76,29 (OCH_2), 45,93 (dd, ${}^2J({}^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C}) = 7,0$ Hz, ${}^3J({}^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C}) = 6,0$ Hz, NCH_2), 32,27 (d, ${}^3J({}^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C}) = 5,81$ Hz, CCH_3), 22,66 (CCH_3), 20,73 (CCH_3). ${}^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR (186 MHz, CDCl_3 , 295K): δ -157,60 (s, ${}^2J({}^{31}\text{P}, {}^{119}\text{Sn}) = 146$ Hz). ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202 MHz, CDCl_3 , 295K): δ 68,69 (s, ${}^2J({}^{119}\text{Sn}, {}^{31}\text{P}) = 144,2$ Hz).

3.2.9 Příprava sloučeniny 9

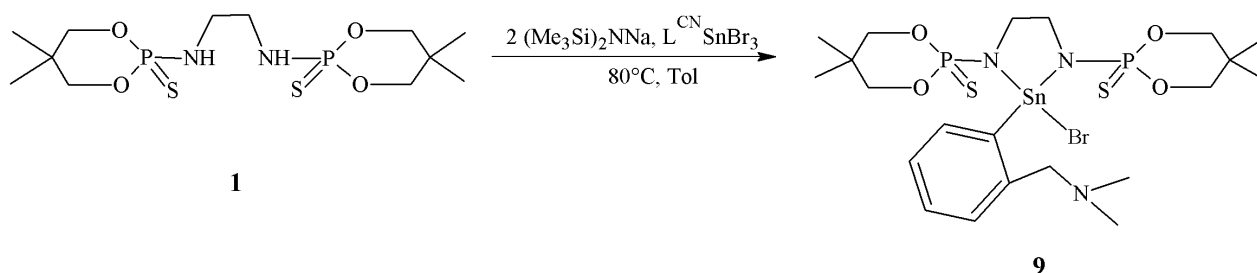


Schéma 35 příprava komplexu 9

Pracovní postup:

Bylo naváženo 0,909 g (2,3395 mmol) sloučeniny **1** a rozpuštěno ve 40 ml toluenu, k němu bylo přidáno 0,858 g (4,6791 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNa}$ rozpuštěného v 25 ml toluenu. Reakční směs byla míchána 1 hod. při 80°C . Poté k ní bylo přidáno 1,153 g (2,3395 mmol) $\text{L}^{\text{CN}}\text{SnBr}_3$ a byla míchána 2,5 hod při 80°C . Následně byla vzniklá bílá suspenze za horka zfiltrována a filtrát byl zahuštěn na polovinu svého objemu a vložen do chladničky, kde se přes noc vyloučila sraženina, která byla následně zfiltrována. Filtrační koláč byl promyt toluenem a ponechána ke krystalizaci. Výtěžek: 0,791 g, což činí 47% teoretického výtěžku. Bod tání: $291,3 - 295,7^\circ\text{C}$.

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 295K): δ 8,31 (d, $^3\text{J}(\text{}^1\text{H}, \text{}^1\text{H}) = 10,5$ Hz, $^3\text{J}(\text{}^{117}\text{Sn}, \text{}^1\text{H}) = 135,1$ Hz, $^3\text{J}(\text{}^{119}\text{Sn}, \text{}^1\text{H}) = 150,4$ Hz, 1H, H^{Ph}), 7,45 (t, $^3\text{J}(\text{}^1\text{H}, \text{}^1\text{H}) = 7,8$ Hz, 1H, H^{Ph}), 7,37 (t, $^3\text{J}(\text{}^1\text{H}, \text{}^1\text{H}) = 9,2$ Hz, 1H, H^{Ph}), 7,10 (d, $^3\text{J}(\text{}^1\text{H}, \text{}^1\text{H}) = 9,2$ Hz, $^4\text{J}(\text{}^{117}\text{Sn}, \text{}^1\text{H}) = 52,1$ Hz, $^4\text{J}(\text{}^{119}\text{Sn}, \text{}^1\text{H}) = 65,9$ Hz, 1H, H^{Ph}), 4,30 (dd, $^3\text{J}(\text{}^1\text{H}, \text{}^1\text{H}) = 3,78$ Hz, $^2\text{J}(\text{}^{31}\text{P}, \text{}^{13}\text{C}) = 0,49$ Hz, 4H, NCH_2), 3,70 (komplexní vzorec, 4H, OCH_2), 3,99 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{N}^{\text{Ph}}$), 3,26 (s, 4H, CH_2Ph), 3,75 (komplexní vzorec, 4H, OCH_2), 2,64 (s, 2H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 1,24 (s, 6H, CH_3), 0,81 (s, 6H, CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3 , 295K): δ 141,73 (C^{Ph}), 138,55 (C^{Ph}), 136,22 (C^{Ph}), 130,93 (C^{Ph}), 129,26 (C^{Ph}), 127,39 (C^{Ph}), 76,57 (OCH_2), 76,32 (OCH_2), 63,48 ($\text{CH}_2\text{N}^{\text{Ph}}$), 47,53 (N $(\text{CH}_3)_2$), 44,7 (dd, $^2\text{J}(\text{}^{31}\text{P}, \text{}^{13}\text{C}) = 7,1$ Hz, $^3\text{J}(\text{}^{31}\text{P}, \text{}^{13}\text{C}) = 5,6$ Hz, NCH_2), 32,39 (d, $^3\text{J}(\text{}^{31}\text{P}, \text{}^{13}\text{C}) = 5,1$ Hz, CCH_3), 22,84 (CCH_3), 20,86 (CCH_3).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR (186 MHz, CDCl_3 , 295K): δ -296,28 (s, $^2\text{J}(\text{}^{31}\text{P}, \text{}^{119}\text{Sn}) = 243,8$ Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202 MHz, CDCl_3 , 295K): δ 70,44 (s, $^2\text{J}(\text{}^{117}\text{Sn}, \text{}^{31}\text{P}) = 193,2$ Hz, $^2\text{J}(\text{}^{119}\text{Sn}, \text{}^{31}\text{P}) = 201,1$ Hz).

3.2.10 Příprava sloučeniny 10

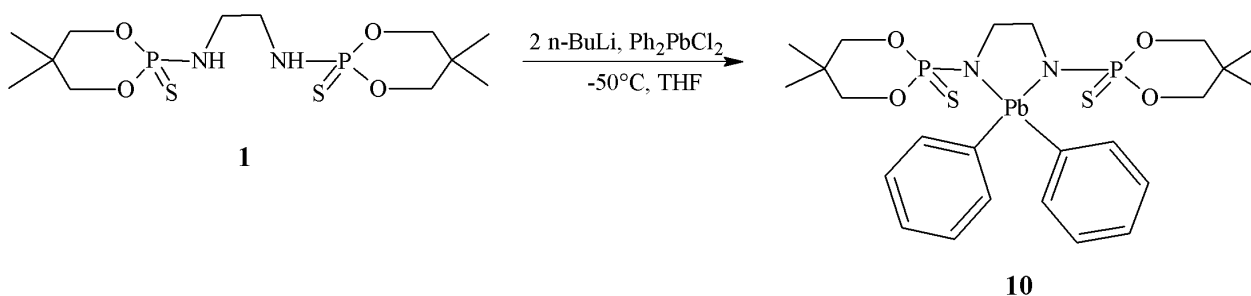


Schéma 36 příprava komplexu 10

Pracovní postup:

0,320 g (0,8239 mmol) sloučeniny **1** bylo rozpuštěno ve 25 ml THF a vzniklý roztok byl ochlazen na -50°C . Následně bylo přidáno 1,03 ml (1,6477 mmol) *n*-BuLi (1,6M roztok v hexanu) a reakční směs byla míchána 2 hod. a pozvolna vytemperována na laboratorní teplotu. Poté byla *in situ* přidána k roztoku 0,356 g (0,8239 mmol) Ph_2PbCl_2 v THF, který byl také ochlazen na -50°C . Reakční směs byla pozvolna vytemperována na laboratorní teplotu a míchána do druhého dne. Následně bylo odpařeno veškeré rozpouštědlo a reakční směs byla promyta dichlormethanem. Vzniklá žlutobílá suspenze byla zfiltrována. Z filtrátu bylo odpařeno rozpouštědlo, reakční směs byla promyta toluenem a znovu zfiltrována. Následně byla promyta benzenem a ponechána ke krystalizaci. Výtěžek: 0,352 g, což činí 57,14% teoretického výtěžku. Bod tání: $200,3 - 208,7^{\circ}\text{C}$.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 295 K): δ 8,19 (d, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 7$ Hz, 4H, H^{Ph}), 7,64 (t, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 7,6$ Hz, 4H, H^{Ph}), 7,47 (t, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 7,4$ Hz, 2H, H^{Ph}), 4,34 (dd, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 12,01$ Hz, $^2\text{J}(\text{P}, \text{H}) = 2,04$ Hz, 4H, NCH_2), 3,78 (komplexní vzorec, 4H, OCH_2), 3,29 (komplexní vzorec, 4H, OCH_2), 1,31 (s, 6H, CH_3), 0,88 (s, 6H, CH_3). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR** (125 MHz, CDCl_3 , 295 K): δ 159,05 (C^{Ph}), 136,03 (C^{Ph}), 130,51 (C^{Ph}), 130,28 (C^{Ph}), 76,52 (OCH_2), 76,47 (OCH_2), 47,53 (dd, $^2\text{J}(\text{P}, \text{C}) = 14,6$ Hz, $^3\text{J}(\text{P}, \text{C}) = 7,1$ Hz, NCH_2), 32,18 (d, $^3\text{J}(\text{P}, \text{C}) = 5,2$ Hz, CCH_3), 22,60 (CCH_3), 20,79 (CCH_3). **$^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ NMR** (104 MHz, CDCl_3 , 295 K): δ -237,10 (s, $^2\text{J}(\text{P}, \text{Pb}) = 142$ Hz). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR** (202 MHz, CDCl_3 , 295 K): δ 68,98 (s, $^2\text{J}(\text{Pb}, \text{P}) = 143$ Hz).

3.3 Krystalografická data

Tabulka 2: Krystalografická data pro sloučeniny 5 a 8

Parametr	Sloučenina	
	5	8
Sumární vzorec	C ₂₀ H ₄₂ N ₂ O ₄ P ₂ S ₂ Sn	C ₃₁ H ₄₂ N ₂ O ₄ P ₂ S ₂ Sn
Krystalový systém	Trojklonný	Orthorhombický
Prostorová grupa	<i>P - I</i>	<i>P b c a</i>
a (Å)	11,4524(9)	11,5812(13)
b (Å)	11,5802(10)	13,4540(15)
c (Å)	12,2014(11)	44,888(5)
α (°)	61,853(3)	90
β (°)	77,178(4)	90
γ (°)	89,201(4)	90
Počet vzorcových jednotek v mřížce, Z	2	8
Objem el. buňky (Å ³)	1383,5(2)	6994,2(13)
μ (mm ⁻¹)	1,217	0,977
Vypočtená hustota (g.cm ⁻³)	1,487	1,427
Velikost krystalu (mm)	0,080 x 0,257 x 0,410	0,082 x 0,176 x 0,334
Tvar krystalu	Kvádr	Kvádr
Barva krystalu	Bezbarvý	Bezbarvý
F(000)	640	3088
θ _{min; max} (°)	2,33-27,61	2,36-27,52
Teplota měření (K)	150(2)	150(2)
Počet reflexí	42132	36365
- nezávislých (R _{int}) ^{a)}	6390; 0,0918	7984; 0,0685
- pozorovaných [I > 2σ(I)]	5320	6116
Počet upřesňovaných parametrů	286	384
GOF ^{b)}	1,163	1,255
R ^{c)} / wR ^{c)}	0,0783 / 0,2046	0,0815 / 0,1504
Max/min ρ/eÅ ⁻³	3,117 / -1,863	1,238 / -2,507

^{a)} $R_{\text{int}} = \sum |F_o^2 - F_{o,\text{mean}}^2| / \sum F_o^2$; ^{b)} $S = [\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2) / (N_{\text{diff.}} - N_{\text{param.}})]^{1/2}$; ^{c)} Váhové schéma : $w = [\sigma^2(F_o^2) + (w_1P)^2 + w_2P]^{-1}$, kde $P = [\max(F_o^2) + 2F_c^2]$, $R(F) = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, $wR(F^2) = [\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2) / (\sum w(F_o^2)^2)]^{1/2}$

4 Výsledky a diskuze

Jak bylo zjištěno pro analogické sloučeniny Mg-Ba nesoucí podobný ligand^[34], nebo tetryleny^[30], ligand SNOOP-H₂ má ve své struktuře několik koordinačních center na heteroatomech P, S a N, avšak v této práci jsou diskutovány především koordinační schopnosti atomu dusíku, respektive schopnost vytvářet kovalentní vazby mezi atomy dusíku a kovy v podobě dianiontu toho ligandu. Kvůli přítomnosti kyselých vodíků právě na těchto atomech, dochází jejich deprotonací ke vzniku dianionického ligandu obsahujícího množství volných elektronových párů. Ligand tak působí jako velice dobrá Lewisova báze, kde atomy dusíku fungují jako nositelé záporných nábojů a zároveň donory volných elektronových párů, a právě kvůli těmto vlastnostem je vhodný pro reakci s halogenidy organokovových sloučenin prvků 14. skupiny např. typu R₂MX₂. Ligand SNOOP-H₂ může být kvůli svým vlastnostem a struktuře vhodný pro stabilizaci jinak velmi reaktivních sloučenin.

Vzhledem k v literatuře popsaným postupům přípravy germaničitých, cíničitých a olovičitých amidů a bisamidů, a také předchozím zkušenostem se syntézou sloučenin halogenidů a amidů kovů 14. skupiny obsahujících ligand SNOOP^[30], byly pro přípravu a modifikace cílových sloučenin zvoleny tři základní cesty.

Tabulka 3: Přehled diskutovaných sloučenin

Sloučenina	číslo	Sloučenina	číslo
	1		2
	3		4

	5		6
	7		8
	9		10

První uskutečněnou syntézou byly reakce organocínitých halogenidů se SNOOP- H_2 za přítomnosti nadbytku triethylaminu jako báze (Schéma 37a). Jako výchozí sloučeniny byly použity triorgano-, diorgano- i monoorganocínité halogenidy a tato reakční cesta však ve všech provedených reakcích poskytla pouze výchozí látky.

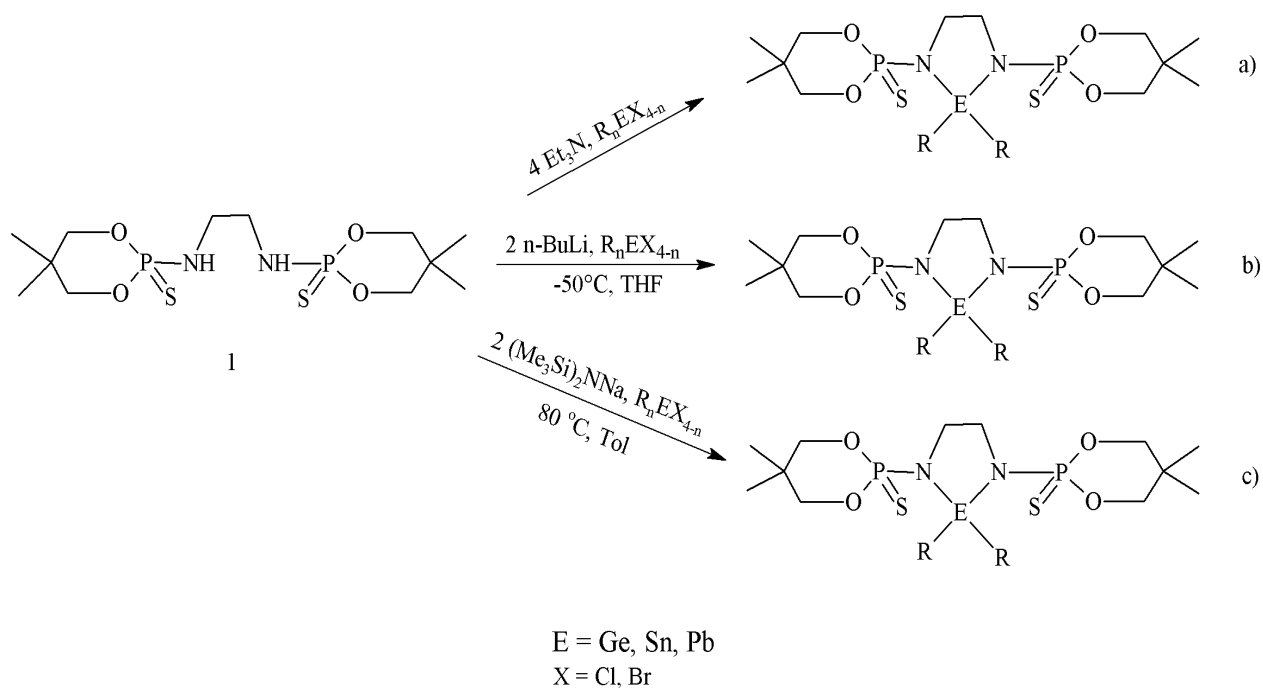
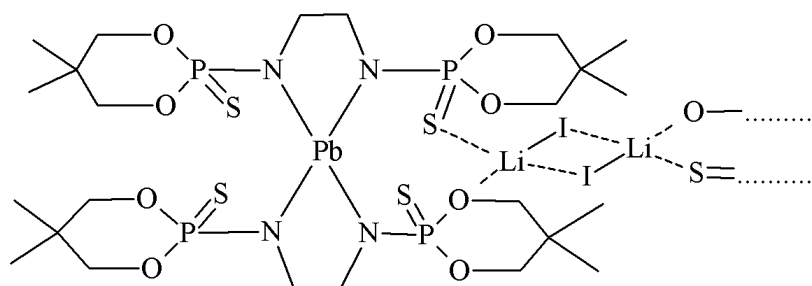


Schéma 37 a) první metoda přípravy, b) druhá metoda přípravy, c) třetí metoda přípravy

Druhou reakční cestou byla reakce SNOOP-H₂ se dvěma ekvivalenty *n*-BuLi a s následným přidavkem organocínitých halogenidů a difenyldichloroplumbanu (Schéma 37b, Tabulka 2). U sloučenin značených **5**, **6**, **8**, **10** docházelo k tvorbě relativně čistých a izolovatelných produktů. V těchto případech ovšem vznikají kromě požadovaných komplexů další sloučeniny, pravděpodobně v důsledku tvorby tzv. „ate“ komplexů, které byly už v minulosti identifikovány během syntéz odlišných organocínitých a organogermanitých sloučenin s ligandem SNOOP (Obrázek 8).^[30] Triorganocínité a monoorganocínité sloučeniny v různých stechiometrických poměrech poskytovaly často s dilithným komplexem SNOOP ligandu nedělitelné směsi sloučenin charakterizovatelných pomocí ¹¹⁹Sn NMR spektroskopie, kdy v reakčních směsích lze nalézt tři až pět různých signálů. Pro ilustraci lze uvést, že reakce SNOOP-Li₂ v koordinujícím rozpouštědle se dvěma ekvivalenty Bu₃SnCl poskytuje kromě předpokládaného dinukleárního produktu SNOOP-(Bu₃Sn)₂ i další sloučeniny, nejpravděpodobněji produkty tzv. Kočeškovových (redistribučních) reakcí, které byly identifikovány na základě níže uvedených skutečností a jednou z nich je např. sloučenina **5** (Schéma 38).



Obrázek 8 příklad „ate“ komplexů

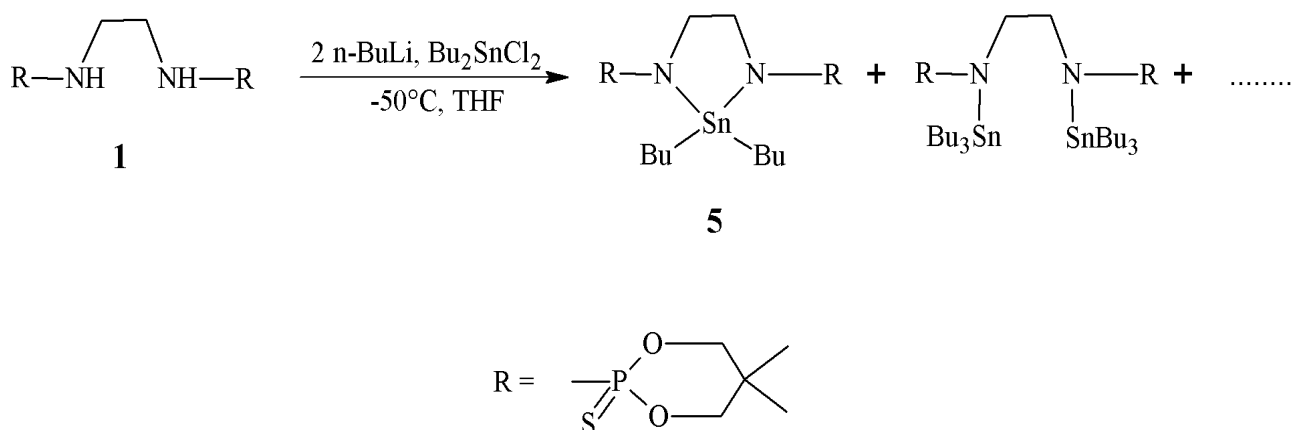


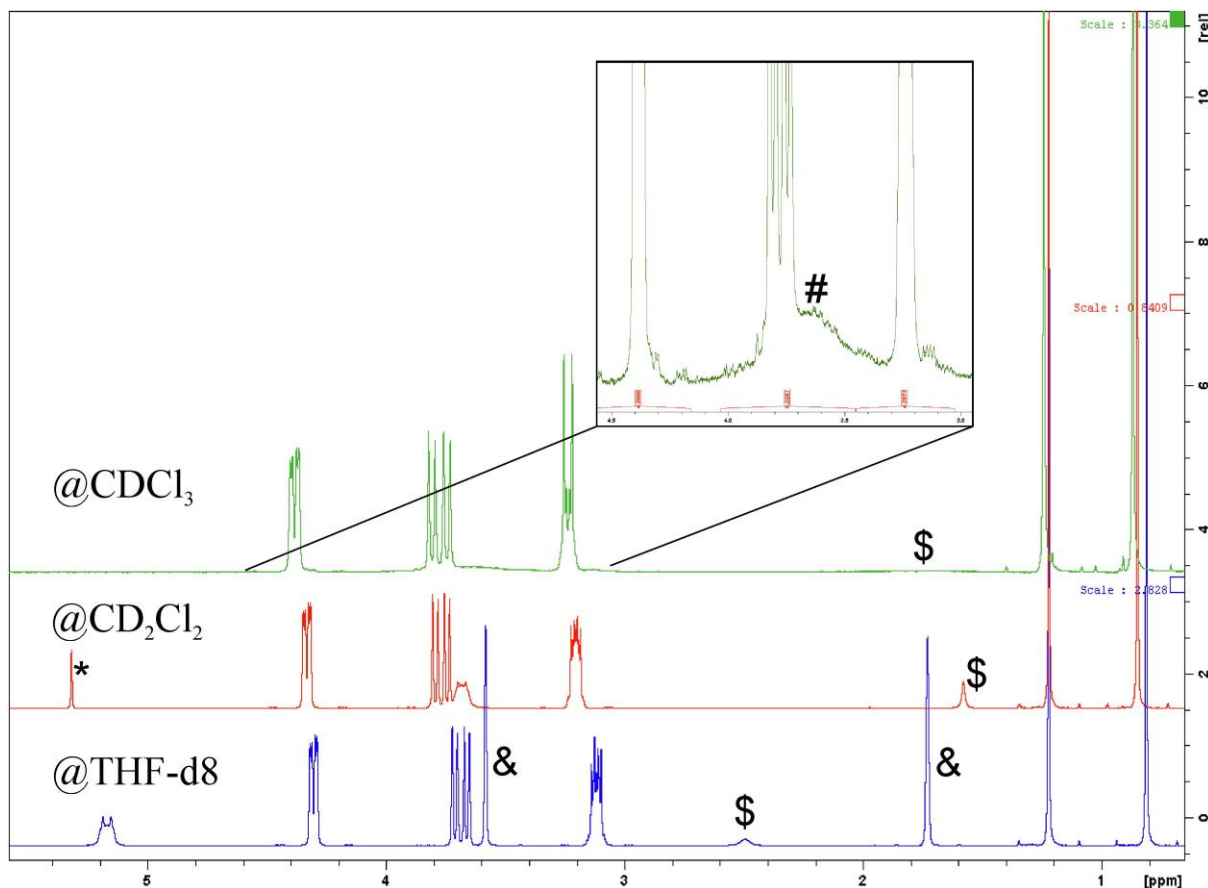
Schéma 38 reakce SNOOP-Li₂ s tributylcín chloridem

Třetí a pravděpodobně nejúspěšnější možnou cestou přípravy byla reakce SNOOP-H₂ se dvěma ekvivalenty bistrimethylsilylamidu sodného za vzniku disodného komplexu SNOOP-Na₂ a následné konverze s organogermaničitými a organociničitými halogenidy (Schéma 37c, Tabulka 2). Tímto způsobem byly připraveny diorganogermaničité sloučeniny **2**, **3**, diorganociničité sloučeniny **4**, **7** a monoorganociničítá sloučenina **9**. Výtěžky těchto sloučenin resp. reakcí byly podstatně vyšší než výtěžky sloučenin připravených pomocí druhé metody konverze dilithného komplexu, což je pravděpodobně důsledkem toho, že při této metodě nedochází ke tvorbě „ate“ komplexů, ale zároveň také nejspíš dochází k potlačení redistribučních reakcí, což se promítá i ve složení reakčních směsí. Tento třetí způsob přípravy je charakteristický tím, že celý proces probíhá v nekoordinujícím prostředí (toluenu), což zřejmě zabraňuje vzniku nechtěných reakcí. Třetí, a částečně i druhá, metoda přípravy vedla k izolovaným výtěžkům 50-80% požadovaných sloučenin **2-10**. Všechny tyto sloučeniny byly charakterizovány pomocí bodu tání a multinukleární NMR spektroskopie v roztocích, a v případě sloučenin **5** a **8** i pomocí rentgenostrukturní analýzy na monokrystalickém materiálu. Vzhledem k nestabilitě těchto sloučenin vůči vlhkosti a vzdušným plynům, nebyly tyto sloučeniny charakterizovány pomocí standartních metod elementární analýzy. Sloučeniny **2-10** se vždy podařilo izolovat ve formě bílých práškovitých materiálů, v případě sloučenin **5** a **8** také ve formě bezbarvých monokrystalů. Všechny připravené pevné sloučeniny vykazují poměrně ostré rozmezí bodu tání.

4.1 Charakterizace pomocí NMR spektroskopie

Výchozí sloučenina SNOOP-H₂ byla z hlediska poměrně složitého systému a obrazu některých signálů charakterizována v různých deuteriovaných rozpouštědlech, kdy v roztoku CD₂Cl₂, THF-d₈ a C₆D₆ poskytuje poměrně úzké signály pro NH vodíky (Obrázek 9), avšak v roztoku CDCl₃ je tento signál velice široký. Z hlediska dalších měření byl paradoxně zvolen právě CDCl₃, ve kterém sloučeniny **2-10** vykazují nejvyšší rozpustnost. Dalším důvodem bylo, že připravené sloučeniny v CDCl₃ nepodléhají tak rychle degradaci jako tomu je např. u THF-d₈. Mohlo by se zdát, že z hlediska obrazu signálu pro NH vodíky v CDCl₃ nebude možné identifikovat stopy produktů hydrolyzy v připraveném materiálu, ale zde byl využit jednodušší postup, který umožňuje měření ³¹P NMR spekter, kde sloučenina SNOOP-H₂ (**1**) vykazuje ve všech rozpouštědlech velice ostrý singletový signál okolo δ_p 69 ppm. V případě naměřených ¹H a ¹³C NMR spekter připravených komplexů nedochází k výrazným změnám

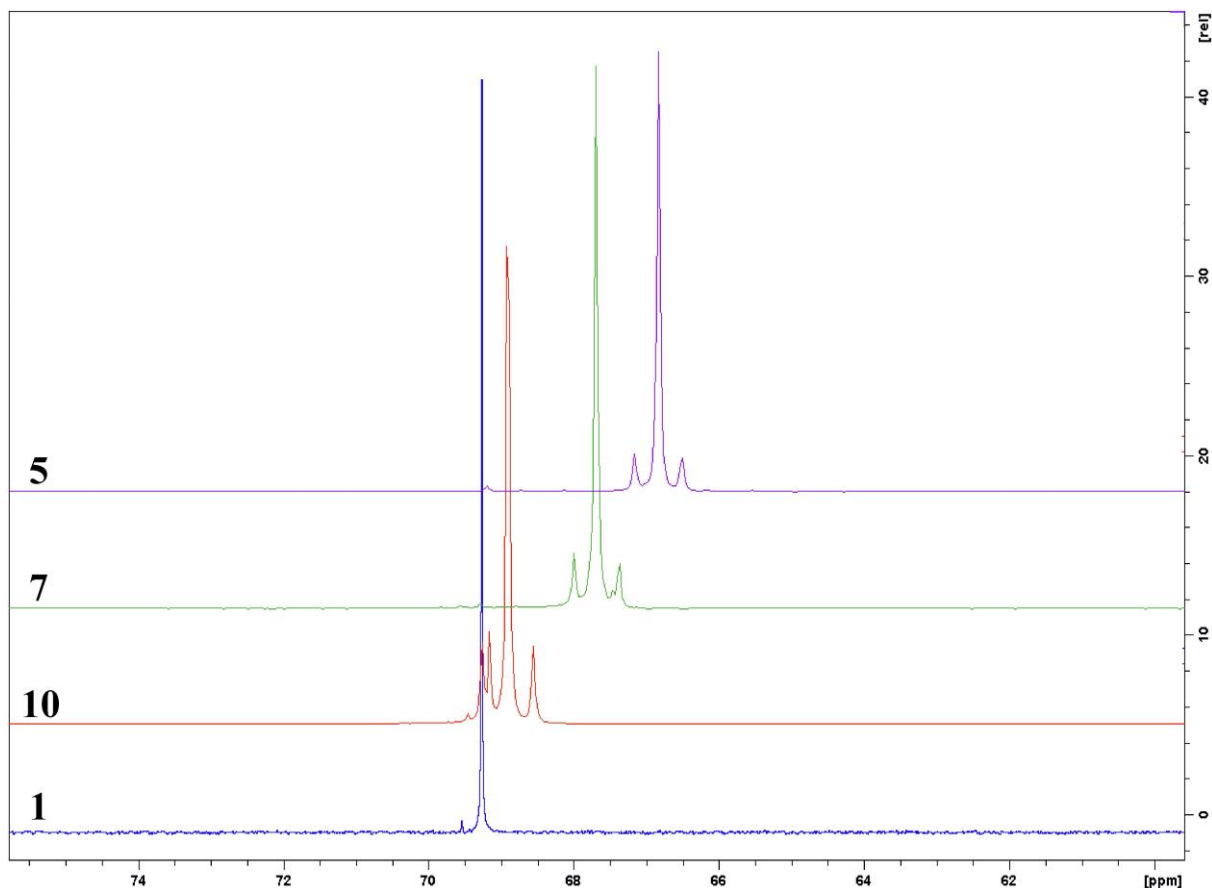
v chemických posunech odpovídajících atomům volného ligandu, dochází pouze k lehké modifikaci jejich obrazů. Např. signály CH₂O skupin, lišící se jen nepatrně v ¹³C spektrech rezonují pro některé sloučeniny jako singlety, a pro jiné jako dublety dubletů, totéž lze říci i o signálech CH₂N skupin.



Obrázek 9 ukázka ¹H NMR spekter sloučeniny **1** v různých typech rozpouštědel. Detail s označením NH vodíku ve spektru v CDCl₃ - #, \$ - artefakty vody, & - THF, * - CH₂Cl₂.

Na základě i velmi malých rozdílů ³¹P NMR spektrech (posuny 1-2 ppm) mezi chemickými posuny sloučeniny **1**, a z ní odvozených komplexů **2-10**, lze usuzovat, že koordinační a elektronické okolí atomů fosforu se v rámci série studovaných sloučenin téměř nemění (Tabulka 3). Porovnáním těchto chemických posunů a jejich rozdílů s výchozí sloučeninou a s dříve připravenými komplexy SNOOP-EX₂ a SNOOP₂.E (kde E = Si –Pb, X = Cl – I)^[30] (Tabulka 3), kde tyto rozdíly jsou maximálně 5 ppm lze konstatovat, že nejvyšších rozdílů je dosaženo pouze v případě, že prvek E je substituován pokud možno co nejvyšším počtem elektronegativních atomů. Z hlediska obrazu signálu v ³¹P NMR spektrech

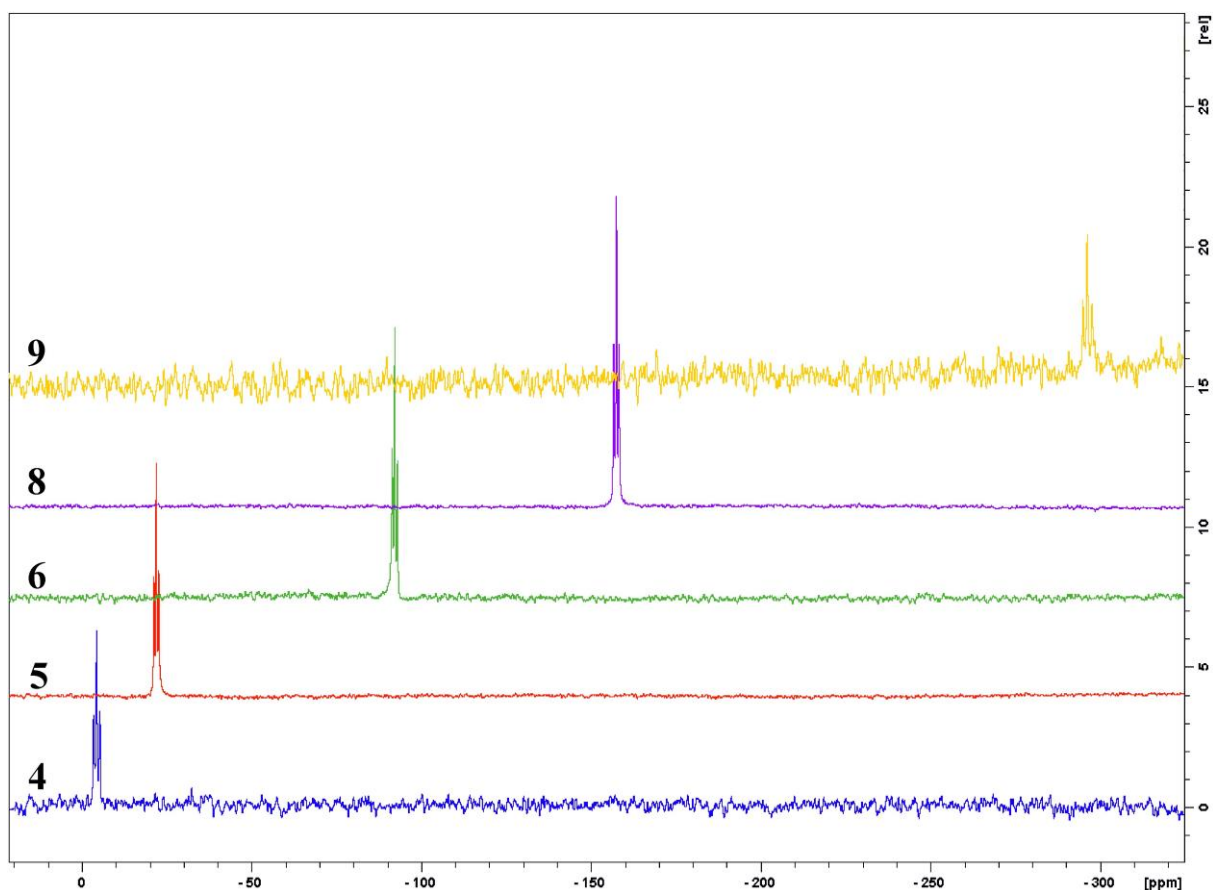
sloučenin **2-9** můžeme vždy jednoznačně určit, zda ligand SNOOP je substituován příslušným kovem (Sn nebo Pb přes dvě vazby), a to tak, že centrální signál vykazuje příslušné satelity se skalární interakční konstantou mezi 120 - 160 Hz (Obrázek 10).



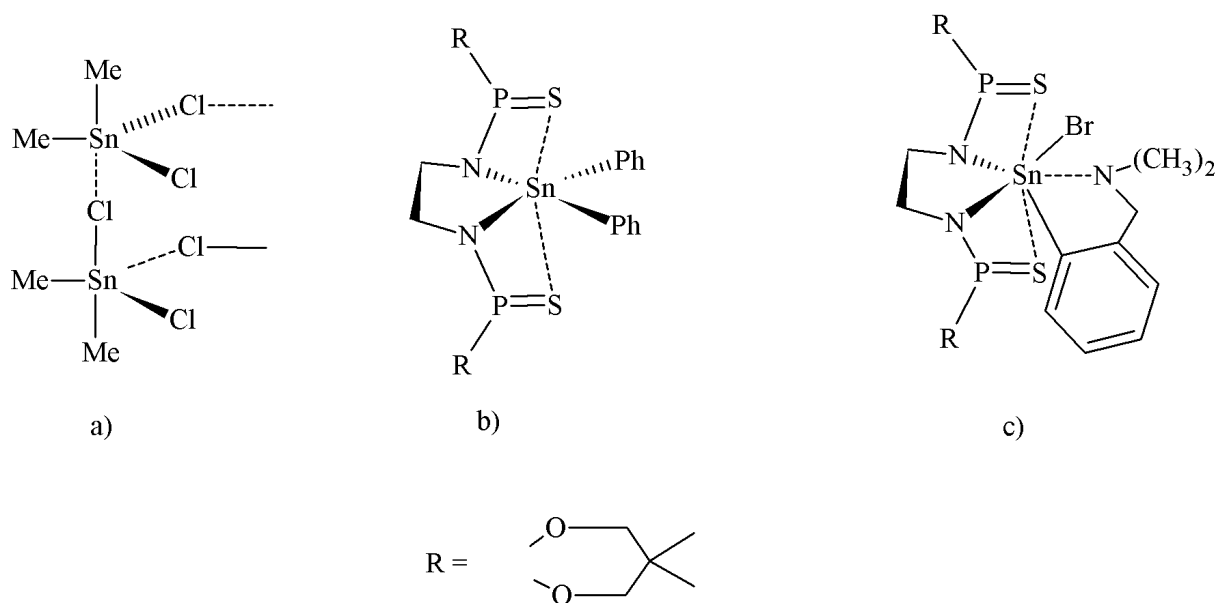
Obrázek 10 vybraná ^{31}P NMR spektra příslušných sloučenin

Dalším možným kritériem hodnocení struktury připravených látek v roztocích může být použití parametru chemického posunu získaného pomocí ^{119}Sn NMR spektroskopie. Hodnota těchto chemických posunů je velice indikativní vzhledem ke strukturním a elektronickým změnám v oblasti sousedící s atomem cínu (Obrázek 11). Porovnáním chemických posunů výchozích chloridů a bromidů (Tabulka 3) s chemickými posuny naměřenými pro sloučeniny **4-8** v roztoku nekoordinujícího CDCl_3 bylo zjištěno, že záměnou dvou atomů halogenu za dva atomy dusíku, které jsou elektronegativnější, dochází ke změnám v hodnotách chemických posunů v řádu 100 – 170 ppm směrem k vyššímu poli, což odpovídá cca 50 až 80 ppm na jednu substituci. Tato diskrepance je vysvětlitelná tím, že nejmenší rozdíl je pozorován pro stericky nejméně náročný dimethylderivát, který může v případě dimethylcín dichloridu v roztoku asociovat (Obrázek 12a), a největší rozdíl pro dibenzylderivát, kdy dibenzylcín dichlorid je v roztoku monomerní (Obrázek 12b). Podobný úkaz lze pozorovat i u sloučenin **5**,

7, 8 vznikajících z dibutylcín dichloridu, dicyklohexylcín dibromidu a difenylcín dichloridu. Zcela opačný trend lze zaznamenat pro změnu mezi sloučeninami $L^{CN}SnBr_3$ a sloučeninou **9**, kde nižší hodnota chemického posunu ve výchozí sloučenině je způsobena tzv. „heavy“ atom efektem z důvodu přítomnosti atomu bromu, protože sloučenina $L^{CN}SnCl_3$ má chemický posun -241 ppm. Navíc další koordinační místo ve výchozí sloučenině zaujímá interně koordinovaná dimethylamino skupina, která zvyšuje koordinační číslo atomu cínu ve výchozí sloučenině na 5 (Obrázek 12c).



Obrázek 11 ukázka ^{119}Sn NMR spekter příslušných sloučenin



Obrázek 12 koordinační okolí v: a) roztoku dimethylcín dichloridu, b) roztoku sloučeniny **8**,
c) roztoku sloučeniny **9**

Tabulka 4: Porovnání chemických posunů vybraných sloučenin

$\text{R}_n\text{SnX}_{4-n}$	^{119}Sn $\delta[\text{ppm}]$	Sloučenina	^{119}Sn $\delta[\text{ppm}]$	$\Delta\delta^a$	^{31}P $\delta[\text{ppm}]$ / $J(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P})$ [Hz]
—	—	1	—	—	69,26
—	—	2	—	—	66,26
—	—	3	—	—	67,72
Me_2SnCl_2	141,7	4	-4,44	137,26	66,87 / 135
Bu_2SnCl_2	123,4	5	-21,98	101,42	66,82 / 135
Bn_2SnCl_2	35,7	6	-92,25	127,96	66,22 / 144,9
$(\text{cHex})_2\text{SnBr}_2$	69,94	7	-71,60	141,54	67,68 / 128
Ph_2SnCl_2	-26,6	8	-157,60	131	68,69 / 144,2
$\text{L}^{\text{CN}}\text{SnBr}_3$	-413	9	-296,28	-116,72	70,44 / 201,1
—	—	10	—	—	68,98 / 143

—	—	SNOOP ₂ -Sn	-284,55(q)	—	70,45 / 226
—	—	SNOOP-SnI ₂	-1073,5	—	68,45 / 182
—	—	SNOOP-Sn·2py	-254	—	67,98
—	—	SNOOP-Sn(NMe ₂) ₂	-185,78	—	69,40 / 167

^aΔδ = substituce vazby Sn-X → Sn-N

Z hlediska hodnot chemických posunů ¹¹⁹Sn v sloučeninách **4-9** lze usuzovat, že koordinační okolí atomu cínu v těchto sloučeninách je v zásadě tetraedrické, avšak přidavkem vyšší elektronové hustoty z atomu dusíku, a pravděpodobně velice slabými interakcemi s atomy síry dochází více či méně ke tvorbě tzv. „bicapped“ tetraedru. Tomuto koordinačnímu okolí odpovídají i hodnoty interakčních konstant atomu cínu s prvním atomem uhlíku řetězce nebo pruhu příslušného substituentu, které dle Lockhart-Mandersovy resp. Holečkovy rovnice^[35,36,37], vykazují úhly C-Sn-C mezi 95 až 127° (Tabulka 4). Navíc ve sloučenině **9** může docházet i k tvorbě intramolekulární koordinace atomu dusíku k atomu cínu, o čemž svědčí i chemické posuny pro methylové skupiny v ¹H NMR spektru 2,64 ppm ve srovnání s 2,11 ppm pro volný dimethylbenzylamin. Tyto změny lze opět přisoudit tvorbě této slabé interakce.^[38]

Tabulka 5: Výpočet úhlů C-Sn-C ve sloučeninách **4, 5, 6, 7, 8**

Sloučenina	Výpočet	J(¹¹⁹ Sn, ¹³ C) [Hz]	θ [°]	Koordinační okolí
4	(2)	534,76	109,93	Tetraedr
5	(1)	497,72	124,5	Trigonální bipyramida
6	(1)	448,36	119,56	Trigonální bipyramida
7	(2)	453	95,37	Blíží se oktaedru
8	(3)	819,08	127,19	Trigonální bipyramida

$$J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}) = 9.99 \cdot \theta - 746 \quad (1)^{[35]}$$

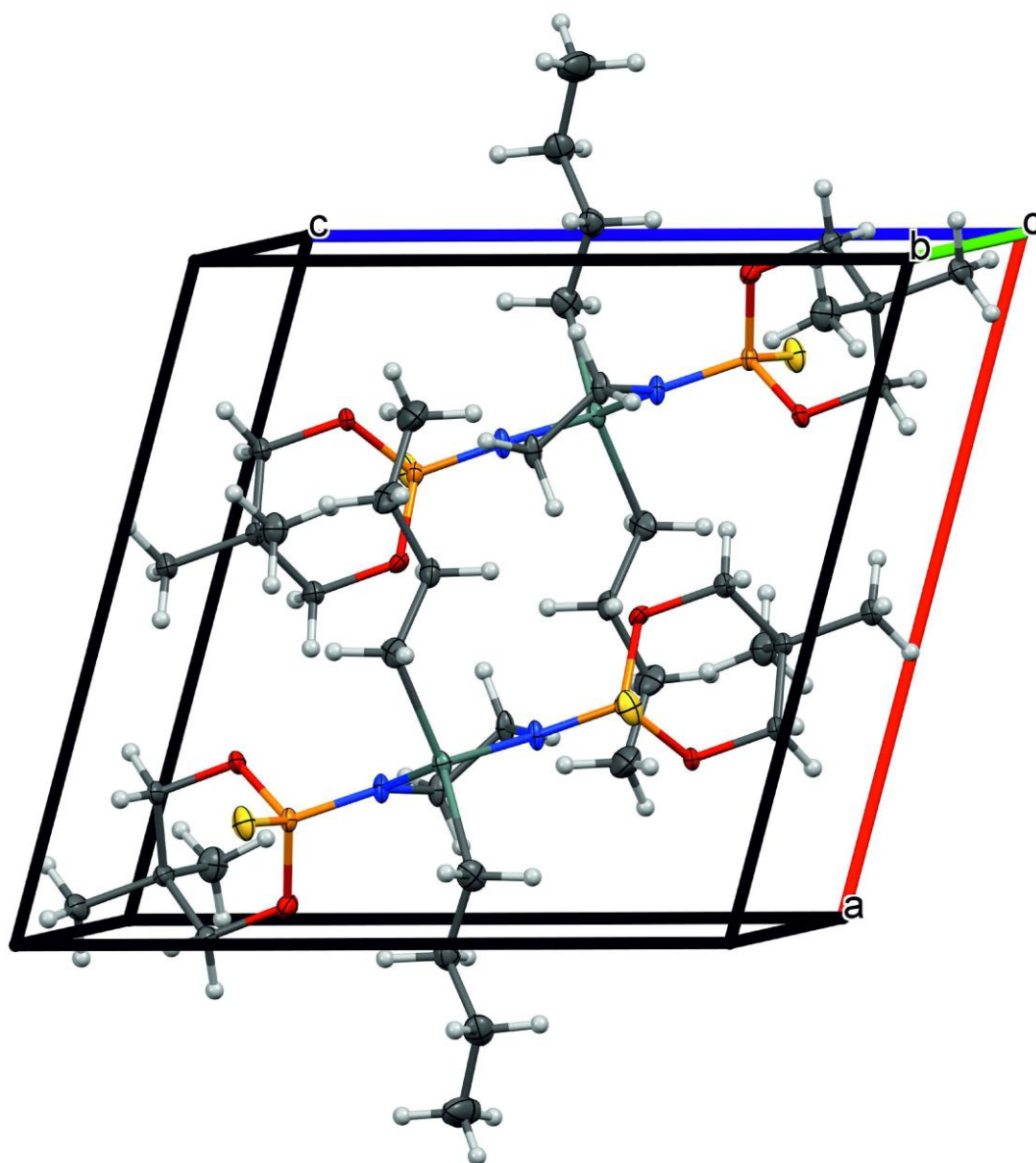
$$\theta = 0,178 \cdot J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}) + 14,74 \quad (2)^{[36]}$$

$$J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}) = 15,56 \cdot \theta - 1160 \quad (3)^{[37]}$$

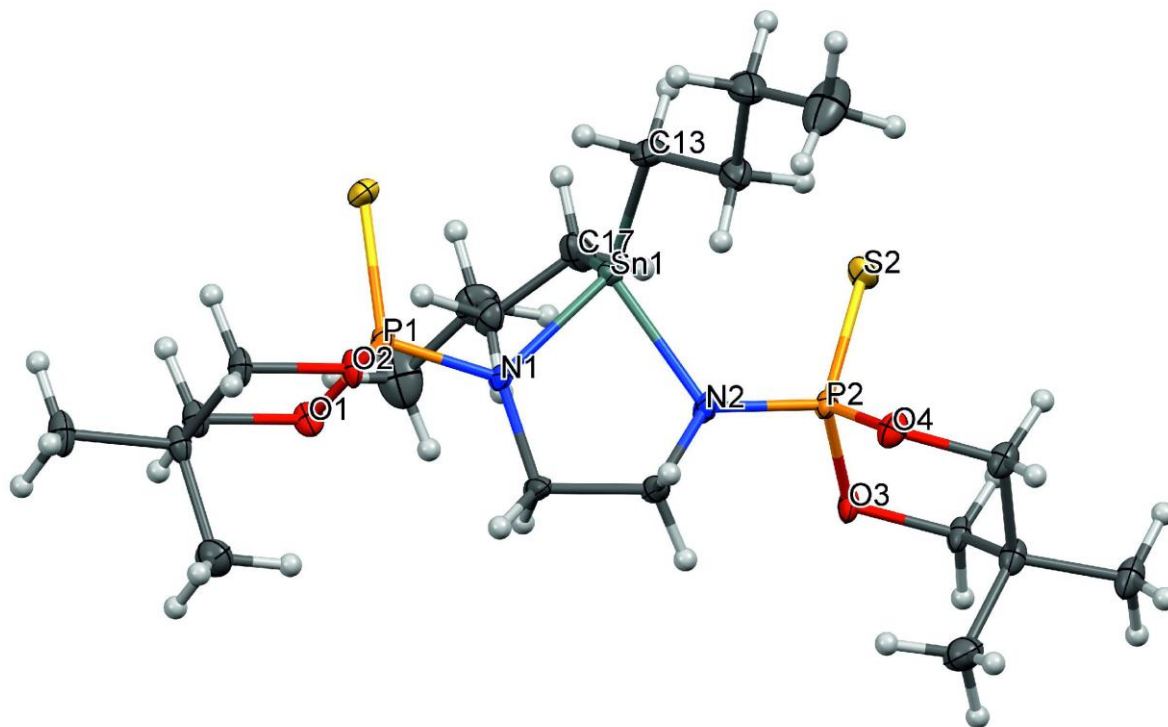
Z hlediska chemických posunů a obrazu spekter organoolovičitá sloučenina **10** nevykazuje jediné významné rozdíly ve srovnání např. s analogickou sloučeninou cínu **8**. Přímé srovnání ^{207}Pb NMR není možné z důvodu nedostatku literárních dat.

4.2 Struktura sloučenin **5** a **8** v tuhé fázi

Struktura sloučenin **5** a **8** byla určena pomocí difrakčních metod měřením monokrystalického materiálu. Obě struktury vykazují monomolekulární charakter bez téměř neexistujících intermolekulárních kontaktů (Obrázek 13). Charakteristické vzdálenosti a úhly z okolí atomu cínu v obou sloučeninách odpovídají hodnotám daným sumami kovalentních poloměrů dvojic atomů tabelovanými v roce 2008.^[39] Například meziatomová vzdálenost Sn-N v sloučeninách **5** a **8** vykazuje hodnoty 2,1 a 2,086 Å (Obrázek 14, 15), což je v naprosté shodě s tabelovanými součty kovalentních poloměrů Sn-N 2,1 Å. Vazby P=S jsou čistě násobné s vzdálenostmi okolo 1,94 Å, přičemž tabelovaná vzdálenost je 1,96 Å. Tyto vzdálenosti jsou ve shodě s dalšími amidickými cíničitými sloučeninami, dokonce i těmi, které nesou stejný ligand.^[33] Na druhou stranu jediná známá cínatá sloučenina obsahující tento ligand má tuto separaci mírně prodlouženou na 2,168 Å.^[33] Z hlediska slabých nekovalentních interakcí mezi atomy cínu a síry se sloučeniny **5** a **8** řadí do skupiny se středně silnou interakcí, která je kvantifikována vzdáleností těchto dvojic atomů mezi 3,29-3,43 Å, kdy pro sloučeninu **5** jsou obě tyto vzdálenosti ekvivalentní 3,34 Å a pro sloučeninu **8** lze nalézt výše zmíněné extrémy. Součet van der Waalsových poloměrů pro dané atomové vzdálenosti Sn-N 2,1 Å, P=S 1,96 Å a Sn-S 4,31 Å jsou výrazně vyšší než zjištěné hodnoty. Všechny doposud zkoumané sloučeniny vykazují z důvodu velmi rigidního chování *N,N*-chelatujícího ligandu úhly N-Sn-N exaktně 80°. Na základě výše zmíněných vypočtených hodnot mezivazebných úhlů N-Sn-N v roztocích lze říci, že tyto jsou poměrně dobrým vodítkem, protože nalezené úhly v tuhé fázi se liší o 1 resp. 7°, což může být způsobeno vzájemným pakováním molekul. Globálně je možné připsat atomu cínu geometrii tzv. „bicapped“ tetraedru s větší či menší deformací.

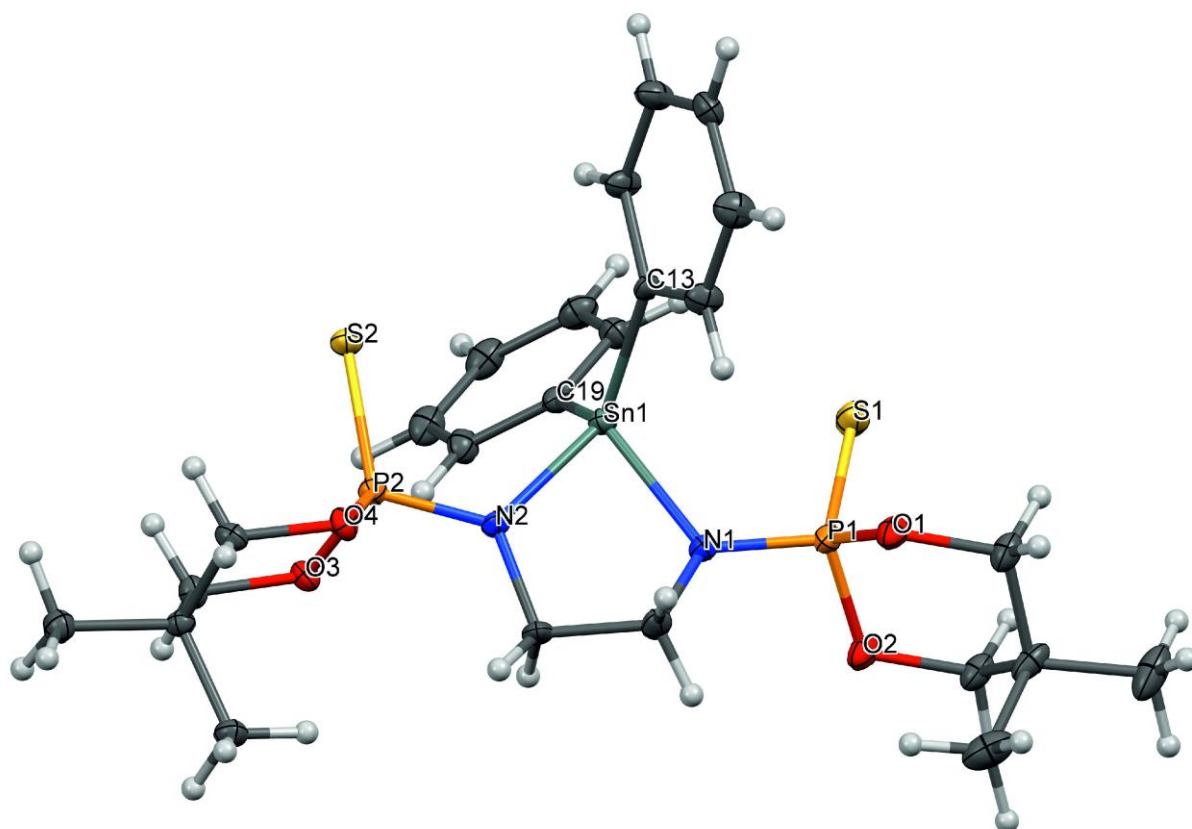


Obrázek 13 ukázka krystalové mřížky sloučeniny 5



Obrázek 14 molekulová struktura sloučeniny **5**

Zobrazení typu ORTEP (pravděpodobnost 40%). Vybrané meziatomové vzdálenosti (Å) a úhly (°): Sn1-N1 2,100(6), Sn1-N2 2,101(6), Sn1-C13 2,129(9), Sn1-C17 2,142(9), S1-P1 1,940(3), P1-N1 1,578(6), P1-O1 1,589(6), P1-O2 1,595(6), S2-P2 1,941(3), N2-P2 1,579(6), P2-O3 1,591(6), P2-O4 1,587(6), Sn1-S1 3,345(3), Sn1-S2 3,344(3), N1-Sn1-N2 79,2(2), N1-Sn1-C13 109,7(3), N2-Sn1-C13 110,3(3), N1-Sn1-C17 110,3(3), N2-Sn1-C17 110,7(3), C13-Sn1-C17 126,3(4), N1-P1-O1 107,4(3), N1-P1-O2 107,0(3), O1-P1-O2 101,4(3), N1-P1-S1 111,9(3), O1-P1-S1 114,3(2), O2-P1-S1 113,9(2), P1-N1-Sn1 119,7(4), N2-P2-O4 107,2(3), N2-P2-O3 107,5(3), O4-P2-O3 102,0(3), N2-P2-S2 111,8(3), O4-P2-S2 114,4(3), O3-P2-S2 113,3(2), P2-N2-Sn1 119,8(4), S1-Sn1-S2 161,2(2).



Obrázek 15 molekulová struktura sloučeniny **8**

Zobrazení typu ORTEP (pravděpodobnost 40%). Vybrané meziatomové vzdálenosti (Å) a úhly (°): Sn1-N2 2,085(6), Sn1-N1 2,086(5), Sn1-C13 2,101(7), Sn1-C19 2,124(6), S1-P1 1,942(3), P1-O2 1,587(5), P1-N1 1,598(6), P1-O1 1,607(5), P2-O4 1,593(5), P2-O4 1,599(5), P2-N2 1,603(6), P2-S2 1,942(2), S1-Sn1 3,291(3), S2-Sn1 3,429, N2-Sn1-N1 78,9(2), N2-Sn1-C13 114,3(2), N1-Sn1-C13 108,0(2), N2-Sn1-C19 109,5(2), N1-Sn1-C19 120,1(2), C13-Sn1-C19 119,3(3), O2-P1-N1 106,7(3), O2-P1-O1 101,8(3), N1-P1-O1 107,3(3), O2-P1-S1 115,4(2), N1-P1-S1 110,7(2), O1-P1-S1 114,2(2), P1-N1-Sn1 118,3(3), O4-P2-O3 102,1(3), O4-P2-N2 106,0(3), O3-P2-N2 105,4(3), O4-P2-S2 115,0(2), O3-P2-S2 115,1(2), N2-P2-S2 112,2(2), P2-N2-Sn1 121,2(3), S1-Sn1-S2 161,8(2).

5 Závěr

Modifikace organogermaničitých, organocínčitých a organoolovičitých sloučenin pomocí popsaného SNOOP ligandu, který může vykazovat hybridní chování, vedla k přípravě devíti originálních sloučenin, které byly připraveny dvěma různými reakčními cestami. První reakční cestou byla reakce SNOOP-Li₂ s předmětnými dichloridy vedoucí k diorganocínčitým a diorganoolovité sloučenině. V případě jiných pokusů tato metoda poskytuje nízké výtěžky žádaných produktů nebo nedělitelné směsi. Druhá úspěšně použitá metoda, pomocí které byly připraveny diorganogermaničité, diorganocínčité a jedna monoorganocínčitá sloučenina, vychází z reakcí SNOOP-Na₂ komplexu s výchozími halogenidy kovů 14. skupiny v nekoordinujícím rozpouštědle – toluenu. Tato metoda poskytuje poměrně vysoké výtěžky čistších sloučenin než v předchozím v případě. Reakce SNOOP-H₂ s halogenidy v prostředí triethylaminu neprobíhají. Připravené sloučeniny byly charakterizovány pomocí bodu tání, multinukleární NMR spektroskopie, a dvě z nich také pomocí rentgenové strukturní analýzy na monokrystalickém materiálu. Z hlediska struktury jsou sloučeniny popsatelné jako sloučeniny s centrálním atomem kovu a organickými zbytky resp. bidentátním ligandem vázanými v deformovaném okolí tetraedru s aditivními nekovalentními interakcemi s jedním nebo dvěma atomy síry.

Použitá literatura

- [1] Charmant, J., P., H.; Haddow, M., F.; Hahn, F., E.; Heitmann, D.; Fröhlich, F.; Mansell, S., M.; Russell, Ch., A.; Wass, D., F.; *Dalton Trans.*, **2008**, 43, 6055-6059.
- [2] Logacheva, N. M.; Baulin, V. E.; Tsivadze, A. Yu.; Pyatova, E. N.; Ivanova, I. S.; Velikodny, Y. A.; Chernyshev, V. V.; *Dalton Trans.*, **2009**, 2482-2489.
- [3] Boéré, R. T.; Montgomery, C. D.; Payne, N. C.; Willis, C. J.; *Inorg. Chem.*, **1985**, 24; 3680-3687.
- [4] Maar, R. R.; Gilroy, J. B.; *Chem. Eur. J.*, **2018**, 24; 12449-12457.
- [5] Crans, D. C.; Smee, J. J.; *Com. Coord. Chem. II*, **2003**, 4; 175-239.
- [6] Soderberg, T.; *Organic Chemistry With a Biological Emphasis*; University of Minnesota; **2019**.
[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Book%3A_Organic_Chemistry_with_a_Biological_Emphasis_\(Soderberg\)/11%3A_Nucleophilic_carbonyl_addition_reactions/11.6%3A_Imine_\(Schiff_base\)_formation](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Book%3A_Organic_Chemistry_with_a_Biological_Emphasis_(Soderberg)/11%3A_Nucleophilic_carbonyl_addition_reactions/11.6%3A_Imine_(Schiff_base)_formation)
- [7] Haribhau, S. K.; Balu, L. G.; Ganapati, S. S.; *Spectrochem. Acta A*, **2015**, 146; 80-87.
- [8] Liu, Y. H.; *Synlett*, **2011**, 05; 723-733.
- [9] *Chemical Book*
https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB2127811.htm
- [10] House, D., A.; *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, *John Wiley and Sons*, **2005**, 172-198.
- [11] Müller-Schiedmayer, G.; Aigner, R.; *Hoechst AG Europäische Patentanmeldung EPA* 004 919, **1979**.
- [12] Krause, E.; Ferguson, J.; *Prog. Inorg. Chem.*, **1989**, 37, 293.
- [13] Klikorka, J.; Hájek, B.; Votinský, J.; *Obecná a anorganická chemie, Nakladatelství technické a ekonomické literatury*, **1989**, 10694.

- [14] Holl, M., B.; Peck, D., R.; Encyclopedia of Inorganic Chemistry, *John Wiley and Sons*, **2005**, 1426-1448.
- [15] Okamoto, M.; Asano, T.; Suzuki, E.; *Cat. Let.*, **2002**, 78, 33-36.
- [16] Komanduri, S., P.; Shumaker, F., A.; Hallenbeck, S., A.; Knight, C., J.; Yoder, C., H.; Buckwalter, B., A.; Dufresne, C., P.; Fernandez, E., J.; Kaffel, Ch., A.; Nazareno, R., E.; Neu, M.; Reeves, G.; Rivard, J., T.; Shackelford, L., J.; Weinert, Ch., S.; *J. Organomet. Chem.*, **2017**, 848, 104-113.
- [17] Tao, S., H.; Bolger, P., M.; *Reg. Tox. Pharm.*, **1997**, 25, 211.
- [18] Wardell, J., L.; Spencer, G., M.; Encyclopedia of Inorganic Chemistry, *John Wiley and Sons*, **2005**, 4872-4900.
- [19] Tsumuraya, T.; Batcheller, S., A.; Masamune, S.; *Angew. Chem.*, **1991**, 30, 902.
- [20] Murphy, J.; Poller, R., C.; *J. Organomet. Chem.*, **1979**, 9, 189.
- [21] Jastrzebski, J., T., B., H.; Boersma, J.; Esch, P., M.; Koten, van G.; *Organometallics*, **1991**, 10, 930.
- [22] Davies, A., G.; Chemistry of Tin, *Chapman and Hall*, **1989**, 9, 265-289.
- [23] Mitchell, T., N.; *Synthesis*, **1992**, 803.
- [24] Reuter, H.; Puff, H.; *J. Organomet. Chem.*, **1992**, 424, 23.
- [25] Raharinirina, A.; Boese, R.; Schmid, G.; *J. Organomet. Chem.*, **1990**, 395, 39.
- [26] Sharma, H., K.; Pannell, K., H.; Encyclopedia of Inorganic Chemistry, *John Wiley and Sons*, **2005**, 2371-2379.
- [27] Davidson, D., J.; Lappert, M., F.; *J. Chem. Soc.*, **1973**, 317.
- [28] Kano, N.; Shibata, K.; Tokitoh, N.; Okazaki, R.; *Organometallics*, **1999**, 18, 2999.
- [29] Singh, S.; Bhattacharya, S.; Nöth, H.; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 5691–5699.
- [30] Bubnová, K.; Diplomová práce, *Univerzita Pardubice*, **2018**.
- [31] Patt S.; Shoolery J. N.; *J. Mag. Reson.*, **1982**, 46, 535-539.

- [32] Sheldrick G. M.; *Acta Cryst.*, **2015**, A71, 3-8.
- [33] Hai L.; Bing Y. L.; Xiong D.-J.; Tian D.-M.; *Acta Cryst.*, **2007**, E, 63, 2, 606-607.
- [34] Kottlanka, R., K; Adimulam, H.; Bhattacharjee, J.; Babu, H., V.; Panda, T., K.; *Dalton Trans*, **2014**, 43, 8757-8766.
- [35] Holeček, J.; Lyčka, A.; *Inorg. Chem. Acta*, **1986**, 118, L15.
- [36] Lockhart, T., P.; Manders, W., F.; Zuckerman, J., J.; *I. Am. Chem. Sec.*, **1985**, 107, 4546.
- Howard, W., F.; Creely, R., W.; Nelson, W., H.; *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 2204.
- [37] Holeček, J.; Handlíř, K.; Nádvorník, M.; Lyčka, A.; *Z. Chem.*, **1990**, 30, 265.
- [38] Růžička, A.; Pejchal, V.; Holeček, J.; Lyčka, A.; Jaob, K.; *Collect. Czech. Chem. Comun.*, **1998**, 63, 977.
- [39] Pyykkö, P.; Atsumi, M.; *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 186-197.