

**{O,O} vagy {O,N} donoratomokat tartalmazó ligandumok
ón(IV)organikus komplexeinek előállítása és szerkezetvizsgálata**

Doktori (Ph.D.) értekezés

Szorcsik Attila

Témavezető: Dr. Nagy László egyetemi tanár

**Magyar Tudományos Akadémia
Bioszervetlen Kémiai
Kutatócsoport**

**Szegedi Tudományegyetem
Szervetlen és Analitikai Kémiai
Tanszék**

Szeged, 2004.

TARTALOMJEGYZÉK

1. BEVEZETÉS ÉS CÉLKITŰZÉSEK	2
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	3
2.1. AZ ÓN(IV)ORGANIKUS VEGYÜLETEK IPARI ÉS BIOLÓGIAI SZEREPE.....	3
2.2. A KARBOXILCSOPORTOT TARTALMAZÓ LIGANDUMOK ORGANOÓN(IV)KOMPLEXEINEK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS TULAJDONSÁGAI.....	4
2.3. A KARBOXIL- ÉS/VAGY HIDROXILCSOPORTOT TARTALMAZÓ PIRIDIN- ÉS KINOLIN-SZÁRMAZÉKOK ÓNORGANIKUS KOMPLEXEI.....	8
2.4. AZ ÓN(IV)ORGANIKUS VEGYÜLETEK KIMUTATÁSÁRA, ILLETVE MENNYISÉGI MEGHATÁROZÁSÁRA ALKALMAZOTT ANALITIKAI MÓDSZEREK.....	11
3. KÍSÉRLETI RÉSZ	13
3.1. A FELHASZNÁLT ANYAGOK.....	13
3.2. A KOMPLEXEK ELŐÁLLÍTÁSA.....	15
3.4. AZ ALKALMAZOTT VIZSGÁLATI MÓDSZEREK.....	17
3.4.1. <i>A komplexek analízise</i>	17
3.4.2. <i>A kristályszerkezetek meghatározása</i>	17
3.4.3. <i>FT-IR- és Raman-spektroszkópia</i>	18
3.4.4. <i>Mössbauer spektroszkópia</i>	20
3.4.5. <i>¹³C NMR spektroszkópia</i>	24
3.4.6. <i>EXAFS- és XANES-spektroszkópia</i>	25
4. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK	26
4.1. A KOMPLEXEK ÓNTARTALMÁNAK MEGHATÁROZÁSÁRA ALKALMAZOTT MÓDSZEREK.....	26
4.2. A MALEINSAV, A FUMÁRSAV, A HÁROM FTÁLSAVIZOMER ÉS A SZALICILSAV DI-N-BUTIL-ÓN(IV)- ÉS TRIFENIL-ÓN(IV)-KOMPLEXEI.....	28
4.2.1. <i>A FT-IR- és Raman-spektroszkópiai mérések eredményei</i>	28
4.2.2. <i>A Mössbauer spektroszkópiai mérések eredményei</i>	29
4.2.3. <i>Az EXAFS-mérések eredményei</i>	32
4.3. HAT POLIHIDROXI-KARBONSAV ÉS KÉT AMINOSAV DI-N-BUTIL-ÓN(IV)-KOMPLEXEIRŐL.....	33
4.3.1. <i>A FT-IR- és a Raman-spektroszkópiai mérések eredményei</i>	33
4.3.2. <i>A Mössbauer spektroszkópiai mérések eredményei</i>	36
4.3.3. <i>A ¹³C NMR spektroszkópiai mérések eredményei</i>	39
4.3.4. <i>Az EXAFS-mérések eredményei</i>	40
4.4. HÁROM AMINOSAV OXIMSZÁRMAZÉKÁNAK ÉS A 2-HIDROXIIMINO-3-FENIL-PROPIONSÁV DI-N-BUTIL-ÓN(IV)KOMPLEXEIRŐL.....	42
4.4.1. <i>A FT-IR- és Raman-spektroszkópiai mérések eredményei</i>	42
4.4.2. <i>A Mössbauer-spektroszkópiai mérések eredményei</i>	45
4.5. HETERO {N} DONORATOMOT ÉS HIDROXIL- VAGY KARBOXILCSOPORTOT TARTALMAZÓ AROMÁS LIGANDUMOK ORGANOÓN(IV)-KOMPLEXEINEK VIZSGÁLATA.....	48
4.5.1. <i>Piridin mono- és -dikarbonsavak ⁿBu₂Sn(IV)-, ¹Bu₂Sn(IV)- és Ph₃Sn(IV)-komplexeinek előállítása</i> ... 48	
4.5.1.1. <i>A [ⁿBu₂Sn(IV)(PIKS)₂]_n, a [ⁿBu₂Sn(IV)P25DKS(H₂O)]₂ és a ¹Bu₂Sn(IV)-P26DKS komplexek molekulászerkezetének röntgendiffrakciós meghatározása</i>	50
4.5.1.2. <i>A piridin-karbonsavak komplexeinek FT-IR-spektroszkópiai vizsgálatának eredményei</i>	55
4.5.1.3. <i>A piridin-karbonsavak ón(IV)organikus komplexeinek Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálatának eredményei</i>	60
4.5.2. <i>A hetero {N} donoratomot és hidroxilcsoportot tartalmazó aromás ligandumok ⁿBu₂Sn(IV)-, ¹Bu₂Sn(IV)- és Ph₃Sn(IV)-komplexeinek előállítása és szerkezete</i>	67
4.5.2.1. <i>A ⁿBu₂Sn(8HK)₂-, a ¹Bu₂Sn(8HK)₂- és a Ph₃Sn(23DHP) komplexek molekulászerkezete</i>	68
4.5.2.2. <i>A hetero {N} donoratomot és OH csoportot tartalmazó aromás ligandumok organoón(IV)-komplexeinek FT-IR-spektroszkópiai vizsgálatának eredményei</i>	71
4.5.2.3. <i>A hetero {N} donoratomot és OH-csoportot tartalmazó aromás ligandumok komplexeinek Mössbauer spektroszkópiai vizsgálati eredményei</i>	75
5. ÖSSZEFOGLALÁS	80
6. SUMMARY	84
7. IRODALOMJEGYZÉK	89

8. FÜGGELÉK.....	96
9. AZ ÉRTEKEZÉS ANYAGÁHOZ KAPCSOLÓDÓ KÖZLEMÉNYEK	98
10. A SZERZŐ EGYÉB KÖZLEMÉNYEI.....	99
KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	100

A dolgozatban alkalmazott rövidítések és jelölések

2HP	2-hidroxipiridin	PBP	pentagonális bipiramis
23DHP	2,3-dihidroxipiridin	PFAO	N-piruvoil-fenilalanin-oxim
24DHK	2,4-dihidroxikinolin	PGO	N-piruvoil-glicin-oxim
46DHPM	4,6-dihidroxipirimidin	Ph	fenil
8HK	8-hidroxikinolin (oxin)	PIKS	2-pikolinsav
δ	kémiai eltolódás ppm-ben (NMR-spektroszkópia)	PMO	N-piruvoil-metionin-oxim
δ_M	izomer eltolódás $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ -ban (Mössbauer-spektroszkópia)	pqs	parciális kvadrupólusfelhasadás (Mössbauer-spektroszkópia)
Δ_m, Δ_{sz}	mért és számolt kvadrupólusfelhasadás (Mössbauer-spektroszkópia)	ⁱ Pr	izo-propil
Γ	félértékszélesség $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ -ban (Mössbauer-spektroszkópia)	ⁿ Pr	normál-propil
τ	krisztallográfiai faktor	SAS	szalicilsav
AMS	almasav	t	transz
ASPS	aszparaginsav	TBP	trigonális bipiramis
<i>ax</i>	axiális	TFS	tereftálsav
BCT	un. bicapped "kétsapkás" tetraéder	T _h	tetraéderes
bd	bidentát		
ⁿ Bu	normál-butil		
^t Bu	terc-butil		
c	cisz		
CITS	citromsav		
DMSO	dimetil-szulfoxid		
<i>eq</i>	ekvatoriális		
Et	etil		
FS	ftálsav		
FUS	fumársav		
GATS	D-galaktársav		
GAUS	D-galakturonsav		
GLAS	glutaminsav		
GLKS	D-glükonsav- δ -lakton		
^c Hex	ciklo-hexil		
HIFP	2-hidroxiimino-3-fenil-propionsav		
ICP-AES	induktív csatolású plazma atomemissziós spektroszkópia		
IFS	izoftálsav		
INIKS	izonikotinsav		
LBS	D-laktobionsav		
LD ₅₀	a tumorsejtek felének elpusztításához szükséges koncentráció		
m	mer		
MAS	maleinsav		
md	monodentát		
Me	metil		
NIKS	nikotinsav		
NP	négyzetes-piramisos		
O _h	oktaéderes		
p	planáris		
P24DKS	piridin-2,4-dikarbonsav		

1. Bevezetés és célkitűzések

Az ónt egyetlen más fém sem múlja felül fémorganikus vegyületei alkalmazásának sokrétűségében, ezért a környezetbe került organoón vegyületek sorsáról egyre többet lehet megtudni az utóbbi időben [01Ho]. Az ón(IV)organikus vegyületeket körülbelül 150 évvel ezelőtt fedezték fel, ám széleskörű ipari alkalmazásukra csak az 1950-es évektől kezdődően került sor az USA-ban. A $\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}$ -karboxilátok a polivinil-klorid (PVC) stabilizátoraként [95Bu1], a $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$ faanyagokat védő szerként, a Ph_3SnOH pedig a *Duter*[®] nevű gombaölőszer hatóanyagaként került felhasználásra nagy mennyiségben [96Ch]. Korhadásgátló festékalálékként való alkalmazásuk miatt az édes- és tengervízbe is kerültek [01Ho]. Ennek következtében az ónorganikus vegyületek mára az ökoszisztéma egyik jelentős szennyezőjévé váltak, és jelenlétük kimutatható az emberi táplálkozási láncban is.

Az organoón vegyületek toxikussága változó mértékű, az ónatomhoz kötött szerves csoportok számától és jellegétől függ. A környezet terhelését növelő ipari felhasználásuk mellett azonban ismeretes felhasználásuk más, kedvezőbb oldala is. Egyes komplexeik alkalmazása ígéretes lehetőséget jelent a rosszindulatú daganatok kemoterápiás kezelésében [02Gi]. A fenti kedvező ill. kedvezőtlen sajátságok az elmúlt évtizedekben alapvetően fellendítették az organoón(IV)-vegyületek koordinációs kémiájával kapcsolatos kutatásokat. Ennek fontos része az élő szervezetekben nagy mennyiségben előforduló makromolekulák alkotórészeinek és az ón(IV)organikus vegyületek kölcsönhatásának vizsgálata.

A SZTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékén 1988 óta e területen folyó kutatások részeként doktori munkám célkitűzése az volt, hogy ón(IV)organikus kationok és kismolekulatömegű bioligandumok komplexeit állítsuk elő szilárd formában, és tanulmányozzuk szerkezetüket. Ennek megfelelően az alábbi rendszereket vizsgáltuk:

1. Öt dikarbonsav-izomer és a szalicilsav di-*n*-butil-ón(IV)- és trifenil-ón(IV)komplexei
2. Hat polihidroxi-karbonsav és két aminosav di-*n*-butil-ón(IV)komplexei
3. Három aminosav-oxim és a 2-hidroxiimino-3-fenil-propionsav di-*n*-butil-ón(IV)komplexei
4. Piridin mono- és -dikarbonsavak $^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}$ -, $^t\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}$ - és $\text{Ph}_3\text{Sn(IV)}$ komplexei
5. Hetero {N} donoratomot és hidroxilcsoportot tartalmazó aromás ligandumok $^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}$ -, $^t\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}$ - és $\text{Ph}_3\text{Sn(IV)}$ komplexei

A szilárd formában előállított komplexek óntartalmát induktív csatolású plazma atom emissziós spektrometriával (ICP-AES) határoztuk meg. Annak eldöntésére, hogy a komplexekben a ligandumok mely donorcsoportjai milyen módon koordinálódnak, FT-IR- és Raman-spektroszkópiai méréseket végeztünk. A vizsgálatokból kapott eredményeket a komplexek szerkezetének Mössbauer-spektroszkópiai tanulmányozásánál, illetve a pqs modellszámításoknál vettük figyelembe. Néhány esetben EXAFS és ^{13}C NMR-spektroszkópiai méréseket is végeztünk. Hat komplexet egykristályként sikerült előállítani, így azok szerkezetét röntgendiffrakciós módszerrel is meghatároztuk.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Az ón(IV)organikus vegyületek ipari és biológiai szerepe

Az első organoón(IV) vegyületeket (Et_2SnI_2 , 1853 ill. Et_4Sn , 1859) körülbelül 155 évvel ezelőtt Sir Edward Frankland (1825-1899) állította elő [75Ke]. Manapság már több mint 800 mesterségesen előállított ónorganikus vegyületről tudunk [76Ke]. 1986-ban 35000 tonna ónorganikus vegyületet forgalmaztak [87Ma], míg 1992-ben ez az érték elérte az 50000 tonnát [94Me].

A $\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}$ -karboxilátokat a polivinil-klorid (PVC) stabilizátoraként [95Bu1], a $\text{Bu}_3\text{SnO}-\text{OSnBu}_3$ -ot faanyagokat védő és gombaölőszerként [96Ch] alkalmazzák, és mivel megakadályozzák a tengeri algák lerakódását, így a hajókat védő festékek komponensei is [96Ch]. Korhadásgátló festékadalékként való felhasználásuk "eredményeként" az édes- és tengervízben egyaránt megtalálhatók [01Ho]. A festékekből kioldódó $[\text{Bu}_3\text{Sn(IV)}]^+$ lipofil jellege miatt egyes tengeri élőlényekben jelentős mértékben felhalmozódott (pl. a kéthéjú kagylókban $>5 \mu\text{g/g}$) [96La]. A mezőgazdaságban 1960 óta a Ph_3SnOH -t, a -Ac-ot ill. a triciklohexilón(IV)-hidroxidot gombaölő- és rovarirtószerként alkalmazzák [96Ch].

Nagymértékű felhasználásuk miatt az ónorganikus vegyületek mára az ökoszisztéma egyik jelentős szennyezőjévé váltak. Habár a vegyületek biológiai, illetve kémiai úton történő lebomlásának a végterméke az SnO_2 , amely nem mérgező, a lebomlás lassú, így a táplálkozási láncban keresztül kimutathatók az emberi szervezetben is [99Ta, 99Ka, 02Na]. Az ónorganikus vegyületek egy része káros az egészségre: neurotoxikus, karcinogén, illetve irritáló hatásúak [01Ho]. Ugyanakkor az is ismert, hogy egyes ónorganikus vegyületek antitumor hatásúak [02Gi, 02Pe].

Az elmúlt évtizedekben az ónorganikus vegyületekkel kapcsolatos kutatások két irányban fejlődtek. A kutatók egyik csoportja kizárólag a biológiai illetve rákellenes hatásukat tanulmányozta, míg a másik csoport az organoónkomplexek szerkezetét és egyensúlyi viszonyait próbálta feltárni. Az utóbbi években egyre többen vonják össze e kétféle kutatási irányt a vegyületek teljesebb jellemzése érdekében. Az eddigi eredmények alapján az biztos, hogy az organoón(IV)kationok kölcsönhatásba lépnek az élő szervezetben található biológiai makromolekulákkal. Ilyenek például a celluláris vagy a sejtmembrán proteinek [87Al] illetve a macskafélék és a patkány hemoglobinjai [86Si]. A 2.1. táblázatban összefoglaltuk a vizsgált vegyületek szerkezetét, illetve azon vegyületek számát, amelyek rákellenes aktivitással rendelkeznek kétféle leukémiás sejttenyészettel szemben. Látható, hogy a legaktívabbak a dialkilón(IV) származékok.

A különböző tumoros sejttenyészeten végzett *in vitro* [92Gi2, 93Gi1] és *in vivo* [85At, 93Gi2] vizsgálatok eredményei azt mutatták, hogy nagyszámú ónorganikus vegyület LD_{50} értéke (amely a tumorsejtek felének elpusztításához szükséges koncentráció) jelentősen kisebb, mint néhány, a klinikai gyakorlatban már alkalmazott kemoterápiás gyógyszeré. Ezek az eredmények ösztönzőleg hatottak az antitumor aktivitás és a vegyületek szerkezete közti összefüggések tanulmányozására [02Pe, 02Na, 02Gi].

Az antitumor aktivitást és a szerkezeti adatokat összevetve megállapították, hogy az R_nSnX_{4-n} ($n = 1-3$) vegyületek aktivitását az R (alkil vagy aril) csoport minősége és n száma együttesen határozza meg. Az X ligandum határozza meg az aktív $R_nSn^{(4-n)+}$ rész transzportját [89Cr]. Az X minősége csak kismértékben befolyásolja az aktivitást, kivéve, ha maga is rendelkezik valamiféle hatással.

2.1. táblázat. Az ónorganikus vegyületek antitumor aktivitása kétféle leukémia típuson [89Sa]

Szerkezet	Vizsgált vegyület	P338	P338 aktív	L1210	L1210 aktív
<i>összesen</i>	1554	680	25	696	1
$R_4Sn(IV)$	339	166	2	144	0
$R_3Sn(IV)X$	358	132	9	203	0
$R_2Sn(IV)X_2$	327	129	48	136	1
$RSn(IV)X_3$	33	11	9	11	0
$Sn(IV)X_4$	45	15	7	10	0
$R_2Sn(IV)X_3$, $R_2Sn(IV)X_4$	160	143	50	35	0

A vegyületek lipofil/hidrofil jellege szintén fontos, hiszen megfelelő mértékű lipofilitás kell a sejtmembránon történő átjutáshoz, ugyanakkor a hidrofil jelleg a vízben gazdag sejten belüli célba jutás feltétele. Nem találtak kapcsolatot az aktivitás és a kiindulási organoón-halogenid akceptor erőssége, a komplexek Mössbauer-spektroszkópiai kvadrupólus felhasadásának nagysága, valamint az $X-Sn-X$ kötésszög között. További vizsgálatok során azonban kitűnt, hogy az aktív komplexekben az $Sn-N$ kötéshossz nagyobb 230 pm-nél, inaktív komplexben viszont ez az érték kisebb. Ebből az következik, hogy a stabilisabb komplexek kisebb aktivitásúak, és a ligandum predisszociációja az egyik legfontosabb lépés a hatásmechanizmusban.

2.2. A karboxilcsoportot tartalmazó ligandumok organoón(IV)komplexeinek előállítása és tulajdonságai

A diorganoón-dikarboxilátok és a triorganoón-monokarboxilátok előállítását, fizikai és kémiai tulajdonságát behatóan tanulmányozták [87Bu, 89Mo]. A komplexek előállítása általában két módszerrel történik.

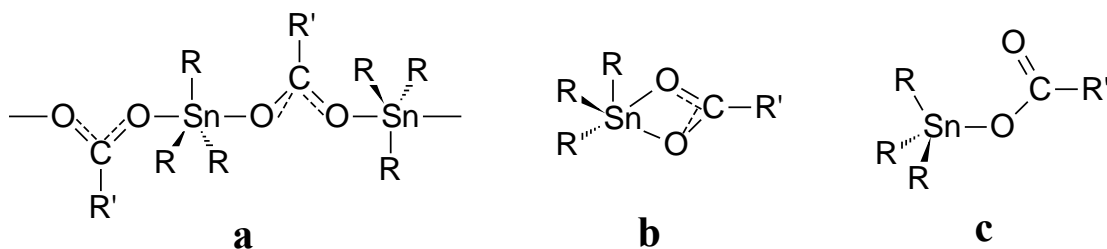
Az elsónél az organoón-oxidot vagy -hidroxidot közvetlenül reagáltatják az $\{O\}$ donoratomot tartalmazó ligandummal a megfelelő szerves oldószerben, vagy oldószerkegyben refluxálás közben [95Gi1, 95Gi2]. Ha a kiindulási ónorganikus vegyület halogenid, úgy a ligandum fémsóját (általában alkálifém) alkalmazzák az előállításához, szintén szerves oldószerben történő refluxálással.

A másik eljárás lényege egy azeotropikus dehidratáció, amelyet először Davies és mtsi. alkalmaztak [71Da]. Az első lépésben benzolban vagy toluolban a dibutilón-oxid és a n -propanol reakciójával a tetra-butil-di-propoxidisztannoxánt állítják elő. Az így képződött distannoxán a következő lépésben reakcióba lép a ligandum karboxilátcsoportjával, és

kialakul a termék. Ennek a módszernek az előnye az előzővel szemben, hogy a vízre érzékeny ónorganikus karboxilátokat is elő lehet állítani, hiszen a víz a víz/propanol/benzol hármas azeotrop módon, desztillálással eltávozik a reakcióelegyből. További előnyt jelent, hogy a karbonsavat szobahőmérsékleten reagáltathatjuk, így olyan organoón(IV)-karboxilátok is előállíthatók, amelyek magasabb hőmérsékleten nem stabilak.

$[\text{Ph}_3\text{Sn(IV)}]^+$ - és a $[\text{Bu}_3\text{Sn(IV)}]^+$ -karboxilátokat is könnyen elő lehet állítani az előző módszerekkel a megfelelő ligandum és Ph_3SnOH vagy Bu_3SnAc közötti reakcióval [92Gi1, 96Wi, 97Wi]. A triarilón-karboxilátok előállításánál az azeotropikus dehidratáció során megtörténhet az C–Sn kötés hasadása, ezért ennek elkerülése végett inkább molekulaszűrők használatát ajánlják [92Sa1].

A triorganoón(IV)-karboxilátokat ($\text{R}_3\text{SnO}_2\text{CR}'$) a szerkezetük alapján két csoportba sorolhatók. Ha a szerves szubsztituensek mérete kicsi ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{CH}_2=\text{CH}, \text{Ph},$ és PhCH_2), a komplexek általában egydimenziós lineáris polimerek, ahol az ónatom TBP környezetben található. A központi atomokat karboxiláthidak kötik össze, ahol az {O} atomok az axiális (*ax*) pozíciókat foglalják el (2.2.1. a. ábra) [84Mo, 91Ca]. A trifenilón(IV)-acetát kristályában például az Sn–O kötéstávolságok 218,5 és 234,9 pm nagyságúak, az O–Sn–O kötésszög pedig $173,6^\circ$ [84Mo]. Ha az R nagyméretű ($\text{R} = {}^i\text{Pr}, {}^c\text{Hex}$), inkább monomer, TBP (2.2.1. b. ábra) [83Ha] vagy T_h (2.2.1. c. ábra) [88Ng] szerkezetű komplexek képződnek.



2.2.1. ábra. A triorganoón(IV)-karboxilát komplexek lehetséges szerkezetei

A triorganoón(IV)-karboxilátok szilárd fázisban és oldatban felvett ^{119}Sn NMR-spektrumainak összehasonlítása azt mutatta, hogy oldatban a polimer szerkezetű komplexek depolimerizálódnak. A tributilón(IV)-karboxilátok ^{119}Sn NMR kémiai eltolódása -53 - $+45$ ppm nagyságú szilárd fázisban, amely az ötös koordinációs számnak felelnek meg. Ezek az értékek eltolódtak az oldást követően a kisebb terek irányába, és a 109-157 ppm tartományban jelentkeztek, amely a négyes koordinációs számú ónatomra jellemző [93Yo].

Tiekink egy átfogó tanulmányban összegezte az 1991-ig előállított organoón(IV)-karboxilátok röntgenkristallográfiás módszerrel meghatározott szerkezeti paramétereit. A mintegy 100 dokumentált röntgenszerkezetet tíz csoportba sorolta a központi ónatom körül kialakult geometriai környezet alapján. A diorganoón(IV)-karboxilátokban az ón a koordinációban résztvevő ligandum(ok), illetve a szerves szubsztituensek minőségétől függően ötös (TBP ill. torzult négyzetes piramisos, NP), hatos (torzult O_h ill. un. bicapped "kétsapkás" tetraéder, BCT) és hetes (pentagonális-bipiramis, PBP) koordinációs számú lehet.

Holeček és mtsi. tíz dibutilón(IV)-dikarboxiláto komplex $\{^n\text{Bu}_2\text{Sn}[\text{X}(\text{COO})_2]\}$, [ahol X

= (CH₂)_n (n = 0-8), CH=CH (*cisz* és *transz*) illetve C₆H₄ (*orto* és *para*)] szerkezetét vizsgálták IR- és multinukleáris NMR-spektroszkópiai módszerrel [91Ho]. A komplexeket benzolban állították elő. Eredményeik szerint a ligandumok karboxilátsoportjai anizo-bidentát módon koordinálnak. Torzult O_h, ciklikus oligomer, illetve lineáris polimer szerkezetű vegyületek képződtek. A ¹J(¹¹⁹Sn–¹³C) csatolási állandók értékei (553,4-578,6 Hz) alapján meghatározták a komplexekben a C–Sn–C kötőszöveget, amely a 130-133° tartományba esik. Nemkoordinálódó oldószerben (pl. CCl₄) oldva a komplexek megtartották oligomer szerkezetüket. Koordinálódó oldószerben (pl. DMSO) viszont depolimerizálódnak, és az ön koordinációs szférája átrendeződik. Két koordinálódó oldószermolekula hatására a karboxilátsoport egyik oxigén donoratomja kiszorult a koordinációs szférából, és monodentát koordinációs mód alakult ki.

Nagyszámú, szerkezetileg különböző ⁿBu₂Sn(IV)-karboxilato és egyéb Sn–O kötést tartalmazó komplex rendelkezik jelentős *in vitro* antitumor aktivitással. Közülük néhány nem mérgező az emlősökre [88Cr], ugyanakkor nagyobb az antitumor aktivitása, mint a ciszplatinnak [83Ta, 89Pe, 92Gi3, 94Gi, 95Gi2, 95Gi3]. Ugyancsak kimutatták, hogy a di-butilsztannilén alkoxidok (beleértve a di-*n*-butilón(IV) *D*- vagy *L*-tartarátok enantiomerjeit is) szintén nagyobb rákellenes hatást fejtenek ki, mint a ciszplatin. A hatásmechanizmus a következő: mindegyik vegyület előbb hidrolizál, eközben közös citotoxikus átmeneti termék képződik. Ez az átmeneti termék megtámadja a mitokondrium funkciós csoportjait [97Ng1]. A [ⁿBu₂Sn(IV)]²⁺ dihidroxi-benzoátok szintén jelentős antitumor aktivitást mutatnak különböző emberi rákos sejtenyészetek ellen [92Gi3, 95Gi2]. Azonos ligandumot tartalmazó komplexek esetén a [ⁿBu₂Sn(IV)]²⁺ származékok a legaktívabbak, amelyek közül számos még a ciszplatinnál is hatásosabb, például az A498 humán veserák sejtenyészetekkel szemben [95Gi2, 95Gi3] (2.2.1. táblázat).

2.2.1. táblázat. Néhány ⁿBu₂Sn(IV)-*bisz*(diklorobenzoát) és két alkalmazott tumorellenes szer LD₅₀ (ng ml⁻¹) értéke öt humán ráksejt típuson kipróbálva, *in vitro* körülmények közt [95Gi2]

vegyület	MCF-7	EVSA-T	IGROV	WiDr	A498
[2,3-(OH) ₂ C ₆ H ₃ COO] ₂ SnBu ₂	7	43	51	90	50
[2,4-(OH) ₂ C ₆ H ₃ COO] ₂ SnBu ₂	16	54	85	120	130
[2,5-(OH) ₂ C ₆ H ₃ COO] ₂ SnBu ₂	4	48	60	115	100
[2,6-(OH) ₂ C ₆ H ₃ COO] ₂ SnBu ₂	15	58	110	130	130
[3,5-(OH) ₂ C ₆ H ₃ COO] ₂ SnBu ₂	130	130	120	500	280
<i>Karboplatin</i>	5500	1100	780	1500	3500
<i>Ciszplatin</i>	800	1200	79	650	1200

MCF-7 (mellrák), EVSA-T (mellrák), IGROV (petefészekrák), WiDr (vastagbélrák) és A498 (veserák); LD₅₀: a tumorsejtek felének elpusztításához szükséges koncentráció

A vizsgálatok másik fő iránya a fenilón(IV)-származékok antitumor aktivitásának tanulmányozása volt. A trifenilón(IV)-hidroxid (Duter[®]) valamint trifenilón(IV)-acetát (Brestan[®]) a mezőgazdaságban alkalmazott peszticidek. Ezek a vegyületek önmagukban is rendelkeznek antitumor aktivitással, ugyanakkor karcinogén hatásuk nincs. Gielen és mtsai.

nagyszámú szubsztituált trifenilón(IV)-benzoátot állítottak elő, és Mössbauer-, illetve ^1H , ^{13}C valamint ^{119}Sn NMR-spektroszkópiai módszerekkel meghatározták a szerkezetüket. A vegyületeket különösen hatékonyak találták *in vitro* körülmények között az MCF-7 és a WiDr humán rákos sejttípusokkal szemben [92Gi2].

James és mtsi. négy {O,O} donoratomot tartalmazó ligandum trifenilón(IV)-komplexét állították elő és IR-, NMR-spektroszkópiai, illetve röntgenkristallográfiai módszerekkel vizsgálták szerkezetüket [98Ja]. Eredményeik azt mutatták, hogy a *p*-etoxibenzoésav és az acetilszalícilsav trifenilón(IV)⁺-nal képzett komplexeiben az ón körül torzult T_h szerkezet alakult ki, amelyben csak Sn–O kötések vannak. A ftálsavszármazékban a két négyes koordinációs számú ónatom között egy ftálsav molekula képez hidat. A ligandumok karboxilátcsoportjai ugyan aszimmetrikus bidentát módon koordinálódnak, de a hosszabb Sn–O kötéstávolság miatt (264–284 pm) négyszeresen koordinált óncentrumok jelenlétét ajánlották a kristályos vegyületekben. A három komplex monomer szerkezetű, míg a szalicilaldehid komplex lánc típusú polimer, amelyben az ón TBP környezetben található. A fenilcsoportok mindegyike *eq* helyzetben van, míg a polimerizáció az *ax* pozíciókban lévő aldehidcsoport és a fenolát oxigénatomjain keresztül történik meg.

A hidroxikarbonsavak ónorganikus komplexeiben a hidroxilcsoport hidat képez az óncentrumok között [94Ti], ami polimer szerkezetű komplexek kialakulásához vezet. Ez azonban függ az alkilcsoportok térigényétől, ugyanis nagyméretű csoportok esetén (pl. *i*-Pr₃Sn–OCOCH₃) a szterikus gátlás miatt nem játszódik le a polimerizáció [88Ng].

A citromsav, többszörös kelátképző tulajdonságának köszönhetően, hatékonyan komplexálja a szervetlen [97De, 92Ko] és az ónorganikus kationokat egyaránt [90Ar, 99Ho]. Holeček és mtsi. hat tributil-ón(IV)-citrát illetve három tributil-ón(IV)-propán-1,2,3-trikarboxilát szerkezetét vizsgálták [99Ho]. Eredményeik szerint nem koordinálódó oldószerben izolált molekulaként vagy ionpárként vannak jelen a vegyületek. A központi atom körül pszeudotetraéderes geometria alakul ki. Koordinálódó oldószerben az ón *transz*-TBP geometriájú, az oldószer koordinációja miatt. Szilárd fázisban polimer komplex képződik, amelyben hídként koordinálódó karboxilátcsoportok találhatóak, ami jellemző a legtöbb triorganoón(IV)-karboxilátra [84Mo, 91Ca, 91Ti, 91Ng, 94Ti].

Az *N*-piruvoil-aminosav-oximok [$\text{CH}_3\text{C}(=\text{NOH})\text{CONHCHR}-\text{CO}_2\text{H}$, ahol: R az aminosav-oldallánc] és a 2-hidroxi-iminokarbonsavak [$\text{RC}(=\text{NOH})\text{CO}_2\text{H}$] a dipeptidek és a 2-aminosavak szerkezeti analógjai. Annyiban különböznek a dipeptidektől, hogy a terminális aminocsoport [$\text{CH}(\text{NH}_2)$] helyén oximcsoport [$\text{C}(=\text{NHO})$] található. Mindkét vegyületcsoport modellvegyülete lehet a fém–protein kölcsönhatásoknak. Ugyancsak szerepet játszhatnak a fémionok felszívódásában a biológiai rendszerekben. A szilárd komplexeikben ezek a vegyületek ambidentát ligandumokként viselkednek, és különböző ionos formákban fordulhatnak elő [89La, 90Dv1, 90Dv2]. Az *N*-piruvoil-aminosav-oximok koordinációs tulajdonságai függenek a molekulában levő planáris $\text{CH}_3\text{C}(=\text{NOH})\text{CONH}$ vázról, amely képes különböző átmeneti fémionokkal [pl. Cu(II)] kelátgyűrűket képezni. Például., ha az N_{oxim} , illetve az $N_{\text{deprotonált}}$ amid koordinálódik, a konformáció nem változik meg, míg az N_{oxim} , illetve az O_{karbonil} koordinációja esetén a ligandum hidroxiiimino csoportja az amid-

karbonil-csoporthoz képest *transz* helyzetből *cisz* helyzetbe megy át. Másrészt nem kizárt annak a lehetősége sem, hogy az oximcsoport oxigénatomján keresztül létesíti a kötést. E ligandumok átmeneti fémekkel képzett komplexeit szilárd állapotban már néhány munkában tanulmányozták. Például az oximok a Pd(II)-ionhoz az N_{oxim} atomon keresztül koordinálódnak [92We]. Tudomásunk szerint ónorganikus komplexeiket még nem vizsgálták.

2.3. A karboxil- és/vagy hidroxilcsoportot tartalmazó piridin- és kinolin-származékok ónorganikus komplexei

A piridin-karbonsavak közül legkiterjedtebben a 2-pikolinsav illetve a piridin-2,6-dikarbonsav (dipikolinsav) koordinációs kémiai tulajdonságait vizsgálták, mivel ezek a ligandumok rendkívül változatos komplexképző tulajdonságokkal rendelkeznek. A dipikolinsav rendkívül stabil kelátokat képez a legtöbb fémionnal [78Ca, 89Du], bidentát [98Zh, 91He], tridentát [98Ch], tetradentát [Hu89] vagy hídtípusú ligandumként [80Na]. Képes továbbá – a pikolinsavval egyetemben – stabilizálni egyes fémionok ritkán előforduló oxidációs állapotait is [73Ho]. A többi piridin-dikarbonsav izomer – a piridin-2,3-, -2,4- és -2,5-dikarbonsav – a 2-pikolinsavhoz hasonló, kétfogú {N,O} kelátképzőként viselkedik, ahol a nitrogéntől távolabbi karboxilcsoport sokkal renyhébb. A piridin-3,4- és -3,5-dikarbonsavak koordinációs viszonyairól azonban kevesebbet tudunk. A ligandumok fontos jellegzetessége az eltérő biológiai aktivitásuk. A dipikolinsav, valamint a piridin-2,4- és -2,5-dikarbonsavak a 2 β -hidroxiláz enzim, illetve a hasonló mechanizmusú prolin 4-hidroxiláz enzim inhibitorai [91Gr].

A 2-pikolinsav illetve a piridin-2,6-dikarbonsav különböző ón(IV)organikus kationokkal előállított komplexeinek szerkezetét már régóta tanulmányozzák. Naik és mtsi. e két ligandum nagyszámú ón(IV)- és organoón(IV)-komplexét vizsgálták IR és Mössbauer spektroszkópiai módszerrel [70Na]. Az utóbbi komplexek kísérleti kvadrupólus felhasadás értékeinek (Δ_m) nagysága minden vegyület esetében *transz* C–Sn–C elrendeződésre utalt. A *transz*-pikolináto- illetve a *cisz*-8-hidroxikinolináto komplexek [68Mu] izomereltolódás (δ) értékei közötti jelentős eltérés (0,5 mm/s) a *transz* komplexekben az ónatom sokkal kifejezettebb *s* karakterére mutat rá.

Sandhu és Boparoy egy közleménysorozatban számoltak be a 2-pikolinsav, a nikotinsav és az izonikotinsav, valamint ezek N-oxidjainak négy különböző [diorganoón(IV)]²⁺ kationnal (R = CH₃, *n*-C₄H₉, *n*-C₈H₁₇, C₆H₅CH₂) alkotott komplexének előállításáról és vizsgálatáról [91Sa1, 91Sa2, 92Sa2]. A komplexek szerkezetét IR-, Mössbauer- és ¹H NMR-spektroszkópiai vizsgálatokkal határozták meg. A *n*-butil-, illetve *n*-oktil-származékokat monomer, míg a metil- és benzil-származékokat polimer szerkezetűeknek találták az oldhatósági vizsgálatok alapján. Jelentős különbséget tapasztaltak a ligandumok karboxilátcsoportjának koordinációs módjában. Nevezetesen, a 2-pikolinsav és N-oxidjának komplexeinél kizárólag monodentát, míg a nikotinsavnál, a nikotinsav N-oxidnál, illetve az izonokotinsavnál kizárólag bidentát típusú koordinációt javasoltak az aszimmetrikus és szimmetrikus karboxilát vegyértékrezgések hullámszámkülönbsége alapján. A ¹¹⁹Sn Mössbauer-paraméterek alapján az ón a 2:1 ligandum–fém mólarányánál előállított

komplexekben torzult *transz* O_h , míg az 1:1 mólarányú komplexekben *transz* TBP környezetben található, a N-oxid származékoknál pedig 1:1 mólarányánál mindkét típusú önkörnyezet együttes jelenlétét azonosították, ahol az óncentrumokat Sn–O–Sn oxigénhidak kötik össze. Az általuk közölt ^{119}Sn Mössbauer-spetroszkópiai adatok diffúz jellege megkérdőjelezi az ajánlott szerkezeteket. Továbbá, a $\Delta_m = 2,15\text{--}2,66 \text{ mms}^{-1}$ értékekhez hozzárendelt TBP geometriában a szerves csoportok *transz* helyzete szintén vitatható [84Pa]. Mivel a komplexeket nem sikerült röntgenkristallográfiás mérésekre alkalmas egykristályként kinyerni, újra előállítottuk e ligandumok di- és triorganoón(IV)-komplexeit és tanulmányoztuk a szerkezetüket.

A nikotin- és izonikotinsav a triorganoón(IV)-kationokkal szilárd állapotban a 2.2.1. a. ábra szerinti TBP, lineáris polimer szerkezetű komplexeket képez. A három fenilcsoport a polimer tengelyére merőleges síkban található. A röntgendiffrakciós mérések eredményei azt mutatták, hogy a N–Sn–O torziós szög mindkét ligandum komplexében csupán néhány fokkal tér el 180° -tól [89Ng, 92Ng, 04Yi].

A röntgendiffrakciós vizsgálatok eredményei azt mutatták [89Pa], hogy a *tetra*(2-pikolináto) tetraorgano-sztannoxánban $\{[\text{Bu}_2\text{Sn}(2\text{-pic})]_2\text{O}\}_2$ egy centroszimmetrikus síknégyszetes Sn_2O_2 sztannoxán gyűrű és további két $\text{Bu}_2\text{Sn}(2\text{-pic})$ egység található. Az endociklusos óncentrumok környezete jó közelítéssel torzult TBP, míg az exociklusos ónatomok O_h környezetben helyezkednek el. Az elsőben a C–Sn–C kötőszög $133,4(3)^\circ$, míg az utóbbiban ez az érték $148,4(3)^\circ$ volt, ami már jobban megközelíti a két butilcsoport *transz* elrendeződését. A tetramerben a négy karboxilátcsoport kétféle módon koordinálódik. Kettő monodentátként viselkedik (Sn–O = 213 pm), míg a másik kettő hídként (Sn–O = 230; 247 pm) köti össze a két ónatomot.

A piridin-2,6-dikarbonsav ónorganikus komplexeinek előállítását és szerkezetét szintén tanulmányozták. Számos komplexet egykristályként sikerült előállítani, és röntgendiffrakciós módszerrel határozták meg a szerkezetüket. Az 2.3.1. táblázatban összefoglaltam e ligandum és a 2-pikolinsav különböző ónorganikus kationokkal alkotott komplexeinek szerkezeti paramétereit.

A biológiai vizsgálatok eredményei azt mutatták, hogy a vegyületek jelentős része antitumor aktivitással rendelkezik [87Gi, 02Gi]. Az aktivitás mértékének meghatározó feltétele az Sn–N kötés megléte, illetve annak erőssége. A vizsgált komplexekben ez a 226–233 pm tartományba esett, ami a kötéserősség, illetve kötésstabilitás, ennek függvényében a rákellenes aktivitás szempontjából megfelelő érték. Atassi úgy véli, hogy a vízoldható organoón vegyületek sokkal aktívabbak, mint a csak szerves oldószerekben oldható hasonló összetételű és szerkezetű komplexek [85At]. Ezen a gondolaton elindulva, Gielen és mtsi. [93Wi, 97Ng2] előállítottak jónéhány tetraetil-ammónium-(diorgano)-(halogeno)(piridin-2,6-dikarboxilátó)-sztannátot (a halogenid = Cl^- vagy F^-), amelyek fiziológiás körülmények között jól oldódtak vízben, és nagyobb hatásúak, mint a kiindulási vegyületek. A vegyületeket hasonló módon állították elő, mint az analóg tetraetil-ammónium-diorgano-(halogeno)-tioszalicilátó-sztannátokat [92Bo]. A Mössbauer-paraméterek ($\Delta_m = 3,50\text{--}4,23 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$) arra

mutattak, hogy a piridin-2,6-dikarboxilátó komplexekre is jellemző az ón körül levő hetes koordinációs szám [87Gi, 89Hu].

2.3.1. táblázat. A 2-pikolinsav (1-6) és a piridin-2,6-dikarbonsav (7–14) különböző ón(IV)organikus kationokkal alkotott komplexeinek jellemző szerkezeti paraméterei

No	Molekulaképlet	Kation	Szerk.	KSz.	Ligand. koord.	COO ⁻ koord.	Hiv.
1.	[R ₂ Sn(O ₂ CC ₅ H ₄ N- <i>o</i>)Cl] _n	Me ₂ Sn ²⁺	<i>c</i> -O _h	6	trd.	bd	83No
2.	[R ₂ Sn(O ₂ CC ₅ H ₄ N- <i>o</i>) ₂] _n	Me ₂ Sn ²⁺	<i>t</i> -PBP	7	bd.; trd.	md.; bd	87Lo
3.	[R ₃ Sn(O ₂ CC ₅ H ₄ NH)NCS] _n	Ph ₃ Sn ⁺	<i>p</i> -TBP	5	md.	md	86Ga
4.	{[R ₂ Sn(O ₂ CC ₅ H ₄ N- <i>o</i>)] ₂ O ₂ }	Bu ₂ Sn ²⁺	<i>t</i> -O _h ; <i>m</i> TBP	6, 5	bd.; trd.	md.; hmd	89Pa
5.	[R ₂ Sn(O ₂ CC ₅ H ₄ N) ₂]	¹ Bu ₂ Sn ²⁺	<i>t</i> -O _h	6	bd.	md	94Ju
6.	[R ₃ Sn(O ₂ CC ₅ H ₄ N) ₃]	BzSn ³⁺	PBP	7	bd.	md	02Yi
7.	[R ₂ Sn((O ₂ C) ₂ C ₅ H ₃ N)(H ₂ O)] ₂ (H ₂ O) ₂	Me ₂ Sn ²⁺	<i>t</i> -PBP	7	tetd.	md.; hmd	89Hu
8.	{R ₂ Sn[(O ₂ C) ₂ C ₅ H ₃ N](H ₂ O)] _n	Ph ₂ Sn ²⁺	<i>t</i> -PBP	7	tetd.	md.; bd	87Gi
9.	[R ₂ Sn((O ₂ C) ₂ C ₅ H ₃ N)(CH ₃ OH)] ₂	Bz ₂ Sn ²⁺	<i>t</i> -PBP	7	tetd.	md.; hmd	02Yi
10.	[R ₂ Sn((O ₂ C) ₂ C ₅ H ₃ N)(H ₂ O)] ₂	Bu ₂ Sn ²⁺	<i>t</i> -PBP	7	tetd.	md.; hmd	89Hu
11.	{[R ₂ Sn((O ₂ C) ₂ C ₅ H ₃ N)(H ₂ O)] ₂ ((C ₆ H ₅ N) ₂ NH)}	Bu ₂ Sn ²⁺	<i>t</i> -PBP	7	tetd.	md.; hmd	00Ng1
12.	[R ₂ Sn((O ₂ C) ₂ C ₅ H ₃ N) ₂ (C ₁₂ H ₂₂ NH ₂) ₂ (H ₂ O)]	Bu ₂ Sn ²⁺	<i>t</i> -PBP	7	trd. bd.	2md. bd.	97Ng2
13.	[R ₃ Sn((O ₂ C) ₂ C ₅ H ₃ N)((C ₆ H ₁₁) ₂ NH ₂) _n	Bu ₃ Sn ⁺	<i>p</i> -TBP	5	bd.	2md.	91Ng
14.	[R ₃ Sn((O ₂ C) ₂ C ₅ H ₃ N)(C ₆ H ₅ NH ₂ CH ₃) _n	Bu ₃ Sn ⁺	<i>p</i> -TBP	5	bd.	2md.	00Ng2

Rövidítések: *c* = cisz, *t* = transz, *p* = planáris, *m* = mer, TBP = trigonális-bipiramis, O_h = oktaéder, PBP = pentagonális-bipiramis, md = monodentát, bd = bidentát, trd = tridentát, tetd = tetradentát, hmd = híd-monodentát

A hidratált Me₂Sn(IV)²⁺, a [ⁿBu₂Sn(IV)]²⁺ [89Hu] és a Ph₂Sn(IV)²⁺ [91Gi] kationoknak a piridin-2,6-dikarbonsav észterszármazékai, ha reakcióba lépnek a tetraalkilammónium-halogenidekkel, akkor tetraalkilammónium-diorgano-halogeno-(2,6-piridin-dikarboxilátó)-sztannátok képződnek. E vegyületek mindkét csoportja igen nagymértékű *in vitro* antitumor aktivitást mutat.

A bisz(diciklohexil-ammónium) bisz(piridin-2,6-dikarboxilátó)dibutil-sztannátban hetes koordinációs számú ónatomot találtak. A ¹¹⁹Sn CP/MAS NMR-spektroszkópiai módszerrel mért kémiai eltolódás, δ = -424,9 ppm. Ezt a hozzárendelést nagymértékben alátámasztotta a monohidrát röntgendiffrakciós vizsgálata, amelyben az ónatomot *transz*-C₂SnNO₄ PBP [Sn–C = 204; 206 pm C–Sn–C = 168,9°] geometriai környezetben találták. A ligandum egyik karboxilátcsoportja kelátként koordinálódik (Sn–O = 223; 226 pm; Sn–N = 228 pm), míg a másik csak a karboxilátcsoporton át koordinálódik az ón központi atomhoz (Sn–O = 241, 244 pm). A vízmentes komplexeknek nagyobb az *in vitro* antitumor aktivitása, mint a ciszplatiné vagy a karboplatiné [97Ng2]. A diorganoón(IV)-dipikolinát komplexnél a mért Δ érték nagysága (4,2-4,7 mm·s⁻¹) is arra mutat, hogy az ón hetes koordinációs számú.

Ismereteink szerint a hidroxipiridinek ónorganikus kationokkal való kölcsönhatását eddig nem vizsgálták, csupán az átmenetifém-komplexeik szerkezetére találhatunk példákat [98Wa, 02Ma, 01Ca]. A hidroxipiridinek hasonló szerkezetű komplexeket képezhetnek, mint a piridin-karbonsavak. A komplexek stabilitása azonban jóval kisebb. Összehasonlítva például

a 2-hidroxi-2-pikolinsavval, az előbbinél a négytagú kelátkötés kialakulásával egy feszült szerkezet jön létre, míg utóbbi öttagú kelátgyűrűt képez. A 2-, 3- és 4-hidroxi-2-pikolindinek a komplexeikben egyfogú [01Ca, 95Ca, 99Zh], illetve kétfogú kelátként [00An], valamint hídként is koordinálódhat [98Wa, 02Ma]. A vegyületek amfoter jellegűek, a 2- és 4-hidroxi-2-pikolinnél pedig *oxo-enol* tautomeriára is lehetőség van. Reakcióikban fenolként viselkednek. A di- és trihidroxi-2-pikolindinek a monohidroxi-2-pikolindinekhez hasonlóan tautomerizálódnak és hidroxipikolinként reagálnak.

A 2-hidroxi-2-pikolinnal analóg 2-merkaptopikolidin és származékainak ónorganikus komplexeit behatóan tanulmányozták szilárd állapotban és oldatban egyaránt [94Sc, 96Co, 97Hu, 98Sc]. A $\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{L}$ komplex röntgendiffrakciós vizsgálata azt mutatta, hogy a központi atom négytagú kelátgyűrűt képez a bidentát 2-merkaptopikoliddal, az igen rövid N–Sn–S kötéstávolságok és a meglehetősen kicsi kötésszög $64,8(1)^\circ$ pedig igen erősen torzult TBP szerkezetre utal. Az R_2SnL_2 vegyületek torzult O_h (inkább aszimmetrikus trapezoid) szerkezetűek, amelyekben az alkilcsoportok *transz* pozícióban, míg a {S} és a {N} donoratomban *cisz* helyzetben vannak. A monoorganoón(IV)-komplexek összetétele $\text{RSn}(\text{L})_3$, szerkezetük pedig torzult PBP [97Hu].

A 8-hidroxi-2-pikolidin (oxin) vízben rosszul oldódó komplexeket képez. Ennek köszönhetően fémionok kimutatására vagy kvantitatív meghatározására alkalmazható. A komplexekben a 2-pikolidinához hasonlóan általában stabil öttagú kelátgyűrű alakul ki. Az oxinnak és néhány származékának erős baktericid hatása van, ami éppen komplexképző sajátosságával magyarázható. A gyógyászatban a szulfátja, néhány jódozott és szulfonált származéka használatos, pl.: *germicid* (8-hidroxi-2-pikolidin-5-szulfonsav), *vioform* (5-klór-7-jód-8-hidroxi-2-pikolidin) és az *enterosept* (6,7-dijód-8-hidroxi-2-pikolidin).

Kiváló komplexképző tulajdonságának köszönhetően $\text{R}_n\text{Sn}(\text{IV})$ komplexeit ($n = 1-3$) is széleskörűen tanulmányozták röntgenkristallográfiás [67Sc, 88Sh, 89We, 95Ke, 99Sc], Mössbauer-, IR-, és NMR-spektroszkópiai módszerekkel [68Mu, 74Ru, 75Ha, 75Sh, 81Da]. Az oxin a szilárd fázisú R_3SnL komplexekben főként bidentát {O,N} módon koordinálódik. Az R_2SnL_2 komplexekben a szerves szubsztituensek és a deprotonált oxin ligandumok általában torzult O_h , ún. kétsapkás T_h környezetben, *cisz* elrendezésben foglalnak helyet [67Sc, 89We, 95Ke]. Az RSnL_3 komplexekben az ón hetes koordinációs számú. A PBP környezetben a szerves csoport található az egyik, míg egy {N} donoratomban a másik *ax* pozícióban [74Ru, 99Sc].

2.4. Az ón(IV)organikus vegyületek kimutatására, illetve mennyiségi meghatározására alkalmazott analitikai módszerek

Az ónorganikus vegyületek széleskörű alkalmazásának köszönhetően a környezetbe került ónorganikus vegyületek sorsáról egyre többet lehet megtudni az utóbbi időben. Korhadásgátló festékekkel való felhasználásuk miatt az édes- és tengervízben egyaránt megtalálhatóak. Tengeri élőlényekben az ónorganikus vegyületek akkumulálódásának vizsgálata során legnagyobb mennyiségben $^{109}\text{Sn}(\text{IV})^{2+}$ -t mutattak ki; a $^{117}\text{Sn}(\text{IV})^+$ és a $^{115}\text{Sn}(\text{IV})^+$ felhalmozódását kisebb mértékűnek találták [93Ts].

E tapasztalatok eredményeiként az ónorganikus vegyületek használatát környezetvédelmi és egészségvédelmi okokból megszigorították, sok országban be is tiltották. A már fennálló szennyezettség meghatározására irányuló törekvések ugyanakkor ösztönzőleg hatottak számos új, koncentrációjuk meghatározására szolgáló analitikai módszer kifejlesztésére.

Az ónorganikus vegyületek óntartalma a környezeti mintákban igen gyakran SnO_2 formájában kerül meghatározásra, amelyre az ónorganikus rész elroncsolása után kerül sor különböző analitikai módszerek segítségével. Egyik ilyen, jó szelektivitással használható módszer az atomabszorpciós spektroszkópia (AAS) különböző lángtípusok variálásával. Mivel a módszer érzékenysége viszonylag alacsony, általában dúsítási, illetve elválasztási műveleteket kell elvégezni a környezeti minta óntartalmának meghatározása előtt [76We]. A hidridképzéses eljárás alkalmazása lángatomabszorpciós spektroszkópiával [82Ma] vagy induktív csatolású plazma atomemissziós spektroszkópiával [79Th] kapcsolva körülbelül ezerszer kisebb kimutatási határértéket eredményez (0,05-25 $\mu\text{g/l}$). Az érzékeny, ón-szelektív lángfotometriás detektor kifejlesztése, amely segítségével az illékony ón komponensek gázkromatográfiásan analizálhatók, az abszolút detektálási határt 10^{-12} g (1 pg) alá csökkentette [96At].

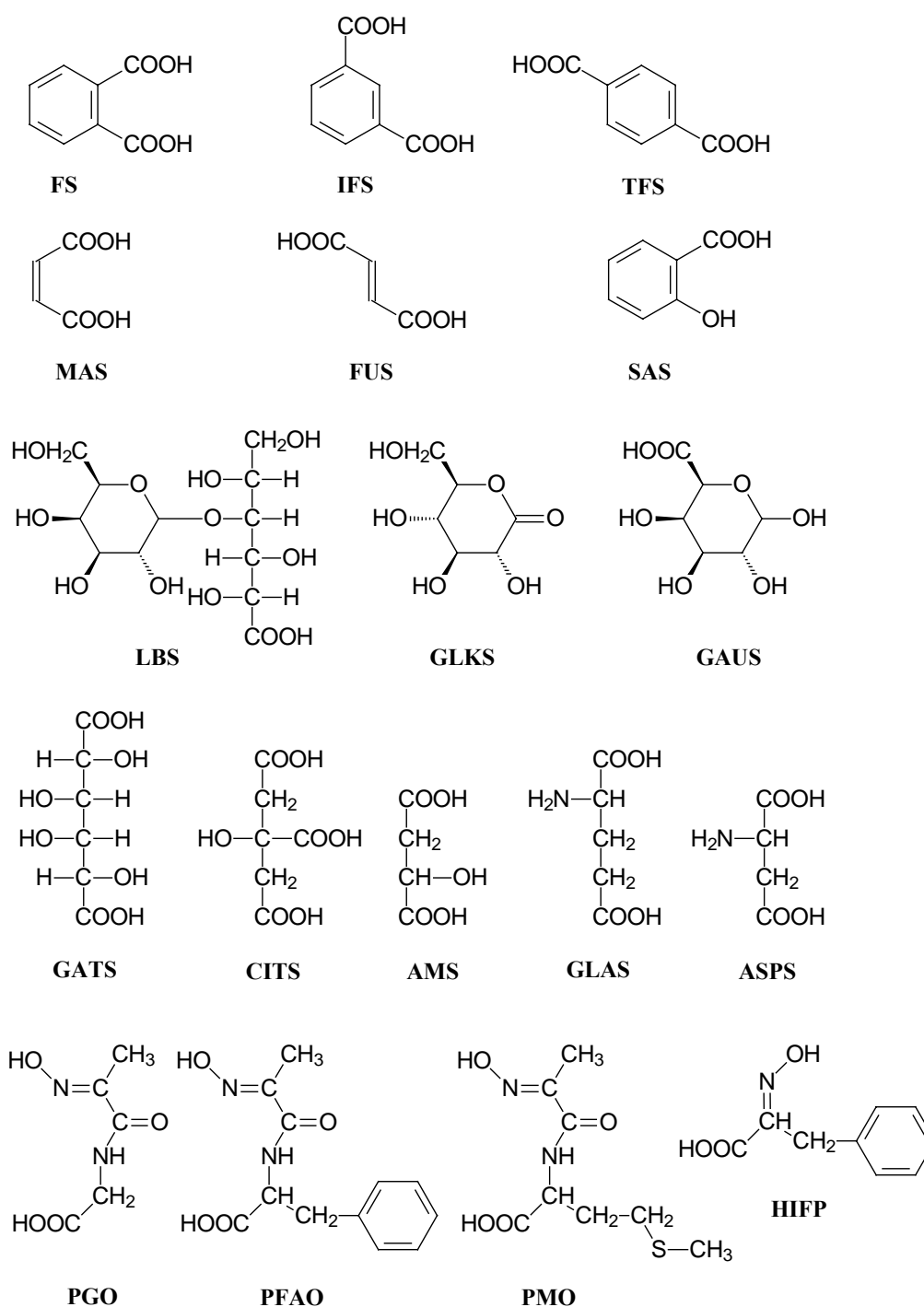
Mivel a legtöbb analitikai módszer kimutatási határa nem elegendő a természetes vizekben előforduló ng/l (ppt) ónkoncentrációk meghatározásához – szelektivitásuk is limitált a szerves részre vonatkozóan –, ki kellett fejleszteni olyan analitikai eljárásokat, amelyekkel elvégezhető az ónorganikus vegyületek speciációja is [91Pi]. Ennek igen hatékony módszerei az irodalomból ismert lebontási vagy extrakciós eljárások. Ezeket kombinálták különböző olyan kémiai átalakításokkal, amelyek során hidrofób ónorganikus vegyületek keletkeznek, és amelyekből a kiindulási ónvegyületek mennyiségére lehet következtetni ónszelektív detektorokkal kapcsolt kromatográfiás vizsgálatokból. A kémiai manipulációk azonban megváltoztathatják az organoón vegyületek relatív mennyiségét, így esetleg nem kapunk valós képet a környezetben való megoszlásukról.

Igen sokféle minta vizsgálatáról számolnak be az irodalomban a növényi eredetűektől egészen a nehezen feldolgozható mintákig [96Wa, 96Va, 91Mo]. E tekintetben Ebdon, Goodall, Fry és mtsi. munkái [93Go, 97Eb] igen figyelemre méltóak. Ezekben az irodalmakban a szerzők fokozott figyelmet fordítottak a szuszpenzió részecskeeloszlásának az analízis precizitásához és hitelességéhez való hozzájárulására. Ezek alapján teljesen nyilvánvalóvá vált, hogy a primer részecskeméretnek kisebbnek kell lennie $2\ \mu\text{m}$ -nél, és a koaguláció, kicsapódás elkerüléséhez megfelelően nagy koncentrációban alkalmazni kell egy felületaktív anyagot is, hogy biztosítva legyen a minta transzportjának és atomizációjának a hatékonysága [93Go, 97Eb]. Ezeknek a kritériumoknak a megvalósulására azt találták, hogy a sikeres meghatározás előfeltétele vizes kalibrációs standardok alkalmazása.

3. Kísérleti rész

3.1. A felhasznált anyagok

A vizsgált ligandumok (az N-piruvoil-aminosav-oximok és a 2-hidroxiimino-3-fenilpropionsav kivételével) és az ónorganikus vegyületek a kereskedelemben megvásárolható anyagok voltak. A ligandumok szerkezete a 3.1.1. és 3.1.2. ábrákon látható. A vizsgált rendszereket a ligandumok donorcsoportjai, illetve donoratomjai szerint csoportosítottuk.

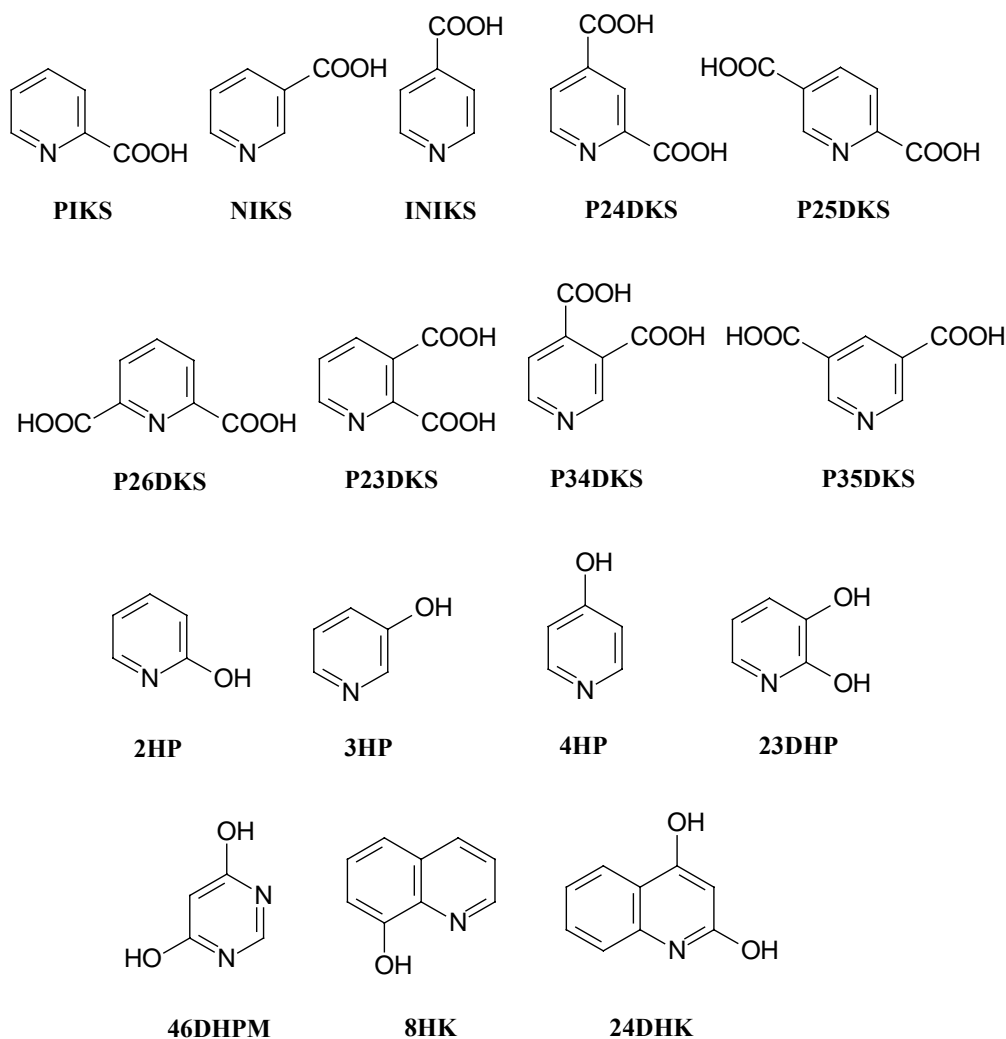


3.1.1. ábra. A vizsgált ligandumok szerkezeti képletei

Az első csoportba a kizárólag karboxilcsoportokat tartalmazó ligandumok és a szalicilsav (SAS) tartozik. A ftál- (FS), az izoftál- (IFS), a tereftál- (TFS), a malein- (MAS), a fumársav (FUS) és a szalicilsav Fluka termékek voltak.

A második csoportba a polihidroxi-karbonsavak és két aminosav tartozik. A D-laktobionsav (4-O- β -galaktopiranozil-D-glükonsav, LBS), a D-glükonsav- δ -lakton (GLKS) és a D-galakturonsav (GAUS) a Fluka, a D-galaktársav (GATS) a Sigma, az almasav (AMS) a Merck, míg a citromsav (CITS), a glutaminsav (GLAS) és az aszparaginsav (ASPS) a Reanal termékei voltak.

A harmadik csoportba az aminosavak oximszármazékai tartoznak, amelyeket Prof. R. D. Lampeka és mtsi. állították elő a Tárász Sevcsenko Egyetemen, Kijevben. A ligandumok tisztaságát standard analitikai módszerekkel, valamint pH-potenciometriai és NMR-spektroszkópiai vizsgálatokkal ellenőrizték. Minden vegyület közel 100 százalékos tisztaságú volt. Ezek a következők: N-piruvoil-glicin-oxim (PGO), N-piruvoil-fenilalanin-oxim (PFAO), N-piruvoil-metionin-oxim (PMO) és a 2-hidroxiimino-3-fenil-propionsav (HIFP).



3.1.2. ábra. A vizsgált ligandumok szerkezeti képletei

A ligandumok negyedik csoportjába különböző piridin-karbonsavak tartoznak: a 2-pikolin- (PIKS), a nikotin- (NIKS), az izonikotinsav (INIKS), a piridin-2,4- (P24DKS), a piridin-2,5- (P25DKS), a piridin-2,6- (P26DKS), a piridin-3,4- (P34DKS), a piridin-3,5- (P35DKS) és a piridin-2,3-dikarbonsav (P23DKS), amelyek Fluka-termékek voltak.

A vizsgált ligandumok utolsó, ötödik csoportjába a hetero {N} atomot tartalmazó aromás hidroxiszármazékok tartoznak: a 2-hidroxi- (2HP), a 3-hidroxi- (3HP), a 4-hidroxi- (4HP), a 2,3-dihidroxi-piridin (23DHP), a 4,6-dihidroxi-pirimidin (46DHPM), a 8-hidroxi- (oxin, 8HK) és a 2,4-dihidroxi-kinolin (24DHK), amelyek Aldrich-termékek voltak.

A Bu_2SnCl_2 , a Bu_2SnO és a Ph_3SnCl a Fluka, míg a ${}^1\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ és a Ph_3SnOH a Sigma-Aldrich termékei voltak. A kiindulási anyagokat további tisztítás nélkül alkalmaztuk. A karboxilátcsoportot tartalmazó ligandumok nátriumsóit pedig tömény vizes oldatból állítottuk elő.

3.2. A komplexek előállítása

Az irodalomból nagyszámú eljárás ismert különböző {O} donoratomot tartalmazó ligandum (aminosavak, piridinkarbonsavak, szénhidrátok, stb.) ónorganikus komplexeinek előállítására [71Da, 74Wa, 84Ru, 86Da, 87Do, 92Kö, 95Gi1, 95Gi2]. Amennyiben az ónorganikus prekursor vízben oldódó vegyület, úgy vizes közegben is előállíthatóak a komplexek a megfelelő pH tartományban. Az ónorganikus kiindulási anyagok többsége azonban nem oldódik vízben. Ezeknél valamilyen megfelelő szerves oldószer (metanol, etanol, propanol, benzol, toluol, petroléter, stb.) alkalmazható oldószerként.

A dolgozatban bemutatott komplexek előállításának módszerei:

1. Közvetlen előállítás ("a"-módszer).

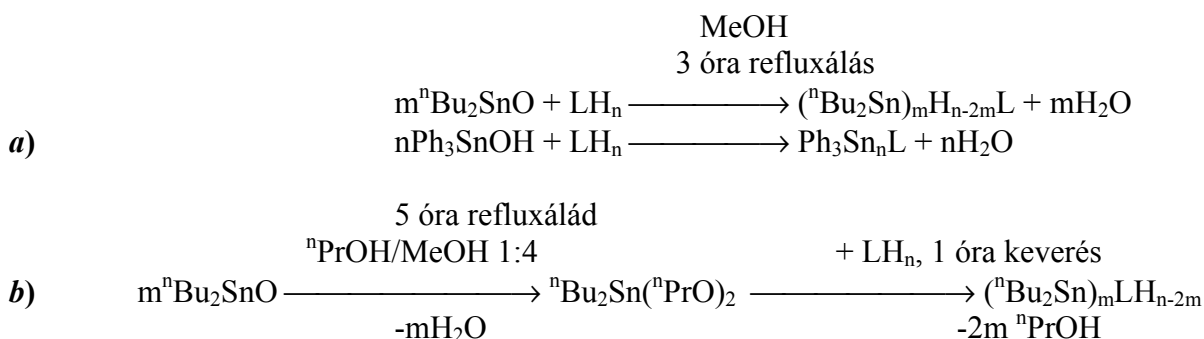
Visszafolyós hűtővel felszerelt gömblombikban 1 g (4 mmol) Bu_2SnO -t 50 cm^3 metanolban fél órán át refluxáltuk. Amikor az oldat már csak enyhén volt opálos (azaz a Bu_2SnO nagy része feloldódott), hozzáadtuk a ligandum megfelelő mennyiségének metanolos oldatát. Ezután tovább folytattuk a refluxálást még két órán keresztül. A refluxálás során néhány esetben azonnal kiváltak a komplexek [${}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)IFS}$, ${}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)TFS}$, ${}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)FUS}$, ${}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)LBS}$, ${}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)GAUS}$, ${}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)CITS}$, ${}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)AMS}$, ${}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)P23DKS}$, ${}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)P24DKS}$, ${}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)P25DKS}$, ${}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)P35DKS}$, ${}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)23DHP}$, ${}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)46DHPM}$ és ${}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)24DHK}$], általában azonban jól oldódó vegyületek képződtek. Az oldatot szobahőmérsékleten állni hagytuk. A kivált komplexeket leszűrtük, és a vegyületeket metanolból vagy kloroformból átkristályosítottuk. A komplexeket exikátorban, P_2O_5 fölött tároltuk. A $\text{Ph}_3\text{Sn(IV)}$ -komplexeket is ezzel a módszerrel állítottuk elő, 0,75 g (2 mmol) Ph_3SnOH -ból kiindulva.

2., ${}^n\text{Bu}_2\text{Sn(OC}_3\text{H}_7)$ -ból történő előállítás ("b" módszer).

1g ${}^n\text{Bu}_2\text{SnO}$ -ot refluxáltunk metanol-*n*-propanol (4:1) elegyében (250 cm^3) öt órán keresztül. Az oxid reakcióba lépett a *n*-propanollal, miközben dibutilón(IV)-propoxid és víz

képződött (**1b.** vázlat). A fenti oldatból a vizet víz-*n*-propanol azeotróp elegyként való desztillációjával távolítottuk el. A víz eltávolítása és az elegy lehűtése után a ligandum megfelelő mennyiségű metanolos oldatát adtuk az oldathoz intenzív keverés mellett. Mivel a ligandumok erősebben koordinálnak az organoón központi atomhoz mint a propanol, így az utóbbi kiszorul a koordinációs szférából. Az oldatot ezután vákuumban bepárooltuk, majd a kivált komplexeket leszűrtük és metanolból vagy kloroformból történő átkristályosítás után exikátorban, P₂O₅ fölött tároltuk.

E módszert a ligandumok első és második csoportjánál alkalmaztuk az **a** módszerrel párhuzamosan. Az elvégzett spektroszkópai vizsgálatok eredményei azt mutatták, hogy néhány esetben ez a módszer nem volt eredményes [ⁿBu₂Sn(IV)FS, ⁿBu₂Sn(IV)MAS és ⁿBu₂Sn(IV)ASPS], a többi alkalommal pedig azonos szerkezetű és összetételű termékek képződtek. Ezért a többi rendszernél csupán néhány esetben használtuk ezt a módszert.



(általában $m = 1$, a PIK, a NIK, az INIK, a monohidroxi-piridin és a -kinolin származékoknál $m = 0,5$, illetve CITS esetében $m = 2$; ennek megfelelően $n = 2$ ill. 1)

1. vázlat. A vegyületek előállítása

3. *R*₂SnCl₂-ből történő előállítás, *R* = ⁿBu, ^tBu (**"c"**-módszer).

Visszafolyós hűtővel felszerelt gömblombikban a ligandum metanolos oldatához megfelelő mennyiségű NaOH-ot vagy CsOH·H₂O-ot adtunk, és 2 órán át refluxáltuk. Hozzáadtuk az ón(IV)organikus vegyületet, és tovább folytattuk a refluxálást. A reakció során kivált sót (ami NaCl vagy CsCl) melegen leszűrtük, és az oldatot állni hagytuk. Számos esetben már a reakcióelegy lehülésekor kivált a komplex. Amennyiben nem, akkor néhány nap elteltével nyertük ki a vegyületet, néhány esetben kristályok formájában [ⁿBu₂Sn(IV)2HP, ⁿBu₂Sn(IV)4HP, ⁿBu₂Sn(IV)(8HK)₂, ^tBu₂Sn(IV)(PIK)₂, ^tBu₂Sn(IV)(INIK)₂, ^tBu₂Sn(IV)-P26DKS, ^tBu₂Sn(IV)(2HP)(OH), ^tBu₂Sn(IV)(3HP)(OH), ^tBu₂Sn(IV)(8HK)₂]. A képződött termékeket leszűrtük, metanolból vagy kloroformból átkristályosítottuk, majd P₂O₅ fölött, exikátorban tároltuk.

3.4. Az alkalmazott vizsgálati módszerek

3.4.1. A komplexek analízise

A komplexek zömének óntartalmát salétromsavas roncsolás után, az SnII 189,98 nm-nél található vonalát felhasználva, egy Jobin-Yvon 24 szekvenciális ICP-AES spektrométer segítségével (Gilson Minipuls 3 perisztatikus pumpa, teflon V-vájtató pneumatikus porlasztó, plazmateljesítmény 1000 W, mintafelszívási sebesség 1,5 cm³/perc, fő argonáramlási sebesség 12 l/perc, burkológáz sebesség 0,4 l/perc) határoztuk meg. Az eredmények az egyes rendszerek tárgyalásánál találhatóak. Néhány komplex óntartalmát az általunk kidolgozott szuszpenzió porlasztásos ICP-AES módszerrel is meghatároztuk.

A szilárd komplexek C-, H-, illetve N-tartalmát Fison Instruments CHNS0-1108 készülékkel határoztuk meg.

3.4.2. A kristályszerkezetek meghatározása

A [ⁿBu₂Sn(PIK)₂]_n és a [ⁿBu₂Sn(P26DKS)(H₂O)]₂ röntgendiffrakciós szerkezetmeghatározása a Bergeni Egyetemen egy Bruker-AXS SMART 2K CCD gyártmányú területmeghatározó diffraktométerrel, 294 K-on történt. A kísérletileg mért abszorpció korrekcióját a SADABS nevű programcsomag felhasználásával végezték el. A szerkezetek meghatározására az ún. direkt módszereket használták, és az illesztés az F^2 teljes mátrixnak a legkisebb négyzetek módszerével való kezelésével történt. Minden hidrogéntől különböző atomot anizotróp módon illesztettek (kezelték). A szénatomhoz kapcsolódó hidrogénatomokat az idealizált helyzetükben illesztették, míg az oxigénhez (vízhez) kötöttek helyzetét a Fourier különbségi térképen rögzítették. A diffrakciós adatok összegyűjtése és az adatfeldolgozás a SMART [99SM] és SAINT [99SA] programokkal történt. Minden más számítást a SHELXS-86 [86Sh], a SHELXL-93 [93Sh] és a XP [92XP] programokkal végezték.

A [^tBu₂SnP26DKS]_n, a ⁿBu₂Sn(8HK)₂, a ^tBu₂Sn(8HK)₂ és a Ph₃Sn(23DHP) komplexek szerkezetét Budapesten, a KKKI Röntgendiffrakciós Osztályán határozták meg. Az adatkészletet ω -2 θ üzemmódban, grafittal monokromatizált MoK α ($\lambda = 0.71073\text{\AA}$) sugárzást használva, Enraf-Nonius CAD4 diffraktométerrel gyűjtötték. A cellaparamétereket 25 reflexió pozíciójából a legkisebb négyzetek módszerével számították ki. Adatredukcióhoz az XCAD4 [96Ha] programot használták. A röntgensugár abszorpció korrekcióját Ψ -scan adatokból számították [68No]. A szerkezetek megoldását a direkt módszerrel, SHELXS-97 programmal [97Sh1] végezték. A hidrogénatomok koordinátáit standard geometriát feltételezve számították ki. A szerkezetfinomítást SHELXL-97 programmal [97Sh2], teljes mátrixon, F^2 -re számolták.

A kristályok fizikai paramétereit és az illesztés eredményeit a függelékben mutatom be.

3.4.3. FT-IR- és Raman-spektroszkópia

A ligandumok, nátriumsóik, illetve di- és triorganoón(IV)komplexeik FT-IR- és Raman színeképét a SZTE Vibrációs Laboratóriumában vettük fel. A szerkezeti információkat a rendelkezésre álló szakirodalom használata mellett [pl. 75Be, 97Na] a komplexek és a kiindulási anyagok színeképeinek összehasonlításával nyertük.

Az infravörös sugárzás középső tartományában ($4400\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) a színeképeket egy Bio-Rad Digilab Division FTS-65A FT-IR típusú spektrométer segítségével szobahőmérsékleten rögzítettük. A színeképek felvételéhez a mintákat KBr pasztillákba préseltük, melyekben a minta tömegszázalékos koncentrációja 1-2% között volt. A pasztilla vastagsága megegyezett a háttérként használt KBr tablettáéval. Minden esetben feltételeztük, hogy a vizsgálandó anyagok szerkezetét a pasztillázás körülményei nem befolyásolták, melyet a szakirodalom is alátámasztott [75Be]. A színeképekből elsősorban a komplexképződés során a ligandumot ért változásokra, deprotonálódásra, a hidrogénkötési rendszer megváltozására, koordinációra következtettünk. A távoli infravörös tartományban ($700\text{--}200\text{ cm}^{-1}$) a színeképeket szobahőmérsékleten, polietilén pasztillában, egy BioRad Digilab Division FTS-40 FT-IR típusú készülékkel vettük fel. Ebben a hullámszámtartományban elsősorban az ónatomhoz közvetlenül kapcsolódó atomokról kaptunk információt a megfelelő vegyértékrezgési sávok (pl. Sn–C, Sn–O, Sn–Cl) azonosításával. A 3.4.3.1. táblázatban a kiindulási ón(IV)organikus vegyületek FT-IR- és Raman-adatai láthatók.

3.4.3.1. táblázat. Az ón(IV)organikus kiindulási anyagok legfontosabb FT-IR-adatai (a Bu_2SnO esetén a Raman-adatokat zárójelben, *dőlt betűvel* adtam meg)

	$^{\text{''}}\text{Bu}_2\text{SnO}$	$^{\text{''}}\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$	$^{\text{'}}\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$	Ph_3SnOH	Ph_3SnCl
$\nu(\text{Sn--OH})$	–	–	–	3617 gy	–
$\nu\text{C--H}$	2954-2856 ne, (2968-2856 e)	2959-2857 ne	2965-2855 ne	3065 gy 3046 gy	3070 gy 3052 gy
$\gamma_{\text{fenil}}\text{C--H}$	–	–	–	694 ne, 723 ne	693 ne, 722 ne
$\nu_{\text{a}}\text{Sn--C}$	595 e, (598 ne)	601 szgy	600 gy	–	–
$\nu_{\text{sz}}\text{Sn--C}$	565 ne, (573 k)	–	–	–	–
$\nu\text{Sn--O}$	451 k	–	–	455 gy, 446 gy	–
$\nu\text{Sn--Cl}$	–	397 k	341 e	–	341 e

(a: aszimmetrikus, sz: szimmetrikus; a sávok intenzitása és alakja: gy: gyenge, k: közepes, e: erős, ne: nagyon erős, sz: széles)

A Raman-színeképeket egy BioRad Digilab Division FT Raman-spektrométeren $0,5\text{ cm}$ átmérőjű üvegcsőben vagy üvegapillárisban rögzítettük.

Mivel a dolgozatban bemutatott komplexek többségénél a ligandumok karboxilcsoportot is tartalmaznak, röviden ismertetem a csoport kötésrendszerével kapcsolatos abszorpciós sávok vizsgálata alapján levonható következtetések elméleti hátterét.

A karboxilátcsoport FT-IR és Raman spektroszkópiai vizsgálatai alapján levonható következtetések

Az egyszerű monokarbonsavak esetében talált gyűrűs dimer szerkezetet energetikai szempontból a hidrogénhidak kialakulása stabilizálja. Ez a domináns forma a karbonsavak olvadékaiban, apoláris oldószerekkel készített oldataikban és gőz állapotban is. Szilárd állapotban és vizes oldatban a nyílt szénláncú, egy hidrogénhíddal összekötött dimer, illetve oligomer létezését feltételezik inkább [75Be].

Aromás (dimer) karbonsavaknál a $\nu\text{C}=\text{O}$ rezgési sáv $1695\text{-}1665\text{ cm}^{-1}$ hullámhossztartományban található. Az aromás gyűrű szubsztituensei a helyzetüknek és kémiai sajátágaiknak megfelelően befolyásolják a karboxilátcsoport sávjainak hullámszámát. Pl. nagy térkitöltésű, *orto*-helyzetű szubsztituensek esetében például a ciklikus dimer forma kialakulása gátolt, így a monomer forma abszorpciója megjelenik 1725 cm^{-1} körül. A piridinkarbonsavaknál a szóbanforgó sáv megjelenési helye szintén el van tolódva a magasabb frekvenciaértékek irányába ($1700\text{-}1730\text{ cm}^{-1}$) a lehetséges intra- és intermolekuláris kölcsönhatások következtében. Extrém példája ennek a piridin-2,4-dikarbonsav, ahol a $\nu\text{C}=\text{O}$ sáv 1794 cm^{-1} értéknél található.

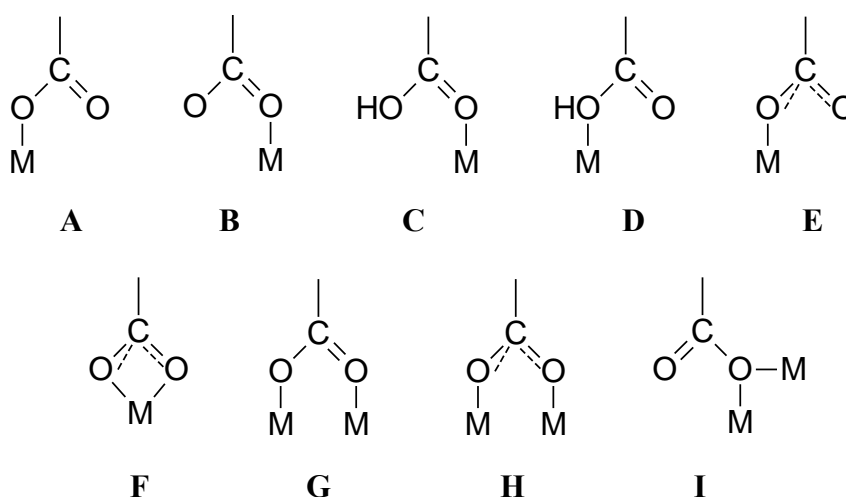
A karboxilátion a karboxilcsoport deprotonálódása révén keletkezik, és ez az egyik legismertebb rezonanciastabilizált molekularészlet, melyben egy háromcentrumos 4π delokalizált elektronrendszer alakul ki. Négy, koordinációs szempontból fontos nemkötő elektronpárt is tartalmaz, amelyek a C–O kötéssel, az sp^2 hibridállapotnak megfelelően, ± 120 fokos szöveget zárnak be és a csoport síkjában helyezkednek el. Ebből következik, hogy a nem koordinált karboxilátcsoport két oxigénje egyenértékű, a nemkötő elektronpárok azonban a karboxilcsoport hidrogénjéhez hasonlóan, a másik oxigénhez viszonyítva *szin* vagy *anti* helyzetben lehetnek, és bázicitásukban is eltérőek. Ennek megfelelően a karboxilátion igen változatos formában képes koordinációs kötés kialakítására a fémionokkal (3.4.3.1. ábra). A karboxilátion mint a legtöbb ligandum, amely oxigéneken keresztül kötődik, gyenge terű.

A fém-karboxilátok esetében is, a kialakuló szerkezet szempontjából a fémion töltése, külső elektrónhéja és természetesen a mérete a meghatározó. Az első két esetben a fém-karboxilátok nem mutatnak speciális sajátosságokat. A fémion mérete azonban a karboxilátcsoporthoz viszonyítva két összehasonlításban is érdekes lehet. Az egyik természetesen a karboxilátban kötött oxigén méretéhez való viszonya, amely megszabja, hogy hány karboxiláttoxigén helyezkedhet el maximálisan a fémion körül. A másik a karboxilátcsoport egészéhez viszonyított mérete, amely megszabja, hogy mely típusú koordinációs elrendeződések lehetségesek geometriailag. Az organoón(IV)kationok méretbeli sokszínűsége miatt komplexeikben a karboxilátcsoport igen változatos módon (egyfogú, kétfogú híd, kelát) koordinálódik, mint ahogy az Tiekink organoón(IV)-komplexe röntgenkristallográfiás szerkezetvizsgálatait összefoglaló munkájában olvasható [91Ti].

A különböző koordinációs módok és az R csoport is befolyásolja a rezgési spektrumot, ezért felmerült az igény, hogy olyan spektrális paramétereket találjanak, amelyek lehetővé teszik az egyes koordinációtípusok közötti választást. Mehrotra és Bohra monográfiája [83Me] tárgyalja, hogy milyen megfontolások alapján alakult ki az a nézet, hogy a

karboxilátcsoport vegyértékrezgéseinek frekvenciakülönbsége a legjobb paraméter, amely alapján megítélhető a koordináció módja.

A monográfiában még nem szerepelt Deacon és Phillips összefoglaló cikke [80De], amely kristályszerkezeti adatok ismeretében kritikusan elemzi az IR-adatokból leszűrhető következtetéseket és megerősíti, hogy a karboxilátcsoport vegyértékrezgéseinek egymástól való távolsága jellemző a koordinációra. Megmutatják ugyanakkor az alkalmazhatóság korlátait is. Alapos IR-spektroszkópiai vizsgálatokat végeztek az acetát, a trifluoroacetát és ezek rokonligandumainak fémkomplexei körében. Az általuk leírt szabályszerűségek a következők:



3.4.3.1. ábra. A karboxilátcsoport lehetséges koordinációs módjai

1., A formiát- és a acetátion koordinálódása esetén a karboxilátcsoport szimmetrikus és aszimmetrikus vegyértékrezgéseinek hullámszámkülönbsége 201, illetve 164 cm^{-1} .

2., Ha a karboxilátcsoport egyfogú ligandumként koordinálódik a fémionhoz (A szerkezet), akkor az aszimmetrikus és szimmetrikus karboxilát vegyértékrezgések hullámszámainak különbsége sokkal nagyobb, mint az ionos komplexekre jellemző érték ($>250\text{ cm}^{-1}$).

3., A kelátkomplexeknél (F szerkezet) a különbség értéke jóval kisebb, mint az ionos komplexeknél, viszont a karboxilátcsoport aszimmetrikus kétfogú koordinációja esetén (G szerkezet) ezen rezgések hullámszám-különbsége az egyfogú koordinációra jellemző tartományba esik.

4., A H szerkezetre jellemző hullámszámkülönbség nagyobb, mint a kelátkomplexek esetén mért, és közel akkora, mint az ionos vegyületeké (3.4.3.1. ábra).

3.4.4. Mössbauer spektroszkópia

A szilárd komplexek ^{119}Sn Mössbauer-színképeit a legtöbb esetben 77 K -on, egy hagyományos RANGER típusú spektrométerrel, állandó gyorsulási módban rögzítettük. Forrásként $0,4\text{ GBq}$ aktivitású CaSnO_3 -ot használtunk. Az izomer eltolódás (δ_M) és a kvadrupólusfelhasadás (Δ) értékeit számítógéppel határoztuk meg úgy, hogy a színképet

Lorentz-görbéként, a legkisebb négyzetek módszerével illesztettük. A Mössbauer-paraméterek reprodukálhatósága minden esetben $\pm 0,02 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ (δ_M), illetve $\pm 0,04 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ (Δ) volt. A δ_M értékeket a CaSnO_3 -hoz viszonyítottuk. A szobahőmérsékleten végzett méréseknél alkalmazott körülmények csak a hőmérsékletben tértek el az előzőektől.

Az ónorganikus vegyületek elektronszerkezetének meghatározása a Mössbauer-spektroszkópia alkalmazásával

A Mössbauer-spektroszkópia specifikussága révén kiterjedten alkalmazott szerkezetvizsgáló módszer az ónorganikus vegyületek kémiájában. Az ón rendszáma 50, elektronszerkezete $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^2$. A $4d$ pályája teljesen betöltött, a nagyobb energiájú, az $5s$ és $5p$ pályákon található négy vegyértékelektronnal vesz főként részt kötésekben. Ónorganikus vegyületeiben legtöbbször +4-es, ritkábban +2-es oxidációs számú. A 119-es tömegszámú izotópjának magspinje gerjesztett állapotban $3/2$, ami azt jelenti, hogy kvadrupólus momentummal rendelkezik, azaz Mössbauer-aktív. A ^{119}Sn viszonylag nagy természetes előfordulása (8,58%) és a gerjesztett állapot hosszú felezési ideje (245 nap) gyakorlatilag is lehetővé teszi a Mössbauer-spektroszkópia alkalmazását óntartalmú minták szerkezet-vizsgálatában. E módszer elméleti alapjainak ismertetése nem tárgya e dolgozatnak, így csak a Mössbauer-színképből nyerhető paramétereket és azok jelentését, valamint az ezeket szerkezeti információkká alakító módszereket említem meg. Mint ahogy szót ejtek a módszer előnyeiről és hátrányairól is.

A ^{119}Sn Mössbauer-spektrumokból nyerhető információk

Az elektronszerkezetekhez hasonlóan az atommag egyes állapotaihoz különböző energiaszintek tartoznak. Az atommagnak és környezetének elektromos monopólus-, elektromos kvadrupólus- és mágneses dipólus-kölcsönhatása következtében ezek az energiaszintek megváltoznak, ami az átmenetek energiáját is módosítja. Ezek a kölcsönhatások az ún. *Mössbauer-paraméterekben* jelentkeznek. A Mössbauer-színképben a szerkezeti információkat több paraméter együttesen hordozza.

Az atom kémiai kötésében, oxidációs állapotában, spinállapotában, stb. bekövetkező változás azzal, hogy megváltoztatja az atom elektronszerkezetét, hatást gyakorol a mag energianívóira is. A Mössbauer-spektrumban így létrejött eltolódást, mely a magnívók gerjesztési energiájának és a mag helyén mérhető töltéssűrűségnek a megváltozását tükrözi, *izomer eltolódásnak* (δ_M) nevezzük. A δ_M pozitív eltolódása az s -elektronsűrűség növekedését, míg a negatív annak csökkenését jelzi az ónatomon. Az izomer eltolódást befolyásolja a ligandumok elektronegativitása és a koordinációs szám változása is, de ezek együttes hatása miatt ez a paraméter általában nem használható pontos szerkeztelemzésre. Az Sn(II) vegyületek Mössbauer-színképében a magányos elektronpár nagy $5s$ karaktere miatt az izomer eltolódás az Sn(IV) vegyületekéénél tapasztalhatónál jóval nagyobb érték ($3\text{--}4 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$), mely alapján viszont a két oxidációs állapot egyértelműen megkülönböztethető.

A *kvadrupólusfelhasadás* (Δ) a mag és környezete elektromos kvadrupólus kölcsönhatásának megváltozása révén a mag körüli töltéeloszlás aszimmetriáját jellemzi. Ez

a paraméter a δ_M -nél jóval több információt hordoz az ónorganikus vegyületek szerkezetmeghatározásához. Az elektrónhéj gömbszimmetrikustól eltérő töltéeloszlása elektromos térgradienst eredményez az atommag helyén, melynek a mag kvadrupólusmomentumával való kölcsönhatása a Mössbauer-jel felhasadását okozza. Ez a kvadrupólusfelhasadás. Ennek nagysága a Mössbauer-aktív magot körülvevő elektromágneses tér inhomogenitásának mértékéül szolgálhat. A mag helyén az elektromos teret elsősorban az atom elektronszerkezete, másodsorban a molekulaszervezet szimmetriája szabja meg. A Δ megjelenése és nagysága így a kötésjellegre és a molekula szimmetriaviszonyaira is jellemző. Nagy kvadrupólusfelhasadásra számíthatunk, ha a ligandumok közt van nagyon erős és nagyon gyenge donor, ami az elektróneloszlás szimmetriájának torzulásához vezet. A magasabb rendű szimmetriával rendelkező rendszereknél csak akkor kapunk kvadrupólusfelhasadást, ha a ligandumok különböző elektronegativitásúak.

Az atommagnak és környezetének mágneses dipóluskölcsönhatása egy újabb paraméterben, a *mágneses felhasadásban* jelentkezik, mely a mag által érzékelt effektív mágneses tér nagyságát jellemzi, és a Mössbauer-színkép spektrumvonalainak távolságát jelenti. Ha a Mössbauer-színkép a mért mintában található többféle önkörnyezet miatt több spektrum szuperpozíciójából alakul ki, akkor ez aszimmetrikus jellege alapján általában könnyen megállapítható. Néha azonban a színkép ilyenkor is szimmetrikus dublett, és a többféle önkörnyezet jelenlétéről csak a színkép vonalak *félértékszélessége* (Γ) árulkodik. A szimmetrikus dublettek szuperpozíciójaként előálló színképek felbontása után kapott spektrumok *integrálaránya* jó közelítéssel az egyes színképek által reprezentált önkörnyezetek molarányát adja meg.

Az eddig felsorolt tendenciák viszonylag nehezen alkalmazhatók megbízható szerkeztelemzésre, kivéve az egymástól csak kismértékben különböző ónorganikus kationok vagy ligandumok komplexeinek paramétereit. Ezért az elmúlt harminc évben több olyan közelítő módszert is kidolgoztak, melyek az ónatom lokális környezetében kialakuló geometriai környezet feltérképezésére használhatók. Ide tartozik a komplexekben a C–Sn–C kötésszög becslésére [75Sh, 84Pa] szolgáló módszer, illetve a parciális kvadrupólusfelhasadás (pqs) elmélet [72Cl, 76Ba2, 84Pa], amely közelítő számításokat tesz lehetővé az ónatomhoz közvetlenül kötődő donorcsoportok elrendeződésének meghatározására.

A Mössbauer-spektroszkópia előnyeiről és hátrányairól:

Előnyei:

- 1., A viszonylag egyszerű és könnyű kísérleti technika.
- 2., A viszonylag egyszerű és nem drága műszerezettség.
- 3., Makromolekulák komplexeiről is szerkezeti információkat kaphatunk.

Hátrányai:

- 1., Egy színkép felvétele is sok időt vesz igénybe (kb. 1 nap/színkép)
- 2., Az abszorber minta óntartalmának legalább milligrammnyi mennyiségben kell lennie [kb. $0,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$].

3., Majdnem lehetetlen az ón mennyiségi analízise. Ez sajnos igaz a legtöbb ezen a területen alkalmazott és általánosan elterjedt kísérleti módszerre is.

A parciális kvadrupólusfelhasadás (partial quadrupole splitting, pqs) elmélet

Ahhoz, hogy egy komplexben a központi ón(IV)atom környezetének geometriáját a komplex kvadrupólusfelhasadás értéke alapján pontos számítással meghatározzuk, figyelembe kell vennünk az összes vegyértékelektron-párnak a mag körüli elektromos térgradiens tenzorhoz (ETG) való hozzájárulását. Tekintetbe véve, hogy az ón(IV)ion lezárt ($4d^{10}$) elektronhéja bizonyos elhanyagolásokat tesz lehetővé, ez a bonyolult és számításigényes eljárás több módon is egyszerűsíthető az ón körüli szimmetria meghatározására jól alkalmazható közelítő módszerekké. Ezek közül a leghasználatóbbnak az ún. additív ponttöltés modell bizonyult, amely azt az egyszerűsítést alkalmazza, hogy az ónatomhoz kötődő donorcsoportokat pontszerűnek tekinti, amelyek hozzájárulása az ETG tenzorhoz a többi csoporttól független érték, azaz csak a donorcsoportnak a szimmetriában elfoglalt helyétől függ [72Cl, 84Pa]. Ezek a hozzájárulások a pqs értékek, amelyeket ismert szerkezetű, röntgenkristallográfiás módszerrel is meghatározott vegyületek Mössbauer-paramétereiből, illetve ugyanazon csoport más szimmetriájú helyen kapott pqs értékéből számíthatók viszonylag egyszerű képletekkel. Ezekben [L] a donorcsoport pqs-hozzájárulását adja meg adott geometriájú elrendeződésben, míg az index a koordinációs szférában elfoglalt helyre vonatkozik (T_h : tetraéderes; TBP_a , TBP_e : trigonális bipiramis axiális illetve ekvatoriális; O_h : oktaéderes):

$$[L]_{TBP_a} = 0,904 \cdot [L]_{O_h} \quad [76Ba2]$$

$$3 \cdot [L]_{TBP_e} - 4 \cdot [L]_{TBP_a} = 0,58 \quad [76Ba2]$$

$$[L]_{O_h} = 0,725 \cdot [L]_{T_h} \quad [84Pa]$$

Az általunk vizsgált komplexek esetén minden lehetséges elrendeződésre elvégeztük a pqs-számításokat a GIBBS program segítségével (1986, G. Ruisi). A számítások során figyelembe vett funkciós csoportok irodalmi pqs értékeit és az azokból a már említett módon levezethető értékeket a 3.4.4.1. táblázat tartalmazza [76Ba1, 76Ba2, 78Ba, 84Pa]. A pqs-számítások eredményeként kapott modellek közül azt a kémiai megfontolások alapján is lehetséges geometriai elrendeződést valószínűsítettük, amelyre teljesült, hogy $|\Delta_m - \Delta_{sz}| < 0,4 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ [84Pa].

A pqs-módszer hátránya, hogy csak T_h , TBP és O_h geometriákra dolgozták ki, ezért csak ilyen esetekben tesz lehetővé számításokat. Bár ezek az elrendeződések fordulnak elő leggyakrabban az ónorganikus komplexekben, nagyobb koordinációs számú ónatomot tartalmazó vegyületeket is találtak már [pl. 87Gi, 87Lo, 89Hu, 97Ng], valamint az általam előállított komplexek között is néhány ilyennek adódott. A pqs-elmélet továbbá egy geometrián belül az ideális elrendeződésre adja meg a Δ értékét, amely – ha a donorcsoportok

elektronegativitása közötti különbség nagy – azok geometriai elrendeződésétől függően kismértékű torzulás esetén is jelentősen, a $0,4 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ határon túl is eltérhet Δ_m -tól.

3.4.4.1. táblázat. Az elméleti Δ értékek kiszámításához használt pqs értékek ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$) [76Ba1, 76Ba2, 78Ba, 84Pa].

	T_h	TBP _a	TBP _e	O_h
-R (alkil)	-1,37	-0,94	-1,13	-1,03
-R (aril)	-1,26	-0,89	-0,98	-0,95
OH⁻	-0,20	-0,13	0,02	-0,14
-O⁻	-0,32	-0,21	-0,09	-0,23
H₂O	0,27	0,18	0,43	0,09
N_{heterociklikus}	-0,46	-0,035	0,147	-0,334
-NH₂	-0,795	0,01	0,207	0,011
-COO⁻ (egyfogú)	-0,15	-0,10	0,06	-0,11
-COO⁻ (kétfogú)	0,11	0,08	0,29	-0,08
-C=O	0,24	0,16	0,41	0,18
N (peptid)	-0,56	-0,37	-0,30	-0,41

(T_h : tetraédes, TBP_a, TBP_e: trigonális bipiramis axiális illetve ekvatoriális, O_h : oktaédes elrendezés, -O⁻: deprotonált alkoholos vagy fenolos hidroxilcsoport)

A fent említett modellek alapján az organoón kation környezetének geometriája a kísérleti adatokból megadható. A leírtak bemutatására a 3.4.4.2. táblázatban a dialkilón(IV)-komplexek lehetséges geometriáit és a hozzájuk tartozó Δ értékek tartományait adtuk meg [98Ba].

3.4.4.2. táblázat. A dialkilón(IV)-komplexek lehetséges geometriái és a hozzájuk tartozó Δ értékek tartományai [98Ba]

Szerkezet	Δ (mm s^{-1})
R_2SnL_2 (T_h)	1,40-3,50
R_2SnL_3 (TBP, <i>transz</i> -R)	3,00-4,50
R_2SnL_3 (TBP, <i>mer</i> -R)	3,50-4,10
R_2SnL_3 (TBP, <i>cisz</i> -R)	1,90-2,50
R_2SnL_4 (O_h , <i>transz</i> -R)	$\approx 4,00$
R_2SnL_4 (O_h , <i>cisz</i> -R)	$\approx 2,00$
R_2SnL_5 (PBP, <i>transz</i> -R)	$> 4,00$

3.4.5. ^{13}C NMR spektroszkópia

A polihidroxi-karbonsavak és -dikarbonsavak, valamint a szilárd di-*n*-butil-ón(IV)-komplexeik ^{13}C (75,5 MHz) NMR-spektroszkópiái vizsgálatát Szegeden, egy Bruker WM 300 spektrométeren végeztük el. Az NMR-spektrumok felvételéhez a vegyületeket DMSO- d_6 oldószerben oldottuk fel ($c = 0,01 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). A ^{13}C kémiai eltolódást az oldószerhez viszonyítottuk, és átszámítottuk a δ -skálára (39,60 ppm (DMSO- d_6)).

3.4.6. EXAFS- és XANES-spektroszkópia

Néhány esetben lehetőségünk nyílt EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) és a XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) spektroszkópiai vizsgálatok elvégzésére is. A színeképek felvétele az úgynevezett "Photon Factory, in National Laboratory for High Energy Physics" intézetben (Tsukuba, Japán) történt. A méréseket szobahőmérsékleten, transzmissziós detektálással ($N_2 + Ar$ töltetű számláló), 2,5 GeV gyorsítóenergiánál, 250 mA áramerősséggel végezték. Monokromátorként Si (311) kristályt használtak. Az abszorpciós spektrum a $\mu x = \ln I_0/I$ függvény (ahol I_0 a mintára beeső, I a kilépő röntgensugár intenzitását, x a rétegvastagságot, μ pedig a mért abszorpciós koefficienszt jelenti). Az adatok kiértékeléséhez az ún. FEFF programot használtunk. Az alkalmazott program a Washingtoni Egyetem egyik kutatócsoportjának nagylelkű ajándéka (Dr. Bruce Ravel).

Mivel az EXAFS nem annyira közismert és alkalmazott a szerkezetvizsgáló módszerek körében a mérések tetemes anyagi és műszeres háttere miatt, célszerűnek tartottuk néhány pontban összefoglalni előnyeit és hátrányait.

Előnyei:

- 1., Nincs szükség a mérésekhez kristályos anyagra: gázok, üvegszerű anyagok, porok vagy oldatok is vizsgálhatók.
- 2., Elemspecifikus, mivel az egyes elemek elektronhéjaiból való elektronkiszakítás energiája jelentősen különbözik egymástól.
- 3., Igen érzékeny módszer. Nevezetesen pl. egy átmenetifémiont kis atomtömegű mátrixban 10^6 másik atom mellett meg lehet különböztetni, illetve kimutatni.
- 4., 350 pm-en belül az elsődleges abszorber körül pontos kötэшosszakokat lehet kapni.
- 5., Újabb reakciókinetikai mérések ugyancsak elvégezhetők.

Hátrányai:

- 1., A kötэшőget nem lehet közvetlenül meghatározni. Vagy csak igen költségesen: azaz ugyanazon mintában levő több elnyelőatom (abszorber) EXAFS színeképének felvételével és analizálásával.
- 2., Az abszorber atomtól csak kb. 350 pm-re levő donoratomok kötэшávolsága határozható így meg nagy pontossággal. A távolabbi koordinációs szférában levő atomok, un. nemkötő távolságára csak kisebb pontossággal lehet becsléseket tenni. Ehhez egyéb spektroszkópiás mérésekből származó eredményekre is szükség van.
- 3., A vizsgált elemre nézve a mintának homogénnek kell lennie. Természetesen e követelménynek sok más szerkezetvizsgáló módszer alkalmazásakor is meg kell felelni a mintának.
- 4., Előfordulhat a minta röntgensugár által kiváltott károsodása is. (Fényérzékeny minták, enzimek, vagy metalloproteinek, stb. esetén)
- 5., Néha probléma állhat elő az adatok értékelésében, mivel a kísérleti színekép elméleti alapokon való görbeillesztése során viszonylag nagyszámú változó van.

4. Kísérleti eredmények és értékelésük

4.1. A komplexek óntartalmának meghatározására alkalmazott módszerek

A dolgozatom tárgyát nagyszámú ónorganikus komplex előállítása és szerkezetük különböző spektroszkópai módszerekkel való meghatározása képezi. A szerkezet-meghatározáshoz ismernünk kell a komplexek összetételét is. Nagy részük oligomer, illetve polimer jellegű vegyület, amelyekben a M:L mólarány sztöchiometrikus. Az összetétel meghatározásának egyik kritériuma az óntartalom. A meghatározás többféle analitikai módszer segítségével is megoldható lehet. Ezen analitikai módszerekről Attar [96At] egy összefoglaló tanulmányban számolt be. A javasolt módszerek közé a gázkromatográfiához csatolt atomspektrometriát (GC-AS) [95Sa], tömegspektrometriát (MS) [78Me] és induktív csatolású plazma tömegspektrometriát (ICP-MS) [95Pr] sorolta. A grafitkályhas atomabszorpciós spektrometria (GF-AAS) szintén eredményes módszer e vegyületek analízisére [96Li]. Ez utóbbi esetben az analízis előtt el kell végezni az ónorganikus vegyületek szelektív extrakcióját vagy derivatizációját azért, hogy az atomspektrometriai mérésekből használható információkat lehessen nyerni a vizsgált anyagokra vonatkozóan. A komplexek fémtartalmának meghatározásához azonban a hagyományos, folyadékporlasztásos atomemissziós spektrometria (ICP-AES) alkalmazása nagyban korlátozott, mert az ónorganikus vegyületek nagy része vízben nem, savakban, illetve bázisokban részlegesen, rosszul oldódik [97Gr]. A melegítés nem alkalmazható a vegyületek oldásának elősegítésére az ónorganikus rész illékonyasága miatt. E feltételek miatt ki kellett fejleszteni egy olyan módszert, mellyel gyorsan és pontosan meg lehet határozni szilárd, vízben oldhatatlan ónorganikus minták óntartalmát. Az elvégzett vizsgálatok alapján kijelenthető, hogy a szilárd ónorganikus vegyület szuszpendálása, illetve a szuszpenzióknak egy induktív csatolású plazma atomemissziós spektrométerbe történő sikeres porlasztása alkalmas lehet az analízis elvégzéséhez.

A módszer lényege, hogy az ónorganikus komplex megfelelő mennyiségét (0,0200-0,0500 g) fel kellett oldani egy vízzel jól elegyedő szerves oldószerben 1-2% koncentrációban. Az oldatból utána egy nemionos tenzid, a TritonX-100 segítségével homogén, finoman eloszlott szuszpenziót kellett készíteni. Ez az elegy 2% szerves oldott anyagot tartalmazott, amely nem ülepedett ki még akár órákkal vagy napokkal az előállítás után sem. Ez a módszer a kolloid kémiában ismert ún. oldószer-cserés kondenzáció, amellyel kolloid szolokat állítanak elő.

A szuszpenziók részecskeméret eloszlását dinamikus fényszórásméréssel tanulmányoztuk. Úgy találtuk, hogy a szuszpenziókban a részecskék vagy agglomerátumok átlagos részecskemérete egyetlen esetben sem haladta meg az $\approx 1 \mu\text{m}$ -t, és $\approx 0,3 \mu\text{m}$ volt a komplex vagy az oldószer típusától függetlenül. A mikron alatti részecskeméret pont annyira kicsiny, hogy a részecskéknek a plazmába történő szállítása és ionizálása jó hatékonyságú [93Go, 97Eb, 83Mc], ezért elmondható, hogy a szuszpenziók viselkedése igen hasonló az oldatokéhoz, megfelelő mérési körülmények alkalmazása mellett.

A megbízhatósági vizsgálatok elvégzéséhez referenciaoldatokat is készíteni kellett. Az oldatok előállításához savas feltárást alkalmaztunk, ahol azt találtuk, hogy a minták tömény HNO_3 -ban oldódtak. A mintákból 0,0200-0,0500 g-ot bemértünk egy 100 cm^3 -es mérőlombikba és 5 cm^3 tömény salétromsavat adtunk hozzá. A zárt mérőlombikok többórás intenzív ultrahangos rázatása és óvatos melegítése után a minták teljesen feloldódtak. Ezután hozzáadtuk a megfelelő szerves oldószer 2 cm^3 -ét, és a mérőlombikokat jelre töltöttük 0,005 %-os koncentrációjú TX-100 oldat segítségével a megfelelő oldatszerkezet előállításához.

Az elvégzett vizsgálatok azt mutatták, hogy a szuszpenzió-porlasztásos módszer hatékonysága teljes mértékű volt minden mintánál. Ezt a jel nagyságok összehasonlításából határoztuk meg, viszonyítva a savas feltárából kapott ICP-AES eredményekhez. Az a tény, hogy a hatékonyság minden esetben némileg meghaladta a 100%-ot, azzal magyarázható, hogy a szuszpenziók előállítása során a szerves oldatokból az oldószer kis mértékben elpárolgott a figyelmes és körültekintő előállítás ellenére is. A módszer kimutatási határa $\approx 70 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ volt, ami kielégítette a szuszpenziók aktuális óntartalma ppm-szintű precíz meghatározásának feltételét. Ez igen jó eredmény, hiszen jelentős hígításnál kellett a vizsgálatot elvégezni. A módszer egyik előnye, hogy viszonylag gyors, és csupán kis mennyiségű mintát (centigramm) igényel. Ez azt sugallja, hogy a módszer általánosan alkalmas lehet egyszerű tisztasági/sztöchiometriai ellenőrzések elvégzésére. További lehetősége még ennek a szuszpenzió-előállítási módszernek, hogy így az alkalmazott szerves oldószerben tisztán korlátozott mértékben oldódó ónorganikus vegyületek vízzel elegyíthetőkké válnak.

A módszer alkalmazhatóságát azonban kedvezőtlenül befolyásolja az ónorganikus vegyületeknek az oldatban történő oligomerizációja, mely egyébként könnyen lehetséges az irodalom alapján [93Bu]. Ha ugyanis az előállított szuszpenzió nagy méretű részecskéket tartalmaz, ez a jelhatékonyság romlásával járhat.

Az ónorganikus komplexek fenti tulajdonságainak ismeretében PhD-dolgozatomban a legtöbb vizsgált rendszernél a kísérleti részben említett savas feltárást alkalmaztam. Az analitikai ónjel relatív szórása a méréseknél általában 1-5% között volt, míg a reprodukálhatóság az 5-15%-os tartományban volt. Az előállított komplexek elemvizisének eredményeit az illető rendszer részletes tárgyalásánál mutatom be.

4.2. A maleinsav, a fumársav, a három ftálsavizomer és a szalicilsav di-n-butil-ón(IV)- és trifenil-ón(IV)-komplexei

A komplexekben a fém:ligandum molarány meghatározására ICP-AES vizsgálatokat végeztünk. Az óntartalom meghatározása alapján a vegyületek mért és elméleti molekulatömegei a 4.2.1. táblázatban találhatóak. Az eredmények szerint minden esetben 1:1 M:L arányú komplexek képződtek.

4.2.1. táblázat. A vizsgált komplexek mért és elméleti molekulatömegei (M:L = 1:1)

komplex	ⁿ Bu ₂ Sn(FS)	ⁿ Bu ₂ Sn(IFS)	ⁿ Bu ₂ Sn(TFS)	ⁿ Bu ₂ Sn(MAS)	ⁿ Bu ₂ Sn(FUS)	ⁿ Bu ₂ Sn(SAS)
M _r (elm.)*	397	397	397	347	347	369
M _r (mért)	378	400	385	333	329	375

*a molekulatömeget kristályvíz nélkül számoltuk

4.2.1. A FT-IR- és Raman-spektroszkópiai mérések eredményei

A rezgési szinképek (4.2.1.1. táblázat) azt mutatták, hogy függetlenül az alkalmazott előállítási módtól (*a* és *b*), azonos összetételű komplexek képződtek, ezért a táblázatban csupán az *a* módszerrel előállított komplexek FT-IR- és Raman-spektroszkópiai adatait tüntettem fel.

4.2.1.1. táblázat. A ligandumok és a [ⁿBu₂Sn(IV)]²⁺ komplexek jellemző FT-IR és Raman spektroszkópiai adatai

vegyület	νOH	νC=O	ν _a COO	ν _s COO	νC-O(H)	νC-O(Sn)	ν _a Sn-C*	ν _s Sn-C*	ν _s Sn-O
FS	3079 k	1700 ne, 1697 e	–	–	1284 e	–	–	–	–
ⁿ Bu ₂ Sn(FS)	3423 gy	–	1602 ne	1380 e	–	1370 ne	597 k	512 gy	410 k
IFS	3080 k	1694 ne	–	–	1284 k	–	–	–	–
ⁿ Bu ₂ Sn(IFS)	3424 gy	–	1617 ne	1395 e	–	1366 ne	612 k	510 gy	396 k
TFS	3104 k	1682 ne	–	–	1287 e	–	–	–	–
ⁿ Bu ₂ Sn(TFS)	3433 gy	–	1597 e	1382 k	–	1349 ne	586 k	528 gy	407 k
MAS	3059 k	1707 ne	–	–	1264 e	–	–	–	–
ⁿ Bu ₂ Sn(MAS)	3445 gy	–	1575 ne	1386 k	–	1364 k	597 k	521 k	405 k
FUS	3084 k	1676 ne	–	–	1277 e	–	–	–	–
ⁿ Bu ₂ Sn(FUS)	3445 gy	–	1587 k	1382 ne	–	1382 ne	600 k	512 gy	414 k
SAS	3238 k	1658 ne	–	–	1296 k, 1250 e	–	–	–	–
ⁿ Bu ₂ Sn(SAS)	–	–	1605 e	1482 k	–	1402 e, 1233 k	584 k	531 gy	406 gy

ne nagyon erős; e erős; ke közepesen erős; k közepes; kgy közepesen gyenge; gy gyenge; sz széles

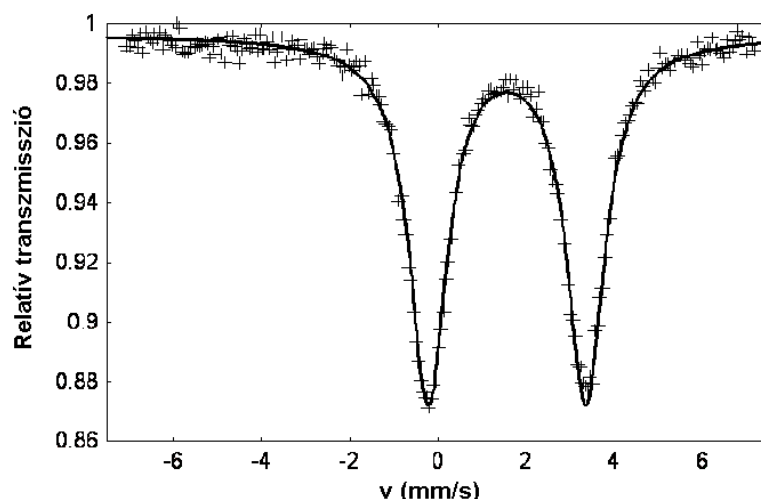
*Raman spektrumokból meghatározott értékek.

A két karboxilcsoportot tartalmazó ligandumok [ⁿBu₂Sn(IV)]²⁺-nal alkotott komplexeinek szerkezetében eltérést vártunk a karboxilcsoportok helyzetétől függően, hiszen *cisz* helyzetben (FS és MAS) lehetőség van héttagú kelátgyűrűk, vagyis monomer komplexek

kialakulására. Az oldhatósági vizsgálatok, valamint az FT-IR- és Mössbauer-spektroszkópiai eredmények ezt nem támasztják alá. A szabad ligandumok színekében egy közepes, az OH csoportokra jellemző sáv található 3050 és 3110 cm^{-1} között, míg a karboxilcsoportok $\nu\text{C}=\text{O}$ rezgési sávja(i) az 1705-1658 cm^{-1} hullámszámtartományban jelentkeznek. Ezek a sávok a komplexképződés eredményeként eltűnnek a vegyületek színekéből, ami arra utal, hogy a ligandumok mindkét karboxilátcsoportja deprotonált állapotban koordinálódik (4.2.1.1. táblázat). Hasonló mondható el a szalicilsav $[\text{}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}]^{2+}$ komplexének színekéről is, ahol a karboxilátcsoport mellett az igen kedvező *orto*-helyzetben lévő fenolos hidroxilcsoport deprotonálódása és koordinációja révén egy stabil, öttagú kelátgyűrű jön létre. A $[\text{}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}]^{2+}$ komplexek színeinek 3500-3300 cm^{-1} tartományban megfigyelhető kis intenzitású νOH sávok, valamint az 1650-1600 cm^{-1} tartományban jelentkező $\delta\text{H}_2\text{O}$ váll koordinálódott víz jelenlétére utal. A karboxilátcsoportok koordinációs módjának eldöntésére a [80De] közlemény alapján alkalmas a $\nu_a\text{COO}^-$ és $\nu_s\text{COO}^-$ különbségének ($\Delta\nu$) a meghatározása. A ligandumok metil- illetve etilésztereinél ez a különbség 374-522 cm^{-1} , míg azok alkálisóinál 152-192 cm^{-1} [70Sa, 71Ma, 75Co]. A $[\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}]^{2+}$ komplexeknél ez az érték 189-222 cm^{-1} . Látható, hogy a komplexek $\Delta\nu$ -je nagyobb, mint az adott ligandum Na sójára kapott érték. Így a 3.4.3. fejezetben említettek alapján egyfogú illetve kétfogú koordinációs mód közötti állapotot tételezhetünk fel. A Mössbauer spektroszkópiai mérések eredményei (lásd később) a karboxilátcsoport egyfogú koordinációját erősítették meg. A SAS $[\text{}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}]^{2+}$ - és a $\text{Ph}_3\text{Sn(IV)}$ komplexeknél azonban a $\Delta\nu$ érték (123-143 cm^{-1}) a karboxilátcsoport kétfogú, anizobidentát koordinációját mutatta. A szabad ligandumok FT-IR-színeikében egy jellemző erős vagy közepes intenzitású csúcspont található 1296-1250 cm^{-1} -nél, amely a komplexképződés során jelentősen eltolódik a magasabb frekvenciák felé. Ezt a C–O–Sn kötés(ek) vegyértékrezgési sávjaként azonosítottuk [95Bu2]. A 612-510 cm^{-1} hullámszámnál minden Raman színekben két (aszimmetrikus és szimmetrikus) Sn–C sáv található, ami arra utal, hogy az összes vegyületben az C–Sn–C kötésszög kisebb, mint 180°. Ugyancsak megjelenik az Sn–O kötésre jellemző vibrációs rezgés (414-396 cm^{-1}). Mindegyik komplex színekén megfigyelhetők az *n*-butilcsoport vázrezgései 2900-2700 cm^{-1} hullámszámnál [68Ge].

4.2.2. A Mössbauer spektroszkópiai mérések eredményei

A $[\text{}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}]^{2+}$ komplexek kísérleti Mössbauer paramétereit az 4.2.2.2. táblázatban láthatjuk. A komplexek FT-IR színeikének hasonlósága miatt csupán az *a* módszerrel előállított vegyületek Mössbauer színeiket vettük fel. A spektrumok egyetlen jól fejlett dublettből állnak, amelyek természetes vonalszélessége átlagos (0,9-1,0 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$). Ez arra mutat, hogy e vegyületekben az ón központi atom csak egyféle geometriájú környezetben található (4.2.2.1. ábra).



4.2.2.1. ábra. A ^{119}Sn Bu₂Sn(FUS) Mössbauer-színképe

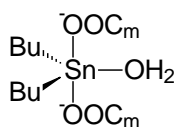
Gielen és mtsai. a kilencvenes évek elején számos benzoészav- és szalicilészav-származék ónorganikus komplexét állították elő [92Gi3, 93Gi3, 94Gi, 95Gi2], és tanulmányozták a szerkezetüket, többek között Mössbauer spektroszkópiai módszerrel is. Vizsgálataik azt mutatták, hogy kétféle szerkezetű $[\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}]^{2+}$ komplex képződött. Az elsőbe például a di-*n*-butilón(IV)*bisz*(dihydroxibenzoátok) tartoznak, amelyek szilárd állapotban torzult trapeziod-bipiramisos, vagy "kétsapkás" T_h szerkezetűek, ($\Delta = 3,6\text{--}3,8\text{ mms}^{-1}$) [95Gi2], hasonlóan, mint a dimetilón-diacetát [87Lo1], vagy a dibutil-*bisz*(*o*-aminobenzoáto)- vagy a di-*n*-butil-*bisz*(5-kloro-2-hidroxibenzoáto)ón-komplexek [90Me, 94Gi]. A butilcsoportok az *ax*, míg a kelát módon koordinálódó anizobidentát karboxilátcsoportok az *eq* pozíciókat foglalnak el [93Gi3]. A másik csoportba olyan dimer szerkezetű komplexek tartoznak, amelyekben az ónatomok fele dioxadisztannán gyűrűt képez, míg a másik fele a terminális helyeket foglalja el. Ilyen például a di-*n*-butil-*bisz*(5-metoxiszaliciláto)ón(IV)-oxid [91Bo], illetve egyes diorgano-*bisz*(fluoro-benzoáto)ón(IV)-oxidok [93Gi3].

4.2.2.2. táblázat. A komplexek ^{119}Sn Mössbauer-spektroszkópiai paraméterei ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)

komplex	δ_M	Γ_1	Γ_2	Δ_m	$ \Delta _{sz}$	θ_{C-Sn-C} (°)
^{119}Sn Bu ₂ Sn(FS)	1,40	0,93	0,93	3,43	3,46	140
^{119}Sn Bu ₂ Sn(IFS)	1,42	0,97	0,88	3,42	3,46	140
^{119}Sn Bu ₂ Sn(TFS)	1,44	1,0	0,92	3,38	3,46	139
^{119}Sn Bu ₂ Sn(MAS)	1,34	0,98	0,97	3,61	3,46	146
^{119}Sn Bu ₂ Sn(FUS)	1,46	1,0	0,97	3,62	3,46	146
^{119}Sn Bu ₂ Sn(SAS)	1,23	0,96	0,93	3,14	3,20	131

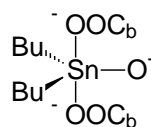
A kísérleti Mössbauer-spektroszkópiai paraméterek feldolgozása a pqs-elmélet segítségével történt [72Cl, 76Ba1, 76Ba2, 84Ru]. A pqs-számítások alapján az öt dikarbonsav komplexére T_h szerkezetet ajánlottunk. Sajnos a számításoknál nem vettük figyelembe az FT-IR-spektroszkópiai vizsgálatok során kimutatott koordinálódott vizet. A PhD-dolgozatom

írásakor ezeket korrigáltam, így a FS, IFS, TFS, MAS és FUS [ⁿBu₂Sn(IV)]²⁺ komplexeinek legvalószínűbb szerkezete a TBP I (4.2.2.2. ábra). Ebben a részecskében a két *n*-butilsoport és a víz az *eq*, míg a két monodentát módon koordinálódó karboxilátsoport az *ax* helyeket foglalja el. A ftálsav izomerek, valamint a malein-, illetve fumársav komplexeinek kvadрупólus-felhasadása igen közeli érték (4.2.2.2. táblázat), így feltételezhető, hogy a vegyületek szerkezete is hasonló. Ezek a komplexek vagy ciklikus oligomerek, vagy igen nagy tagszámú polimerek.



TBP I.

$$\Delta_{sz} = 3,46$$



TBP II.

$$\Delta_{sz} = 3,20$$

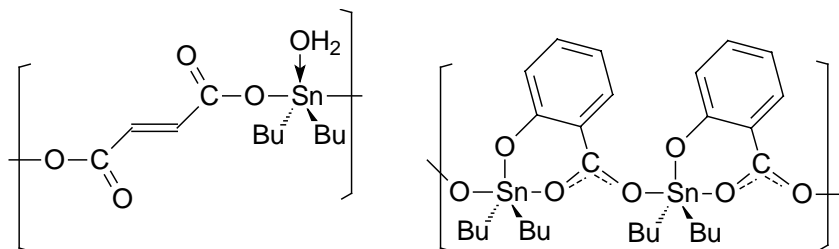
4.2.2.2. ábra. Az ón geometriai környezete és a számított $|\Delta|$ értékek

Az SAS komplexének az FT-IR-spektroszkópiai vizsgálata azt mutatta, hogy a fenolát, valamint a bidentát karboxilátsoportok koordinálódnak. A pqs-számítások alapján a komplex TBP II geometriájú (4.2.2.2. ábra), amelyben a két *n*-butilsoport és a fenolát oxigén atomja az *eq*, míg a kétfogú karboxilátsoport oxigénjei az *ax* helyeket foglalják el. A komplexek szerkezete a 4.2.2.3. ábrán látható.

Néhány esetben a mért és az ideális szerkezetekre (120° a C–Sn–C kötésszög) számított Δ értékek között jelentős a különbség. A tényleges C–Sn–C kötésszögnek a fentihez képest csekély eltérése is jelentősen befolyásolja a mért kvadрупólus felhasadást. E hatás az (1) egyenlet segítségével vehető figyelembe (R = az alkilsoport pqs értéke), s így kiszámítható a torzulás mértéke [84Pa]:

$$\Delta = -4[R][1 - (3/4)\sin^2\theta]^{1/2} \quad (1)$$

Az egyenlet alapján 5-10° torzulás 0,2-0,4 mms⁻¹-el nagyobb Δ értéket eredményez, mint az ideális szerkezetre számított érték. Hasonló jelenséget figyeltek meg Pellerito és mtsi. [95Pe, 96Pe] az antibiotikumok di- és triorganoón(IV)-komplexeinél. Esetünkben a C–Sn–C kötésszögek 130-146° között vannak. Ez jól egyezik az FT-IR-spektroszkópiai mérések eredményeivel, amelyek szerint [$\nu_{as}(\text{Sn}-\text{C})$ és $\nu_s(\text{Sn}-\text{C})$ jelenléte] az C–Sn–C kötésszög kisebb 180°-nál.

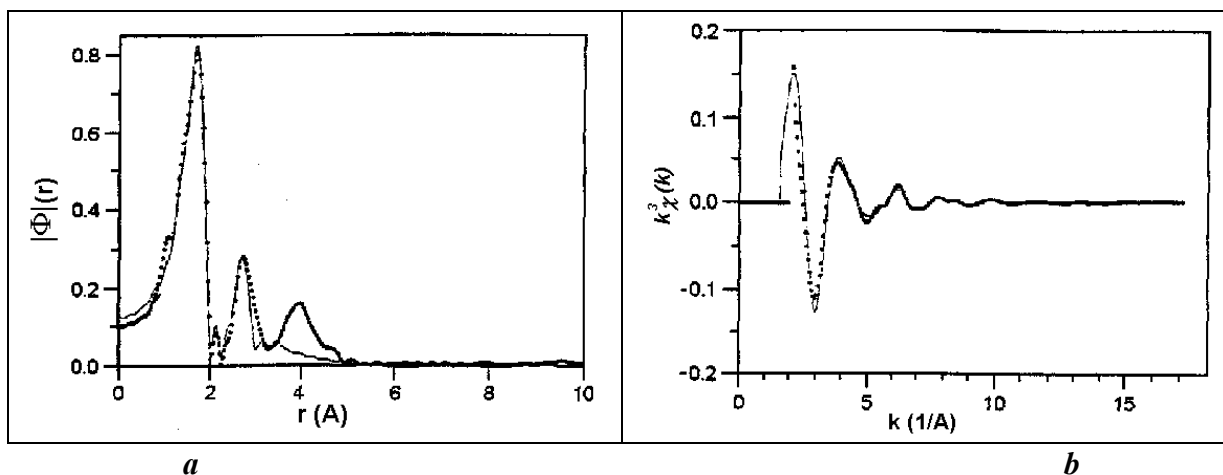


4.2.2.3. ábra. A FUS és SAS di-*n*-butilón(IV)komplexeinek szerkezete

4.2.3. Az EXAFS-mérések eredményei

A maleinsav [$^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}\text{]}^{2+}$ komplexének lokális szerkezetét EXAFS-módszerrel határoztuk meg. A komplex Fourier-transzformációs görbében egy jól látható csúcsot találunk 180 pm környékén (4.2.3.1. ábra), (ez az érték nincs korrigálva az ún. fáziseltolódással), amely a *n*-butilcsoportból származó két Sn–C kötéshez és a ligandum oxigénatomjaiból származó Sn–O kötésekhez rendelhető hozzá az első koordinációs szférában. A második kisebb, de jól látható és elkülönült csúcs a hidat alkotó Sn–O kötéstől származik.

A legkisebb négyzetek módszerével végrehajtott görbeillesztéshez az $r = 110\text{-}319$ pm-es ablakot használtuk. Az első koordinációs szférában az Sn–C kötéstávolságokat állandó (211 pm) a röntgendiffrakciós mérésekből ismert értéken tartottuk [20Ho], míg az Sn–O kötéstávolságokat, a küszöbenergiákat ($\Delta E_{o,o}$ és $\Delta E_{o,c}$), valamint a Debye-Waller féle faktort (σ) illesztettük. A $\chi(k)$ -térben a görbeillesztésre kiválasztott hullámszámtartomány $3,5\text{-}15,0$ pm $^{-1}$ volt. Az első koordinációs szférában talált Sn–O távolságok 211-213 pm ($\sigma = 11$ pm) nagyságúak. Ezek az értékek igen közeliek a nem védett szénhidrátok [$\text{Et}_2\text{Sn(IV)}\text{]}^{2+}$ komplexeiben EXAFS módszerrel meghatározott kötéstávolságokhoz [95Na]. A második koordinációs szférában található Sn...O távolságok pedig 220 pm nagyságúak. A nemkötő Sn...C távolságok 307-314 pm-nek ($\sigma = 2,8$ pm) adódtak. Ezek kissé nagyobbak, mint az öttagú kelátgyűrűt tartalmazó komplexekben mért értékek (280-285 pm) [00Gy].



4.2.3.1. ábra. A $^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}$ -maleinát mért (szaggatott vonal) és illesztett (folytonos vonal) Fourier-transzformációs görbéi, **a** – r -térben, **b** – $\chi(k)$ -térben.

Az Sn...Sn nemkötő távolsághoz tartozó csúcs is igen fejlett (mivel az ón nagy atomtömegű *back-scatterer*), amely 390 pm-nél látható. A megfelelő modellvegyület hiánya miatt az Sn...Sn nemkötő távolságot 410-420 pm hosszúra becsültük (a fáziseltolódás általában 20-30 pm). Ez az érték nagyon közel van a lineáris C–O–Sn–O kötések van der Waals rádiuszainak az összegéhez. Ez alapján kizárható a maleinsav két karboxilátcsoportjának ugyanazon ón központi atomhoz való koordinálódása, amint ezt az FT-IR- és a Mössbauer spektroszkópiai mérések eredményeiből is megállapítottuk. Következésképpen, a komplex ciklikus oligomer vagy lineáris polimer szerkezetű.

4.3. Hat polihidroxi-karbonsav és két aminosav di-n-butil-ón(IV)-komplexeiről

A komplexek előállítására ezúttal is az **a** és **b** eljárást alkalmaztam. A ${}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)LBS}$, ${}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)GAUS}$, ${}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)CITS}$ (1:1 és 2:1) és a ${}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)AMS}$ komplexek a preparálás során azonnal kiváltak az oldószerből, a módszertől függetlenül. A többi vegyületet szobahőmérsékleten történő bepárlás után metanolból átkristályosítva nyertem. A komplexek analitikai adatai a 4.3.1. táblázatban láthatók.

4.3.1. táblázat. A komplexek analitikai adatai (zárójelben a számított értékek %-ban)

Vegyület	C	H	N	Sn	H ₂ O*
${}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)LBS}$	40,25 (39,85)	6,47 (6,30)	–	19,92 (19,70)	2,26 (2,24)
${}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)GATS}$	37,74 (37,95)	5,73 (5,87)	–	26,24 (26,80)	–
${}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)GAUS}$	38,44 (37,19)	6,03 (5,75)	–	26,37 (26,22)	6,52 (5,97)
${}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)GLKS}$	39,26 (38,56)	5,98 (6,42)	–	28,65 (27,22)	2,47 (2,06)
${}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)CITS (1:1)}$	39,62 (39,74)	5,64 (5,67)	–	28,32 (27,91)	–
${}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)CITS (2:1)}$	25,43 (24,69)	3,27 (3,52)	–	36,10 (34,87)	1,54 (1,32)
${}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)AMS}$	39,36 (39,49)	5,71 (5,75)	–	32,27 (32,34)	–
${}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)GLAS}$	40,88 (40,35)	6,70 (6,46)	3,34 (3,62)	30,95 (30,68)	2,46 (2,32)
${}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)ASPS}$	40,71 (39,71)	6,54 (6,34)	4,17 (3,86)	32,57 (32,70)	2,72 (2,48)

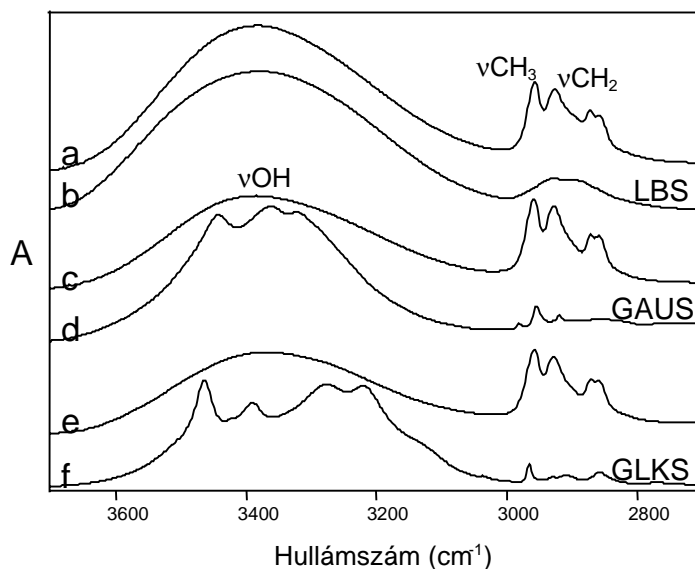
*A komplexek víztartalmát TG-mérések alapján határoztuk meg.

4.3.1. A FT-IR- és a Raman-spektroszkópiai mérések eredményei

Az eredmények azt mutatták (4.3.1.1. táblázat), hogy a kétféle előállítási mód azonos szerkezetű komplexek képződéséhez vezetett. Kivételt képez az ASPS **b** módszerrel előállított komplex, amelynek rezgési szinképe teljesen megegyezett a kiindulási vegyületek keverékének szinképeivel. A fémion–oxigén kötések kialakulására közvetett bizonyítékkul szolgálnak a ligandumok karakterisztikus νOH sávjainak burkológörbéin bekövetkezett változások. Ez legszembetűnőbb a GAUS és GLKS komplexeinek FT-IR-szinképein (4.3.1.1. ábra).

A GLKS ligandum röntgendiffrakciós szerkezetvizsgálata alapján [71Ha] azonosított inter- és intramolekuláris hidrogénkötésekhez tartozó éles νOH sávok intenzitása csökken, illetve nagyon kiszélesednek és eltolódnak az alacsonyabb frekvenciák irányába a komplexek szinképeiben. Ez a ligandum erős hidrogénkötési rendszerének átrendeződése a komplexképződés, illetve az alkoholos hidroxilcsoportok fémion indukálta deprotonálódásával és koordinációjával magyarázható, amint azt hasonló szénhidrát-származékok fémkomplexeinek FT-IR-vizsgálati eredményei [83Ta2, 84Ta] is alátámasztották.

Ebben a hullámszámtartományban jelenik meg az aminosavak ikerionos szerkezete miatt képződött νNH_3^+ rezgési sáv 3100 cm^{-1} -nél. Ez a komplexek szinképeiben kiszélesedik és eltolódik a magasabb frekvenciák irányába (3200 cm^{-1}), jelezve a csoport deprotonálódását és NH_2 -csoport koordinálódását (4.3.2.2. d. ábra). Ezt szintén alátámasztja az Sn–N kötésre jellemző intenzív vegyértékrezgési sáv megjelenése 600 cm^{-1} körül.



4.3.1.1. ábra. A LBS (a), GAUS (c), GLKS (e) és komplexeik (b, d, f) FT-IR-színképei a 3700-2700 cm^{-1} hullámszámtartományban

A ligandumok színképeiben a $-\text{COOH}$ csoport(ok) $\nu\text{C}=\text{O}$ rezgési sávja a 1684-1755 cm^{-1} hullámszám-tartományban jelent meg. Ezek a sávok a komplexek színképeiben eltolódnak az alacsonyabb hullámszámok felé, illetve két új, karboxilátsávra hasadnak fel. A GATS, CITS 1:1, 1:2 és az AMS komplexeinél a $\nu\text{C}=\text{O}$ sáv megjelenése azonban azt mutatja, hogy a ligandum nem minden karboxilátcsoportja koordinálódik. Ezzel szemben az aminosavaknál mindkét karboxilcsoport deprotonálódik és koordinálódik, így elektromosan semleges komplex alakul ki. Ez a neutralitási követelmény a hidroxikarbonsavaknál egy alkoholos OH-csoport (legvalószínűbben az α helyzetű) deprotonálódása és koordinálódása révén is megvalósulhat, és stabilis öttagú kelátgyűrű alakul ki.

E vegyületek vizsgálatával foglalkozó közleményünkben bemutattuk a $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{IV})^{2+}]$ és a GLKS oldatbeli kölcsönhatásának pH-potenciometriás, illetve ^{13}C és ^1H NMR-spektroszkópiai szerkezetvizsgálatának az eredményeit is. A részecskék oldatbeli szerkezetének a meghatározását, habár elengedhetetlenül fontosnak tartom, mégsem áll módomban részletesen tárgyalni, mivel nem tartozik szorosan a dolgozatom tárgykörébe. Azt azonban feltétlenül meg kell említenem, hogy e vizsgálatok eredményei egyértelműen alátámasztották a GLKS deprotonált karboxilát- és $\text{C}(2)-\text{O}^-$ csoportjainak fiziológiás ($\text{pH} = 5,5-8$) tartományban való koordinálódását, így az öttagú kelátgyűrű kialakulását. Ezt a fémion indukálta alkoholos OH-csoport deprotonálódását és koordinációját egyéb szénhidrátok önorganikus komplexeinél is megfigyelték korábban [91Na, 93Bu, 95Gy, 98Bu, 22Pe]. A $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{IV})\text{GLKS}$ komplexben a [86Lo] szerint a $^2J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$ csatolási állandó alapján számított C–Sn–C torziós szög 132° , ami *mer*-TBP szerkezetű részecskék képződését támasztja alá. Ez megegyezik e ligandum $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{IV})^{2+}]$ komplexének ^{119}Sn Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálatának eredményeivel (lásd 4.3.2. fejezet).

4.3.1.1. táblázat. A ligandumok és a $^{119}\text{Sn}(\text{IV})$ komplexek jellemző FT-IR- és Raman-spektroszkópiái adatai

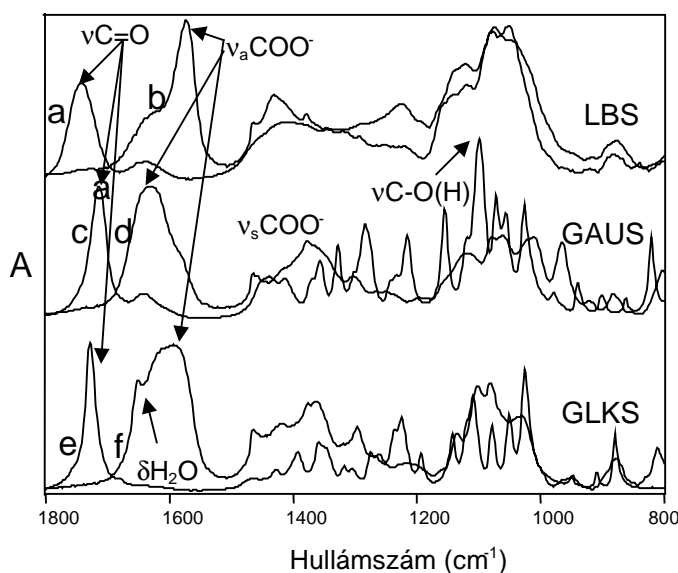
Vegyület	νOH (νNH_3^+)	$\nu\text{C}=\text{O}$	$\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$	$\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$	$\Delta\nu$	$\nu_{\text{as}}\text{Sn}-\text{C}$ (Raman)	$\nu_{\text{s}}\text{Sn}-\text{C}$ (Raman)
LBS	3380bvs	1740s	—	—	—	—	—
a	3384bvs	—	1574vs	1430s	144(b)	608s	502vs
b	3380bvs	—	1573vs	1431w	142(b)	599s	507vs
GATS	3290bvs	1725vs	—	—	—	—	—
a	3290bvs	1726vs	1590s	1418m	172(b)	596vs	515vs
b	3290vs	1726vs	1594vs	1419m	175(b)	598vs	515vs
GAUS	3442vs, 3361bs, 3323bs	1713s	—	—	—	—	—
a	3399bvs	—	1628vs	1403m	225(m)	601vs	518s
b	3385bvs	—	1635vs	1403m	232(m)	600vs	517s
GLKS	3462vs, 3387s, 3277vs, 3225vs	1728vs	—	—	—	—	—
a	3375vs	—	1582vs	1417s	165(b)	596vs	515s
b	3368vs	—	1592vs	1416m	176(b)	600vs	515m
CITS	3496s, 3293s	1755vs, 1745s, 1715s	—	—	—	—	—
a (1:1)	3432bm	1734s	1575vs	1415s	161(b)	599s	521vs
b (1:1)	3430bm	1724vs	1593s	1438m	155(b)	600s	521vs
a (2:1)	3422bm	1739m	1572vs	1403m	169(b)	597vs	520s
b (2:1)	3421bm	1735m	1572vs	1401m	171(b)	598vs	520s
AMS	3385sb	1732vs	—	—	—	—	—
a	3416m	1717m	1570vs	1402s	168(b)	599vs	517s
b	3407m	1717m	1585bvs	1402s	173(b)	599w	518w
GLAS	3106vs	1684s	1583vs	1420m	163	—	—
a	3380bm, 3250bm, 3110bm	—	1593vs	1395m	198(m)	596vs	515m
b	3376bm, 3240bm, 3100bm	—	1604vs	1398s	206(m)	596vs	514s
ASPS	3006bs	1691vs	1606s	1422s	184	—	—
a	3406bm, 3160bm	—	1635vs	1390s	245(m)	597vs	518s
b	3400bm, 3150bm	1690vs	1609s	1421s	188	597vs	515s

ne nagyon erős; e erős; ke közepesen erős; k közepes; kgy közepesen gyenge; gy gyenge; sz széles. **a** – refluxálással, **b** – propoxidos módszerrel előállított komplexek, (m) = monodentát (b) = bidentát típusú karboxilát koordináció.

A karboxilátcsoport koordinációs módját a $\nu_{\text{a}}\text{COO}^-$ rezgések azonosítása révén határoztuk meg (4.3.1.2. ábra). A $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$ sávok hullámszámát pedig a Raman-színképekből nyertük. A 4.3.1.1. táblázat adatai ($\Delta\nu$) azt mutatták, hogy a $-\text{COO}^-$ csoport(ok) koordinációs módja a GAUS- és az aminodikarbonsav-komplexek kivételével minden esetben bidentát híd típusú. Ez, a kedvező pozícióban lévő alkoholos OH-csoportokkal együtt oligomer, illetve polimer szerkezetű komplexek kialakulását eredményezte (4.3.2.2. b. és c. ábra, lásd 4.3.2. fejezet). Ez hasonló a szénhidrátok [87Do, 91Na, 93Bu, 95Bu2, 95Na] vagy a

flavonoidok [98Na] diorganoón(IV)-komplexeihez, amint azt a röntgendiffrakciós [79Da] és EXAFS [95Na] mérések eredményei is mutatták.

Deacon és mtsai. 1:1 molarányú ón(II)- és diorganoón(IV)-citráto komplexek vizsgálatánál azt találták [97De], hogy a ligandum az alkoxi- és a középső karboxilátcsoponton keresztül koordinálódik. A $[\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}]^{2+}$ komplexek körében végzett vizsgálataink is hasonló eredményeket mutattak 1:1 molarányúnál. Ugyanakkor a 2:1 fém:ligandum aránynál az FT-IR-vizsgálatok azt mutatták, hogy a ligandumnak nem mind a négy donorcsoportja koordinálódik, mivel a három $\nu\text{C}=\text{O}$ sáv közül egy továbbra is változatlan pozícióval és intenzitással jelen van a komplex szinképeben (4.3.1.1. táblázat). Ebből arra következtettünk, hogy a harmadik $-\text{COOH}$ -csoport koordinálódása szterikus okok miatt nem kedvezményezett (4.3.2.2. b. ábra).



4.3.1.2. ábra. A LBS (a), GAUS (c), GLKS (e) és komplexeik (b, d, f) FT-IR-színképei a 1800-800 cm^{-1} hullámszámtartományban

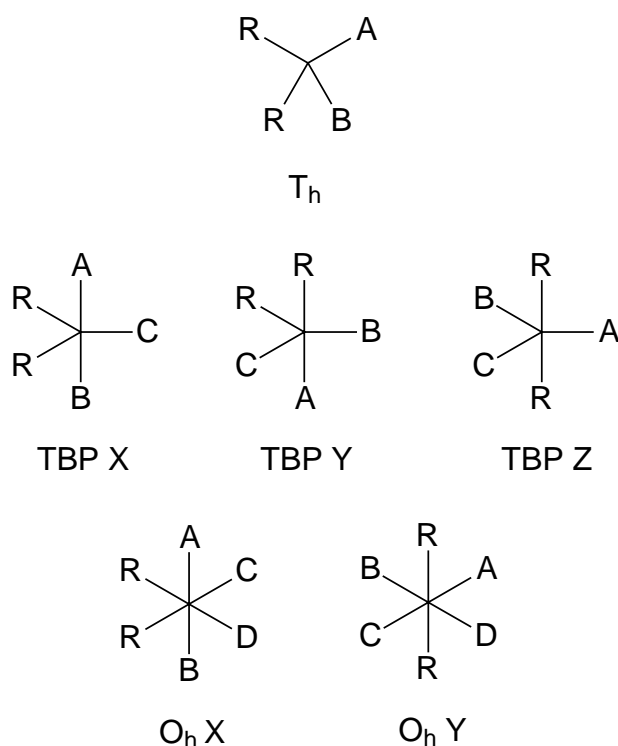
A ligandumok C–C–C és C–C–O vázának deformációs rezgései jól azonosíthatók a komplexek spektrumainak 900-500 cm^{-1} -es tartományában [83Ta2, 84Ta, 91Na, 93Bu]. A sávok a komplexekben azonos hullámszámértékeknél találhatóak, mivel e rezgések kevésbé érzékenyek a fémion-koordinációra. A Raman-színképeken a két Sn–C vegyértékrezgési sávjának megjelenése itt is arra utal, hogy az összes vegyületben az C–Sn–C kötőszög kisebb, mint 180° . Ez jó egyezésben van a Mössbauer-spektroszkópiai mérésekből meghatározott C–Sn–C torziós szögek értékével (lásd 4.3.2. fejezet).

4.3.2. A Mössbauer spektroszkópiai mérések eredményei

Az FT-IR-vizsgálatok eredményei alapján (mivel az IR-színképek azonosak), itt is csak az **a** módszerrel előállított komplexek színképeit vettük fel. A komplexek kísérleti

Mössbauer-spektrumainak félértékszélessége nagyobb a természetes vonalszélességnél, ami két különböző geometriai környezetben levő ónatom jelenlétét jelzi. Ezért a színképeket felbontottuk két szimmetrikus dublettre, amelyek görbe alatti területe arányos a két különböző geometriájú komplex mennyiségével.

A kísérletileg meghatározott Mössbauer paramétereket a 4.3.2.1. táblázat tartalmazza. Az ón geometriai környezetének meghatározása a pqs-számítások segítségével történt. A ligandumok donorcsoportjainak a négyes, ötös és hatos koordinációs számú komplexben való összes lehetséges térbeli elrendeződését figyelembe vettük a kvadrupólusfelhasadás értékek számításánál (2. vázlat). Azokat a szerkezeteket, amelyekre $2,29 \text{ mms}^{-1}$ -nél kisebb a számított $|\Delta|$ érték elvethetjük, mivel jelentősen eltérnek a mért értékektől.



2. vázlat. A diorganoón(IV)komplexek idealizált szerkezetei; R = alkilcsoportok; A, B, C és D = a ligandumok különböző potenciális donorcsoportjai, ill. a H₂O

Azokat a térbeli elrendeződéseket, ahol az C–Sn–C kötésszög 180° (2. vázlat, TBP Z, O_h Y) szintén kizárhatjuk, mivel az irodalomból ismert [87Gi, 89Hu, 91Sa1, 94Ab] és a későbbi fejezetben bemutatott piridin-karbonsavak ⁿBu₂Sn(IV)komplexeinél is jellemző, hogy *transz*-R₂ elrendeződésnél Δ_m értéke $>4,00 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, amely jóval nagyobb az ebben a fejezetben vizsgált komplexeknél mért értékeknél ($2,29\text{-}3,26 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$). Következésképpen három lehetséges szerkezet maradt, a TBP X, a TBP Y és O_h X, amelyekben a *n*-butilcsoportok *eq* pozíciókban vannak (4.3.2.1. táblázat). Kivételt képez a GAUS és AMS komplexei, ahol a kiugróan nagy $3,55$, illetve $3,76 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ értékek az ideális szerkezettől való

jelentős eltérést jeleztek, amit az (1) egyenlet [84Pa] alkalmazása révén vettünk figyelembe. Így ezekben a komplexekben a C–Sn–C kötésszögek 144°-150° között találhatóak.

Feltételezve a különböző sztereokémiai elrendezésben levő organoón(IV)kationt tartalmazó komplexek ciklikus, vagy láncszerű polimerizációját, az utóbbi esetben a láncközi tagok számát, tehát a polimerizáció fokát megbecsülhetjük a dublettek görbe alatti területeinek arányából (4.3.2.1. táblázat). Mivel a CITS (1:1, 2:1), a GLAS és az ASPS komplexeiben ez az arány $\approx 1:1$, aszimmetrikus dimerekről, tetramerekről vagy 1:1 összetételű váltakozó láncú polimerekről lehet szó. Az AMS komplexében ez az arány 8:2, ami tíztagú aggregátumok képződésére utal. A 4.3.2.1. táblázat adatai alapján arra következtettünk, hogy az intermolekuláris kölcsönhatások erősebbek azokban az oligomer komplexekben, ahol a bidentát $-\text{COO}^-$ csoportok az *ax* pozíciókat foglalják el.

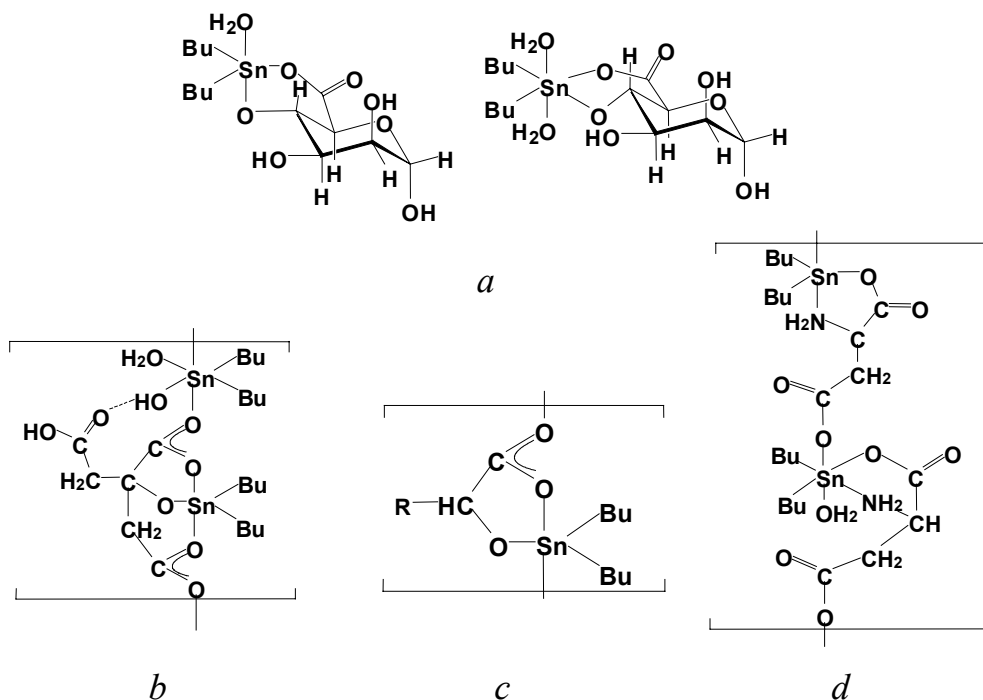
4.3.2.1. táblázat. A komplexek mért és számított ^{119}Sn Mössbauer spektroszkópiái paraméterei és az ón(IV) körül kialakult geometriák

komplex	δ_1	Δ_{1m}	$ \Delta_{1sz} $	a donorcsoportok pozíciói				geom.	Γ_1	$I_1:I_2$
	δ_2	Δ_{2m}	$ \Delta_{2sz} $	A	B	C	D		Γ_2	
LBSa	1,17	2,55	2,59	COO^-_b	COO^-_b	$\text{O}(\text{H})^-$	H_2O	$\text{O}_h \text{X}$	0,862	6:2
	1,22	3,02	2,99	COO^-_b	$\text{O}(\text{H})^-$	COO^-_b		TBP X	0,807	
GATSa	1,10	2,41	2,35	COO^-_b	COO^-_b	$\text{O}(\text{H})^-$	–	TBP Y	0,915	2:4
	1,29	3,14	3,20	COO^-_b	COO^-_b	$\text{O}(\text{H})^-$		TBP X	0,761	
GAUSa	1,29	2,92	2,97	H_2O	H_2O	$\text{O}(\text{H})^-$	COO^-_m	$\text{O}_h \text{X}$	1,015	2:3
	1,34	3,55	3,25	H_2O	$\text{O}(\text{H})^-$	COO^-_m		TBP X	0,827	
GLKSa	1,14	2,39	2,59	COO^-_b	COO^-_b	$\text{O}(\text{H})^-$	H_2O	$\text{O}_h \text{X}$	0,888	3:2
	1,21	3,21	3,20	COO^-_b	COO^-_b	$\text{O}(\text{H})^-$		TBP X	0,862	
CITSa, 1:1	1,24	2,99	2,99	COO^-_b	$\text{O}(\text{H})^-$	COO^-_b	–	TBP X	0,997	1:1
	1,16	2,53	2,35	COO^-_b	COO^-_b	$\text{O}(\text{H})^-$		TBP Y	0,715	
CITSa, 2:1	1,19	2,44	2,59	COO^-_b	COO^-_b	$\text{O}(\text{H})^-$	H_2O	$\text{O}_h \text{X}$	0,947	1:1
	1,26	3,33	3,20	COO^-_b	COO^-_b	$\text{O}(\text{H})^-$		TBP X	0,715	
AMSa	1,32	3,26	3,20	COO^-_b	COO^-_b	$\text{O}(\text{H})^-$	–	TBP X	1,087	8:2
	1,39	3,76	3,20	COO^-_b	COO^-_b	$\text{O}(\text{H})^-$		TBP X	0,716	
GLASa	1,16	2,86	2,89	COO^-_m	RNH_2	COO^-_m		TBP X	0,909	1:1
	1,12	2,20	2,35	COO^-_m	H_2O	RNH_2	COO^-_m	$\text{O}_h \text{X}$	0,811	
ASPSa	1,19	2,91	2,89	COO^-_m	RNH_2	COO^-_m		TBP X	0,851	1:1
	1,13	2,29	2,35	COO^-_m	H_2O	RNH_2	COO^-_m	$\text{O}_h \text{X}$	0,831	

$I_1:I_2$ = a dublettek görbe alatti területeinek arányai, azaz a különböző geometriai környezetben lévő ónatomok mennyiségének aránya; *a* az előállítás módszere;

A GAUS komplexében az FT-IR-vizsgálatok szerint a $-\text{COO}^-$ csoport egyfokúként koordinálódik. A sztérikusan merev, gyűrűs szerkezet megakadályozza ebben az esetben az oligomerizációt, azonban a Mössbauer-spektroszkópiái vizsgálatok mégis kétféle ónkörnyezet jelenlétére utaltak. A pqs számításokból arra következtettünk, hogy a két szerkezet közti eltérés az ón(IV)-centrumokhoz koordinálódó vízmolekuláktól ered (4.3.2.2. a. ábra).

A CITS 1:1 arányú komplexében a TBP X és a TBP Y geometriájú részecskék aránya egyenlő, amelyekben a deprotonált OH csoport {O} donoratomja mellett a kétfogú -COO^- csoport egymáshoz képest *cis*-elrendezésű {O} donoratomjai koordinálnak. Egy további ${}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}^{2+}$ kation hozzáadása révén a komplex szerkezete megváltozik, és a TBP X mellett O_h X szerkezetű részecskék is képződnek. Az utóbbiak vegyes hidroxo-komplexek. A polimer komplex szerkezete a 4.3.2.2. b. ábrán látható.



4.3.2.2. ábra. Néhány kiválasztott ${}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}$ komplex vázlatos szerkezete: *a*) a GAUS monomer; *b*) a CITS 2:1; *c*) az AMS; *d*) a GLAS polimer ${}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}$ -komplexeinek egységei

A két amino-dikarbonsavval képzett komplex Mössbauer-spektroszkópiai paraméterei jól egyeznek, ami arra mutat, hogy a vegyületek szerkezete azonos, amelyekben a ligandum két monodentát -COO^- csoportja hídként köti össze az ón(IV) központi atomokat (4.3.2.2.d. ábra).

4.3.3. A ${}^{13}\text{C}$ NMR spektroszkópiai mérések eredményei

Néhány kiválasztott ligandum és komplex ${}^{13}\text{C}$ NMR-spektroszkópiai adatait a 4.3.3.1. táblázat tartalmazza. A vegyületek spektrumait $\text{DMSO-}d_6$ -ban vettük fel. A vizsgálatok szerint a karboxilátcsoport jele jelentősen eltolódik a szabad ligandum jeléhez képest, ami egyértelműen bizonyítja e csoport koordinációját [81KI].

A kémiai eltolódás értékek azonban nem a híd-típusú koordinációs módra utalnak. Ez a dimetil-szulfoxid oxigén donoratomjának koordinációjával magyarázható, mely miatt a bidentát módon koordinálódó karboxilátcsoport egyik oxigénje kiszorul a koordinációs szférából. Ez a szilárd fázisú ciklikus oligomerek vagy lineáris polimereknek az oldószer-molekula koordinálódása miatti felbomlására enged következtetni. A képződő

monomer komplexben mind az oldószer molekula, mind a karboxilátcsoport egyfogúként koordinálódik, így megmaradnak a TBP és O_h szerkezetek. Holeček hasonló, a DMSO- d_6 által kiváltott depolimerizációt figyelt meg a dikarbonsavak ónorganikus származékainál [91Ho].

4.3.3.1. táblázat. A LBS, GLKS, GAUS, CITS és $[Bu_2Sn(IV)]^{2+}$ komplexeinek ^{13}C NMR-spektroszkópiái adatai (ppm)

vegyület	$\delta(^{13}C)$					
	C ¹	C ²	C ³	C ⁴	-COO ⁻	*(CHOH)
LBS	–	–	–	–	174,07	105,04, 84,12
LBSa	22,04	25,95	26,54	13,50	178,53	105,20, 85,62
GAUS	–	–	–	–	175,18	102,84, 85,62
GAUSa	23,32	27,10	27,72	14,69	179,31	103,53, 85,73
GLKS	–	–	–	–	173,06	75,15, 72,72
GLKSa	23,61	27,13	27,72	14,69	180,56	74,60, 72,88
CITS	–	–	–	–	175,63, 172,38	73,61 (CH ₂)
CITSa (1:1)	22,65	27,25	27,86	14,66	182,14, 172,32	73,84 (CH ₂)

C¹-C⁴ a butilcsoport szénatomjai az ónatomtól számozva; * további szénatomok kémiai eltolódása;

A komplexek spektrumaiban az egyes CH(OH) csoportokhoz tartozó kémiai eltolódások szintén közvetett bizonyítékul szolgálnak a sztérikusan kedvező helyen lévő alkoholos OH csoportok (leginkább az α -helyzetű) deprotonálódására és koordinációjára.

4.3.4. Az EXAFS-mérések eredményei

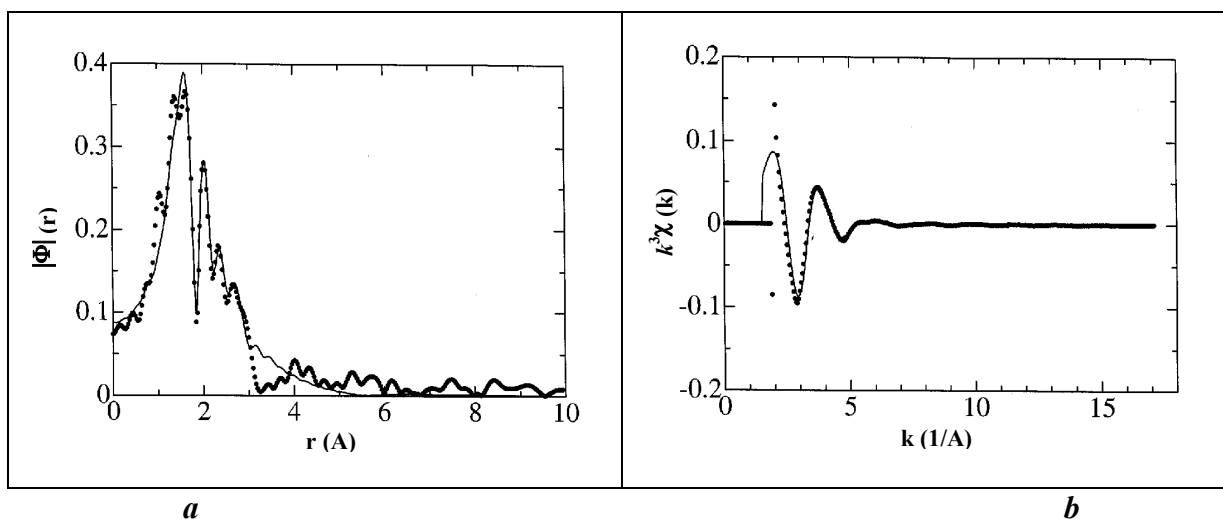
Az e csoportba tartozó összes komplexet elküldtük Japánba, hogy lokális szerkezetüket EXAFS-módszerrel meghatározzuk. Mivel a nyert gépidő elfogyott, így csak négy komplexről van szerkezeti információnk.

Az ónorganikus komplexek XANES-spektruma általában nem túlságosan informatív. Általában elmondható, hogy az ionos kötésű vegyületek (pl. SnO₂) fő abszorpciós csúcsa éles, míg a csak kovalens kötést tartalmazó vegyületeké (Me₄Sn) szélesebb [95Na]. A négy vegyület XANES-spektrumai hasonlóak, a legnagyobb abszorpciós csúcs közepesen széles, amint ez várható is volt a két Sn–C és az Sn–O kötés jelenléte miatt.

A komplexek Fourier-transzformációs görbéjén egy jól kifejezett csúcsot találunk 180-190 pm környékén (4.3.4.1. ábra), amely a két *n*-butilcsoportból származó Sn–C kötésekhez és a ligandum oxigénatomjaiból származó Sn–O kötésekhez rendelhető hozzá az első koordinációs szférában. A második kisebb, de jól látható és elkülönült csúcs a hidat alkotó Sn–O kötéstől származik.

A legkisebb négyzetek módszerével végrehajtott görbeillesztéshez egy $r = 110$ -319 pm ablakot választottunk ki. Az első koordinációs szférában az Sn–C kötéstávolságokat állandó értéken tartottuk (211 pm) [20Ho], míg az Sn–O kötéstávolságokat, a Debye-Waller-féle faktort (σ) és a küszöbenergiákat ($\Delta E_{o,o}$ és $\Delta E_{o,c}$) illesztettük. A görbeillesztésre kiválasztott

hullámszámtartomány itt is 3,5-15,0 pm⁻¹ volt. Az eredmények azt mutatták, hogy az óhoz



4.3.4.1. ábra. A ¹¹⁹Bu₂Sn(IV)-citrát (1:1) komplex mért (szaggatott vonal) és illesztett (folytonos vonal) Fourier transzformációs görbéje, **a** r-térben, **b** χ(k)-térben.

két szén illetve három vagy négy oxigénatom kapcsolódik. Az oligomer komplexek monomer egységeiben az első koordinációs szférában talált átlagos Sn–O távolságok ≈210 pm nagyságúak (4.3.4.1. táblázat), míg az intermolekuláris kötéstávolságok némileg nagyobbak (216-234 pm). Ezek nagysága hasonló más orgnoón(IV)-komplexekben, röntgendiffrakto-metriás módszerrel meghatározott [91Ti] kötéstávolságokhoz, valamint a nem védett szénhidrátok Et₂Sn(IV)-komplexeiben EXAFS-módszerrel meghatározott kötéstávolságokhoz [95Na]. A nemkötő Sn...C távolságok a 287-295 pm-es tartományba eső értékek, amelyek a kelátkötést tartalmazó fémkomplexekre [00Gy] jellemzőek.

4.3.4.1. táblázat. Az 1:1 mól arányú ¹¹⁹Bu₂Sn(IV)-komplexek EXAFS-módszerrel meghatározott szerkezeti paraméterei

	Sn–C*	Sn–O	Sn–O	Sn–O	Sn–O	Sn...C	Sn...Sn	ΔE ₀ (eV)	R
LBSa	211	207	209	213	216	293	345	4,73	0,0038
GAUSa	211	212	214	221	225	309	351	12,00	0,0066
GLKSa	211	212	—	226	—	294	310	8,20	0,0124
CITSa	211	211	213	230	234	293	312	9,08	0,0128

*rögzített érték; R az illesztés jóságára vonatkozó érték, a az előállítás módszere;

Az oligomer komplexekben a nemkötő Sn...Sn távolsághoz tartozó – az Sn nagy atomtömege miatt – igen intenzív csúcs a 290-340 pm tartományban jelenik meg a Fourier transzformált görbéken. A számított Sn...Sn nemkötő távolságok egy része jelentősen, mintegy 120 pm-el rövidebbek, mint a 4.2.3. fejezetben bemutatott maleinát komplexben meghatározott lineáris –C–O–Sn–O– kötések van der Waals-sugarainak összege. Ez azt jelenti, hogy a –C–O–Sn–O– kötések váza ezekben a komplexekben nem lineáris.

4.4. Három aminosav oximszármazékának és a 2-hidroxiimino-3-fenil-propionsav di-*n*-butil-ón(IV)komplexeiről

A fémion megkötésére alkalmas fehérjék tulajdonságait, többek között, az őket felépítő aminosavak minősége és a sorrendje határozza meg. Az N-piruvoil-aminosav-oximok $\{[\text{CH}_3\text{C}(=\text{NOH})\text{CONHCHR}-\text{CO}_2\text{H}]\}$, ahol R az aminosav-oldalláncot jelenti} és a 2-hidroxi-iminokarbonsavak $[\text{RC}(=\text{NOH})\text{CO}_2\text{H}]$ a dipeptidek szerkezeti analógjai, amelyekről annyiban különböznek, hogy a terminális aminocsoport $[\text{CH}(\text{NH}_2)]$ helyén oximcsoport $[\text{C}(=\text{NHO})]$ van. Mindkét vegyületcsoport a fém–protein kölcsönhatások modellvegyületei lehetnek.

Az előző részben tárgyalt két amino-dikarbonsav di-*n*-butilón(IV)-komplexeinek szerkezetvizsgálata azt mutatta, hogy a karboxilátcsoport elég erős “horgony”-csoport, mivel megakadályozza a fémion hidrolízisét, és lehetővé teszi az aminocsoport nitrogénatomjának koordinálódását. Az aminocsoport oximcsoportra való cseréje egy sokkal savasabb {N} donoratomot eredményez. Az oxim {N} atomja már alacsony pH-n képes az átmenetifémionok megkötésére, így kiváló “horgony” donorcsoportként elősegítheti a ligandum amidcsoportjának deprotonálódását és koordinációját [95On].

A komplexek óntartalmát ICP-AES módszerrel határoztuk meg. Az eredmények azt mutatták, hogy a termékekben az M:L molarány csupán néhány százalékkal tért el a komplexek előállításához választott kiindulási molarányoktól. Az eltérést a koordinálódó vízmolekulák okozzák. A vegyületek mért és elméleti molekulatömegei a 4.4.1. táblázatban találhatóak.

4.4.1. táblázat. A vizsgált komplexek mért és elméleti molekulatömegei

komplex	PGOa	PFAOa	PMOa	HIFPa (1:1)	HIFPb (1:1)	HIFPa (1:2)
M_r (elm.)	391	481	465	411	411	591
M_r (mért)	400	493	475	402	395	577

*az elméleti molekulatömegeket kristályvíz nélkül számoltuk

4.4.1. A FT-IR- és Raman-spektroszkópiai mérések eredményei

A koordinálódó csoportokat a kiindulási anyagok és a termékek FT-IR-színképei karakterisztikus sávjainak összehasonlításával határoztuk meg. A ligandumok FT-IR-színképei az aminosav-résztől függetlenül igen hasonlóak (4.4.1.1. táblázat). Jellegzetes rezgéseik a $3500\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ tartományban jelentkező νNH és νOH , az $1750\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ tartományban jelentkező $\nu\text{C}=\text{O}$, $\nu\text{C}=\text{N}$, amid-I és amid-II, valamint az $1400\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ tartományban megjelenő amid-III, $\nu\text{C}-\text{O}(\text{H})$ és $\nu_{\text{sz}}\text{C}-\text{C}$ sávok, amelyeket az irodalmi adatok alapján [96Ku] mindhárom piruvoil-aminosav-oxim színképében azonosítani tudtunk (4.4.1.1. táblázat). A piruvoil-aminosav-oximok és di-*n*-butilón(IV)-komplexeik FT-IR-színképeinek összehasonlítása az alábbi eredményekre vezetett:

(1) A ligandumok éles NH és OH vegyértékrezgési sávjai eltolódtak, illetve eltűntek a komplexek spektrumaiban, ami az Sn–O és Sn–N_{amid} kötések kialakulásával magyarázható. Ugyanakkor a 3400 cm⁻¹ környékén látható gyenge, széles sáv koordinált víz jelenlétére utal.

4.4.1.1. táblázat. Az oximszármazékok és ¹¹⁹Bu₂Sn(IV)komplexeik jellemző FT-IR spektroszkópiai adatai

PGO	¹¹⁹ Bu ₂ Sn(IV)- PGO 1:1 A	PFAO	¹¹⁹ Bu ₂ Sn(IV)- PFAO 1:1 a	PMO	¹¹⁹ Bu ₂ Sn(IV)- PMO 1:1 a	Azonosítás
3397 ne	3396 gy	3381 gy	3408 gy	3396 e	3390 gy	vNH
3332 ne	3334 gy	3305 ne	–	3453 ke	–	vOH
2900 sze	–	2965 ke	–	2995 ke	–	v_aCH₃
–	2958 gy	2940 gy	–	2961 ke	2958 gy	v_aCH₂
–	2927 gy	–	–	2929 ke	–	v_{sz}CH₃
–	2871 gy	–	2871 e	–	2870 gy	–
–	2858 gy	–	–	–	2859 gy	–
2543 ke	2547 e	2536 gy	–	–	–	v=CH
1729 ne	1729 gy	1719 ne	–	1740 ne, 1728e	–	vC=O
1650 ne	1649 gy	1645 e	1645 ne	1635 e	1594 ke	vC=N/oxim
–	1615 ne	–	1592 ne	–	1628 ne	v_aCOO⁻
1613 ne	1636 e	1617 ne	1617 e	1665 ne	1648 ne	–
1548 ne	1542 gy	1540 e	–	1547 e	1519 e	–
1455 e	1457 gy	1459 gy	1455 ke	1449 gy	1463 gy	–
1435 e	1429 gy	–	–	1431 gy	–	–
–	–	–	–	1406 ke	–	–
–	1388 ke	–	1379 e	–	1393 ke	–
1368 ke	–	1372 gy	1363 e	1369 ke	–	–
1279 ne	1278 ne	1271 gy	–	1277 ke	1305 gy	–
1239 ne	1232 e	1219 ke	1223 ke	1234 e	1241 gy	–
–	–	–	–	1193 e	1129 gy	vC-N
–	–	–	–	1097 gy	–	v_aC-C
–	–	–	1075 e	–	–	amid-I
–	–	1043 ke	–	–	–	amid-II
1029 ne	1028 ne	1031 gy	1015 gy	1014 e	1023 e	β_aCH₂
938 ke	–	–	–	892 ke	871 gy	βOH
748 ke	–	–	748 e	–	–	δC-OH
–	–	–	701 e	–	–	v_sCOO⁻
–	646 gy	–	646 gy	–	604 ke	δ_sCH₃
–	–	–	–	644 ke	641 ke	amid-III
–	499 gy	–	–	–	499 gy	vC-O(H)

ne nagyon erős; e erős; ke közepesen erős; gy gyenge; sz széles

(2) A ligandumok szinképeinek 1750-1400 cm⁻¹ tartományában jelentkező bonyolult sávrendszer a komplexképződés hatására jelentősen átrendeződik mindhárom komplex spektrumában. A karboxilcsoport vC=O sávja eltűnik, és két új vCOO⁻ sávra hasad fel. A nagy intenzitású, éles amidsávok kiszélesednek és 20-30 cm⁻¹-nel alacsonyabb hullámszámnál jelennek meg. Ez az amids csoport elektronszerkezetének változásával [97Na], illetve a csoport deprotonálódásával és koordinálódásával magyarázható.

(3) A komplexek spektrumaiban a karboxilátcsoportéhoz tartozó jellegzetes vSn–O(H) sáv intenzitása lecsökken, és mintegy 30 cm⁻¹-el eltolódik, ami az Sn–O kötés kialakulásával értelmezhető.

(4) A komplexek Raman-színképeiben csupán egyetlen sáv jelent meg 589 cm⁻¹-nél, amelyet a $\nu_{\text{a}}\text{Sn-C}$ rezgésként azonosítottunk. Ez azt mutatja, hogy a C-Sn-C kötésszög közel 180° nagyságú. Az Sn-N kötésre jellemző kis intenzitású vegyértékrezgés 650-600 cm⁻¹ körül jelent meg, ami szintén az Sn-N kötés kialakulását támasztotta alá. A ¹¹⁹Bu₂SnO spektrumában 451 cm⁻¹-nél található $\nu\text{Sn-O}$ sáv mintegy 50 cm⁻¹-es eltolódása az Sn-O kötésrendszer átrendeződésére utal.

4.4.1.1. táblázat. A HIFP valamint 1:1 és 1:2 ¹¹⁹Bu₂Sn(IV)komplexeinek jellemző FT-IR spektroszkópiai adatai

HIFP	¹¹⁹ Bu ₂ Sn(IV)-HIFP 1:1 a(b)	¹¹⁹ Bu ₂ Sn(IV)-HIFP 1:2 a	Azonosítás
–	3434 gy	3320 bgy	νOH
3219 ke	–	–	νOH
–	3197 gy	3152 gy	νOH
3088 ke	3087 gy	3085 gy	$\nu=\text{CH}$
3064 ke	3064 ke	3060 ke	$\nu=\text{CH}$
3033 ke	3030 ke	3034 ke	$\nu=\text{CH}$
2985 ke	–	2968 ke	$\nu=\text{CH}$
2952 ke	2958 ne	2953 e	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$
2936 ke	2925 ne	2922 e	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$
–	2871 ke	2869 ke	$\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$
–	2859 ke	2854 ke	$\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$
1696 ne	–	–	$\nu\text{C=O}$
1650 gy	1655 v	1652 v	$\nu\text{C=N}$
1602 gy	–	–	$\nu\text{C=C}$
–	1593 ne	1624 ne	$\nu_{\text{a}}\text{COO}^-$
1586 ggy	–	–	$\nu\text{C=C}$
1494 ke	1495 ke	1491 ke	$\nu\text{C=C}$
1481 ke	–	–	$\nu\text{C=C}$
1455 ke	1454 ke	1452 ke	$\beta_{\text{a}}\text{CH}_2$
1431 ke	–	–	βOH
–	1420 gy	1398 gy	$\nu_{\text{sz}}\text{COO}^-$
–	1395 ke	1393 ke	$\delta_{\text{a}}\text{CH}_3$
–	1378 ke	1378 ke	$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$
1285 gy	1293 gy	1290 gy	$\beta=\text{CH}$
–	1230 ke	1225 ke	$\nu\text{C-O(Sn)}$
1200 ke	–	–	$\nu\text{C-O(H)}$
–	1081 e	1052 e	$\gamma\text{C-O-Sn}$
1073 gy	–	–	–
1021 ne	1029 e	1018 e	$\beta=\text{CH}$
893 gy	–	880 gy	$\gamma_{\text{s}}=\text{CH}$
790 gy	778 ke	770 ke	$\nu\text{N-O}$
699 ne	709 e	700 e	$\gamma\text{C-C}$
–	682 ke	–	$\nu\text{Sn-O-Sn}$
–	629 gy	598 gy	$\nu_{\text{as}}\text{Sn-C}$
–	569 gy	534 gy	$\nu_{\text{s}}\text{Sn-C}$
–	487 gy	436 gy	$\nu\text{Sn-O}$

ne nagyon erős; e erős; ke közepesen erős; gy gyenge; v váll; sz széles

A karboxilátsoport koordinációs módjának eldöntéséhez figyelembe vettük a Deacon és *mtsi*. [80De] által megfigyelteket. A $\nu_{\text{a}}\text{COO}^-$ sáv minden tanulmányozott komplex IR-

színképében jól, azonban a $\nu_{\text{sz}}\text{COO}^-$ sáv kis intenzitása és az e tartományban lévő többi sávval való átlapolódása miatt nehezebben azonosítható. A Raman-színképekben viszont sokkal intenzívebb ez a sáv, ami megkönnyíti az azonosítást. A piruvoil-aminosav-oxim komplexeknél a két sáv hullámszámkülönbsége ($\Delta\nu$) $235\text{--}213\text{ cm}^{-1}$, ami arra mutat, hogy e csoport monodentát módon koordinálódik.

A HIFP 1:1 komplexénél a $\Delta\nu$ 173 cm^{-1} nagyságú. Ez a $-\text{COO}^-$ -csoport kétfogú híd típusú koordinációját jelzi. Ez utóbbi komplex IR-színképében egy további fontos sáv található 682 cm^{-1} -nél (4.4.1.2. táblázat), amelyet irodalmi adatok alapján [72Pe] a Sn–O–Sn kötések vegyértékrezgéseként azonosítottuk. A sáv megjelenése arra mutat, hogy a komplex sztannoxán szerkezetű. Az 1:2 komplexben viszont a $\Delta\nu = 226\text{ cm}^{-1}$ nagyságú, ami a ligandum $-\text{COO}^-$ csoportjának monodentát típusú koordinációjára utalt. A 436 cm^{-1} -nél megjelenő $\nu\text{Sn–O}$ sáv pedig azt mutatja, hogy mindkét ligandum karboxilátcsoportja az ónorganikus részhez koordinálódik.

4.4.2. A Mössbauer-spektroszkópiai mérések eredményei

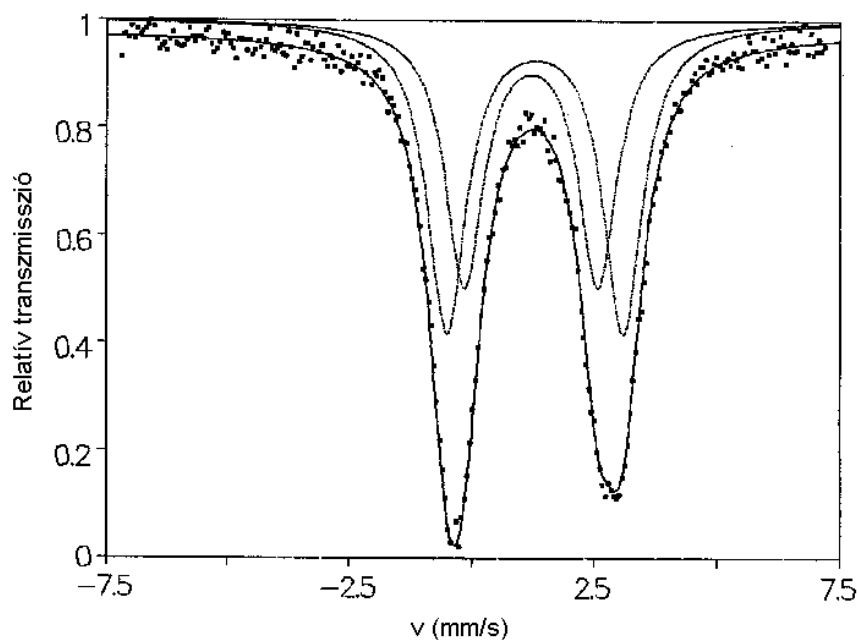
A komplexek kísérleti és számított Mössbauer paraméterei a 4.4.2.1. táblázatban láthatók. A spektrumok (a HIFP 1:2 összetételű komplexének kivételével) aszimmetrikusak, ami két különböző szimmetriájú ónatom jelenlétére utal. A színképeket két szimmetrikus dublettre bontottuk fel (4.4.2.1. ábra). Mind a négy komplexnél a két dublett görbe alatti területének az aránya 1:1, ami a kétféle geometriai környezetben levő ón molarányát mutatja.

4.4.2.1. táblázat. A komplexek kísérleti és számított ^{119}Sn Mössbauer paraméterei ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$).

Komplex	δ_{M1}	δ_{M2}	Δ_{m1}	$ \Delta _{\text{sz1}}$	Δ_{m2}	$ \Delta _{\text{sz2}}$	$I_1: I_2$
PGOa	1,30	1,22	3,59	3,70	2,72	2,73 ^b	1:1
PFAOa	1,32	1,35	3,65	3,70	3,04	3,04 ^c	1:1
PMOa	1,41	1,28	3,99	3,70	3,13	3,14 ^d	1:1
HIFPa (1:1)	1,37	1,23	3,86	4,02	2,82	2,78	1:1
HIFPa (1:2)	1,40	–	3,93	3,70	–	–	–

$I_1: I_2$ a különböző geometriai környezetben lévő ónatomok mennyiségének aránya; **a** az előállítás módszere; **b,c,d** a pqs-számításoknál 120° -tól eltérő C–Sn–C kötésszögek által kapott értékek.

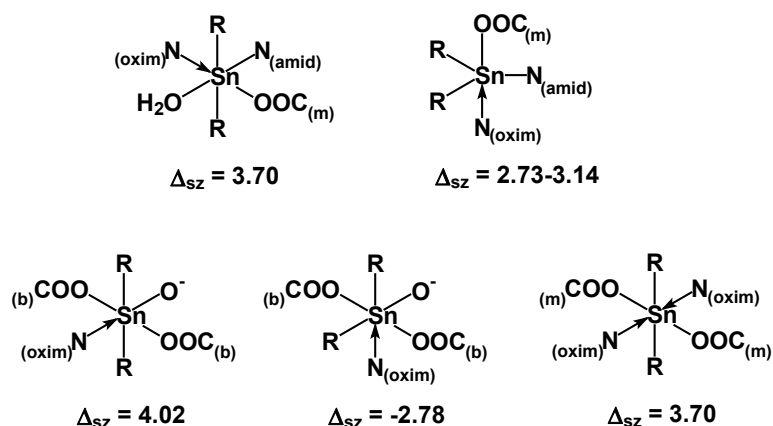
A kísérleti adatok feldolgozása itt is a pqs-elmélet segítségével történt. A számításoknál figyelembe vettük a központi ónatom összes lehetséges tetra-, penta- és oktaédes elrendeződését, a ligandumok koordinációs kémiai tulajdonságaival, valamint a FT-IR- és Raman-spektroszkópiai vizsgálatok eredményeivel egyetemben. A táblázatból kitűnik, hogy a három aminosav-oximszármazék komplexénél a Mössbauer-színképek felbontása után kapott Δ_{m} értékek közti eltérés mindkét ónkörnyezetre $0,4\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ -nél kisebb érték. Ez arra utal, hogy az aminosav-oldalláncok nem, vagy csupán kis mértékben befolyásolják a komplexekben az ón lokális környezetét.



4.4.2.1. ábra. A $^{119}\text{Sn}(\text{PGO})$ Mössbauer-színképe

Mint már említettük, az N-piruvóil-aminosav-oximok a dipeptidekhez hasonló szerkezetű vegyületek. Ennek következtében koordinációs kémiai viselkedésükben is várhatóan rokonságot mutatnak [92Mu], hiszen a két vegyületcsalád közti eltérés csupán az N-terminális csoportok minőségében van. Az oximcsoportnak az aminocsoporthoz viszonyított savasabb jellege miatt azonban jóval erősebb „horgony”-donorként elősegítheti az amid nitrogén deprotonálódását és koordinálódását metanolos közegben, $^{119}\text{Sn}(\text{IV})^{2+}$ jelenlétében is. Az IR-vizsgálatok (νNH sáv hiánya, ill. a $\nu\text{Sn-N}$ sáv megjelenése) megerősítik ezt. A három aminosavszármazék komplexében az O_h szerkezetre számolt $|\Delta|_{sz1} = 3,70 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ jól egyezik a nagyobb kvadrupolus felhasadáshoz tartozó $\Delta_{m1} = 3,59$ (PGO), $3,65$ (PFAO) és $3,99$ (PMO) $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ értékeket. Ezekben a komplexekben, az alkilcsoportok *ax*, a karboxilát-, az amid-, az oximcsoport és a vízmolekula pedig *eq* helyzetben vannak (4.4.2.2. ábra). A másik dubletthez tartozó $\Delta_{m2} = 2,72$ (PGO), $3,04$ (PFAO) és $3,12$ (PMO) $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ értékekhez egy olyan TBP szerkezetet ajánlunk (4.4.2.2. ábra), ahol az alkilcsoportok *eq* pozíciókban vannak. A legjobban egyező $|\Delta|_{sz2}$ értékeket akkor kaptuk, amikor a szabályos 120° -tól némileg eltérő (121° PGO, 131° PFAO, 133° PMO) C–Sn–C kötésszögeket vettünk figyelembe a pqs-modellszámításoknál.

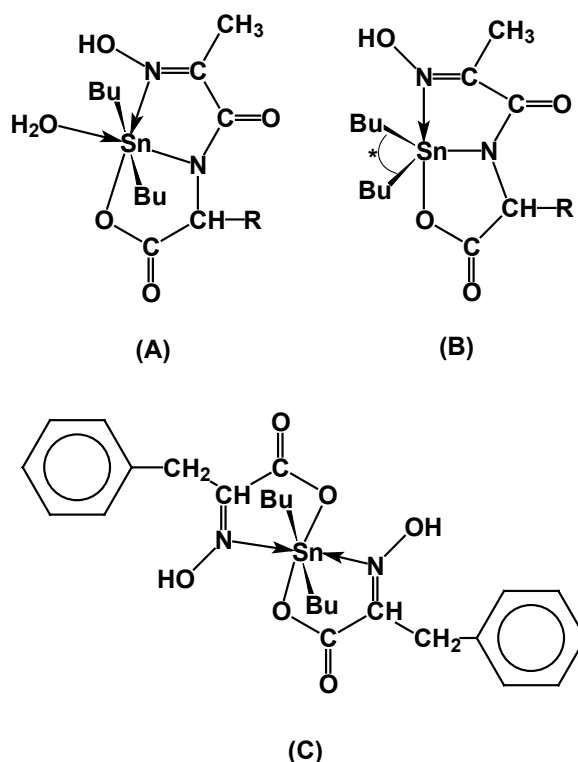
A HIFP 1:1 komplexénél az FT-IR-vizsgálatok eredményei a $-\text{COO}^-$ -csoport kétfogú híd típusú koordinációjára, a $\nu\text{Sn-O-Sn}$ sáv jelenléte a komplex sztannoxán szerkezetére utalt. A pqs-modellszámítások eredményei azt mutatták, hogy mindkét dubletthez O_h önkörnyezet tartozik, amelyek közt az eltérés csupán az alkilcsoportok *transz* ($\Delta_{m1} = 3,86 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$) ill. *cisz* ($\Delta_{m2} = 2,82 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$) elrendeződéséből adódik (4.4.2.2. ábra).



4.4.2.2. ábra. Az ón geometriai környezete és a számított Δ értékek

Az 1:2 komplexben a ligandum $-\text{COO}^-$ -csoportja az aminosavszármazékok komplexeihez hasonlóan monodentát módon koordinálódik. Az oximescsoport $\{\text{N}\}$ donoratomjának koordinációja révén az ón központi atom körül kialakuló nagy stabilitású ötös tagszámú kelátgyűrű meggátolja az oligomerizációt. A pqs-modellszámítások alapján itt is olyan O_h szerkezetet ajánlunk (4.4.2.2. ábra), amelyben a *n*-butilcsoportok *ax* helyzetben vannak.

A 4.4.2.3. ábrán a komplexek ajánlott szerkezete látható.



4.4.2.3. ábra. Az aminosavszármazékok (A és B) és a **HIFP** 1:2 (C) $^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}$ komplexeinek ajánlott szerkezete

4.5 Hetero {N} donoratomot és hidroxil- vagy karboxilcsoportot tartalmazó aromás ligandumok organoón(IV)-komplexeinek vizsgálata

Ebben a fejezetben a hetero {N} donoratomot tartalmazó ligandumok organoón(IV)-komplexeinek szerkezetvizsgálatai eredményeit mutatom be. Az aromás {N} donoratom(ok) mellett {O} donoratom(ok) vesznek részt a koordinációban. E funkciócsoportok sztereokémiai elrendeződése igen változatos lehet, ami sokféle szerkezetű (4-, 5- és 6-tagú kelátgyűrűt, hidligandumot tartalmazó, stb) komplex kialakulását teszi lehetővé. Megemlítjük, hogy a karboxil- illetve fenolcsoportok eltérő savassága is jelentősen hozzájárulhat az eltérő szerkezetű komplexek kialakulásához (piridin-karbonsavak: $pK_{\text{COOH}(1)} \approx 0,5-1,5$; $pK_{\text{COOH}(2)} \approx 2-2,5$; $pK_{\text{N}(3)} \approx 4,5-5,5$; hidroxipiridinek: $pK_{\text{OH}(1)} \approx 4,5-5,5$; $pK_{\text{N}(2)} \approx 8,1-9,3$). Tovább színesíti a képet az ón központi atomhoz kapcsolódó szerves R csoportok minősége, mennyisége és térigénye. A *n*-butilcsoportokat tartalmazó komplexek valószínűleg kisebb-nagyobb tagszámú oligomerek, amíg a *terc*-butil- vagy a nagy térigényű aromás fenilcsoportok megakadályozzák az oligomerizációt.

A 2-pikolin- és a piridin-2,6-dikarbonsav átmeneti- [73Ho, 78Ca, 80Na, 89Du, 91He, 98Ch, 98Zh] és főcsoportbeli fémionokkal [organoón(IV) kationok] [68Mu, 83No, 86Ga, 87Lo, 89Hu, 94Ju, 97Ng2, 00Ng1, 00Ng2, 02Yi] alkotott komplexeinek szerkezetét behatóan tanulmányozták az utóbbi 50 évben, azonban a többi piridinkarbonsav koordinációs kémiai tulajdonságairól már jóval kevesebb közlemény jelent meg [96Br, 01Li, 01Se]. Hasonló a helyzet a hidroxiszármazékok komplexeit illetően is. A 8-hidroxi-kinolin komplexeit [67Sc, 68Mu, 74Ru, 75Ha, 75Sh, 81Da, 88Sh, 89We, 95Ke, 99Sc] kivéve, a többi ligandum koordinációs kémiai viselkedéséről [95Ca, 98Wa, 99Zh, 02Ma, 01Ca] jóval kevesebb adat áll a rendelkezésünkre. Ezért előállítottuk e két ligandumcsalád három különböző ónorganikus kationnal alkotott komplexeit, és különböző módszerekkel tanulmányoztuk a szerkezetüket.

4.5.1. Piridin mono- és -dikarbonsavak ${}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}$ -, ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}$ - és $\text{Ph}_3\text{Sn(IV)}$ -komplexeinek előállítása

A ${}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}$ - és $\text{Ph}_3\text{Sn(IV)}$ -komplexeiket az **a**, míg a ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}$ -komplexeiket a **c** módszerrel állítottuk elő. A ${}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)P24DKS}$, a ${}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)P25DKS}$, a ${}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)P35DKS}$, a ${}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)P23DKS}$, a ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn(IV)P24DKS}$, a ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn(IV)P25DKS}$ és a ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn(IV)P35DKS}$ komplexek azonnal kiváltak az oldatból. A ${}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)PIKS}$, a ${}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)NIKS}$, a ${}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)-INIKS}$, a ${}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)P26DKS}$, a ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn(IV)PIKS}$, a ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn(IV)INIKS}$, a ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn(IV)P26DKS}$ és a ${}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)P34DKS}$ komplexek a szobahőmérsékleten történő bepárlás során kristályo-sodtak, míg a többi vegyületet úgy nyertük, hogy az oldószert vákuumban elpárologtattuk.

A legtöbb $\text{Ph}_3\text{Sn(IV)}$ -komplex a szobahőmérsékleten való lassú bepárlódás során vált ki a reakcióelegyből. Kivétel az INIKS, a P23DKS és a P24DKS komplexei, amelyek

azonnal kicsapódtak az oldatból. A termékeket metanolból átkristályosítottuk és vákuumban szárítottuk. A piridin-dikarbonsavak $\text{Ph}_3\text{Sn(IV)}$ komplexeinek előállításánál 1:1 és 2:1 M:L

4.5.1.1. táblázat. A $^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}$ - és a $^t\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}$ -komplexek analitikai adatai (zárójelben a számított értékek %-ban)

Komplexek	C	H	N	Sn
$[^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)(PIKS)}_2]_n$	50,12 (50,31)	5,22 (5,45)	6,21 (5,87)	24,94 (24,88)
$^t\text{Bu}_2\text{Sn(IV)(PIKS)}_2$	50,05 (50,31)	5,49 (5,45)	6,02 (5,87)	23,92 (24,88)
$[^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)(NIKS)}_2]_n$	50,05 (50,31)	5,14 (5,45)	6,32 (5,87)	24,57 (24,88)
$[^t\text{Bu}_2\text{Sn(IV)(NIKS)}_2]_n$	49,78 (50,31)	5,32 (5,45)	6,28 (5,87)	24,27 (24,88)
$[^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)(INIKS)}_2]_n$	50,16 (50,31)	5,08 (5,45)	6,50 (5,87)	25,06 (24,88)
$[^t\text{Bu}_2\text{Sn(IV)(INIKS)}_2]_n$	50,21 (50,31)	5,12 (5,45)	5,98 (5,87)	24,08 (24,88)
$[^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)P24DKS(H}_2\text{O)}]_n$	43,07 (43,31)	5,34 (5,53)	4,16 (3,37)	28,67 (28,53)
$[^t\text{Bu}_2\text{Sn(IV)P24DKS(H}_2\text{O)}]_n$	43,16 (43,31)	5,98 (5,53)	3,75 (3,37)	28,05 (28,53)
$[^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)P25DKS(H}_2\text{O)}]_n$	43,23 (43,31)	5,19 (5,53)	4,02 (3,37)	28,87 (28,53)
$[^t\text{Bu}_2\text{Sn(IV)P25DKS(H}_2\text{O)}]_n$	43,01 (43,31)	5,41 (5,53)	3,53 (3,37)	27,78 (28,53)
$[^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)P26DKS(H}_2\text{O)}]_2$	43,28 (43,31)	5,49 (5,53)	3,68 (3,37)	28,59 (28,53)
$[^t\text{Bu}_2\text{Sn(IV)P26DKS}]$	45,43 (45,23)	5,17 (5,28)	3,78 (3,52)	29,10 (29,83)
$[^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)P34DKS(H}_2\text{O)}]_n$	42,87 (43,31)	5,10 (5,53)	4,09 (3,37)	28,14 (28,53)
$[^t\text{Bu}_2\text{Sn(IV)P34DKS}]_n$	45,12 (45,23)	5,49 (5,28)	3,84 (3,52)	29,34 (29,83)
$[^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)P35DKS(H}_2\text{O)}]_n$	43,02 (43,31)	5,17 (5,53)	4,15 (3,37)	28,92 (28,53)
$[^t\text{Bu}_2\text{Sn(IV)P35DKS(H}_2\text{O)}]_n$	43,15 (43,31)	5,19 (5,53)	3,42 (3,37)	27,93 (28,53)
$[^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)P23DKS(H}_2\text{O)}]_n$	43,17 (43,31)	5,31 (5,53)	4,03 (3,37)	28,76 (28,53)
$[^t\text{Bu}_2\text{Sn(IV)P23DKS(H}_2\text{O)}]_n$	43,07 (43,31)	5,75 (5,53)	3,18 (3,37)	27,23 (28,53)

kiindulási molarányt választottunk. Az ICP-AES mérések eredményei azt mutatták, hogy mindkét molaránynál azonos összetételű és szerkezetű vegyületek képződtek, amelyekben a fém:ligandum arány 2:1. Az analitikai adatok a 4.5.1.1. és 4.5.1.2. táblázatokban láthatók.

4.5.1.2. táblázat. A piridin-karbonsavak $\text{Ph}_3\text{Sn(IV)}$ -komplexeinek az ICP-AES mérések alapján meghatározott mért és elméleti molekulatömegei

Komp.	1 ₁ *	2 ₁	3 ₁	24 ₁	24 ₂	25 ₁	25 ₂	26 ₁	26 ₂	34 ₁	34 ₂	35 ₁	35 ₂	23 ₁	23 ₂
$M_r(\text{elm.})$	517	472	472	865	865	865	865	515	515	865	865	865	865	865	865
$M_r(\text{mér})$	457	444	439	812	837	796	843	482	497	856	849	827	831	840	852

Jelölések: 1(PIKS), 2(NIKS), 3(INIKS); a továbbiak a dikarbonsavak két karboxilcsoportjának helyzetére utalnak; kiindulási molarányok: ₁ M:L = 1:1, ₂ M:L = 2:1; (a molekulatömeget kristályvíz nélkül számoltuk).

*a molekulatömeget a Ph_3SnL alapján számoltuk, 2₁, 3₁, 26₁ és 26₂ mintákban 1:1, a többi mintában az 2:1 M:L mól arány adódott.

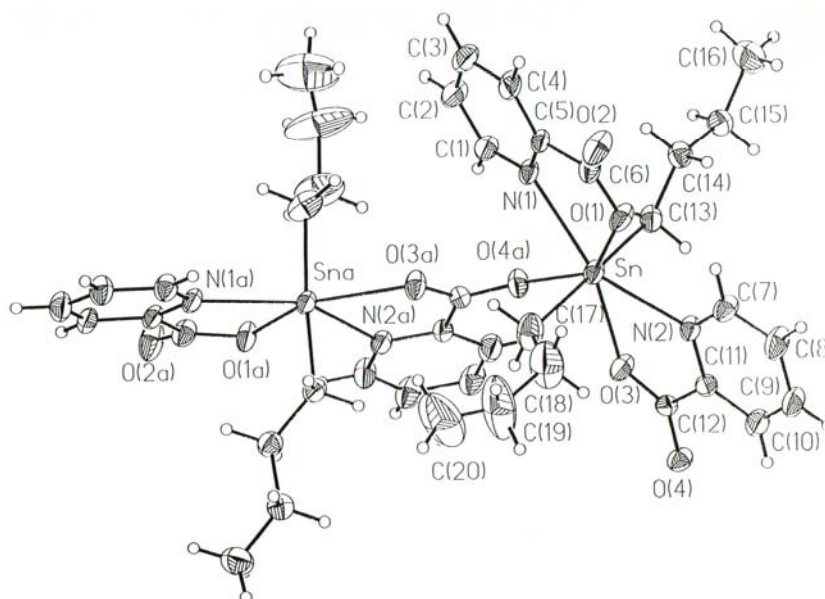
4.5.1.1. A $[{}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)(PIKS)}_2]_n$, a $[{}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)P26DKS(H}_2\text{O)}]_2$ és a ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn(IV)-P26DKS}$ komplexek molekulaszervezetének röntgendiffrakciós meghatározása

Amint arra már az irodalmi áttekintésben rámutattunk, a PIKS és a P26DPS számos komplexét előállították, amelyek közül néhánynak a szerkezetét röntgendiffrakciós módszerrel meghatározták. A PIKS ${}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}$ -komplexét, valamint a P26DPS ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}$ -komplexét azonban nekünk sikerült elsőként röntgendiffrakciós mérésekre alkalmas egykristályként előállítani és szerkezetüket meghatározni. A kristályok adatai, a mérési körülmények és az adatfeldolgozás módja a Függelékben, míg a kiválasztott kötэшosszak, illetve kötэшszögek a 4.5.1.1.1. táblázatban találhatóak.

4.5.1.1.1. táblázat. Néhány kiválasztott kötэшtávolság és kötэшszög a kristályokban (a mért értékek után zárójelben az állandók utolsó számjegyének becsült hibaértékei láthatók)

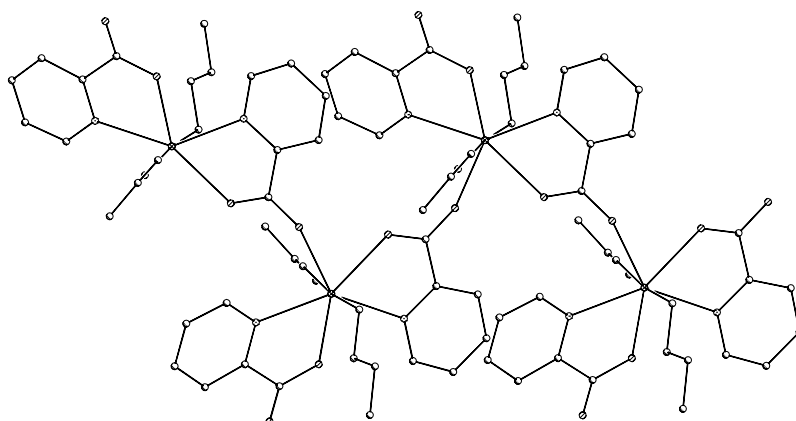
kötэш	kötэшtávolság (Å)	kötэш	kötэшszög (°)		
$[{}^n\text{Bu}_2\text{Sn(PIKS)}_2]_n$					
Sn–C(17)	2,107(7)	C(17)–Sn–C(13)	169,9(2)		
Sn–C(13)	2,113(6)	C(17)–Sn–O(1)	91,2(2)		
Sn–O(1)	2,188(4)	C(13)–Sn–O(1)	98,7 (2)		
Sn–O(3)	2,376(4)	C(17)–Sn–O(3)	87,9(2)		
Sn–O(4a)	2,392(4)	C(13)–Sn–O(3)	85,7(2)		
Sn–N(1)	2,473(4)	O(1)–Sn–O(3)	140,85(14)		
Sn–N(2)	2,481(4)	C(17)–Sn–N(1)	93,7(2)		
O(1)–C(6)	1,305(7)	C(13)–Sn–N(1)	88,0(2)		
O(2)–C(6)	1,215(6)	O(1)–Sn–N(1)	69,49(14)		
O(3)–C(12)	1,254(7)	O(3)–Sn–N(1)	149,63(14)		
$[{}^n\text{Bu}_2\text{Sn(P26DKS)(H}_2\text{O)}]_2$					
Sn–C(8)	2,115(4)	C(8)–Sn–C(12)	162,5(2)		
Sn–C(12)	2,122(4)	C(8)–Sn–O(1)	96,82(13)		
Sn–O(1)	2,194(3)	C(12)–Sn–O(1)	97,4(2)		
Sn–N(1)	2,272(3)	C(8)–Sn–N(1)	97,58(13)		
Sn–O(5)	2,358(2)	C(12)–Sn–N(1)	96,56(13)		
Sn–O(3)	2,442(2)	O(1)–Sn–N(1)	71,53(10)		
Sn–O(3a)	2,802(2)	C(8)–Sn–O(5)	88,01(13)		
O(1)–C(1)	1,291(4)	C(12)–Sn–O(5)	85,07(14)		
O(2)–C(1)	1,231(4)	O(1)–Sn–O(5)	77,75(9)		
O(3)–C(7)	1,274(4)	C(8)–Sn–O(3)	88,05(13)		
O(4)–C(7)	1,235(4)	C(12)–Sn–O(3)	87,66(15)		
$[{}^t\text{Bu}_2\text{Sn(P26DKS)(H}_2\text{O)}]_2$					
	L = A	L = B	L = A	L = B	
Sn(1L)–O(1L)	2,186(3)	2,180(2)	O(1L)–Sn(X)–N(1L)	72,3(1)	72,8(1)
Sn(1L)–O(3L)	2,171(3)	2,187(3)	O(3L)–Sn(X)–N(1L)	73,1(1)	72,5(1)
Sn(L)–N(1L)	2,168(3)	2,158(3)	O(1L)–Sn(X)–O(3L)	145,3(1)	145,4(1)
Sn(L)–C(8L)	2,169(4)	2,165(4)	C(8L)–Sn(X)–C(9L)	136,9(2)	133,4(2)
Sn(L)–C(9L)	2,170(4)	2,171(4)	–	–	–

A $[\text{}^n\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{PIKS})_2]_n$ polimer vegyület szerkezeti egysége a 4.5.1.1.1. ábrán látható ORTEP-ábrázolásban. Ezek az egységek láncba kapcsolódnak (4.5.1.1.2. ábra), ahol az egyik pikolinát molekula karboxilátcsoportjának oxigénjei [O(3a) és O(4a)] hidat képeznek két Sn atom között, míg a másik pikolinát molekula karboxilátcsoportja egyfogúként koordinálódik. Így két kristallográfiailag eltérő, egy hidat képező, valamint egy terminális pikolinát egység található a láncban. Az [O(1a)] és [N(1a)] donoratomok öttagú $-\text{C}-\text{O}-\text{Sn}-\text{N}-\text{C}-$ kelátgyűrűt alakítanak ki az ón körül. A lánc egy kétszeresen csavart koordináta mentén halad tova, és így alakul ki a cikkcakkos szerkezet. A pikolinát "híddal" elválasztott két ónatom ún. nemkötő Sn...Sn távolsága 6,286(1) Å, míg az Sn...Sn...Sn kötésszög 92,11(1)°.



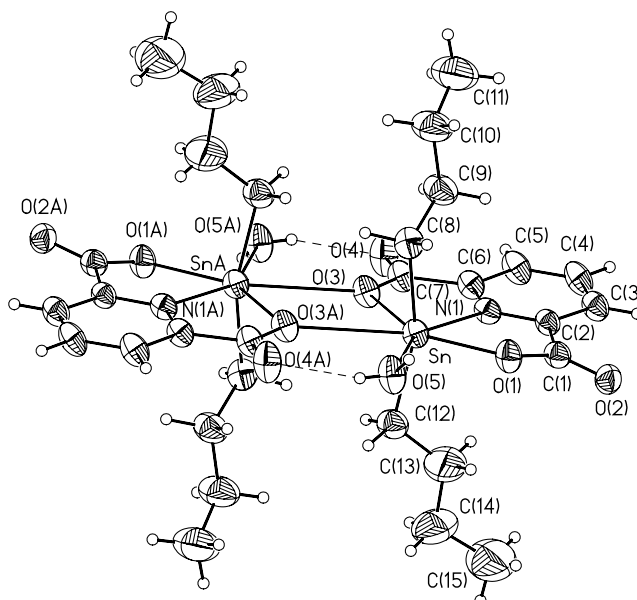
4.5.1.1.1. ábra. A $[\text{}^n\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{pikolinát})_2]_n$ két aszimmetria egységének szerkezete ORTEP-ábrázolásban

Az ón hebes koordinációs számú, körülötte torzult PBP geometria alakul ki, amelyben a *n*-butilcsoportok szénatomjai az *ax* pozíciókban vannak [Sn–C = 2,107, ill. 2,113 Å], míg a pikolinát {O} és {N} atomjai alkotják az *eq* síkot [Sn–O = 2,188, 2,376 és 2,392, az Sn–N = 2,473 és 2,481 Å] (4.5.1.1.1. táblázat). Említésre méltó, hogy a rövidebb Sn–O kötések a terminális pikolinát egységek karboxilátcsoportjai alkotják. Az *eq* pozíciókban lévő atomok közel koplanáris síkot (maximális eltérés 0,123 Å) alkotnak, ahol az O(N)–Sn–O(N) kötésszögek a síkban 69,5–77,2° nagyságúak, ami az ón PBP geometriai környezetére jellemző. A komplex láncszerű polimer, amely hasonló szerkezetű, mint a Lockhart és mtsi. által tanulmányozott $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{pikolinát})_2]_n$. A különbség az, hogy az utóbbiban a terminális karboxilcsoportból származó Sn–O kötés lényegesen rövidebb, mint a híd karboxilátcsoportok Sn–O kötései. Továbbá, a C–Sn–C kötésszög némileg nagyobb [174,5(3)°], mint az általunk vizsgált ${}^n\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{IV})$ -komplexben [169,9(2)°]. E két vegyület szerkezete azért ilyen különleges (hebes koordinációs szám), mivel a heterociklus {N} atomja is koordinálódik.



4.5.1.1.2. ábra. A $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{pikolinát})_2]_n$ láncának négy ismétlődő egysége

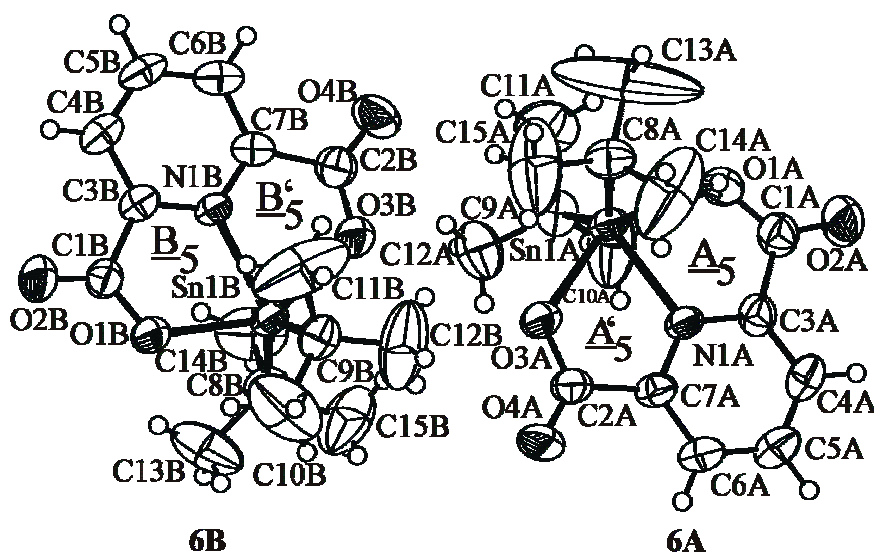
Habár a $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{P26DKS})(\text{H}_2\text{O})_2]$ molekulaszervezetét már meghatározták [89Hu], mi a sorozat tagjaként ezt újrajvizgáltuk. A röntgendiffrakciós méréseket FT-IR- és Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálatokkal is kiegészítettük. A spektroszkópiai vizsgálatok eredményeinek értelmezéséhez röviden ismertetem a komplex röntgendiffrakcióval meghatározott szerkezetét. A mért szerkezeti paraméterek a 4.5.1.1.1. táblázatban láthatók. A komplex kétmagvú, amelyben a két ónatomot kettő karboxilátsoport egy-egy {O} atomja $[\text{Sn}-\text{O}(\text{karboxilát})-\text{Sn}]$ hídként köti össze (4.5.1.1.3. ábra). A nemkötő Sn...Sn távolság 4,420 Å.



4.5.1.1.3. ábra. A kétmagvú $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{dipikolinát})(\text{H}_2\text{O})_2]$ komplex szerkezete

Megjegyezzük, hogy míg a $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{PIKS})_2]_n$ komplexben a karboxilátsoport kétfogúként képez hidat, addig itt a koordinációs módja egyfogú. Az asszociációt tovább erősíti a koordinálódott H_2O és $-\text{COO}^-$ {O} atomja $[\text{O}\cdots\text{O} = 2,683(4) \text{ \AA}]$ között kialakult hidrogénkötés. Az Sn körül itt is torzult PBP geometria van, amelyben a *n*-butilcsoportok ugyancsak az axiális pozíciókat foglalják el. Az ekvatoriális síkban a P26DKS {O} és {N} atomjai helyezkednek el. A két ligandum egy-egy karboxilátsoportja monodentát módon kapcsolódik, míg a további karboxilcsoportok {O} atomjai [O(3) és O(3A)] trikonnectív hídként kötik össze a két ónatomot a kétmagvú egységben, és egy négyatomos Sn_2O_2 sztannoxángyűrű keletkezik. Az Sn–O–Sn kötés jelentősen aszimmetrikus, eltérő Sn–O kötéstávolságokkal $[2,442(2)$ és $2,802(2) \text{ \AA}]$. A molekulák közötti van der Waals kötésekön kívül intermolekuláris hidrogénkötés alakul ki a koordinálódott H_2O és a szomszédos molekula $-\text{COO}^-$ csoportja között. Hasonló a molekulaszervezete a $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{P26DKS})(\text{H}_2\text{O})]_2$ komplexnek is [89Hu].

A harmadik egykristályként előállított komplex a $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{P26DKS})]$. A röntgendiffrakciós vizsgálatok eredményei azt mutatták, hogy az aszimmetriaegységet két hasonló szerkezetű, ám szimmetriafüggetlen molekula (4.5.1.1.3. ábra, **6A** és **6B**) alkotja.



4.5.1.1.4. ábra. A $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{dipikolinát})]$ komplex ORTEP ábrája, amely a két szimmetria független aszimmetriaegységet mutatja (**6A** és **6B**)

Mindkettő egy $\text{C}_2\text{SnO}_2\text{N}$ szerkezetű vázat tartalmaz, amelyekben az ón ötös koordinációs számú. A szerkezet TBP és négyzetes-piramisos (NP) lehet, amelyek között különbséget lehet tenni az ún. τ kristallográfiai faktor nagysága alapján [84Ad]. Ez nulla (akkor NP geometria) és egy (akkor TBP geometria) között változhat. A $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{P26DKS})]$ komplex τ értéke 0,14, ami a vegyület NP-os szerkezetét támasztja alá. A ligandum mindkét $-\text{COO}^-$ csoportja monodentát módon koordinálódik, és két öttagú $-\text{C}-\text{O}-\text{Sn}-\text{N}-\text{C}-$ kelátgyűrű képződik, ahol az O(1L)-Sn(1L)-N(1L) kötésszög $72,3(1)^\circ$ az \underline{A}_5 és $72,8(1)^\circ$ a \underline{B}_5 , illetve az O(3L)-Sn(1L)-N(1L) kötésszög $73,1(1)^\circ$ az \underline{A}_5' és $72,5(1)^\circ$ a \underline{B}_5' gyűrűkben (4.5.1.1.1. táblázat). Ezen öttagú

kelátgyűrűk π elektronjai gyenge C–H $\cdots\pi$ kölcsönhatásokat alakítanak ki a *t*-butilcsoportok H-atomjaival. A **6A** molekulában a két Sn–O kötéstávolság közel egyenlő ($\Delta r = 0,007$ Å), míg a **6B**-ben némileg eltér ($\Delta r = 0,015$ Å). Ugyanakkor a **6A** molekulában az Sn–N kötéstávolság (2,168 Å) némileg hosszabb, mint a **6B**-ben (2,158 Å)

Az előzőekben bemutatott [ⁿBu₂Sn(P26DKS)(H₂O)]₂ komplexben az oligomerizáció a trikonnectív híd karboxilátcsoportjain keresztül valósul meg, és négytagú sztannoxángyűrű képződik. Egy vízmolekulával egészül ki a koordinációs szféra, így az ön hetes koordinációs számú és PBP szerkezetű lesz. A ¹Bu₂Sn(P26DKS) komplexben a *t*-butilcsoportok nagy térkitöltése miatt a karboxilátcsoportok {O} donor atomjai nem alakíthatnak ki ilyen típusú Sn₂O₂ sztannoxángyűrűt, azonban a szimmetria független **6A** és **6B** molekulák pszeudodimer egységekké szerveződnek. Ebben a pszeudodimer elrendezésben a –COO[–] csoportok O(3A) és O(3B) atomjai és az {Sn} centrumok egy sík Sn₂O₂ összetételű gyűrűt [torziós szögek: O(3A)–Sn(1B)–O(3B)–Sn(1A) 0,3°] alkotnak, amelyben az Sn \cdots O kötéstávolságok eltérő nagyságúak: 4,55 és 4,84 Å. Ezek hosszabbak a kapcsolódó atomok van der Waals sugarainak összegénél (3,57 Å). Az Sn \cdots Sn nemkötő távolság 6,4 Å nagyságú. A komplex kristályrácsát – amely 16 dimer egységből áll – az egyes dimer molekulák közti C–H \cdots O hidrogén kötések is stabilizálják. A hidrogénkötés valamint a C–H $\cdots\pi$ kölcsönhatás távolságait a 4.5.1.1.2. táblázatban gyűjtöttük össze.

4.5.1.1.2. táblázat. A [¹Bu₂Sn(P26DKS)] kristályban a hidrogén kötésekre és a C–H $\cdots\pi$ kölcsönhatásokra vonatkozó néhány kiválasztott kötéstávolság (Å) és kötőszög (°)

D–H \cdots A	H \cdots A (Å)	D \cdots A (Å)	D–H \cdots A (°)
C(10A)–H(10B) $\cdots\pi$ (A ₅)	2,88	3,19	100,2
C(14A)–H(14A) $\cdots\pi$ (A ₅)	2,96	3,30	101,9
C(10A)–H(10A) $\cdots\pi$ (A ₅ ['])	3,28	3,72	110,2
C(14A)–H(14B) $\cdots\pi$ (A ₅ ['])	2,83	3,41	120,5
C(11B)–H(11E) $\cdots\pi$ (B ₅)	2,89	3,34	110,1
C(14B)–H(14F) $\cdots\pi$ (B ₅)	3,26	3,67	107,9
C(14B)–H(14E) $\cdots\pi$ (B ₅ ['])	2,84	3,27	108,7
C(11B)–H(11F) $\cdots\pi$ (B ₅ ['])	2,93	3,42	113,0
C(4°)–H(4°) \cdots O(1A) ⁱ	2,36	3,21	151,8
C(4B)–H(4B) \cdots O(2B) ⁱⁱ	2,36	3,19	148,1
C(6B)–H(6B) \cdots O(4A) ⁱⁱⁱ	2,23	3,04	145,2

ⁱSzimmetria kódok: (i) $-1/2 + x, y, 1/2 - z$; (ii) $2 - x, -y, -z$; (iii) $1 + x, y, z$.

Annak érdekében, hogy a tercier- és a normál-butilcsoportok viselkedése közötti különbséget magyarázzuk, molekula-modellezési számításokat is végeztünk a megfelelő monomer komplexeken. A MOPAC program 6 verziójában implementált PM3 szemiempirikus kvantumkémiai módszert alkalmaztuk. Ennek segítségével optimalizáltuk az izolált ¹Bu₂Sn(P26DKS) és ⁿBu₂Sn(P26DKS) szerkezeteket. Az így nyert koordinátákat felhasználva nemlineáris paraméterbecslés útján meghatároztuk a legkisebb olyan kúpokat, amelyek csúcsa a központi óatomokon helyezkednek el, és magukba foglalják a butilcsoportok összes atomját (a van der Waals sugarú gömbökkel reprezentálva). Ez a

geometriai leírás az alkilcsoportok által a többi ligandum elöl elzárt teret méri, vagyis a szterikus hatásukat: a fél-nyílásszög a *n*-butilcsoportra 54°, míg a *t*-butilra 64°. Megjegyzendő, hogy ez utóbbi esetben a két befoglaló kúp enyhén átfed (kb. 5 fokban metszi egymást), vagyis a két *t*-butilcsoport csak együttes, fogaskerékszerű módon képes forogni.

A szubsztituensek pusztán nagyságán kívül nyilvánvaló, hogy a készségük az elmozdulásra (vagyis a bipiramidális szerkezet axiális pozíciójába való átrendeződésre) szintén meghatározza a penta-koordináción felüli további komplexálódás lehetőségét. Ennek a képességnek a jellemzésére kiszámítottuk a feszülési energiákat olyan szerkezetekben, ahol a C(Bu)–Sn–C(Bu) szöveget a kristályállapotban meghatározott értékeken rögzítettük. Az a ¹Bu₂Sn(P26DKS) konformáció, ahol ezt a szöveget 162,5 fokra növeltük – ami megfelel a ¹Bu₂Sn(P26DKS) kristálynak a maga hepta-koordinált ónatomjával – 76 kJ/mol többlet-energiával bír a stabil penta-koordinált konformerrel szemben. Ez jelentős gátat jelez a szerkezet magasabb koordinációt lehetővé tevő felnyílása ellenében. Összehasonlításként, a szögnek 136,7 fokra növelése – ami megfelel a ¹Bu₂Sn(P26DKS) kristálynak a maga penta-koordinált ónatomjával – mindössze 21 kJ/mol energiát igényel, míg a hasonló különbség a kristályos ¹Bu₂Sn(P26DKS) és annak izolált penta-koordinált alakja között 46 kJ/mol. Így azt látjuk, hogy még ez az egyszerű modell is, ami csupán az intramolekuláris kölcsönhatási energiát veszi számításba, jelzi a két izomer butil-szubsztituens koordinációs hajlama közötti különbséget a P26DKS komplexekben.

4.5.1.2. A piridin-karbonsavak komplexeinek FT-IR-spektroszkópiai vizsgálatának eredményei

E vegyületek színképein jól strukturált, élesen elkülönülő abszorpciós sávok jelentkeznek. Azonosításuk viszont közel sem volt olyan egyértelmű, mivel a komplexek kialakulásával járó szerkezeti változások következtében a ligandumok koordinációra érzékeny sávjai jelentősen eltolódtak, illetve újak jelentek meg. A piridin-karbonsavak jellemző FT-IR-adatai a 4.5.1.2.1. táblázatban láthatók.

4.5.1.2.1. táblázat. A piridin-karbonsavak jellemző FT-IR-adatai

	ν_{OH}	$\nu_{\text{=CH}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{a,sz C=C/N=C}}$
PIKS	3443 szgy	3112 gy	1721 szgy	1607 k, 1594 k, 1528 gy, 1454 k
NIKS	3462 szgy	3101 gy	1707 k	1597 k, 1494 gy, 1417 k
INIKS	–	3054 gy	1712 sze	1616 k, 1562 gy, 1411 e
P24DKS	3523 szk	3104 gy, 3072 gy	1794 szk	1611 e, 1519 gy, 1465 k
P25DKS	3095 k	3150-2800 k	1730 ne	1627 gy, 1596 k, 1538 gy
P26DKS	3443 gy	3069 k	1702 ne	≈1660 k, 1575 k, 1459 k
P34DKS	3428 gy	3143 gy, 3087 gy	1712 szk	1640 k, 1608 e, 1453 gy
P35DKS	3091 k	2901 szgy	1721 sze	1661 e, 1602 k, 1584 k, 1466 gy
P23DKS	3453 gy	3104 k	1711 gy	1657 gy, 1602 e, 1585 e, 1478 e

ne nagyon erős; e erős; ke közepesen erős; k közepes; szgy széles gyenge; gy gyenge; sz széles;

A ligandumok, a Na-sók és a komplexek színképeinek összehasonlításakor csupán a legjelentősebb és a komplexképződés szempontjából legfontosabb sávok azonosítását végeztük el és tüntettük fel a 4.5.1.2.2. és a 4.5.1.2.3. táblázatokban.

4.5.1.2.2. táblázat. A $^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}$ - és $^t\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}$ -komplexek és a Na-sók FT-IR-adatai

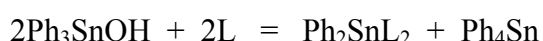
	$\nu_a\text{COO}^-$	$\nu_{sz}\text{COO}^-$	$\Delta\nu$	$\nu_{a,sz}\text{C}=\text{C}/\text{N}=\text{C}$	$\nu\text{Sn-C}$	$\nu\text{Sn-O}$
$[^n\text{Bu}_2\text{Sn(PIKS)}_2]_n$	1670 ne 1564 e	1347 e 1384 k	323 180	1628 e, 1609 gy, 1550 e, 1469 gy,	542 gy	455 gy
$^t\text{Bu}_2\text{Sn(PIKS)}_2$	1672 ne	1327 e	345	1593 k, 1567 k, 1475 k, 1435 k	542 gy 528 gy	431 k
NaL	1607 ne	1411 e	196	1584 ne, 1565 ne, 1474 gy, 1438 k	---	---
$[^n\text{Bu}_2\text{Sn(NIKS)}_2]_n$	1610 e	1436 k	174	1630 eh, 1592 e, 1549 k, 1444 k	519 gy	427 gy
$[^t\text{Bu}_2\text{Sn(NIKS)}_2]_n$	1618 eh 1594 ne	1352 k 1401 e	266 193	1552 e, 1534 k, 1482 k, 1422 e	568 gy 522 gy	456 k
NaL	1615 ne	1409 e	206	1603 e, 1591 k, 1557 k, 1420 eh	---	---
$[^n\text{Bu}_2\text{Sn(INIKS)}_2]_n$	1636 k 1594 e	1424 eh 1396 gy	212 198	1617 k, 1549 e, 1491 gy, 1404 ne	610 k	415 k
$[^t\text{Bu}_2\text{Sn(INIKS)}_2]_n$	1647 e	1346 e	301	1600 k, 1559 k, 1493 gy, 1411 k	522 k 502 gy	422 k
NaL	1588 ne	1412 e	176	1640 gy, 1545 ne, 1490 eh, 1400 eh	---	---
$[^n\text{Bu}_2\text{Sn-P24DKS(H}_2\text{O)}]_n$	1634 ne 1625 e	1388 ne 1361 e	246 264	1597 ne, 1547 e, 1477 gy, 1400 eh	506 gy	402 e
$[^t\text{Bu}_2\text{Sn-P24DKS(H}_2\text{O)}]_n$	1617 e	1357 k	260	1628 k, 1593 ne, 1544 k, 1457 gy	504 gy	442 gy
Na ₂ L	1608 ne	1388 e	220	1593 e, 1551 e, 1475 gy, 1435 k	---	---
$[^n\text{Bu}_2\text{Sn-P25DKS(H}_2\text{O)}]_n$	1617 ne	1340 e	277	1640 e, 1590 v, 1540 v, 1482 gy,	533 gy	400 e
$[^t\text{Bu}_2\text{Sn-P25DKS(H}_2\text{O)}]_n$	1647 e	1336 e	311	1616 e, 1591 k, 1562 k, 1475 gy	567 gy	479 gy
Na ₂ L	1602 ne	1405 e	197	1640 v, 1555 gy, 1476 gy, 1356 k	---	---
$[^n\text{Bu}_2\text{Sn-P26DKS(H}_2\text{O)}]_2$	1656 e 1623 ne	1358 k 1373 e	298 250	1590 k, 1573 k, 1460 gy, 1424 k	530 gy	458 gy
$[^t\text{Bu}_2\text{Sn-P26DKS}]$	1682 ne	1335 e	347	1620 v, 1597 gy, 1562 gy, 1420 gy	589 gy 531 gy	437 gy
Na ₂ L	1607 ne	1386 ne	221	1622 e, 1578 e, 1443 k	---	---
$[^n\text{Bu}_2\text{Sn-P34DKS(H}_2\text{O)}]_n$	1637 e	1396 e	241	1664 k, 1580 e, 1492 gy, 1416 e	610 k	423 gy
$[^t\text{Bu}_2\text{Sn-P34DKS}]_n$	1651 e 1618 e	1359 e 1331 e	292 287	1597 k, 1558 k, 1488 gy, 1457 k	532 k 472 gy	402 k
Na ₂ L	1578 ne	1418 e	160	1617 e, 1542 k, 1490 gy, 1400 k	---	---
$[^n\text{Bu}_2\text{Sn-P35DKS(H}_2\text{O)}]_n$	1612 ne	1376 e	236	1582 gy, 1568 k, 1445 k, 1422 k	533 gy	450 gy
$[^t\text{Bu}_2\text{Sn-P35DKS(H}_2\text{O)}]_n$	1641 k 1602 ne	1384 k 1341 e	277 261	1583 k, 1552 k, 1444 k, 1409 k	551 gy 503 gy	438 gy
Na ₂ L	1640 e	1444 k	196	1605 e, 1575 k, 1547 k, 1416 e	---	---
$[^n\text{Bu}_2\text{Sn-P23DKS(H}_2\text{O)}]_n$	1649 e 1585 ne	1390 k 1356 e	259 229	1608 k, 1550 v, 1536 gy, 1444 gy	550 gy	462 gy
$[^t\text{Bu}_2\text{Sn-P23DKS(H}_2\text{O)}]_n$	1666 ne 1658 ne	1347 e 1330 v	319 328	165 v, 1585 k, 1470 k, 11454 gy	555 k 533 k	398 k
Na ₂ L	1593 ne	1394 e	199	1573 e, 1563 ne, 1455 gy, 1448 gy	---	---

ne nagyon erős; e erős; ke közepesen erős; k közepes; kgy közepesen gyenge; gy gyenge; sz széles

A szabad ligandumok színeképein a –COOH csoport(ok) $\nu\text{C}=\text{O}$ rezgési sávja(i) az 1794-1703 cm^{-1} hullámszámtartományban jelennek meg (4.5.1.2.1. táblázat). A $\nu\text{C}=\text{O}$ sávok mindhárom organoón(IV)kation komplexének színeképeiben eltolódnak az alacsonyabb hullámszámok felé, illetve két új, ($\nu_{\text{a}}\text{COO}^-$, $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$) karboxilátsávra hasadnak fel. Csupán a P26DKS $\text{Ph}_3\text{Sn(IV)}$ komplexének színeképében azonosítottunk $\nu\text{C}=\text{O}$ sávot, ami egy szabad karboxilcsoport jelenlétére utalt. A komplexek színeképeiből meghatározott $\Delta\nu$ értékeket (174-370 cm^{-1}) összehasonlítottuk a ligandumok Na-sóinak hasonló értékével (160-221 cm^{-1}), ami alapján a komplexek döntő hányadában a $-\text{COO}^-$ csoportok monodentát típusú koordinálódását találtuk. A 3500-2500 cm^{-1} hullámszámtartományban látható széles, átlapolódott sávok megjelenése a $-\text{COOH}$ csoportok közötti bonyolult intra- és intermolekuláris hidrogénkötési rendszerére utal [99Al].

A PIKS ${}^t\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ -al 2:1 molarányban képzett komplexének színeképében a karboxilátcsoport vegyértékrezgéseinek különbsége ($\Delta\nu = 345 \text{ cm}^{-1}$) egyértelműen igazolja a csoport egyfogú ligandumként való koordinálódását. Ugyanakkor, a $[{}^n\text{Bu}_2\text{Sn(PIKS)}_2]_n$ polimer szerkezetű komplex röntgenkristallográfiás vizsgálataiból az előbbtől eltérő, a karboxilátcsoport kétféle típusú koordinációját találtunk. Ezt a komplex FT-IR-vizsgálatai is alátámasztották, mivel az 1670-1347 cm^{-1} tartományban két-két $\nu_{\text{a}}\text{COO}^-$ és $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$ sávot azonosítottunk (4.5.1.2.2. táblázat). A $\Delta\nu = 323$ és 180 cm^{-1} értékek, valamint a sávok intenzitásának arányai (1:1) szintén alátámasztották azt, hogy a ligandumok egyik felénél a $-\text{COO}^-$ csoport monodentát, míg a másik felénél bidentát módon koordinálódik. A butilcsoportok axiális pozícióban helyezkednek el, míg a két nitrogén atom és a karboxilcsoport oxigénatomjai foglalják el az ekvatoriális helyeket. Ilyen módon kettő öttagú kelátgyűrű keletkezik, amely stabilizálja a szerkezetet.

A PIKS $\text{Ph}_3\text{Sn(IV)}$ -komplex röntgendiffrakciós vizsgálata azt mutatta, hogy az előállítás során egy érdekes, az irodalomban eddig nem közölt, ún. átfenileződési reakció játszódott le, amelynek eredményeként $\text{Ph}_2\text{Sn(PIKS)}_2$ komplex, valamint Ph_4Sn képződött az alábbi reakció szerint:



A $\text{Ph}_2\text{Sn(PIKS)}_2$ komplex röntgenkristallográfiás szerkezete már ismert [93Gi], benne a karboxilátcsoportok monodentát módon koordinálódnak, amelyet az általunk elvégzett FT-IR-spektroszkópiai vizsgálatok is alátámasztottak (4.5.1.2.3. táblázat).

A NIKS és INIKS komplexeiben nincs mód az előzőekben bemutatott kelátgyűrű kialakulására. E ligandumok komplexeinek FT-IR-spektroszkópiai vizsgálata azt mutatta, hogy a $-\text{COO}^-$ csoport koordinálódási módja függ a kiindulási fémionhoz kapcsolódó R-csoport minőségétől. A dialkilon(IV)-komplexekben a butilcsoport minőségétől függetlenül, a $\Delta\nu$ értékek a kétfogú koordinációra utaltak. A koordinálódó $\{\text{N}\}$ atomok révén ez térhálós szerkezetű komplexek kialakulásához vezet. Ezzel szemben a $\text{Ph}_3\text{Sn(IV)}$ -komplexekben a $\Delta\nu = 303$ és 298 cm^{-1} értéke alapján a csoport egyfogúként koordinálódik. A röntgendiffrakciós módszerrel nyert irodalmi adatok [89Ng, 92Ng] szerint a három fenilcsoport az *eq*

síkban helyezkedik el, a ligandumok {N,O} donoratomjai pedig hídként kötik össze az ön központi atomokat, lineáris polimer szerkezetet kialakítva (2.2.1.a. ábra).

4.5.1.2.3. táblázat. A $\text{Ph}_3\text{Sn(IV)}$ -komplexek FT-IR-spektroszkópiái adatai

	νOH	$\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$	$\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$	$\Delta\nu$	$\nu_{\text{a,sz}}\text{C}=\text{C}/\text{N}=\text{C}$	νSnO
$\text{Ph}_2\text{Sn(PIKS)}_2$		1679 ne	1332 k	≈ 347	1653 gy, 1600 k 1562 gy, 1467gy	446 k
$[\text{Ph}_3\text{Sn(NIKS)}]_n$	3444 szgy	1653 ne	1350 k	≈ 303	1596 k, 1550 gy	450 k
$[\text{Ph}_3\text{Sn(INIKS)}]_n$	---	1646 e	1348 k	≈ 298	1608 gy, 1556 gy 1415 gy	455 k
$[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{-P23DKS}]_n$ (1)	3368 szgy	1691 ne	1345 e	346	1658 e, ≈ 1620 gy 1587 k, 1458 gy	452gy
$[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{-P23DKS}]_n$ (2)	3368 szgy	1691 e	1321 e	370	1657 e, ≈ 1625 k 1586 k, 1455 gy	445 k
$[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{-P24DKS}]_n$ (1)	---	1678 ne 1661 e	1316 e 1334 ne	362-327	1610 gy, 1558 gy	453 k
$[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{-P24DKS}]_n$ (2)	3631 gy 3452 gy	1678 ne 1663 ne	1318 ne 1350 ne	360-313	1611 e, 1559 k	450 k
$[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{-P25DKS(H}_2\text{O)}]_n$ (1)	3417 szgy	1642 ne	1388-1332 e	310-254	1606 e, 1590 e	455 k
$[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{-P23DKS}]_n$ (2)	3573 szgy	1606 e	1341 ne	265	1627 e ≈ 1590 e ≈ 1540 k	450 k
$[\text{Ph}_3\text{Sn-P26DKS}]_n$ (1)	3480 szgy	1625 e (1650 ne)	1431 ne	194	1585 e, 1569 e 1468 e	460 k
$[\text{Ph}_3\text{Sn-P26DKS}]_n$ (2)	3270 szgy	1625 ne (1671 k)	1447 k	178	1603 e, 1584 e 1468 k	457 k
$[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{-P34DKS}]_n$ (1)	3419 szgy	1678 e 1661 ne	1316 ne 1340 e	362-321	1617 k, 1559 k ≈ 1450 gy	453 k
$[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{-P34DKS}]_n$ (2)	3417 szgy	1678 e 1661 ne	1316 e 1340 ne	362-321	1620 gy, 1558 gy	453 k
$[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{-P35DKS}]_n$ (1)	3091 gy	1662 ne	1320 ne	342	1630 k, 1599 k ≈ 1580 k, 1446 gy	448 k
$[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{-P35DKS}]_n$ (2)	---	1661 e	1320 ne	341	1647 k, 1601 k 1578 k, 1445 gy	449 k

ne nagyon erős; e erős; ke közepesen erős; k közepes; szgy széles gyenge; gy gyenge; sz széles; zárójelben a szabad karboxilcsoport $\nu\text{C}=\text{O}$ sávjának hullámszámértékei láthatók.

Bonyolultabb a helyzet a dikarbonsavak komplexeinél. A szerkezetet az határozza meg, hogy van-e *orto*-helyzetű karboxilcsoport a nitrogénatom mellett, és így van-e lehetőség öttagú kelátgyűrű kialakulására. A második karboxilcsoport helyzetétől függően viszont oligomer vagy polimer szerkezetű vegyületek képződhetnek. Nyilvánvaló, hogy a vegyületekben a két karboxilátesoport nem azonos környezetben helyezkedik el, aminek következtében két-két νCOO^- sávpár megjelenése várható az FT-IR-színképekben. Erre jó példa a P23DKS, P24DKS és a P26DKS $^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}$ komplexeinek spektrumai (4.5.1.2.2. táblázat).

A piridin-dikarbonsavak $\text{Ph}_3\text{Sn(IV)}$ -komplexeinek előállításánál két kiindulási molarányt (1:1, 2:1) választottunk. A FT-IR-színképek elemzése azt mutatta, hogy mindkettőnél azonos összetételű és szerkezetű komplexek képződtek, amelyekben a fém:ligandum arány 2:1. Az előállítás során az 1:1 aránynál a ligandumfelesleget a kivált

komplektól elválasztottuk. Ennek spektrális bizonyítékai, hogy az 1:1 molarányú komplexek színképeiben sem láthatók a szabad ligandumra jellemző sávok, a P26DKS $\text{Ph}_3\text{Sn(IV)}$ kivételével (4.5.1.2.2. táblázat).

Az FT-IR-spektroszkópiai vizsgálatok eredményei szerint a piridin-dikarbonsavak diorganoón(IV)-komplexeinek többségében a karboxilátcsoport monodentát módon koordinálódik. Habár a $\nu_a\text{COO}^-$ sávok hullámszáma a $\text{Ph}_3\text{Sn(IV)}$ -komplexeinél is erre utaltak, a $\nu_{sz}\text{COO}^-$ sávok helyzetének bizonytalan meghatározása, valamint a Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálatok eredményei szerint az egyik $-\text{COO}^-$ csoport anizo-bidentát módon koordinálódik.

Az előzőekben tárgyalt röntgendiffrakciós mérések eredményei szerint a ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}$ -komplex pszeudo-dimer molekuláiban a két Sn–O kötéstávolság közel egyenlő. Ez a karboxilátcsoport monodentát típusú koordinációjára utal, amit az FT-IR-spektrumban azonosított νCOO^- sávok helye, illetve hullámszám különbsége ($\Delta\nu = 347 \text{ cm}^{-1}$) is egyértelműen bizonyította. A ${}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}$ -komplexben viszont, röntgendiffrakciós módszerrel kétféle, egy egyfogú és egy trikonnectív módon koordinálódó karboxilátcsoportot találtunk. Ez az eltérés a komplex rezgési színtképében is megjelent, mivel két $\nu_a\text{COO}^-$ sávot (1656 és 1623 cm^{-1}) illetve két $\nu_{sz}\text{COO}^-$ sávot (1373 és 1358 cm^{-1}) azonosítottunk (4.5.1.2.2. táblázat), amelyek hullámszám különbsége ($\Delta\nu = 298$ és 250 cm^{-1}). A $\text{Ph}_3\text{Sn(IV)}$ komplex színtképében viszont szabad és koordinálódott karboxilát vegyértékrezgéseket azonosítottunk (4.5.1.2.3. táblázat). A νCOO^- sávok hullámszám különbsége ($\Delta\nu = 178 \text{ cm}^{-1}$) alapján az előző rendszerektől eltérő, bidentát típusú koordinációt találtunk.

A komplexképződés szempontjából fontosak a ligandumok $\nu\text{C–O(H)}$ sávjai (1290 – 1210 cm^{-1}), amelyek a C–O–Sn kötések kialakulása következtében 20 – 70 cm^{-1} -el elmozdultak az alacsonyabb frekvenciaértékek felé. Az 500 – 390 cm^{-1} hullámszámtartományban azonosított $\nu\text{Sn–O}$ sávok szintén megerősítik a $-\text{COO}^-$ csoportok koordinációját mindhárom organoón(IV)kation komplexében.

Néhány vegyület FT-IR-színtképének 3500 – 3400 cm^{-1} hullámszám-tartományában egy széles, közepes intenzitású sáv jelent meg, ami a koordinálódó víz jelenlétére utal.

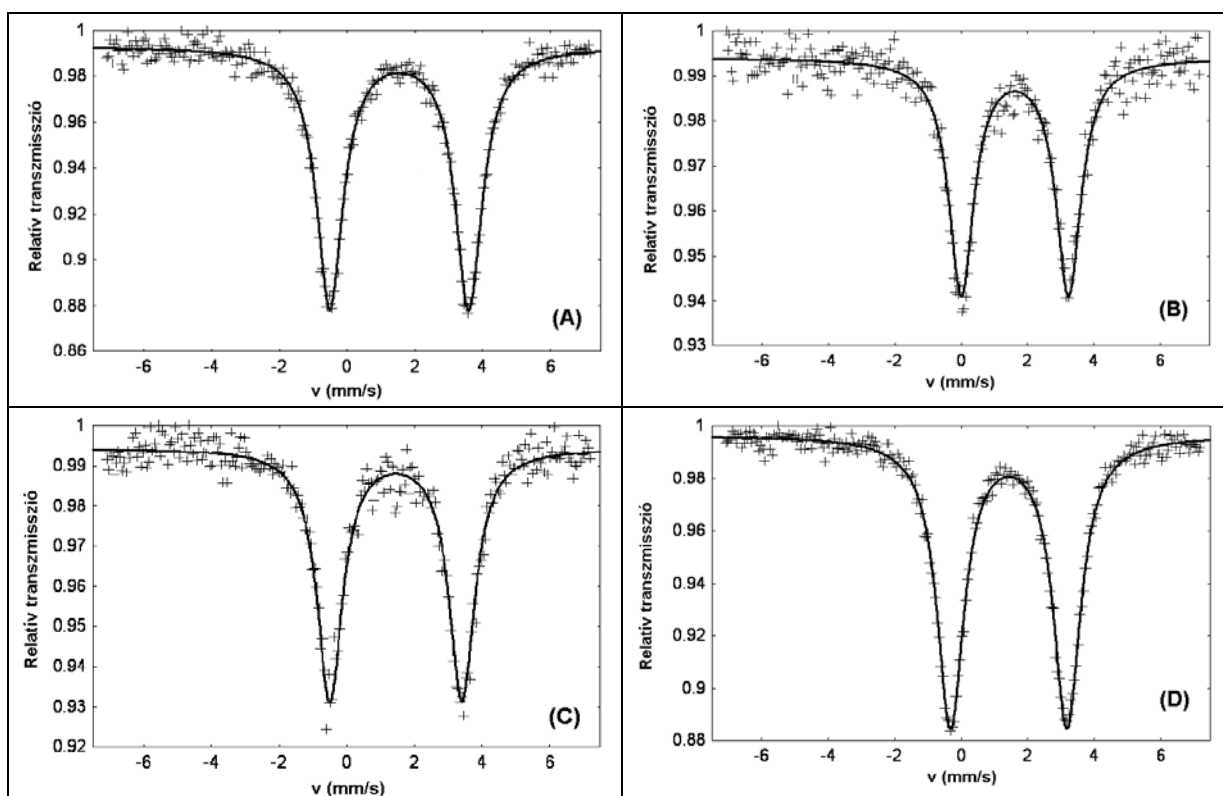
A ligandumok FT-IR színtképeiben, az 1600 – 1400 cm^{-1} hullámszám-tartományban található $\nu_{a,sz}\text{C=C/C=N}$ piridinváz-vegyértékrezgések ugyan eltolódnak 5 – 40 cm^{-1} -el a magasabb frekvenciák irányába, ez azonban nem utal egyértelműen a N–Sn kötés kialakulására. Ugyanakkor, a piridin {N} koordinálódását jól indikálta a piridin-2,X-dikarbonsavak (X = 3, 4, 5 és 6) komplexeinek FT-IR-színtképeiben a piridingyűrű síkbeli deformációs rezgésének ($\beta\text{C=N}$) 10 – 50 cm^{-1} -el való vörös eltolódása [65Cl]. A P34DKS és P35DKS komplexeinél viszont ez az eltolódás nem figyelhető meg, így e ligandumok {N} atomja nem koordinálódik.

Az Sn–C vegyértékrezgési sávok száma, illetve helye alapján következtethetünk a dialkilón(IV)-komplexekben a C–Sn–C kötésszög mértékére [68Ge]. E sávok azonosítása a kétféle dialkilón(IV)kationnal alkotott komplexek szerkezeti különbözőségére hívja fel a figyelmet. A ${}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}$ -komplexeinél ugyanis minden esetben csak egy $\nu\text{Sn–C}$ sávot találtunk, ami 180° -hoz közeli C–Sn–C kötésszögre, azaz a *n*-butilcsoportok *ax* pozícióira utal

(lásd röntgendiffrakciós vizsgálatok eredményei). Ezzel szemben a ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}$ -komplexeknél (a P24DKS és a P25DKS komplexeinek kivételével) két $\nu\text{Sn-C}$ sáv van, ami 180° -tól kisebb, nem lineáris C–Sn–C kötésszögre mutat (4.5.1.2.2. táblázat).

4.5.1.3. A piridin-karbonsavak ón(IV)organikus komplexeinek Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálatának eredményei

A háromféle organoón(IV)kation piridin-karbonsav komplexeinek közös jellemvonása, hogy Mössbauer-színképeik döntő többsége egy szimmetrikus dublett, csupán néhányuké (a ligandumtól függetlenül) aszimmetrikus. Az utóbbiakat két szimmetrikus dublettre bontottuk fel. A színkép aszimmetrikus jellege arra utal, hogy a komplexben két geometriai környezetben levő központi atom van. A kísérleti és számított Mössbauer paramétereket az 4.5.1.3.1. és 4.5.1.3.2. táblázatok tartalmazzák. A vegyületek Mössbauer paraméterei az ón(IV)organikus komplexeire jellemző tartományba esnek. A P26DKS organoón(IV)-komplexeinek Mössbauer-színképei a 4.5.1.3.1. ábrán láthatók.



4.5.1.3.1. ábra. A P26DKS organoón(IV)-komplexeinek kísérleti Mössbauer-színképei [R = ${}^n\text{Bu}$ (A), ${}^t\text{Bu}$ (B), Ph (1:1) (C) és Ph (2:1) (D)]

A 4.5.1.3.1. és 4.5.1.3.2. táblázatokból jól látszik, hogy a diorganoón(IV)-komplexeek Δ_m értékei ($2,61\text{--}4,31\text{ mms}^{-1}$) jelentősen eltérnek a triorganoón(IV)-komplexeiktől ($1,70\text{--}3,66\text{ mms}^{-1}$). További különbség figyelhető meg a butilcsoportok minőségétől függően. A kilenc vizsgált ${}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}$ -komplexből nyolcnak a Δ_m értéke nagyobb $4,00\text{ mms}^{-1}$ -nál, míg a ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}$ -komplexeinél csupán a P24DKS esetében mondható el ez. Ez – összhangban az

FT-IR- és a röntgendiffrakciós mérések eredményeivel – azt mutatja, hogy az organoón(IV)-kationtól függ a komplexekben az ón(IV) geometriája.

A röntgendiffrakciós mérések eredményei azt mutatták, hogy a PIKS és a P26DKS ${}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}$ -komplexeiben az ón PBP_a -környezetben van. A 3.4.4.2. táblázat adataiból látható, hogy egyéb, PBP_a -geometriájú diorganoón(IV)-komplexeinél a mért Δ értékek nagyobbak 4 mms^{-1} -nál, amit a fenti két komplex Δ_m értékei ($4,26$, ill. $4,17 \text{ mms}^{-1}$) is alátámasztanak. Mivel a Δ_m a többi ${}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}$ -komplexnél is nagyobb $4,00 \text{ mms}^{-1}$ -nál (4.5.1.3.1. táblázat), nem zárható ki a komplexek hasonló szerkezete, azaz a PBP_a -elrendeződés. Sajnos a pqs-módszer hatóköre nem terjed ki a erre a geometriára, ezért itt nem alkalmazhatók teljes biztonsággal a pqs-számítások.

4.5.1.3.1. táblázat. A dialkilón(IV)-komplexek kísérleti és számított ${}^{119}\text{Sn}$ Mössbauer-paraméterei (mms^{-1})

	δ_{M1}	Δ_{m1}	$ \Delta _{sz1}$	Γ_1	δ_{M2}	Δ_{m2}	$ \Delta _{sz2}$	Γ_2	I_a	Geomet.	θ
$[{}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)(PIKS)}_2]_n$	1,45	4,26	–	1,0	–	–	–	–	–	PBP	170
${}^t\text{Bu}_2\text{Sn(IV)(PIKS)}_2$	1,53	3,31	3,30	0,92	–	–	–	–	–	O_h	140
$[{}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)(NIKS)}_2]_n$	1,50	4,20	–	0,95	–	–	–	–	–	PBP	164
$[{}^t\text{Bu}_2\text{Sn(IV)(NIKS)}_2]_n$	1,55	3,59	3,60	0,87	1,49	2,90	2,97	0,97	2:1	O_h , TBP	142, 120
$[{}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)(INIKS)}_2]_n$	1,31	290	2,98	1,0	1,35	3,87	3,70	0,99	1:1	TBP, O_h	125, 157
$[{}^t\text{Bu}_2\text{Sn(IV)(INIKS)}_2]_n$	1,28	2,61	2,55	0,96	–	–	–	–	–	O_h	120
$[{}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)P24DKS(H}_2\text{O)}]_n$	1,50	4,18	–	0,99	–	–	–	–	–	PBP	163
$[{}^t\text{Bu}_2\text{Sn(IV)P24DKS(H}_2\text{O)}]_n$	1,75	4,13	–	1,0	–	–	–	–	–	O_h (PBP)	180
$[{}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)P25DKS(H}_2\text{O)}]_n$	1,31	3,12	3,06	0,87	1,51	4,23	–	0,86	1:1	TBP, PBP	131, 177
$[{}^t\text{Bu}_2\text{Sn(IV)P25DKS(H}_2\text{O)}]_n$	1,75	3,97	4,04	10	–	–	–	–	–	O_h	169
$[{}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)P26DKS(H}_2\text{O)}]_2$	1,47	4,17	–	0,89	–	–	–	–	–	PBP	163
$[{}^t\text{Bu}_2\text{Sn(IV)P26DKS}]$	1,58	3,30	3,31	0,95	–	–	–	–	–	SP	138
$[{}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)P34DKS(H}_2\text{O)}]_n$	1,33	3,12	3,06	1,0	1,51	4,31	–	0,94	3:2	TBP PBP	131, 176
$[{}^t\text{Bu}_2\text{Sn(IV)P34DKS}]_n$	1,32	2,72	2,82	1,03	–	–	–	–	–	T_d	120
$[{}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)P35DKS(H}_2\text{O)}]_n$	1,51	4,07	–	0,97	–	–	–	–	–	PBP	157
$[{}^t\text{Bu}_2\text{Sn(IV)P35DKS(H}_2\text{O)}]_n$	1,67	3,40	3,36	0,93	–	–	–	–	–	TBP	138
$[{}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)P23DKS(H}_2\text{O)}]_n$	1,50	4,12	–	1,0	–	–	–	–	–	PBP	160
$[{}^t\text{Bu}_2\text{Sn(IV)P23DKS(H}_2\text{O)}]_n$	1,57	3,49	3,50	0,81	1,36	2,72	2,60	1,17	3:4	TBP, O_h	138, 124

I_a a különböző geometriai környezetben lévő ónatomok mennyiségének aránya;

θ a Δ_m értékből a *Sham-Bancroft* egyenlet alapján számított C–Sn–C kötésszög

Mivel a C–Sn–C kötésszögnek a becsléséhez [75Sh, 84Pa] csak a Δ -hoz legnagyobb mértékben hozzájáruló (azaz a szerves) csoportok pqs értékeit kell figyelembe venni, így ezeket a *Sham* és *Bancroft* egyenlet segítségével [$\Delta = -4[R] \cdot (1 - 0,75 \cdot \sin^2 \theta)^{1/2}$] kiszámítottuk. Ebben az egyenletben definíció szerint $[R]$ bármely geometria esetén az alkil-, illetve arilcsoport pqs-hozzájárulását (O_h $-1,03 \text{ mms}^{-1}$), θ pedig a C–Sn–C kötésszöget jelenti. A

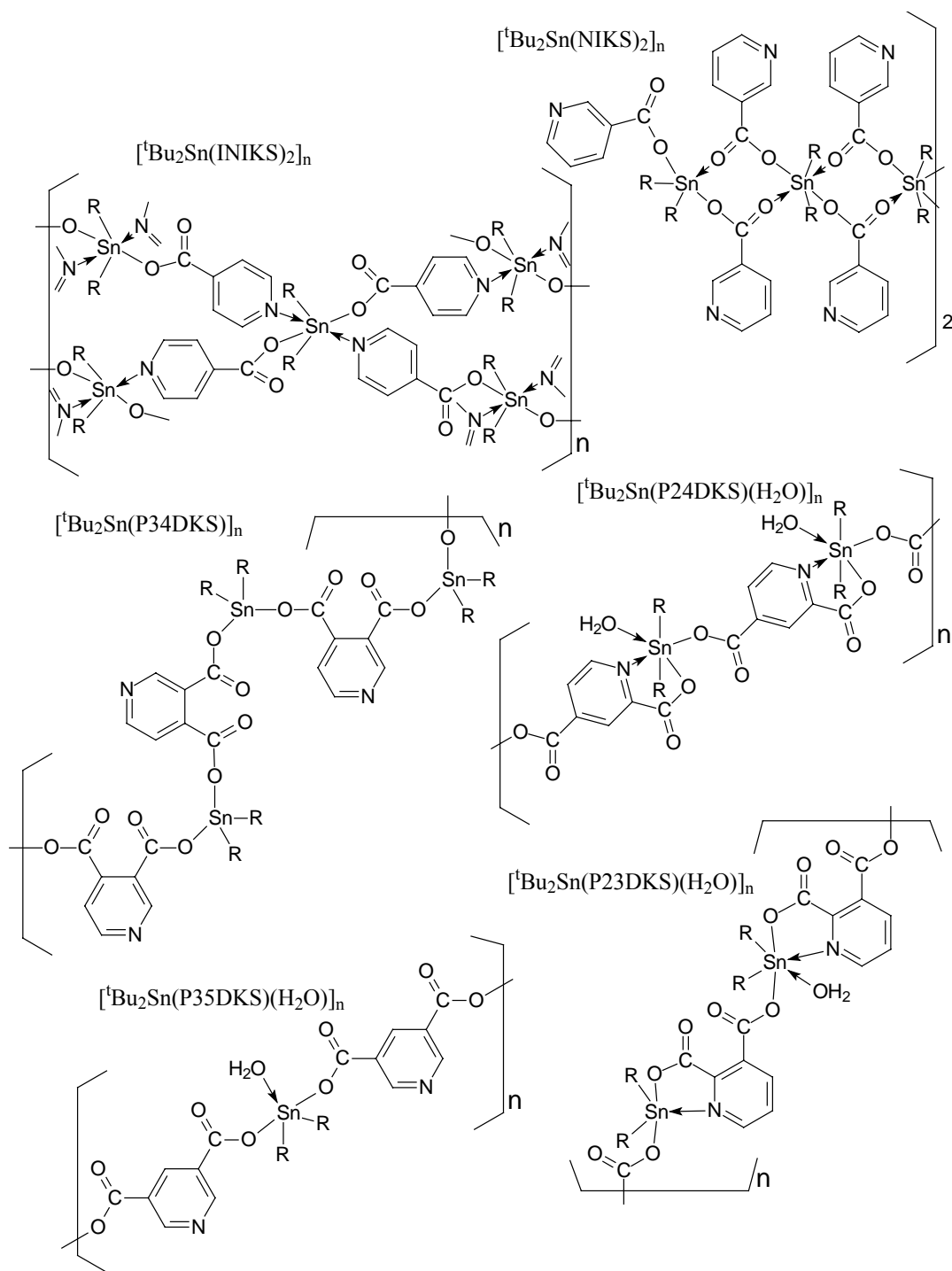
fenti pqs érték, valamint a Δ_m értékek behelyettesítésével azonban a röntgendiffrakciós módszerrel meghatározott kötésszögektől jelentősen eltérő értékeket kaptam. Ezért célszerűnek tűnt egy, a PBP-környezetre érvénye pqs érték kiszámítása és alkalmazása. Ezt a PIKS és a P26DKS $^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}$ -komplexeinek Δ_m (4,26, ill. 4,17 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$) és a röntgendiffrakciós módszerrel meghatározott θ (169,9 ill. 162,5°) értékek alkalmazásával végeztem el. Mindkét adatpárból az $[\text{R}_{\text{PBP}}] = -1,085 \text{ mms}^{-1}$ értéket kaptam, ami igen jól egyezik az egyéb, hepta-koordinált diorganoón(IV)-komplexekre [83Pe] közölt értékkel ($-1,09 \text{ mms}^{-1}$). Ez alapján a többi $^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}$ -kompleyre is kiszámítottam a θ értékét (4.5.1.3.1. táblázat). A táblázatból megállapítható, hogy ezekben a komplexekben a *n*-butilcsoportok az apikális pozíciókat részesítik előnyben, az *eq* helyeket pedig a piridin {N} valamint a karboxilátcsoportok és a vízmolekula {O} donoratomjai foglalják el.

A $^t\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}$ -komplexeire meghatározott Δ_m értékek átlagosan $\approx 1 \text{ mms}^{-1}$ -mal kisebbek a $^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}$ -komplexeinél mért értékeknél (4.5.1.3.1. táblázat), ami a fentiektől eltérő szerkezetek kialakulására utal. Az FT-IR-vizsgálatok szerint a $-\text{COO}^-$ csoport itt is többnyire monodentát módon koordinálódik, azonban a $\nu\text{C-Sn}$ sáv párok megjelenése nemlineáris C-Sn-C kötésszögre utal, amit a *Sham* és *Bancroft* egyenlettel kiszámított értékek is igazoltak (4.5.1.3.1. táblázat). Egyértelműen bizonyította az egyenlet alkalmazhatóságát a $^t\text{Bu}_2\text{SnP26DKS}$ komplexben az **A** és **B** molekulák röntgendiffrakciós módszerrel meghatározott C-Sn-C kötésszögeinek (136,9°, illetve 133,4°, átlagosan 135,15°) és az egyenlet segítségével számított értéknek (136°) a kiváló egyezése.

A Δ_m értékek a P24DKS komplexének kivételével hétnél kisebb koordinációs számú komplexek kialakulását jelezték. Így a pqs-módszerrel több lehetséges szerkezetre kiszámítottuk a $|\Delta|_{\text{sz}}$ értékeket. Ezek közül a kémiai evidenciákat, valamint az FT-IR-eredményeket figyelembe véve, a mért adatot legjobban megközelítő $|\Delta|_{\text{sz}}$ értékeket fogadtuk el. Az ezekhez tartozó geometriák a 4.5.1.3.1. táblázatban, a komplexek ajánlott szerkezetei pedig a 4.5.1.3.2. ábrán láthatók.

Az ábrán jól látható, hogy a legtöbb piridin-dikarbonsav komplex lánc-polimer szerkezetű. A lineáris oligomerizáció ligandumhidakon keresztül, azaz a két $-\text{COO}^-$ csoport eltérő ón(IV)centrumhoz való kapcsolódása révén valósul meg. A P24DKS és P25DKS komplexeinek kivételével a nagy térkitöltésű *t*-butilcsoportok *eq* helyzetben vannak.

A $^t\text{Bu}_2\text{Sn(NIKS)}_2$ komplex Mössbauer-színképe két szimmetrikus dublettre bontható fel, ami két különböző szimmetriájú ónatom jelenlétére utal. A két dublett görbe alatti területének aránya közel 2:1, ami jó közelítéssel a kétféle környezetű Sn mólarányát is reprezentálja. A komplex hattagú oligomerként képzelhető el, amelyben a négy láncközi tag O_h , a két terminális tag pedig TBP szerkezetű (4.5.1.3.2. ábra). Az FT-IR-spektroszkópiai mérések eredménye szerint a láncközi tagokban a karboxilátcsoport kétfogúként koordinálódik. Az ehhez tartozó pqs érték alkalmazásával számított $|\Delta|_{\text{sz}} = 3,60 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ igen jól megegyezik a mért $\Delta_m = 3,59 \text{ mms}^{-1}$ értékkel. A $[\text{tBu}_2\text{Sn(INIKS)}_2]_n$ komplex Mössbauer-színképe viszont egyféle szimmetriára utal, ahol az ónatomok torzult O_h -szerkezetben vannak, és a ligandum molekulák kapcsolódása révén kétdimenziós rácsot alkotnak (4.5.1.3.2. ábra).



4.5.1.3.2. ábra. A ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}$ -komplexek szerkezetei

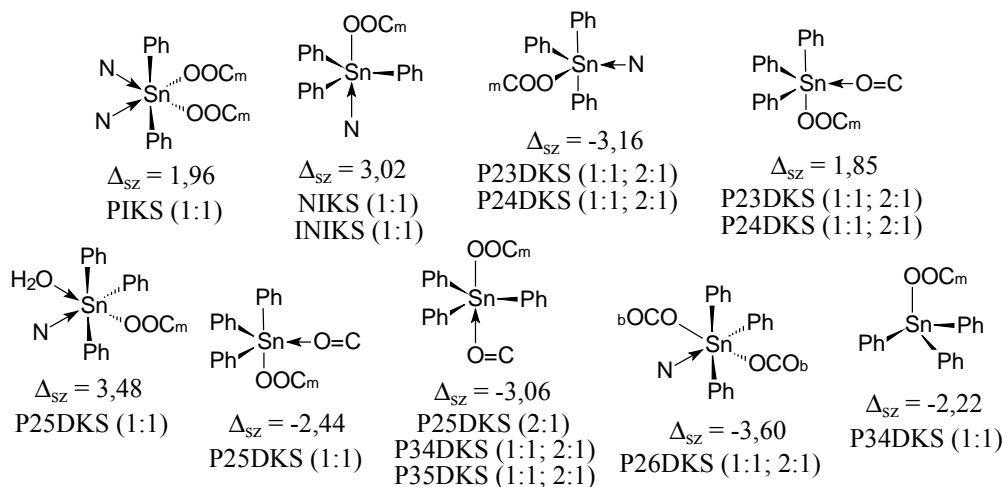
A piridin-karbonsavak $\text{Ph}_3\text{Sn(IV)}$ -komplexeinek Mössbauer-színképei nagyrészt szimmetrikus dublettek, de néhány aszimmetrikus is található, amelyeket szintén szimmetrikus dublettekre bontottuk fel. A kísérleti eredményeket és a pqs-elmélet alapján számított értékeket a 4.5.1.3.2. táblázatban foglaltuk össze. A központi atom körül kialakult geometria és néhány komplex ajánlott szerkezete pedig a 4.5.1.3.3. és 4.5.1.3.4. ábrákon látható.

4.5.1.3.2. táblázat. A Ph₃Sn(IV)-komplexek kísérleti és számított ¹¹⁹Sn Mössbauer-paraméterei (mms⁻¹) és az ajánlott geometriák

	δ_{M1}	Δ_{m1}	$ \Delta _{sz1}$	Γ_1	δ_{M2}	Δ_{m2}	$ \Delta _{sz2}$	Γ_2	I ₁ :I ₂	Geo. ₁	Geo. ₂
Ph ₂ Sn(PIKS) ₂	0,88	1,92	1,96	0,90	–	–	–	–	–	O _h	–
[Ph ₃ Sn(NIKS)] _n	1,23	2,89	3,02	0,94	–	–	–	–	–	TBP	–
[Ph ₃ Sn(INIKS)] _n	1,26	3,00	3,02	1,05	–	–	–	–	–	TBP	–
[(Ph ₃ Sn) ₂ -P23DKS] _n (1)	1,16	2,82	2,67	0,87	0,98	1,7	1,85	1,00	1:1	TBP	TBP
[(Ph ₃ Sn) ₂ -P23DKS] _n (2)	1,20	2,86	2,67	1,00	1,02	1,75	1,85	1,00	1:1	TBP	TBP
[(Ph ₃ Sn) ₂ -P24DKS] _n (1)	1,25	3,15	3,36	0,80	1,02	2,04	1,85	0,80	1:1	TBP	TBP
[(Ph ₃ Sn) ₂ -P24DKS] _n (2)	1,25	3,20	3,36	0,80	0,97	2,14	1,85	0,8	1:1	TBP	TBP
[(Ph ₃ Sn) ₂ -P25DKS(H ₂ O)] _n (1)	1,27	3,66	3,48	1,09	1,07	2,71	2,44	1,10	2:1	O _h	TBP
[(Ph ₃ Sn) ₂ -P25DKS] _n (2)	1,27	3,15	3,06	1,12	–	–	–	–	–	TBP	–
[Ph ₃ Sn-P26DKS] _n (1)	1,25	3,95	3,60	1,07	–	–	–	–	–	O _h	–
[Ph ₃ Sn-P26DKS] _n (2)	1,24	3,54	3,60	1,16	–	–	–	–	–	O _h	–
[(Ph ₃ Sn) ₂ -P34DKS] _n (1)	1,24	2,81	3,06	1,02	–	–	–	–	–	TBP	–
[(Ph ₃ Sn) ₂ -P34DKS] _n (2)	1,25	3,20	3,06	1,00	1,00	2,06	2,22	1,00	3:1	TBP	T _h
[(Ph ₃ Sn) ₂ -P35DKS] _n (1)	1,28	3,04	3,06	0,99	–	–	–	–	–	TBP	–
[(Ph ₃ Sn) ₂ -P35DKS] _n (2)	1,27	3,09	3,06	0,99	–	–	–	–	–	TBP	–

I₁: I₂ a különböző geometriai környezetben lévő ónatomok mennyiségének aránya;

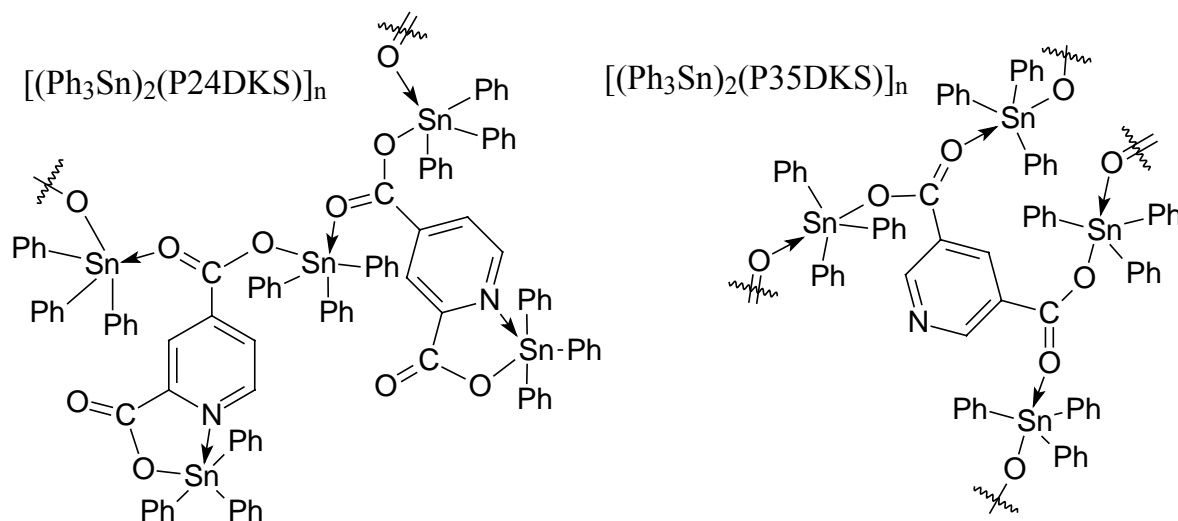
A PIKS komplexének vizsgálata azt mutatta, hogy a mintában az ón a már említett átfenileződési reakció következtében Ph₂Sn(IV)-ként van jelen. A pqs-számítások eredménye szerint ez a komplex O_h-szerkezetű (4.5.1.3.3. ábra), ahol a fenilcsoportok *transz* elhelyezkedésűek, a ligandum {O,N} donoratomjai pedig *cisz* elrendezésben vannak, ami összhangban van a komplex röntgendiffrakciós módszerrel meghatározott szerkezetével [93Gi].



4.5.1.3.3. ábra. Az ón geometriája a Ph₃Sn(IV)komplexekben és a számított Δ értékek

A NIKS és INIKS komplexei a triorganoón(IV) származékokra jellemző lánc polimer szerkezetűek (2.2.1.a. ábra). A pqs-modellszámítások itt is egyértelműen igazolták a komplexek röntgenkristallográfiai vizsgálatai [89Ng, 92Ng] alapján közölt TBP szerkezetet (4.5.1.3.3. ábra). A három fenilcsoport az *eq* síkban van, a ligandumok monodentát módon koordinálódó karboxilátcsoportja, valamint a {N} atomja pedig az *ax* pozíciókat foglalják el.

A P23DKS komplexében az ón kétféle geometriai környezetben van. A pqs-modellszámítások és egyéb kémiai evidenciák alapján mindkettő TBP szerkezetű (4.5.1.3.3. ábra). Az egyikben a 2-es helyzetű karboxilátcsoport {O} és a piridin {N} öttagú kelátgyűrűt alkot az ekvatoriális síkban. A másikban a nitrogéntől távolabbi karboxilátcsoport anizobidentát módon köti össze a központi ónatomokat, és polimer képződik. A P24DKS komplexeiben az előzőhöz hasonlóan szintén kétféle geometriájú ón van. A mért Mössbauer-paraméterek az előző vegyületéhez közel hasonló nagyságúak ($\Delta(\Delta_m) < 0,4 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$; 4.5.1.3.2. táblázat) ami hasonló szerkezetű komplexek kialakulására utal (4.5.1.3.4. ábra). Ez a két ligandum szerkezeti analógiájából következik.



4.5.1.3.4. ábra. A P24DKS és a P35DKS $\text{Ph}_3\text{Sn(IV)}$ -komplexek szerkezete

A P25DKS komplexét kétféle kiindulási molaránynál állítottuk elő. Az 1:1 kiindulási molaránynál előállított vegyület Mössbauer-spektruma aszimmetrikus, ami kétféle szerkezetű részecske jelenlétére utal. Az egyik O_h , amelyben a piridin {N} atomja és a 2-es helyzetű monodentát módon koordinálódó karboxilátcsoport ugyanazon óncentrumhoz kapcsolódva öttagú kelátgyűrűt alakít ki. A központi atomhoz az előbbieket és a három fenilcsoport mellett egy vízmolekula is koordinálódik. A másik részecske TBP szerkezetű, amelynek *ax* pozícióit egy egyfogú karboxilát- és egy fenilcsoport foglalja el. Az *eq* síkban pedig a két fenilcsoport és a $-\text{COO}^-$ -csoport $-\text{C}=\text{O}$ oxigénatomja található (4.5.1.3.3. ábra). Ettől eltérően a másik minta (1:2 molarány) színe egy szimmetrikus dublett. A pqs-számítások eredménye azt mutatta, hogy a komplex TBP szerkezetű, ahol az *ax* helyzetben az anizobidentát módon koordinálódó karboxilátcsoportok {O} atomjai, az *eq* síkban pedig a három fenilcsoport

található. Az, hogy a piridin {N} ebben az esetben kizorul a koordinációs szférából, a 3600-3500 cm^{-1} tartományban megjelenő vNH abszorpciós sáv jelenléte mutatja, de az okát sajnos nem tudjuk.

A P26DKS komplexek Mössbauer-színképe mindkét móláránynál egy szimmetrikus dublett (4.5.1.3.1. ábra). A két Δ_m érték közötti különbség $0,41 \text{ mms}^{-1}$, ami hasonló szerkezetű komplexek képződésére utal. A pqs-számítások eredménye szerint az ónatomok olyan O_h környezetben vannak (4.5.1.3.3. ábra), amelyben a három fenilcsoport, a piridin {N} és a két ligandum hídként koordinálódó karboxilátcsoportjai vannak.

A P34DKS 1:1 komplexe TBP szerkezetű, amelyben az *eq* síkban a három fenilcsoport, míg *ax* pozíciókban a karboxilátcsoport {O} donoratomjai vannak (4.5.1.3.3. ábra). A 2:1 mintában az ón(IV)centrumok nagy részére a fenti TBP, míg körülbelül 20%-ra T_h szerkezetet találtunk, ahol a fenilcsoportok mellett a negyedik helyet szintén $-\text{COO}^-$ {O} foglalja el. A pqs-számítások alapján azt mondhatjuk, hogy a P35DKS komplexek mindkét móláránynál hasonló szerkezetűek (TBP) mint a P34DKS komplexei (4.5.1.3.4. ábra). A piridin {N} atomja nem koordinálódik. Ezt komplexek FT-IR-spektrumaiban azonosítható, a protonált {N} atomra jellemző, vNH abszorpciós sáv (3549 cm^{-1}) megjelenése bizonyítja.

Összefoglalva a piridin-karbonsavak komplexeinek vizsgálati eredményeit, arra a következtetésre jutottunk, hogy a szerves csoportok minősége és térkitöltése jelentősen befolyásolja a komplexek szerkezetét. A PIKS és a P26DKS $^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}$ -komplexeiben PBP, míg e ligandumok $^t\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}$ -komplexeiben O_h és NP szerkezet alakul ki. Ugyanakkor az általunk vizsgált $\text{Ph}_3\text{Sn(IV)}$ komplexeiben az ón(IV)centrumok az O_h geometria mellett a legtöbb esetben TBP környezetben találhatók.

A PIKS és a Ph_3SnOH kölcsönhatása során pedig egy érdekes, a fenilcsoportok vándorlásával járó dizmutációs reakció következett be. Az átfenileződés során egy már ismert szerkezetű, (O_h) $\text{Ph}_2\text{Sn(PIKS)}_2$ komplex és Ph_4Sn képződött. Ennek a jelenségnek a további vizsgálata folyamatban van.

4.5.2. A hetero {N} donoratomot és hidroxilcsoportot tartalmazó aromás ligandumok ⁿBu₂Sn(IV)-, ^tBu₂Sn(IV)- és Ph₃Sn(IV)-komplexeinek előállítás és szerkezete

A ⁿBu₂Sn(IV)- és a ^tBu₂Sn(IV)-komplexeiket a **c**, míg a Ph₃Sn(IV)-ket az **a** módszerrel állítottuk elő. A refluxálás során a komplexek egy része azonnal kivált az oldatból, néhányuk viszont jól oldódott metanolban, így ezeket az oldószer vákuumban történő elpárologtatásával nyertük. Harmadik részük szobahőmérsékleten történő lassú bepárlódás során kristályosodott ki.

A komplexeket metanolból vagy kloroformból átkristályosítottuk, majd vákuumban szárítottuk. Három vegyületet – a [ⁿBu₂Sn(8HK)₂], a [^tBu₂Sn(8HK)₂] és a Ph₃Sn(23DHP)] – röntgendiffrakciós mérésre alkalmas egykristályként nyertük. Az analitikai adatok a 4.5.2.1. és 4.5.2.2. táblázatokban láthatók.

4.5.2.1. táblázat. A ⁿBu₂Sn(IV)- és a ^tBu₂Sn(IV)-komplexek analitikai adatai (zárójelben a számított értékek %-ban)

Komplexek	C	H	N	Sn
[ⁿ Bu ₂ Sn(2HP)(OH)] _n	44,25 (45,35)	6,44 (6,68)	4,69 (4,07)	33,75 (34,50)
[^t Bu ₂ Sn(2HP)(OH)] _n	45,01 (45,35)	6,24 (6,68)	5,13 (4,07)	33,56 (34,50)
[ⁿ Bu ₂ Sn(3HP)(OH)] _n	44,78 (45,35)	7,02 (6,68)	4,54 (4,07)	33,81 (34,50)
[^t Bu ₂ Sn(3HP)(OH)] _n	44,92 (45,35)	5,86 (6,68)	3,96 (4,07)	33,47 (34,50)
[ⁿ Bu ₂ Sn(4HP)(OH)] _n	44,21 (45,35)	6,35 (6,68)	4,48 (4,07)	33,96 (34,50)
[^t Bu ₂ Sn(4HP)(OH)] _n	44,84 (45,35)	6,21 (6,68)	3,73 (4,07)	34,15 (34,50)
ⁿ Bu ₂ Sn(23DHP) ₂	47,16 (47,68)	5,42 (5,74)	5,73 (6,18)	25,80 (26,20)
^t Bu ₂ Sn(23DHP) ₂	47,46 (47,68)	5,16 (5,74)	6,36 (6,18)	26,46 (26,20)
[ⁿ Bu ₂ Sn(46DHPM)] _n	42,47 (41,98)	6,83 (6,41)	8,53 (8,16)	33,97 (34,60)
[^t Bu ₂ Sn(46DHPM)] _n	41,72 (41,98)	6,25 (6,41)	8,32 (8,16)	34,23 (34,60)
ⁿ Bu ₂ Sn(8HK) ₂	59,63 (59,88)	5,47 (5,76)	5,08 (5,37)	22,50 (22,78)
^t Bu ₂ Sn(8HK) ₂	59,74 (59,88)	5,36 (5,76)	5,21 (5,37)	22,34 (22,78)
[ⁿ Bu ₂ Sn(24DHK) ₂ (H ₂ O)]	54,18 (54,64)	5,62 (5,95)	4,72 (4,90)	20,32 (20,84)
^t Bu ₂ Sn(24DHK) ₂	56,23 (56,42)	5,13 (5,42)	4,87 (5,06)	20,93 (21,46)

4.5.2.2. táblázat. A hidroxipiridinek és -pirimidinek Ph₃Sn(IV)-komplexeinek ICP-AES mérések alapján meghatározott mért és elméleti molekulatömegei

Komplex	2HP	3HP	4HP	23DHP	46DHPM	8HK	24DHK
M _r (elm.)	444	444	444	460	464	496	513
M _r (mért)	429	422	436	456	453	490	520

a molekulatömeget kristályvíz nélkül számoltuk

4.5.2.1. A ${}^n\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{8HK})_2$, a ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{8HK})_2$ - és a $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{23DHP})$ komplexek molekulaszervezete

A Cambridge-i Krisztallográfiai Adatbázisban (CSD, Cambridge Structural Database) eddig csak négy diorganoón(IV) oxinkomplex szerkezetét dokumentálták [67Sc, 88Sh, 89We, 89Ng]. Ezek közül az egyik [88Sh] a ${}^n\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{8HK})_2$ volt. Azonban az elmúlt 16 évben a röntgenkrisztallográfia fejlődésével lehetővé vált e komplex szerkezetének is a pontosabb meghatározása. A 23DHP organoón(IV)-komplexeinek szerkezetére pedig egyáltalán nincs adat. A kristályok fizikai adatai, a mérési körülmények és az adatfeldolgozás a Függelékben található.

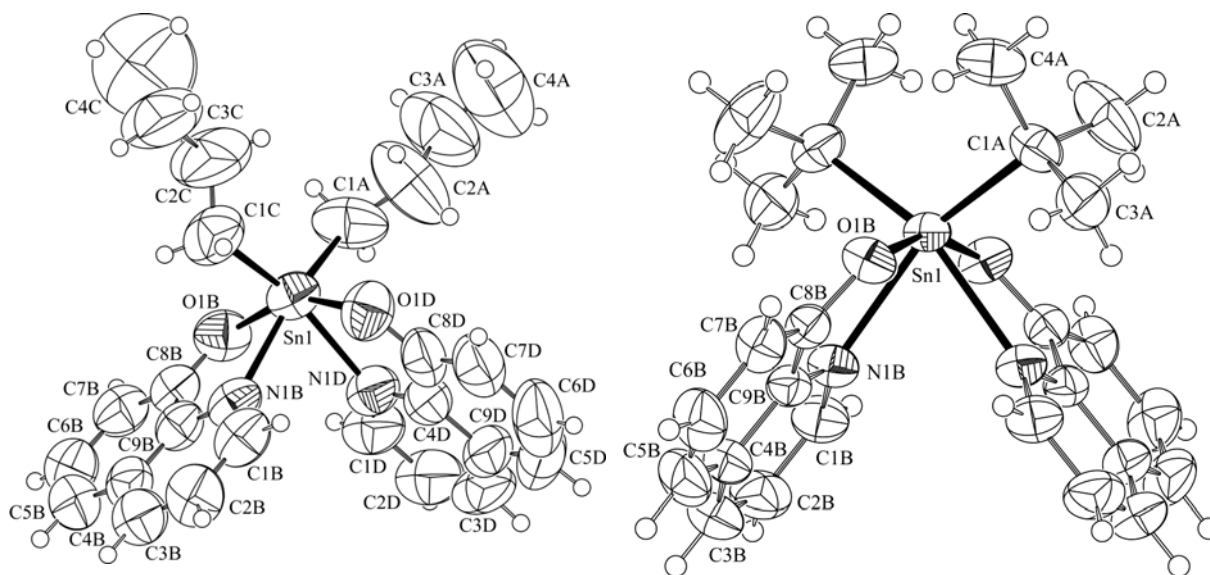
A két $\text{R}_2\text{Sn}(\text{8HK})_2$ komplex nagyfokú hasonlósága miatt szerkezetüket együtt tárgyalom. A kiválasztott kötősszögek és kötéstávolságok a 4.5.2.1.1. táblázatban található. A komplexek szerkezete ORTEP ábrázolásban a 4.5.2.1.1. ábrán látható.

4.5.2.1.1. táblázat. A 8-hidroxi-kinolin ónorganikus komplexeiben mért kötéstávolságok (Å) és kötősszögek (°)

${}^n\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{8HK})_2$		${}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{8HK})_2$	
kötés	kötéstávolság	kötés	kötéstávolság
Sn(1)–O(1B)	2,11	Sn(1)–O(1B)	2,12
Sn(1)–O(1D)	2,08		
Sn(1)–N(1B)	2,35	Sn(1)–N(1B)	2,37
Sn(1)–N(1D)	2,33		
Sn(1)–C(1A)	2,16	Sn(1)–C(1A)	2,21
Sn(1)–C(1C)	2,16		
<i>kötés</i>	<i>kötősszög</i>	<i>kötés</i>	<i>kötősszög</i>
C(1C)–Sn(1)–C(1A)	111,2	C(1A)–Sn(1)–C(1A) ⁱ	113,4
O(1B)–Sn(1)–N(1B)	73,2	O(1B)–Sn(1)–N(1B)	72,7
O(1D)–Sn(1)–N(1D)	74,4		
O(1D)–Sn(1)–O(1B)	152,7	O(1B)–Sn(1)–O(1B) ⁱ	157,9
O(1D)–Sn(1)–N(1B)	84,9	O(1B)–Sn(1)–N(1B) ⁱ	89,1
O(1B)–Sn(1)–N(1D)	84,8		
O(1B)–Sn(1)–C(1A)	91,5	O(1B)–Sn(1)–C(1A)	89,8
O(1D)–Sn(1)–C(1C)	94,2		
C(1A)–Sn(1)–N(1D)	88,0	C(1A)–Sn(1)–N(1B) ⁱ	89,7
C(1C)–Sn(1)–N(1B)	85,4		
C(1A)–Sn(1)–N(1B)	159,5	C(1A)–Sn(1)–N(1B)	153,8
C(1C)–Sn(1)–N(1D)	159,8		
N(1B)–Sn(1)–N(1B)	77,2	N(1B)–Sn(1)–N(1B) ⁱ	70,9

Az oxin kétfogú ligandum, a központi ónatomhoz mindkét {O,N} donoratomjával kapcsolódik, és így egy öttagú SnONC_2 összetételű kelátgyűrű képződik. Mindkét vegyületben egy ónhoz kettő oxigén- és kettő nitrogénatom koordinálódik és torzult *cisz*- O_h szerkezetű részecske keletkezik. Az O–Sn–N kötősszög a ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{IV})$ -komplexben némileg kisebb (72,7°), mint a ${}^n\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{IV})$ komplexben (73,2°, ill. 74,4°). Amíg a ${}^n\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{8HK})_2$ monomer szerkezetű, addig a ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{IV})$ -komplexben négy molekula összekapcsolódik, és

egy másodlagos struktúrát alakít ki. Ezt azért érdekes megjegyezni, mivel e ligandum többi organoón(IV)-komplexében [99Sc] nem figyelhető meg ilyen asszociáció.



4.5.2.1.1. ábra. A ${}^n\text{Bu}_2\text{Sn}$ - és ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{8HK})_2$ aszimmetria egységei ORTEP ábrázolásban

Az előző fejezetben bemutatott P26DKS komplexeknél a butilcsoport minőségétől függően jelentős különbség mutatkozott a kialakult komplexek szerkezetében. Ez azonban nem mondható el a 8HK komplexekről, amit a 4.5.2.1.1. táblázat adatainak jó egyezése szemléltet. Ez legszignifikánsabb a C–Sn–C kötésszögeknel látszik, ahol a két molekulában mért értékek [$111,2(3)^\circ$ és $113,4(1)^\circ$] különbsége mindössze $2,2^\circ$. Mindezek alapján elmondhatjuk, hogy a két kristály aszimmetriaegységei között nincs jelentős különbség, csak az asszociáció mértékében.

4.5.2.1.2. táblázat. A C–H $\cdots\pi$ kölcsönhatásokra vonatkozó néhány kiválasztott kötéstávolság (Å) és kötésszög ($^\circ$) az oxin kristályokban

	D–H \cdots A	H \cdots A (Å)	D \cdots A (Å)	D–H \cdots A ($^\circ$)
${}^n\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{8HK})_2$				
	C(1B)–H(1B) $\cdots\pi$ (kelát _D)	3,00	3,25	97
	C(1D)–H(1D) $\cdots\pi$ (kelát _B)	3,01	3,26	97
	C(2A)–H(1A) $\cdots\pi$ (kelát _D)	3,00	3,42	107
	C(1C)–H(1C) $\cdots\pi$ (kelát _B)	2,69	2,89	92
	C(1D)–H(1D) $\cdots\pi$ (piridin _B) ^a	3,13	3,75	126
	C(3D)–H(3D) $\cdots\pi$ (piridin _B) ^d	2,71	3,56	153
${}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{8HK})_2$				
	C(2A)–H(2A) $\cdots\pi$ (kelát) ^b	2,78	3,29	114
	C(3A)–H(3A) $\cdots\pi$ (piridin _B) ^c	3,19	4,11	166

^aSzimmetria kódok: (a) $x, 3/2 - y, -1/2 + z$; (b) $-x, y, 1/2 - z$;
(c) $1/2 - x, 1/2 + y, 1/2 - z$; (d) $-x, 1 - y, -z$

Mindkét komplexben a butilcsoportok hidrogénatomjai gyenge C–H $\cdots\pi$ kötésekkel alkotnak az öttagú kelátgyűrű π -elektronjaival (4.5.2.1.2. táblázat). Ebből a szempontból

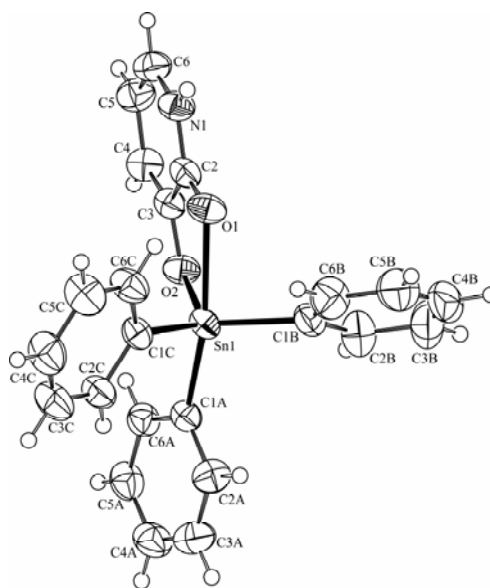
érdekes összehasonlítani az eddig bemutatott öt kristályszerkezetet, hiszen az első kettőnél nem lehetett kimutatni a gyenge C–H... π kölcsönhatásokat. Ez minden bizonnyal PIKS és a P26DKS komplexekben a *n*-butilcsoportok apikális pozícióival magyarázható.

A 2HP, a 23DHP és a 8HK ligandumok Ph₃Sn(IV)-komplexeit sikerült ugyan kikristályosítani, röntgendiffrakciós méréshez azonban csak a Ph₃Sn(23DHP) komplex kristálya bizonyult alkalmasnak. Néhány kiválasztott kötéstávolság és kötésszög a 4.5.2.1.3. táblázatban, a komplex szerkezetének ORTEP ábrázolása pedig a 4.5.2.1.2. ábrán látható.

4.5.2.1.3. táblázat. Néhány kiválasztott kötéstávolság és kötésszög a Ph₃Sn(23DHP) kristályban (zárójelben az állandók utolsó számjegyének becsült hibaértékei láthatók)

kötés	kötéstávolság [Å]	kötés	kötésszög[°]
Sn(1)–O(1)	2,358(2)	C(1B)–Sn(1)–C(1C)	116,9(1)
Sn(1)–O(2)	2,093(2)	O(1)–Sn(1)–O(2)	73,3(1)
Sn(1)–C(1A)	2,162(2)	O(1)–Sn(1)–C(1B)	84,1(1)
Sn(1)–C(1C)	2,137(2)	O(1)–Sn(1)–C(1C)	84,6(1)
Sn(1)–C(1B)	2,132(3)	O(1)–Sn(1)–C(1A)	161,6(1)
O(2)–C(4)	1,339(3)	O(2)–Sn(1)–C(1A)	89,0(1)
O(1)–C(5)	1,263(3)	O(2)–Sn(1)–C(1B)	111,8(1)
C(4)–C(5)	1,438(3)	O(2)–Sn(1)–C(1C)	123,4(1)
N(1)–C(5)	1,348(3)	C(1B)–Sn(1)–C(1A)	107,6(1)
N(1)–C(1)	1,367(3)	C(1C)–Sn(1)–C(1A)	101,7(1)

Ebben a komplexben a központi atom körül torzult *cisz*-TBP geometria ($\tau = 0,64$, 4.5.2.1.2. ábra) alakult ki. A 23DHP kétfogú módon koordinálódik a központi atomhoz és egy SnO₂C₂ összetételű kelátgyűrű képződik, amelyben az O–Sn–O kötésszög 73,3°. Az egyik *ax* pozícióban egy fenilcsoport, a másikban a ligandum piridon tautomériája során képződött karbonil oxigénatomja helyezkedik el. A C–Sn–O kötésszög 161,60(8)°.



4.5.2.1.2. ábra. A Ph₃Sn(23DHP) komplex szerkezete ORTEP ábrázolásban

Az *eq* pozíciójú fenilcsoportok C(1C)–Sn(1)–C(1B) atomjai 116,9(1)°-ot zárnak be. Az SnO₂C₂ kelátgyűrűben a két Sn–O kötéstávolság jelentősen eltér egymástól ($\Delta r = 0,267 \text{ \AA}$). A két C–O kötéstávolság között is eltérés van ($\approx 0,08 \text{ \AA}$), ahol a rövidebb 1,26 \AA a piridon [C(5)-O(1)] –C=O kötéstávolságára jellemző, a hosszabb 1,34 \AA pedig a deprotonált OH csoport [C(4)-O(2)] C–O egyszeres kötésére vonatkozik. A piridin nitrogénatomja protonált állapotban van és nem koordinálódik a központi atomhoz. Az O2 atomok intermolekuláris N–H \cdots O hidrogénkötéseket (2,26 \AA) alakítanak ki, így végtelen láncokká kapcsolják össze a molekulákat. Továbbá itt is megfigyelhetők a gyenge C–H \cdots O és C–H $\cdots\pi$ kölcsönhatások (4.5.2.1.4. táblázat).

4.5.2.1.4. táblázat. A hidrogénkötésekre és a C–H $\cdots\pi$ kölcsönhatásokra vonatkozó néhány kiválasztott kötéstávolság (\AA) és kötésszög ($^\circ$) a [Ph₃Sn(23DHP)]_n kristályban

D–H \cdots A	H \cdots A (\AA)	D \cdots A (\AA)	D–H \cdots A ($^\circ$)
N(1)–H(1) \cdots O(2) ^a	2,26	3,04	163
C(3C)–H(3C) \cdots O(1) ^b	2,60	3,40	145
C(3C)–H(3C) $\cdots\pi$ (Ph _B) ^b	3,18	3,72	119
C(5A)–H(5A) $\cdots\pi$ (kelát) ^c	3,28	3,60	103
C(6)–H(6) $\cdots\pi$ (Ph _A) ^a	3,39	4,17	143
C(6A)–H(6A) $\cdots\pi$ (Ph _C) ^c	3,37	4,03	130

^aSzimmetria kódok: (a) – x, – 1/2 + y, 1/2 – z; (b) x, 3/2 – y, – 1/2 + z; (c) – x, 2 – y, – z;

4.5.2.2. A hetero {N} donortomot és OH csoportot tartalmazó aromás ligandumok organoón(IV)-komplexeinek FT-IR-spektroszkópiai vizsgálatának eredményei

A tanulmányozott ligandumok utolsó csoportjának, a hetero {N} atomot tartalmazó aromás hidroxí származékok jellemző FT-IR-adatait a 4.5.2.2.1. táblázatban mutatom be. A ligandumok koordinációs helyeit a kiindulási anyagok és a termékek FT-IR-színképei karakterisztikus sávjainak összehasonlításával határoztuk meg. A ligandumok és a komplexek színképeinek összehasonlításakor csak a legjelentősebb, és a komplexképződés szempontjából legfontosabb sávok azonosítását végeztük el és tüntettük fel a 4.5.2.2.2. és a 4.5.2.2.3. táblázatokban.

A ligandumok egy részénél laktim \leftrightarrow laktám (enol \leftrightarrow keto) tautóméria áll fenn. Ezt a piridon, illetve kinolon szerkezet(ek)re jellemző karbonil vegyértékrezgési sávok (1630–1700 cm^{-1}), illetve az OH sávok együttes megjelenése mutatja (4.5.2.2.1. táblázat). Az irodalmi adatok [95Ca, 98Wa, 00An, 02Ma] szerint a komplexképződésnél a laktim, azaz a hidroxí forma a preferált. A laktim formában történő koordináció spektrális bizonyítékai a következők. Egyrészt a ν C=O sávok eltűnése, másrészt a C–O(H) vegyértékrezgési sávok intenzitásának csökkenése és eltolódása. A többi deformációs OH, valamint a váz (C=C/C=N) vegyértékrezgések sávjainak hullámszámváltozása is közvetve erre utal.

A három mono-hidroxí-piridin R₂Sn(IV)-komplexeinek FT-IR-spektrumai nagyon hasonlóak. Az analitikai eredmények arra mutattak, hogy a kiindulási 1:2 molarány ellenére 1:1 összetételű komplexek képződtek. Ezt szintén alátámasztja a 3680 és 3660 cm^{-1}

hullámszámnál megjelenő kis intenzitású, éles νOH sáv, amely az Sn-OH kötéshez rendelhető hozzá. Emiatt a $\text{R}_2\text{Sn}(\text{OH})^+$ kation semlegesítéséhez elegendő egyetlen negatív töltésű ligandum.

4.5.2.2.1. táblázat. A hidroxipiridin és -kinolin ligandumok jellemző FT-IR-adatai

	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu_{\text{a.sz.}}\text{C=C/N=C}$	$\beta(\text{OH})$	$\nu(\text{C-O/H})$	$\gamma_s(\text{=CH}) \gamma_{\text{as}}(\text{CC})$
2HP	3600-3300 szgy	1682 k 1649 ne	1608 e, 1575 k 1539 k	1363 gy	1242 k 1156 k	781 e, 730 k
3HP	3600-3300 szk	–	1611gy, 1575 ne 1479 ne	1374 e	1280 ne 1242 ne	799 e, 702 e
4HP	3421 szgy	1680 v 1633 ne	1548 e, 1507 ne	1384 ne	1190 ne	846 k, 832 e
23DHP	–	1677 e 1664 ne	1613 e, 1579 e	1375 k	1295 e 1198 e	754 e
46DHPM	3600-3300 szgy	1680 gy 1642 sze	1607 e, 1598 ev 1530 k	1364 ne	1234 e 1204 k	823 k, 812 gy
8HK	3600-3300 szgy	–	1597 gy, 1509 ne 1472 e, 1434 k 1410 e	1286 k	1272 e	896 gy, 818 k 781 ne, 742 e 710 e
24DHK	3600-3300 szgy	1669 ne 1633 ne	1610 e, 1594 ne 1505 k, 1471 e 1420 e	1331 ne	1260 k 1234 ne	867 k, 762 k 754 k

ne nagyon erős; e erős; ke közepesen erős; k közepes; szgy széles gyenge; gy gyenge; sz széles;

A 2HP és 4HP komplexeinek színeképeiből eltűntek a $\nu\text{C=O}$ sávok, ami a ligandumok laktim (fenolát) formában történő koordinációjára utal. A $\nu\text{C-O(H)}$ sávok jelentősen eltolódtak, amiből a C-O-Sn kötés kialakulására következtettünk. A színeképek további jellegzetessége, hogy a ligandumváz (C=C és C=N) vegyértékrezgési sávjainak intenzitása lecsökken, és eltolódnak az alacsonyabb hullámszámok felé. A 3HP és 4HP szerkezetéből következik, hogy lehetőség van egy $[\text{R}_2\text{SnLOH}]_n$ összetételű polimerlánc kialakulására, ahol a központi atom *ax* pozícióiban a ligandum $\{\text{O,N}\}$ donoratomjai, míg *eq* helyzetben a két butil-, illetve az OH csoport foglal helyet. A központi atomokat a ligandumok hídként kapcsolják össze. Ugyanakkor a 2HP-nél, az analóg 2-merkaptopiridin komplexeihez hasonlóan [94Sc, 96Co, 97Hu, 98Sc], lehetőség van egy négytagú, Sn-O-C-N összetételű, kelátgyűrű kialakulására. Így monomer szerkezetű komplexek képződnek.

A Ph_3SnOH és a fenti ligandumok közötti komplexképződésnél is megfigyelhető a termékek FT-IR-színeképében a piridon tautomerekhez tartozó $\nu\text{C=O}$ sávok intenzitásának csökkenése (4.5.2.2.3. táblázat). Egy másik fontos megfigyelés, hogy a Ph_3SnOH 3617 cm^{-1} -nél megjelenő $\nu(\text{Sn-OH})$ sávja szintén eltűnik a komplexképződés következtében. A ligandumok váz-vegyértékrezgéseinek sávrendszere is jelentősen módosul, mivel a komplexben a kötött ligandumok rezgéseik korlátozódnak. A komplexek színeképeinek $3450\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ tartományában látható széles νOH sáv koordinált víz jelenlétére utal. A 2HP $\text{Ph}_3\text{Sn(IV)}$ -komplexének FT-IR-spektruma alapján a $\{\text{N}\}$ donoratom koordinálódását nem lehet egyértelműen eldönteni. A 3HP-nél és a 4HP-nél, a megfelelő piridin-karbonsavak – $[\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{NIKS})]_n$ és $[\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{INIKS})]_n$ – komplexeihez [89Ng, 92Ng] hasonló szerkezetű vegyületek képződését várhatjuk.

4.5.2.2.2. táblázat. A ${}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}$ - és ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}$ -komplexelek FT-IR-spektroszkópiái adatai

	νOH	νNH	$\nu\text{C=O}$	$\nu_{\text{asz}}\text{C=C/N=C}$	$\nu\text{C-O(Sn)}$	$\nu\text{Sn-C}$	$\nu\text{Sn-O}$
$[{}^n\text{Bu}_2\text{Sn(2HP)(OH)}]_n$	3660 gy	–	–	1602 gy, 1539 k, 1513 k, 1418 k	1155 k	599 k, 534 k	454 gy, 406 k
$[{}^t\text{Bu}_2\text{Sn(2HP)(OH)}]_n$	3666 gy	–	–	1600 gy, 1564 k, 1530 k, 1436 gy	1166 e	594 k, 527 gy	450 gy 411 gy
$[{}^n\text{Bu}_2\text{Sn(3HP)(OH)}]_n$	3660 gy	–	–	1573 k, 1559 k, 1477 e, 1409 k	1182 gy	597 k, 509 k	415 k
$[{}^t\text{Bu}_2\text{Sn(3HP)(OH)}]_n$	3667 gy	–	–	1563 e, 1547 k, 1470 e, 1420 e	1166 e	595 k, 522 gy	405 gy
$[{}^n\text{Bu}_2\text{Sn(4HP)(OH)}]_n$	3658 gy	–	–	1543 k, 1520 k, 1474 v, 1420 k	1155 gy	607 k, 533 k	406 k
$[{}^t\text{Bu}_2\text{Sn(4HP)(OH)}]_n$	3667 gy	–	–	1563 szk, 1487 gy 1425 gy	1166 k	597 k, 520 gy	406 k
${}^n\text{Bu}_2\text{Sn(23DHP)}_2$	–	3245 gy	1620 k	1606 e, 1540 ne, 1454 k, 1416 k	1152 gy	610 gy, 588 gy	462 gy
${}^t\text{Bu}_2\text{Sn(23DHP)}_2$	–	3240 k	1664 e	1609 ne, 1579 k, 1555 k, 1457 gy	1161 k	611 k, 575 gy	445 gy
$[{}^n\text{Bu}_2\text{Sn(46DHPM)}]_n$	3420 gy	–	–	1610 v, 1580 ne, 1512 k, 1420 k	1242 e	548 k, 521 gy	472 gy
$[{}^t\text{Bu}_2\text{Sn(46DHPM)}]_n$	3421 gy	–	–	1605 ne, 1592 ne, 1487 k, 1420 k	1262 e	552 gy, 512 gy	470 gy
${}^n\text{Bu}_2\text{Sn(8HK)}_2$	–	–	–	1571 k, 1497 e, 1464 ne, 1424 gy	1109 e	614 gy, 516 gy	493 gy
${}^t\text{Bu}_2\text{Sn(8HK)}_2$	–	–	–	1573 k, 1499 ne, 1465 ne, 1428 gy	1108 e	612 k, 512 gy	493 gy
$[{}^n\text{Bu}_2\text{Sn(24DHK)}_2(\text{H}_2\text{O})]$	3445 k	3092 k	1668 k	1595 ne, 1494 k, 1458 e, 1420 k	1155 gy	554 k, 506 gy	458 gy
${}^t\text{Bu}_2\text{Sn(24DHK)}_2$	–	3090 gy	1674 k	1631 e, 1593 e, 1552 gy, 1505 k, 1473 k, 1415 k	1165 e	593 k, 508 gy	456 gy

ne nagyon erős; e erős; k közepes; gy gyenge; sz széles; v váll

A 23DHP $\text{R}_2\text{Sn(IV)}$ -komplexeinek FT-IR-spektrumaiban a νNH és $\nu\text{C=O}$ sávok jelenléte a ligandum piridon formájára utaltak. Ugyanakkor az analitikai eredmények és az $\nu\text{Sn-OH}$ sáv hiánya 1:2 molarányú komplexek képződését jelezték, ami a 23DHP egyik OH-csoportjának deprotonálódásával és koordinációjával értelmezhető. A $\text{Ph}_3\text{Sn(IV)}$ -komplex FT-IR-színképéből a fentiekhez hasonló következtetéseket vonhatunk le a ligandum koordinációjára vonatkozóan, ami teljesen összhangban van a röntgendiffrakciós vizsgálatok eredményeivel.

A 46DHPM $\text{R}_2\text{Sn(IV)}$ -komplexeinek színképéből eltűntek a $\nu\text{C=O}$ sávok. A spektrumok érdekessége, hogy a butilcsoportokhoz tartozó $\beta_{\text{as}}\text{CH}_3$ és a $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ sávok intenzitásaránya felcserélődik, ennek okát azonban nem tudjuk megmagyarázni. A ligandum szerkezetéből adódóan itt is lehetőség van 1:1 összetételű polimer kialakulására.

E ligandum $\text{Ph}_3\text{Sn(IV)}$ -komplexét 1:1 és 2:1 M:L kiindulási mólárány mellett is előállítottuk. A két vegyület FT-IR-színképe teljesen azonos, ami alapján azonos szerkezetű komplexek keletkezésére következtettünk. A ligandum 1364 cm^{-1} -nél található erős βOH sávja (4.5.2.2.1. táblázat) éles, intenzív sávokra hasad fel a komplex spektrumában. A $\nu\text{Sn-O}$ sáv 451 cm^{-1} -nél jelenik meg közepes intenzitással. A ligandum FT-IR-színképének két $\nu\text{C=O}$ sávja közül csak az egyik (1680 cm^{-1}) hiányzik a komplexek spektrumaiból, ami azzal magyarázható, hogy a két OH-csoport közül csak az egyik deprotonálódik és koordinálódik az ónhoz.

4.5.2.2.3. táblázat. A $\text{Ph}_3\text{Sn(IV)}$ -komplexek FT-IR-spektroszkópiái adatai

	νOH	$\nu=\text{CH}$	$\nu\text{C=O}$	$\nu_{\text{as}}\text{C=C/N=C}$	βOH	$\nu\text{C-O(Sn)}$	$\gamma_{\text{Ph}}\text{CH}$	νSnO
$\text{Ph}_3\text{Sn-}$ (2HP)	3436 e	3062gy	–	1606 ne, 1542 k 1492 k, 1437 k	1354 gy 1222 gy	1155 gy 1079 gy	731 e 693 ne	446 k
$[\text{Ph}_3\text{Sn-}$ (3HP)]_n	3432 gy	3063gy	–	1577 k, 1560 k 1479 e	1282 k 1244 k	1182 gy 1127 gy	730 k 697 e	454 k
$[\text{Ph}_3\text{Sn-}$ (4HP)]_n	3421 gy	3060 k	–	1549 e	1384 e	1190 e 1085 gy	729 k 697 e	455 k
$[\text{Ph}_3\text{Sn-}$ (23DHP)]_n	–	3069gy 3043gy	–	1550 k 1479 gy	1426 k 1365 gy 1288 k	1155 gy 1102 gy 1069 gy	729 k 700 k	451 k 447 k
$\text{Ph}_3\text{Sn-}$ (46DHPM))	3424 gy	3068gy 3043gy 2928gy	1650 e	1609 k 1497 k	1428 k 1391 k	1080 k 1063 k	730 k 693 k	451 k
$\text{Ph}_3\text{Sn-}$ (8HK)	–	3061gy	–	1496 e 1465 e	1377 k 1276 k	1106 gy	730 k 699 k	452 k
$\text{Ph}_3\text{Sn-}$ (24DHK)	–	3093 k	1668 e	1509 k 1472 k	1420 k 1331 e	1101 gy 1076 gy	730 k 698 k	460 k 455 k

ne nagyon erős; e erős; k közepes; gy gyenge; sz széles; v váll

A 8HK (oxin) mindhárom ónorganikus komplexénél a ligandum jellemző sávjainak eltolódása egyértelműen jelzi az elektroneloszlás megváltozását, ami az oxin komplexekre [75Sh, 81Da] tipikus {O,N} kelátkötés(ek) kialakulására utal. Ezt a röntgendiffrakciós és Mössbauer-spektroszkópiái vizsgálatok eredményei is egyértelműen alátámasztottak.

A 24DHK $\text{R}_2\text{Sn(IV)}$ -komplexeinek FT-IR-spektrumai alapján arra következtettünk, hogy 1:2 M:L arányú termékek képződtek, hiszen a $\nu\text{C=O}$ sávok nem tűnnek el teljesen, csupán eltolódnak az alacsonyabb hullámszámok felé. Ez azt mutatja, hogy a ligandum egyik deprotonált OH csoportján keresztül koordinálódik a központi óntomhoz. A $^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}$ -komplex FT-IR-színképében 3445 cm^{-1} -nél látható νOH sáv a koordinálódó víz jelenlétére utal. A ligandum $\text{Ph}_3\text{Sn(IV)}$ komplexét különböző mólárányok szerint állítottuk elő, az analitikai mérések eredményei azonban minden esetben 1:1 arányú komplex képződését mutatták. A komplexek FT-IR-színképeiből itt is megmaradt kinolon-tautomerre, illetve fenolátkoordinációra következtettünk.

Érdekes kísérleti eredmény, hogy a piridin-karbonsavak $\text{R}_2\text{Sn(IV)}$ -komplexeinél a butilcsoport minőségétől függően egy, illetve két (szimmetrikus, ill. aszimmetrikus) $\nu\text{Sn-C}$

sávot találtunk, ami szignifikánsan eltérő C–Sn–C kötésszögeket jelent. Ilyen különbség a hetero {N} donoratomot és OH-csoportot tartalmazó aromás ligandumok R₂Sn(IV)-komplexeinél nem figyelhető meg. Mindig két ν Sn–C sávot azonosítottunk, azaz a C–Sn–C kötésszög minden esetben eltér 180°-tól.

4.5.2.3. A hetero {N} donoratomot és OH-csoportot tartalmazó aromás ligandumok komplexeinek Mössbauer spektroszkópiai vizsgálati eredményei

A négy hidroxipiridin organoón(IV)-komplexei Mössbauer-színképeinek alakja függ az R-csoport minőségétől. A nagyobb térkitöltésű szerves csoportokat tartalmazó ^tBu₂Sn(IV)- és Ph₃Sn(IV)-komplexek spektrumai szimmetrikus dublettek, míg a ⁿBu₂Sn(IV)-komplexeiké aszimmetrikusak. Az utóbbiakat két szimmetrikus dublettre bontottuk fel, amelyek görbe alatti területei a kétféle geometriai környezetben lévő ón központi atomok mennyiségének 1:1 arányát jelezték. A többi ligandum komplexeinél nincs ilyen különbség, mindig szimmetrikus színképeket kaptunk.

Az ónatomhoz közvetlenül kötődő donorcsoportok elrendeződésének meghatározására itt is a pqs-elméletet alkalmaztuk. A számítások során nagyszámú lehetséges modellt alkottunk, majd a mért kvadrupólus-felhasadás értékekhez legközelebb álló értékekhez tartozó szerkezeteket fogadtuk el, figyelembe véve az FT-IR-spektroszkópiai vizsgálatok eredményeit, valamint a ligandumok koordinációs kémiai tulajdonságaira vonatkozó irodalmi ismereteket. A kísérleti és számított Mössbauer-spektroszkópiai paramétereket a 4.5.2.3.1. táblázat tartalmazza.

A 2HP, 3HP és 4HP ⁿBu₂Sn(IV)-komplexeinek a vizsgálata azt mutatta, hogy a kétféle geometriai környezetben levő ónra a Δ_m értékek közötti különbség kisebb, mint 0,40 mms⁻¹. Ez azonos vagy hasonló szerkezetű komplexek kialakulására utal. A pqs-számítások alapján kétféle TBP-szerkezetet ajánlunk (4.5.2.3.1. ábra). A ^tBu₂Sn(IV)-komplexek Mössbauer-színképei szimmetrikus dublettek, ami egyféle geometriájú ón központi atomot tartalmazó komplexek kialakulását mutatja. A mért kvadrupólus felhasadás értékek nagysága viszont a ⁿBu₂Sn(IV)-komplexeikéhez (4.5.2.3.1. táblázat) hasonló, ami alapján arra következtettünk, hogy a ^tBu-csoportok itt is *eq-eq* elhelyezkedésűek.

A három ligandum Ph₃Sn(IV)-komplexeinek mért kvadrupólus felhasadás értékei szintén nagyon közeli egymáshoz, (a közöttük lévő különbség kb. 0,05 mms⁻¹), ami szintén egyféle ónkörnyezet kialakulására utal. Egy olyan TBP-szerkezetre (4.5.2.3.1. ábra) kaptuk a számított és a mért Δ értékek legjobb egyezését (4.5.2.3.1. táblázat), ahol a fenilcsoportok az *eq* pozíciókat foglalják el. Az egyik *ax* helyzetben a ligandum fenolát {O} atomja, a másikon pedig a piridin {N} atom található. Az általuk bezárt szög a torzulás miatt eltér 180°-tól. Ezek alapján mindhárom organoón(IV)kation komplexeinél ligandumhidas polimer szerkezetek kialakulására következtettünk (4.5.2.3.2.a. ábra).

A 23DHP-nél az analitikai és a FT-IR-vizsgálatok eredményei szerint M(HL)₂ diorganoón(IV)-komplexek képződtek. A pqs-számítások eredményei a ⁿBu₂Sn(IV)-komplexnél O_h és TBP geometriájú ónatomok jelenlétét támasztották alá (4.5.2.3.1. ábra), míg

a ^tBu₂Sn(IV)-komplexnél, a két vegyületre a Δ_m értékek hasonlóságára alapján az előzővel analóg O_h geometria kialakulását jelezte (4.5.2.3.2.b. ábra).

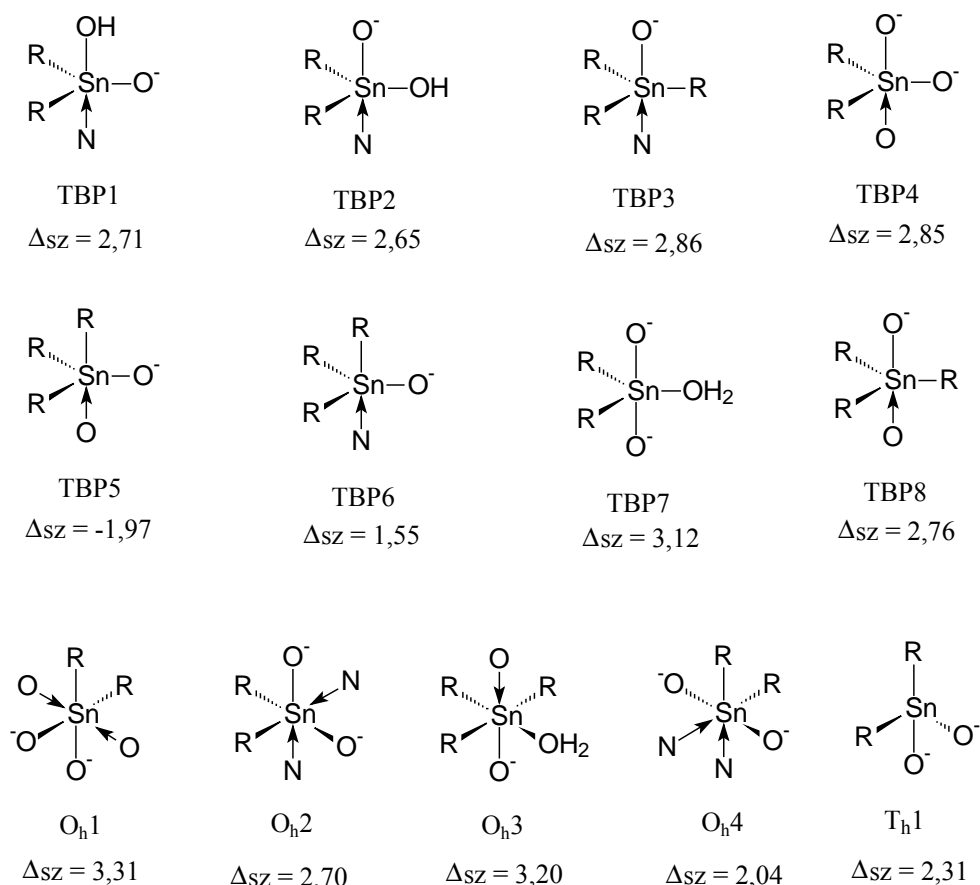
A pqs számítások alapján a Ph₃Sn(23DHP)-komplekre egy TBP szerkezetű vegyület kialakulását valószínűsítettük. Az *eq* pozíciókban a ligandum deprotonált hidroxilcsoportjának {O} donoratomja, valamint két fenilcsoport található. A harmadik fenilcsoport és a piridon tautomer szerkezetből adódó keto {O} atom pedig az *ax* pozíciókat foglalják el. A mért és a számított Δ értékek (1,99 és -1,97 mm·s⁻¹) erre a geometriára mutatták a legjobb egyezést. A röntgendiffrakciós eredmények kiválóan igazolták a Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálatok alapján ajánlott fenti geometriát, és ezzel a pqs-módszer alkalmazhatóságát, hiszen a két független módszerrel meghatározott szerkezetek (4.5.2.1.1. ábra) azonosak.

4.5.2.3.1. táblázat. A komplexek kísérleti és számított ¹¹⁹Sn Mössbauer-spektroszkópiai paraméterei (mms⁻¹)

	δ _{M1}	Δ _{m1}	Δ _{sz1}	Γ ₁	δ _{M2}	Δ _{m2}	Δ _{sz2}	Γ ₂	Geo.1.	Geo.2.	θ ₁	θ ₂
[ⁿ Bu ₂ Sn(2HP)(OH)] _n	1,38	2,71	2,71	0,85	0,93	2,53	2,65	0,97	TBP1	TBP2	120	114
[^t Bu ₂ Sn(2HP)(OH)] _n	1,31	2,68	2,71	1,27	–	–	–	–	TBP1	–	119	–
Ph ₃ Sn(2HP)	1,22	2,93	2,86	1,00	–	–	–	–	TBP3	–	–	–
[ⁿ Bu ₂ Sn(3HP)(OH)] _n	1,35	2,68	2,71	0,90	0,97	2,45	2,65	0,90	TBP1	TBP2	119	112
[^t Bu ₂ Sn(3HP)(OH)] _n	1,27	2,54	2,65	1,02	–	–	–	–	TBP2	–	114	–
[Ph ₃ Sn(3HP)] _N	1,20	2,89	2,86	0,98	–	–	–	–	TBP3	–	–	–
[ⁿ Bu ₂ Sn(4HP)(OH)] _n	1,32	2,78	2,71	0,94	0,95	2,39	2,65	0,97	TBP1	TBP2	122	112
[^t Bu ₂ Sn(4HP)(OH)] _n	1,26	2,30	2,65	1,14	–	–	–	–	TBP2	–	107	–
[Ph ₃ Sn(4HP)] _n	1,21	2,94	2,86	0,95	–	–	–	–	TBP3	–	–	–
ⁿ Bu ₂ Sn(23DHP) ₂	1,46	3,36	3,31	1,00	0,89	2,72	2,85	1,00	O _h 1	TBP4	138	120
^t Bu ₂ Sn(23DHP) ₂	1,22	3,24	3,31	1,06	–	–	–	–	O _h 1	–	134	–
[Ph ₃ Sn(23DHP)] _n	1,09	1,99	1,97	0,92	–	–	–	–	TBP5	–	–	–
[ⁿ Bu ₂ Sn(46DHPM)] _n	1,24	3,02	2,70	0,99	–	–	–	–	O _h 2	–	128	–
[^t Bu ₂ Sn(46DHPM)] _n	1,34	2,80	2,70	0,97	–	–	–	–	O _h 2	–	122	–
Ph ₃ Sn(46DHPM)	1,30	3,30	3,20	1,02	–	–	–	–	O _h 3	–	–	–
ⁿ Bu ₂ Sn(8HK) ₂	0,94	2,10	2,04	0,90	–	–	–	–	O _h 4	–	96	–
^t Bu ₂ Sn(8HK) ₂	1,14	2,10	2,04	0,93	–	–	–	–	O _h 4	–	96	–
Ph ₃ Sn(8HK)	1,03	1,68	1,55	0,86	–	–	–	–	TBP6	–	–	–
[ⁿ Bu ₂ Sn-(24DHK) ₂ (H ₂ O)]	1,21	3,32	3,12	0,98	–	–	–	–	TBP7	–	137	–
^t Bu ₂ Sn(24DHK) ₂	1,25	2,56	2,31	0,88	–	–	–	–	T _h	–	116	–
Ph ₃ Sn(24DHK)	1,16	2,82	2,76	0,88	–	–	–	–	TBP8	–	–	–

θ a Δ_m értékből a *Sham-Bancroft* egyenlet alapján számított C–Sn–C kötésszög

A 46DHPM $R_2Sn(IV)$ -komplexeinek a Δ_m értékei (3,02, ill. 2,80 $mm \cdot s^{-1}$) szintén hasonló szerkezetű ónatomokra utaltak. A pqs-számítások alapján ajánlott O_h környezetben az alkilcsoportok *cisz* elrendeződésűek. A további koordinációs helyeket két fenolát {O} és két {N} donoratom foglalja el. Az óncentrumok ligandumhidakon keresztül polimer lánczá kapcsolódnak össze (4.5.2.3.2.c. ábra).



4.5.2.3.1. ábra. Az ón geometriai környezete és a számított $|\Delta|$ értékek

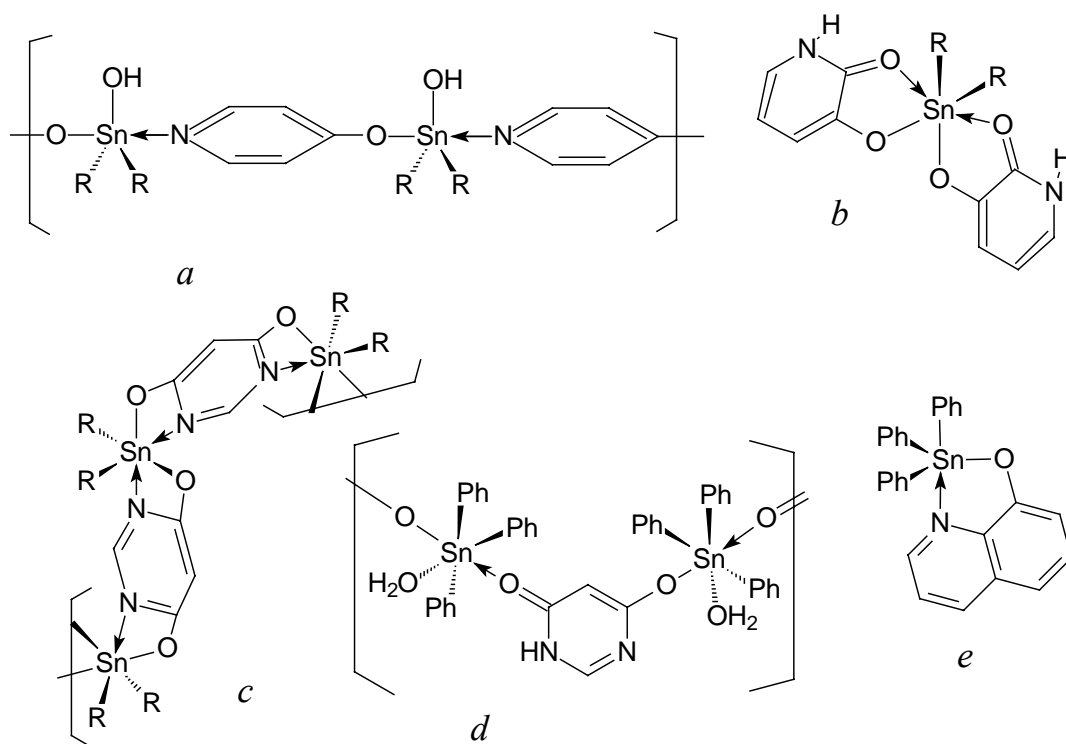
A Ph_3SnOH -dal alkotott komplexnél az FT-IR-spektroszkópiai vizsgálat az előállítás során képződött víz koordinációjára utalt. A pqs-számítások a ligandum fenolát és keto {O} atomjainak együttes koordinációját mutatták. Így az ón koordinációs száma hat. A Δ_m értéke ($3,30 mm \cdot s^{-1}$) is O_h geometria kialakulását jelzi (4.5.2.3.2.d. ábra), hiszen a többi $Ph_3Sn(IV)$ -komplexeinél a Δ_m értékek rendre kisebbek $3,00 mm \cdot s^{-1}$ -nál (4.5.2.3.1. táblázat).

A 8HK és a PIKS ligandumok koordinációs kémiai tulajdonságaikat tekintve igen hasonlóak, mivel mindkettő alkalmas a $M-N-C-C-O$ összetételű öttágú kelátgyűrű kialakítására. A PIKS két $R_2Sn(IV)$ -komplexénél a Δ_m értékek (4,26, ill. 3,31 $mm \cdot s^{-1}$; 4.5.1.3.1. táblázat) különböznek, ami eltérő szerkezetű (PBP ill. O_h) komplexek kialakulását támaszja alá. Ezt figyelembe véve a 8HK $R_2Sn(IV)$ -komplexeinél is hasonló eltérést vártunk, a két Δ_m érték egyezése azonban ($2,10 mm \cdot s^{-1}$; 4.5.2.3.1. táblázat) azonos szerkezetű ón-környezetekre utalt. A pqs-számítások során a legjobb egyezést a $|\Delta_{sz}| = 2,04 mm \cdot s^{-1}$ értékhez

tartozó *cisz*-O_h geometria (4.5.2.3.1. ábra) esetén kaptuk, ami teljesen összhangban van a röntgendiffrakciós vizsgálatok eredményeivel (4.5.2.1.1. ábra).

A Ph₃Sn(8HK)-komplex Δ_m értéke (1,68 mms⁻¹) a Ph₃Sn(23DHP)-nél meghatározotthoz (1,99 mms⁻¹) közeli érték, ami alapján a két vegyület hasonló szerkezetét vártuk. A pqs-számítások igazolták ezt, hiszen a számított és mért Δ értékek legjobb egyezését itt is olyan TBP geometriára kaptuk (4.5.2.3.2.e. ábra), ahol a három fenilcsoport közül kettő *eq*, egy pedig *ax* helyzetű. A további koordinációs helyeket a ligandum donoratomjai foglalják el, ahol az {O} *eq*, míg a {N} *ax* helyzetben található.

Ezen ligandumok diorganoón(IV)-komplexeinek körében a Δ_m értékek közt a legjelentősebb eltérést ($\approx 0,8$ mm·s⁻¹) a 24DHK-nál tapasztaltuk (4.5.2.3.1. táblázat). Figyelembe véve az FT-IR-mérések eredményeit, a pqs-számítások szerint a ¹¹⁹Bu₂Sn(IV)-komplex olyan TBP szerkezetű (4.5.2.3.1. ábra), ahol az *eq* helyzetben a két butilcsoport mellett egy vízmolekula található, míg az *ax* pozíciókat két ligandum egy-egy deprotonált hidroxilcsoportjának {O} atomjai foglalják el. Ugyanakkor a ¹¹⁹Bu₂Sn(IV)-komplex Δ_m (2,56 mms⁻¹) értéke T_h geometria kialakulására utal (4.5.2.3.1. ábra), amit a pqs-számítások eredményei is alátámasztottak.



4.5.2.3.2. ábra. Néhány R₂Sn(IV)- és Ph₃Sn(IV)-komplex ajánlott szerkezete

A Ph₃Sn(24DHK) komplex Δ_m (2,82 mms⁻¹) értéke a három hidroxipiridin komplexeinél meghatározott értékekhez (2,94-2,89 mms⁻¹) hasonló. Így e komplexnél is TBP szerkezet kialakulását javasoljuk a pqs-számítások alapján (4.5.2.3.1. ábra), amelyben a három fenilcsoport az *eq*, a ligandum két {O} donoratomja pedig az *ax* pozíciókban helyezkedik el. A protonált {N} atom nem koordinálódik az ónhoz. A donorcsoportok

helyzetéből következik, hogy a ligandum hídként viselkedik, és polimer vegyület képződik (4.5.2.3.3. ábra).

A *Sham* és *Bancroft* egyenlet segítségével kiszámítottuk a $R_2Sn(IV)$ -komplexekben lévő C–Sn–C kötésszöget. A θ értékek ($122-112^\circ$) (4.5.2.3.1. táblázat) igazolták a pqs-számítások alapján ajánlott *mer*-TBP szerkezetű vegyületek képződését.

5. Összefoglalás

A dolgozatban ismertett új tudományos eredmények a következő néhány pontban foglalhatóak össze:

1. Előállítottuk a ftál- (FS), az izoftál- (IFS), a tereftál- (TFS), a malein- (MAS), a fumar- (FUS) és a szalicilsav (SAS) ^{119}Sn -komplexeit kétféle módszerrel. Az óntartalom meghatározása alapján a komplexekben a M:L arány 1:1. Az FT-IR- és Raman-spektroszkópiai vizsgálatok szerint a dikarbonsavak komplexeiben mindkét karboxilcsoport deprotonálódik és monodentát módon koordinálódik. A SAS komplexeiben azonban a $\nu_{\text{aszimm.}} - \nu_{\text{szimm.}} = 123 \text{ cm}^{-1}$ értéke a karboxilátcsoport kétfogú, anizobidentát koordinációjára utalt. A dikarbonsavak komplexeinek szinképeiben a ν_{OH} és $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ sávok együttes megléte a koordinációs szférában levő vízmolekula jelenlétét támasztotta alá. A Mössbauer spektroszkópiai vizsgálatok eredményei azt mutatták, hogy az ón a komplexekben egyféle geometriai környezetben található. Az öt dikarbonsav ^{119}Sn -komplexében, a karboxilátcsoport szterikus elhelyezkedésétől függetlenül hasonló, TBP geometriát találtunk. A két karboxilátcsoport az *ax* pozíciókban hídként köti össze az egyes óncentrumokat, és polimer alakul ki. A pqs-számítások alapján a SAS komplexek szintén TBP geometriájú, amelyben a két *n*-butilcsoport és a fenolát oxigén atomja az *eq*, míg a kétfogú karboxilátcsoport oxigénjei az *ax* helyeket foglalják el. A ^{119}Sn -MAS komplex lokális szerkezetét EXAFS-módszerrel határoztuk meg. Az Sn...Sn nemkötő távolság nagysága alapján (410-420 pm) kizárható a maleinsav két karboxilátcsoportjának ugyanazon ón központi atomhoz való koordinálódása, ami szintén alátámasztja a komplex ciklikus oligomer vagy lineáris polimer szerkezetét.
2. Hat (poli)hidroxi-karbonsav [D-laktobionsav (LBS), D-glükonsav- δ -lakton (GLKS), D-galakturonsav (GAUS), D-galaktársav (GATS), almasav (AMS), citromsav (CITS)] és két aminosav [glutaminsav (GLAS), aszparaginsav (ASPS)] ^{119}Sn -komplexét állítottuk elő kétféle módszerrel. A komplexeket elemanalízissel, FT-IR-, Raman-, Mössbauer- és néhány esetben EXAFS- és ^{13}C NMR-spektroszkópiával jellemeztük. Az elemanalízis adatai 1:1 összetételű komplexek képződésére utaltak, a CITS komplexét kivéve, amelyben a M:L aránya 2:1. Az FT-IR- és a Raman-spektroszkópiai vizsgálatok eredményei a ^{13}C NMR-vizsgálatokkal összhangban egyértelműen igazolták az alkoholos OH-csoport fémion-indukálta deprotonálódását és koordinálódását. A komplexek szinképeiből nyert $\Delta\nu$ értékek azt mutatták, hogy a karboxilátcsoport(ok) koordinációs módja a GAUS- és az aminodikarbonsav komplexeknél monodentát, a többi esetben bidentát híd típusú. A kedvező pozícióban lévő alkoholát- és a karboxilátcsoport együttes koordinációjával ez oligomer, illetve polimer szerkezetű komplexek kialakulását eredményezte. A CITS 2:1 komplexnél a $\nu_{\text{C=O}}$ sáv megjelenése nem koordinálódó –

COOH-csoport jelenlétére utalt. Az aminosav komplexekben a karboxilátcsoportok koordinációja mellett az Sn–N datív kötés kialakulását az intenzív $\nu_{\text{Sn-N}}$ sáv megjelenése bizonyítja. A Raman-vizsgálatok a C–Sn–C kötések nemlineáris jellegét bizonyították. A komplexek Mössbauer-spektrumát két szimmetrikus dublettre bontottuk fel, ami kétféle, különböző geometriai környezetben levő ónatom jelenlétét bizonyította. Az eredmények szerint a legtöbb komplex TBP geometriájú. A dublettek görbe alatti területeinek arányából a komplexek polimerizációs fokára következtettünk. A ^{13}C NMR-spektroszkópiai vizsgálatok eredményei szerint a szilárd komplexek DMSO-ban való oldásakor az oldószermolekula koordinálódása miatt a karboxilát-hidas oligomer szerkezet megszűnik, és monomer részecskék alakulnak ki. Négy komplexben EXAFS-módszerrel meghatároztuk a nemkötő Sn...Sn távolságokat (is), ami nemlineáris –C–O–Sn–O– kötésvázra utal.

3. Három Piruvoil-Aminosav-Oxim (PGO, PFAO és PMO 1:1), valamint a 2-hidroxiimino-3-fenil-propionsav (HIFP 1:1 és 1:2) $^{\text{n}}\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}$ -komplexét állítottuk elő. Az FT-IR-spektroszkópiai vizsgálatok eredményei szerint az Sn–O és Sn–N_{amid} kötések kialakulására, valamint koordinált víz jelenlétére következtettünk. A három piruvoil-aminosav-oxim és a HIFP 1:2 komplexében a karboxilátcsoport monodentát, míg a HIFP 1:1 komplexében bidentát módon koordinálódik. A Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálatokkal megállapítottuk, hogy a három PAO komplexében a központi ónatomok *transz*-O_h és *mer*-TBP környezetben található 1:1 arányban. A Δ_m értékek közti csekély eltérés arra utal, hogy az aminosav oldalláncok nem befolyásolják az ón lokális környezetét. A HIFP komplexekben az ón *transz*-O_h szerkezetű, ahol az oximcsoport {N} és a karboxilátcsoport {O} donoratomjának koordinációja révén egy nagy stabilitású ötös tagszámú kelátgyűrű alakul ki.
4. Három piridin-monokarbonsav (PIKS, NIKS és INIKS) és hat piridin-dikarbonsav (P23DKS, P24DKS, P25DKS, P26DKS, P34DKS és P35DKS) $^{\text{n}}\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}$ -, $^{\text{t}}\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}$ - és $\text{Ph}_3\text{Sn(IV)}$ komplexeit állítottuk elő kétféle módszerrel különböző M:L molarányok mellett. Az elemvizelés 1:2, 1:1, illetve 2:1 M:L arányú komplexek keletkezését bizonyította. A röntgendiffrakciós mérések szerint a $[\text{Bu}_2\text{Sn(PIKS)}_2]_n$ láncszerű polimer, ahol az ónatomok körül torzult *transz*-PBP geometria van. A pikolinát donoratomjai öttagú C₂OSnN kelátgyűrűket alakítanak ki az *eq* síkban. Az egységek bidentát karboxiláthidakon keresztül kapcsolódnak. A $[\text{Bu}_2\text{Sn(P26DKS)}]$ szerkezete szintén *transz*-PBP. A komplex kétmagvú, amelyben a két ónatomot kettő karboxilátcsoport egy-egy {O} atomja [Sn–O_(karboxilát)–Sn] hídként köti össze. A $[\text{tBu}_2\text{Sn(P26DKS)}]$ komplexben két hasonló, négyzetes-piramisos (NP) szerkezetű molekula található. A ligandum mindkét –COO[–] csoportja monodentát módon koordinálódik. A C₂OSnN kelátgyűrűk π -elektronjai gyenge C–H... π kölcsönhatásokat alakítanak ki a *t*-butilcsoportok

hidrogénatomjaival. Molekula-modellezési számításokkal értelmeztük a $\text{Bu}_2\text{Sn(IV)P26DKS}$ komplexekben a terciér- és a normál-butilcsoportok viselkedése közötti különbséget. Az FT-IR-vizsgálatok szerint a piridin-monokarbonsavak organoón(IV)-komplexeiben a szerves szubsztituensek minőségétől és számától függően a karboxilátcsoport monodentát és bidentát módon, míg a legtöbb piridin-dikarbonsav $\text{R}_2\text{Sn(IV)}$ -komplexeiben monodentát módon koordinálódik. A P2XDKS-ak ($X = 3, 4, 5$ és 6) komplexeinél a $\beta\text{C}=\text{N}$ sáv eltolódása alapján a N–Sn kötés kialakulására következtettünk. A PIKS és a Ph_3SnOH metanolban lezajló kölcsönhatása során pedig egy érdekes, a fenilcsoportok vándorlásával járó dizmutációs reakció következett be, amelynek eredményeként $\text{Ph}_2\text{Sn(PIKS)}_2$ és Ph_4Sn képződött. A Δ_m értékek ($> 4,00 \text{ mms}^{-1}$) azt mutatták, hogy a ${}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}$ -komplexekben PBP_a geometria alakult ki. A röntgendiffrakciós adatok ismeretével a *Sham* és *Bancroft* egyenlet alkalmazását, azaz a C–Sn–C kötésszög meghatározását kiterjesztettük a hepta-koordinált diorganoón(IV)-komplexekre. A ${}^t\text{Bu}_2\text{SnP26DKS}$ komplexben az egyenlet segítségével számított és a röntgendiffrakciós módszerrel meghatározott C–Sn–C kötésszög igen jól egyezik, ami egyértelműen bizonyította az egyenlet alkalmazhatóságát. A pqs-modellszámítások szerint a ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}$ - és $\text{Ph}_3\text{Sn(IV)}$ -komplexeiben torzult O_h és TBP geometriájú ön központi atomok vannak. A spektroszkópai vizsgálatok azt mutatták, hogy a P34DKS és a P35DKS komplexeiben a piridin {N} atomja nem koordinálódik.

- Hét hetero {N} donoratomot és hidroxilcsoportot tartalmazó aromás ligandum (2HP, 3HP, 4HP, 23DHP, 46DHPM, 8HK és 24DHP) ${}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}$ -, ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}$ - és $\text{Ph}_3\text{Sn(IV)}$ -komplexeit állítottuk elő. Elemanalízissel meghatároztuk a komplexek összetételét. A ${}^n\text{Bu}_2\text{Sn(8HK)}_2$ - ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn(8HK)}_2$ - és $\text{Ph}_3\text{Sn(23DHP)}$ komplexek molekulaszervezetét röntgendiffrakciós módszerrel határoztuk meg. A két $\text{R}_2\text{Sn(8HK)}_2$ komplex hasonló, torzult *cisz*- O_h szerkezetű. Az oxin mindkét {O,N} donoratomjával kapcsolódva, ötagú SnONC_2 összetételű kelátgyűrűt alkot. A $\text{Ph}_3\text{Sn(23DHP)}$ -komplexben az ön torzult *cisz*-TBP geometriájú. A 23DHP kétfogúként koordinálódik SnO_2C_2 összetételű kelátgyűrűt kialakítva. A ligandumok egy részénél laktim \leftrightarrow laktám (enol \leftrightarrow keto) tautóméria áll fenn a fizikai állapottól vagy az oldatuk pH értékétől függően. FT-IR-spektroszkópai mérésekkel megállapítottuk, hogy a ligandumok hidroxil, azaz a laktim formában koordinálódnak. A Mössbauer-spektroszkópai vizsgálatok szerint a nagyobb térkitöltésű szerves csoportokat tartalmazó ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}$ - és $\text{Ph}_3\text{Sn(IV)}$ -komplexekben az ön egyféle, míg a ${}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}$ -komplexek többségében kétféle geometriai környezetben található. A pqs-modellszámítások alapján a monohidroxi-piridinek komplexeiben az ön TBP geometriájú. A 3HP és 4HP ligandumoknál $[\text{R}_2\text{SnLOH}]_n$, illetve $[\text{Ph}_3\text{SnL}]_n$ összetételű polimerlánc alakul ki. Az ónatomokat a ligandum {O,N} donoratomjai hídtként kapcsolják össze. A $\text{Ph}_3\text{Sn(23DHP)}$ -komplexben a pqs-számításoknál a legjobb egyezést a Δ_m és $|\Delta_{sz}|$ között egy olyan TBP geometriánál találtuk, ahol az *eq* pozíciókban a ligandum deprotonált hidroxilcsoportjának {O} donoratomja mellett a két fenilcsoport,

ax pozíciókban pedig a harmadik fenilcsoport és a piridon tautomer szerkezetből adódó keto {O} atom található. A röntgendiffrakciós eredmények kiválóan igazolták a fent ajánlott geometriát, és ezzel a pqs-módszer alkalmazhatóságát, hiszen a két független módszerrel meghatározott szerkezet azonos. Ugyanez elmondható a két $R_2Sn(8HK)_2$ komplex Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálatát illetően is. A pqs számítások alapján a 46DHPM $R_2Sn(IV)$ -komplexeiben *cisz*- O_h geometriát ajánlunk. Az óncentrumok ligandumhidakon keresztül polimerláncá kapcsolódnak. A *Sham* és *Bancroft* egyenlet segítségével kiszámítottuk a $R_2Sn(IV)$ -komplexekben a C–Sn–C kötésszöget. A 122-112°-os értékek igazolták a pqs-számítások alapján ajánlott *mer*-TBP szerkezetű vegyületek képződését.

6. A hetero {N} donoratomot és hidroxil- vagy karboxilcsoportot tartalmazó aromás ligandumok organoón(IV)-komplexeinek szerkezetére vonatkozó adatok alapján a rendszerek néhány szempontokból összehasonlíthatóak. Az elemzés alapján az alábbi megállapítások tehetőek:
 - (a) A piridin-karbonsavak $R_2Sn(IV)$ -komplexeinél a butilcsoport minőségétől függően egy, illetve két (szimmetrikus, ill. aszimmetrikus) $\nu Sn-C$ sávot találtunk, ami szignifikánsan eltérő C–Sn–C kötésszögeket jelent. Ilyen különbség a hetero {N} donoratomot és OH-csoportot tartalmazó aromás ligandumok $R_2Sn(IV)$ -komplexeinél nem figyelhető meg. Mindig két $\nu Sn-C$ sávot azonosítottunk, azaz a C–Sn–C kötésszög minden esetben eltér 180°-tól.
 - (b) A 8HK és a PIKS ligandumok koordinációs kémiai tulajdonságaikat tekintve igen hasonlóak, mivel mindkettő alkalmas a C–O–M–N–C összetételű öttagú kelátgyűrű kialakítására. A PIKS két $R_2Sn(IV)$ -komplexénél a Δ_m értékek (4,26, ill. 3,31 mms^{-1}) különböznek, ami eltérő szerkezetű (PBP, ill. O_h) komplexek kialakulását támaszja alá. Ezt figyelembe véve a 8HK $R_2Sn(IV)$ -komplexeinél is hasonló eltérést vártunk, azonban a két Δ_m érték egyezése (2,10 mms^{-1}) és a röntgendiffrakciós eredmények azonos szerkezetű vegyületek kialakulását mutatták.
 - (c) A piridin-karbonsavak, a hidroxipiridinek, illetve hidroxikinolinok $Ph_3Sn(IV)$ -komplexeinél a pqs-modellszámítások alapján különbséget tettünk a *transz*-TBP ($|\Delta_{sz}| > 3,00 mms^{-1}$) és *cisz*-TBP ($|\Delta_{sz}| < 2,00 mms^{-1}$) környezetben található óncentrumok között.

6. Summary

The new scientific results presented in the thesis can be summarised as follows:

1. ^{119}Sn (IV) complexes of phthalic (FS), *i*-phthalic (IFS), *t*-phthalic (TFS), maleic (MAS), fumaric (FUS) and salicylic (SAS) acid have been prepared by two different procedures. On the basis of their thin contents, these compounds have 1:1 metal-to-ligand ratio. The FT-IR and Raman spectral data indicated the deprotonation and co-ordination both of carboxylate groups in the ^{119}Sn (IV) complexes of dicarboxylic acids. In the complexes of SAS the $\nu_{\text{as}}\text{COO}^- - \nu_{\text{sym}}\text{COO}^- = 123 \text{ cm}^{-1}$ ($\Delta\nu$) value indicates the bidentate co-ordination mode of the $-\text{COO}^-$ group. The presence of the νOH and $\delta\text{H}_2\text{O}$ bands in the spectra of the dicarboxylic acid complexes strongly suggests the H_2O co-ordination. The results of the Mössbauer spectroscopic investigations suggest the presence of completely equivalent Sn environments in these compounds. The results of the pqs calculations indicate the same trigonal bipyramidal (TBP) environments for the ^{119}Sn (IV) complexes of the five dicarboxylic acid. The monodentate $-\text{COO}^-$ groups of different ligands are located in axial (*ax*) positions bridging the individual tin(IV) centres in a polymeric chain. In the ^{119}Sn (IV)-salicylic acid complex, the $-\text{COO}^-$ group is bidentately coordinated and the central Sn(IV) atoms are also in TBP environment. The local structure of the Bu_2Sn (IV) complex of maleic acid was determined by EXAFS. On the basis of the magnitude of the non-bonding Sn...Sn distance (410-420 pm), it can be ruled out co-ordination of both maleinic carboxylic groups to same tin(IV) atom, which also verifies the long chain polymeric or cyclic oligomeric structure of the compound.
2. ^{119}Sn (IV) complexes of six (poly)hydroxyalkyl carboxylic acid [D-lactobionic acid (LBS), D-gluconic acid- δ -lactone (GLKS), D-galacturonic acid (GAUS), D-galactaric acid (GATS), malic acid (AMS) and citric acid (CITS)] and two amino dicarboxylic acid [glutamic acid (GLAS) and aspartic acid (ASPS)] have been prepared by the above mentioned two methods. The compounds were characterised by elemental analysis, FT-IR, Raman, ^{119}Sn Mössbauer and, in some cases, EXAFS and ^{13}C NMR spectroscopy. Both procedures resulted in compounds with 1:1 metal-to-ligand ratio, except CITS, where we found an additional 2:1 ratio. The results of the FT-IR and Raman spectroscopic investigations suggest in accordance with ^{13}C NMR spectroscopy deprotonation and co-ordination of the alcoholic -OH promoted by ^{119}Sn (IV) ion in methanolic media. The $\Delta\nu$ values suggest for the complexes of GAUS and those of amino acids that the $-\text{COO}^-$ is coordinated in monodentate mode, and for the other in bridging bidentate mode, indicating oligomerization or polymerization of the complexes. The presence of the $-\text{C}=\text{O}$ stretching vibration in the spectrum of the 2:1 Bu_2Sn (IV):L

complex of CITS indicates that one of the methylene carboxylic groups remained uncoordinated. The presence of the strong $\nu_{\text{Sn-N}}$ band suggests the occurrence of dative $\text{N} \rightarrow \text{Sn}$ bond in the amino acid complexes. The presence of the $\nu_{\text{asSn-C}}$ and $\nu_{\text{symSn-C}}$ absorption bands in the Raman spectra of all the compounds revealed that the C-Sn-C bond angle is non-linear. The broadened or asymmetric shape of the experimental Mössbauer spectra reveals on the presence of two, different tin(IV) centres in compounds. We found that the most preferred geometry by the compounds is TBP. From the ratio of the intensities of the Mössbauer lines assigned to the two types of Sn(IV) atoms we concluded on the degree of oligomerization in complexes. The ^{13}C NMR spectroscopy results confirmed that in DMSO, the oligomers containing bridging carboxylate groups decompose due to the solvent co-ordination, forming monomer species. In four compounds we determined the bonding Sn-C, Sn-O and the non-bonding Sn...Sn distance by EXAFS method. It is indicative of non-linear -C-O-Sn-O- bonds formation.

3. Five di-*n*-butyltin(IV) complexes with three **Pyruvoyl-Amino acid-Oxime** [pyruvoyl-glycine-oxime (PGO), pyruvoyl-phenylalanine-oxime (PFAO) and pyruvoyl-methionine-oxime (PMO) (1:1)] and with 2-hydroxyimino-3-phenyl-propionic acid (HIFP) (1:1 and 1:2) have been prepared. The FT-IR and Raman spectral data indicated the formation of Sn-O and Sn-N_{amid} bonds and the presence of the co-ordinated water molecule. In the PAO and HIFP 1:2 compounds the carboxylate group coordinates in monodentate manner, while in the HIFP 1:1 compound in bridging bidentate form. On the basis of the Mössbauer spectroscopic investigations it was found that tin(IV) centres are in *trans*-O_h and *mer*-TBP environments in the PAO compounds in 1:1 molar ratio. The non-significant differences between measured Δ values suggest that the local structure in the PAO complexes does not depend on the type of the amino acid side-chain. In the HIFP 1:2 compound, the tin(IV) centres are in *trans*-O_h environment, where the formation of the two five-membered chelate rings stabilizes the monomeric structure.

4. A number of $^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}$, $^t\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}$ and $\text{Ph}_3\text{Sn(IV)}$ complexes with three pyridine monocarboxylic acids [2-picolinic acid (PIKS), nicotinic acid (NIKS) and isonicotinic acid (INIKS)] and six pyridine dicarboxylic acids [P23DKS, P24DKS, P25DKS, P26DKS, P34DKS and P35DKS] have been prepared in the solid state by two methods. The analytical data showed different (1:2, 1:1 and 2:1) metal-to-ligand ratios. The structures of three complexes were determined by X-ray diffraction measurements. The units of $[\text{}^n\text{Bu}_2\text{Sn(PIKS)}_2]_n$ are connected into polymeric chains, where Sn is heptacoordinated in a distorted *trans* pentagonal bipyramidal (*trans*-PBP) geometry. The donor atoms of the ligands form five-membered C₂OSnN chelate rings around the tin(IV)

centres in the *eq* plane. The units are connected through bridging bidentate carboxylate groups. The structure of [ⁿBu₂Sn(P26DKS)] is also *trans*-PBP. The compound is dinuclear, the two Sn atoms being joined through pairs of Sn–O_(carboxylate)–Sn bridges. In the asymmetric unit of [^tBu₂Sn(P26DKS)] the single crystal X-ray analysis revealed that there are two chemically similar but symmetry independent molecules in sphere pyramidal (SP) co-ordination geometry. The –COO[–] groups of the tridentate P26DKS anion are unidentate. There are a weak C–H... π interactions between the π electrons of the five membered C₂OSnN chelate rings and the *t*-butyl groups. In the two types of R₂Sn(IV)P26DKS complexes we interpreted the difference between the behaviour of ^tbutyl and ⁿbutyl groups with molecular modelling calculations. On the basis of the FT-IR results, $\Delta\nu$ values reflect the monodentate coordination mode of the –COO[–] group for the generality of R₂Sn(IV) pyridine dicarboxylic acid complexes, while for pyridine monocarboxylic acid complexes being indicative of bridging bidentate and monodentate co-ordination mode. In the compounds of P2XDKS (X = 3, 4, 5 and 6) the co-ordination of the pyridine {N} is proved by the red shift of the β C=N band. We revealed that the interaction of Ph₃SnOH and PIKS in methanol lead to an interesting “dismutation” reaction followed with the migration of the phenyl group. The products of this reaction were Ph₂Sn(PIKS)₂ and Ph₄Sn. Based on the range of Δ_m values ($> 4,00 \text{ mms}^{-1}$) it can be concluded that in ⁿBu₂Sn(IV) compounds the central Sn(IV) atoms are in *trans*-PBP surroundings. By means of X-ray crystal data we extended the application of the Sham and Bancroft equation (calculating the C–Sn–C angle) on heptaco-ordinated R₂Sn(IV) complexes. Using the above mentioned equation the calculated C–Sn–C angles for compound [^tBu₂Sn(P26DKS)] agree excellently with the X-ray diffraction data, and confirm the validity of the equation. The structural elucidation based on pqs concept showed that in the ^tBu₂Sn(IV) and Ph₃Sn(IV) complexes the Sn centres are in distorted O_h and in distorted TBP co-ordination geometry, respectively. The results of the spectroscopic investigations showed that in P34DKS and P35DKS complexes the pyridine {N} atom is not involved in co-ordination.

5. ⁿBu₂Sn(IV), ^tBu₂Sn(IV) and Ph₃Sn(IV) complexes with seven ligands (2HP, 3HP, 4HP, 23DHP, 46DHPM, 8HK and 24DHK) containing –OH (–C=O) group(s) and aromatic {N} donor atom have been synthesised. We determined their composition with elemental analysis. The molecular structures of ⁿBu₂Sn(8HK)₂, ^tBu₂Sn(8HK)₂ and Ph₃Sn(23DHP) complexes were measured by X-ray diffraction method. In both R₂Sn(8HK)₂ complexes, the tin center is six-coordinated in a *cis*-O_h coordination geometry. The quinolin-8-olato-N,O anion is bound to the metal centres in a bidentate chelating fashion forming five-membered SnONC₂ ring. In Ph₃Sn(23DHP) compound the tin(IV) centres are in distorted *cis*-TBP geometry. The 3-hydroxy-2(1H)-pyridinone anion is bound also in a bidentate chelating fashion forming five-membered SnO₂C₂ ring. Some ligands exist in different

forms (hydroxy-ketone) depending on the physical state or on the pH of their solutions. Based on the FT-IR spectroscopic measurements it was concluded that in organotin(IV) complexes the ligands co-ordinate mostly in hydroxy form. The results of the Mössbauer spectroscopic investigations showed that in ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}$ and $\text{Ph}_3\text{Sn(IV)}$ complexes, which contain bulky organic groups, the tin(IV) centres are in one type, but for ${}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}$ compounds in generality, they are in two different geometries. The pqs calculations suggested that in the monohydroxy pyridine complexes the Sn centres are in distorted TBP co-ordination geometry. The ligands 3HP and 4HP form long-chain polymers with the $\text{R}_2\text{Sn(IV)}^{2+}$ and $\text{Ph}_3\text{Sn(IV)}^{2+}$ ions. In complexes, the polymerisation proceeds through {N,O} donor atoms of the ligands. It was shown in the case of $\text{Ph}_3\text{Sn(23DHP)}$ compound that by using two independent methods (X-ray diffraction and pqs method from the Mössbauer spectroscopic results) practically identical results were obtained both for the bonding angles and the co-ordination geometry around the Sn(IV). It is also confirmed by Mössbauer spectroscopic results for two $\text{R}_2\text{Sn(8HK)}_2$ complexes. The pqs calculations indicate that the complex $[\text{R}_2\text{Sn(46DHPM)}]_n$ contains distorted *cis*- O_h co-ordination sites. In the species the oligomerization is occurred through ligand bridges. According to the Sham-Bancroft equation we determined the C–Sn–C angles in the $\text{R}_2\text{Sn(IV)}$ complexes. The range of the values ($112\text{--}122^\circ$) supported the results of the pqs calculations and formation of *mer*-TBP tin(IV) environments.

6. The information collected for the organotin(IV) complexes formed with ligands containing –OH (–C=O) or –COOH group(s) and aromatic {N} donor atom provides the possibility for several comparisons. The analysis of the available data supplied the following statements:
 - (a) For the $\text{R}_2\text{Sn(IV)}$ complexes of pyridine carboxylic acids it was found one or two (symmetrical and asymmetrical) $\nu\text{Sn–C}$ bands, depending on the type of the butyl group. Such difference does not exist for the $\text{R}_2\text{Sn(IV)}$ complexes of hydroxy pyridines and hydroxy quinolines. In their spectra we can assign both Sn–C absorption bands. It strongly suggests that the C–Sn–C bond angle in these compounds is less than 180° .
 - (b) On the basis of their co-ordination chemical properties of ligands 8HK and PIKS are very similar because both of them can form C–O–M–N–C five membered chelate rings. The Δ_m values of ${}^n\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}$ and ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}$ complex of PIKS are very different (4.26 and 3.31 mms^{-1} , respectively). Consequently their structures are also different (PBP and O_h). Considering this fact we expected similar differences in case of $\text{R}_2\text{Sn(IV)}$ complexes of 8HK, but the full agreement of the Δ_m values (2.10 mms^{-1}) and of the X-ray structural data obtained for these two complexes confirmed their structural identity.

- (c) On the basis of the pqs calculations we showed the variance between the two types of tin(IV) environments [*trans*-TBP ($|\Delta_{sz}| > 3.00 \text{ mms}^{-1}$) or *cis*-TBP ($|\Delta_{sz}| < 2.00 \text{ mms}^{-1}$)] in $\text{Ph}_3\text{Sn(IV)}$ complexes of pyridine carboxylic acids, hydroxy pyridines and hydroxy quinolines.

7. Irodalomjegyzék

- 65Cl R.J. Clark, C. S. Williams, *Inorg. Chem.* **4** (1965) 350.
- 67Sc E. O. Schlemper, *Inorg. Chem.*, **6** (1967) 2012.
- 68Ge H. Geissler, H. Kriegsmann, *J. Organomet. Chem.*, **11** (1968) 85.
- 68Mu M. A. Mullins, C. Curran, *Inorg. Chem.*, **7** (1968) 2584.
- 68No North A. C. T., Phillips D. C., Mathews F. S.: *Acta Crystallogr.*, **A24** (1968) 351.
- 70Na D. V. Naik, C. Curran, *Inorg. Chem.*, **10** (1971) 1017.
- 70Sa V. V. Savart, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **385** (1970) 329.
- 71Da A. G. Davies, D. C. Kleinschmidt, P. R. Palan, S. C. Vasistha, *J. Chem. Soc. (C)* (1971) 3972.
- 71Ha M. L. Hackert, R. A. Jacobson, *Acta Crystallogr.* **B 27** (1971) 203.
- 71Ma P. Matzke, O. Chacon, C. Andrade, *J. Mol. Struct.*, **9** (1971) 255.
- 72Cl M. G. Clark, A. G. Maddock, R. H. Platt, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1972) 281.
- 72Pe V. Peruzzo, G. Plazzogna, G. Tagliavini, *J. Organomet. Chem.*, **40** (1972) 121.
- 73Ho D. L. Hoof, D. G. Tisley, R. A. Walton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1973) 200.
- 74Ru J. N. R. Ruddick, J. R. Sams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1974) 470.
- 74Wa D. Wagner, J. P. H. Verheyden, J. G. Moffat, *J. Org. Chem.*, **39** (1974) 74.
- 75Be L. J. Bellamy: “*The Infrared Spectra of Complex Molecules*”, 1. kötet, Chapman and Hall, London & New York, 3. kiadás, 1975.
- 75Co D. A. C. Compton, W. D. Grow, A. J. Porter, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, (1975) 400.
- 75Ha P. G. Harrison, R. C. Phillips, *J. Organomet. Chem.*, **99** (1975) 79.
- 75Sh T. K. Sham. G. M. Bancroft, *Inorg. Chem.*, **15** (1975) 2281.
- 75Ke G. J. M. van der Kerk, *Chem. Ztg.*, **99** (1975) 26.
- 76Ba1 G. M. Bancroft, T. K. Sham, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1976) 467.
- 76Ba2 G. M. Bancroft, V. G. Kumar Das, T. K. Sham, M. G. Clark, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1976) 643.
- 76Ke G. J. M. van der Kerk: az *Organotin Compounds*-ban: *New Chemistry and Applications*, J. J. Zuckerman, ACS Adv. Chem. Ser. No. 157, ACS (1976).
- 76We E. P. Welsh, T. T. Chao, *Anal. Chim. Acta*, **82** (1976) 337.
- 78Ba R. Barbieri, L. Pellerito, F. Huber, *Inorg. Chim. Acta*, **30** (1978) L321.
- 78Ca U. Casellato, P. A. Vigato, *Cord. Chem. Rev.*, **26** (1978) 85.
- 78Me H. A. Meinema, T. Burger-Wiersma, G. Versluis-de Haan, E. Ch. Gevers, *Anal. Chem.*, **12** (1978) 288.
- 79Da S. David, C. Pascard, M. Cesario, *Nouv. J. Chim.*, **3** (1979) 63.
- 79Th M. Thompson, B. Pahlavanpor, *Anal. Chim. Acta*, **109** (1979) 251.
- 80De G. B. Deacon, R. J. Phillips, *Coord Chem. Rev.*, **33** (1980) 227.
- 80Na G. Nardin, L. Randaccio, R. P. Bonomo, E. Rizzaretti, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1980) 369.
- 81Da V. G. K. Das, S. W. Ng, P. J. Smith, *Inorg. Chim. Acta*, **49** (1981) 149.

- 81Di Dinya Zoltán, *Infravörös spektroszkópia*, Tankönyvkiadó, Budapest (1981)
- 81Kl E. Kleinpeter, R. Borsdorf, “¹³C NMR Spectroscopie in der organischen Chemie” 115. old. Akademie-Verlag, Berlin (1981).
- 82Ma W. Maher, *Anal. Chim. Acta*, **138** (1982) 365.
- 83Ha P. G. Harrison, K. Lambert, T. J. King, B. Majce, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1983) 363.
- 83Me R. C. Mehrotra, R. Bohra, *Metal Carboxylates*, Academic Press, New York, (1983).
- 83No I. W. Nowell, J. S. Brooks, G. Beech, R. Hill, *J. Organomet. Chem.*, **244** (1983) 119.
- 83Pe C. Pelizzi, G. Pelizzi, P. Tarasconi, *Polyhedron* **2** (1983) 145.
- 83Ta1 M. Takahashi, F. Furukawa, T. Kokubo, Y. Kurata, Y. Hayashi, *Cancer Lett.*, **20** (1983) 271.
- 83Ta2 H. A. Tajmir-Riahi, *Carbohydr. Res.*, **122** (1983) 241.
- 84Ad A.W. Addison, T.N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G.C. Verschoor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1984) 1349.
- 84Mo K. C. Molloy, T. G. Purcell, K. Quill, I. W. Nowell, *J. Organomet. Chem.*, **267** (1984) 237.
- 84Pa R.V. Parish, “*Structure and bonding in tin compounds*”, *Mössbauer spectroscopy applied to inorganic chemistry*, szerk. G. J. Long, Plenum Press, New York & London, 1984.
- 84Ru G. Ruisi, M. Lo Giudice, L. Pellerito, L., *Inorg. Chim. Acta*, **93** (1984) 61.
- 84Ta H. A. Tajmir-Riahi, *Carbohydr. Res.*, **125** (1984) 13.
- 85At G. Atassi, *Rev. Si, Ge, Sn, Pb Comps.*, **8** (1985) 219.
- 86Da Davies, A. G. Price, A. J. Dawes, H. M. Hursthouse, M. B.: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **297** (1986).
- 86Ga E. J. Gabe, F. L. Lee, L. E. Khoo, F. E. Smith, *Inorg. Chim. Acta*, **112** (1986) 41.
- 86Lo T. P. Lockhart, W. F. Manders, *Inorg. Chem.*, **25** (1986) 892.
- 86Mc D. L. McCurdy, R. C. Fry, *Anal. Chem.*, **58** (1986) 3126.
- 86Sh G.M. Sheldrick, *SHELXL 86*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1986.
- 86Si K. R. Siebenlist, F. Taketa, *Biochem. J.*, **233** (1986) 471.
- 87Al A. A. Ali, R. K. Upreti, A. M. Kidway, *Toxicol. Lett.*, **38** (1987) 13.
- 87Bu J. W. Burley, *Appl. Organomet. Chem.*, **1** (1987) 95.
- 87Do J. D. Donaldson, S. M. Grimes, L. Pellerito, M. A. Girasolo, P. J. Smith, A. Cambria, M. Fama, *Polyhedron*, **6** (1987) 383.
- 87Gi M. Gielen, T. Joosen, T. Mancilla, K. Jurkschat, Willem, C. Roobol, J. Bernheim, G. Atassi, F. Huber, E. Hoffman, H. Preut, B. Mahieu, *Main Group Met. Chem.*, **10** (1987) 147.
- 87Lo T. P. Lockhart, F. Davidson, *Organometallics*, **6** (1987) 2471.
- 87Ma R. J. Maguire, *Appl. Organomet. Chem.*, **1** (1987) 475.
- 88Cr A. J. Crowe, “*Metal Based Antitumour Drugs*”, szerk. M. Gielen, Freund Publ. House Ltd, London, **1** (1988) 103-149.
- 88Ng S. W. Ng, C. Wei, V. G. K. Das, *J. Organomet. Chem.*, 345 (1988) 59.

- 88Sh D. Shi, S. Hu, *J. Struct. Chem.*, **7** (1988) 111.
- 89Cr A. J. Crowe, "Metal-Based Antitumour Drugs", szerk. M. Gielen, Freund Publishing Hause, Tel Aviv, 1989, 103.
- 89Du Y. Ducommun, L. Helm, G. Laurency, A. Merbach, *Inorg. Chim. Acta*, **158** (1989) 3.
- 89Hu F. Huber, H. Preut, E. Hoffmann, *Acta Cryst.*, **C45** (1989) 51
- 89La R. D. Lampeka, A. A. Dvorkin, Yu. A. Simonov, I. O. Fritsky, V. V. Skopenko, *Ukr. Khim. Zh. (Russ. Ed.)*, **55** (1989) 458.
- 89Mo K. C. Molloy, "Bioorganotin compounds", *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond*, szerk. F. R. Hartley, Wiley, Chichester, 5 (1989).
- 89Ng S. W. Ng, C. Wei, V. G. K. Das, J. Van Meura, J. D. Schagen, L. H. Straver, *Acta Cryst.*, **C45** (1989) 570.
- 89Pa C. S. Parulekar, V. K. Jain, T. K. Das, A. R. Gupta, B. F. Hoskins, E. R. T. Tiekink, *J. Organomet. Chem.*, **372** (1989) 193.
- 89Pe A. H. Penninks, M. Bol-Schoenmakers, M. Gillen, W. Sienen, *Main Group Met. Chem.*, **12** (1989) 1.
- 89Sa A. K. Saxena, F. Huber, *Coord. Chem. Rev.*, **95** (1989) 109.
- 89We C. Wei, N. W. Kong, V. G. K. Das, G. B. Jameson, R. J. Butcher, *Acta Cryst.*, **C45** (1989) 861.
- 90Ar G. Arena, A. Contino, S. Musumeci, R. Purello, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1990) 3383.
- 90Dv1 A. A. Dvorkin, I. O. Fritsky, Yu. A. Simonov, R. D. Lampeka, M. D. Mazus, T. I. Malinovskii, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **310** (1990) 87.
- 90Dv2 A. A. Dvorkin, Yu. A. Simonov, V. V. Skopenko, I. O. Fritsky, R. D. Lampeka, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **313** (1990) 98.
- 90Me A. Meriem, R. Willem, J. Menuier-Piret, B. Mahiue, M. Gielen, *Main Group Met. Chem.*, **13** (1990) 167.
- 91Bo M. Boualam, R. Willem, M. Biesemans, B. Mahieu, J. Meunier-Piret, M. Gielen, *Main Group Met. Chem.*, **14** (1991) 41.
- 91Ca C. J. Cardin, D. J. Cardin, M. A. Convery, M. M. Devereux, N. B. Kelly. *J. Organomet. Chem.*, **414** (1991) C9.
- 91Gi M. Gielen, M. Acheddad, B. Mahieu, R. Willem, *Main Group Met. Chem.*, **14** (1991) 73.
- 91Gr D. L. Griggs, P. Heden, K. E. Temple Smith, W. Rademacher, *Phytochem.*, **30** (1991) 2513
- 91He A. M. Herring, L. Henling, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Inorg. Chem.*, **30** (1991) 851.
- 91Ho J. Holeček, A. Lyčka, M. Nádvorník, K. Handlří, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **56** (1991) 1908.
- 91Mo T. Mochizuki, A. Sakashita, H. Iwata, Y. Ishibashi and N. Gunji, 'Fresenius' *J. Anal. Chem.*, **339** (1991) 889.
- 91Na L. Nagy, L. Korecz, I. Kiricsi, L. Zsikla, K. Burger, *Struc. Chem.*, **2** (1991) 231.
- 91Ng S. W. Ng, V. G. K. Das, E. R. T. Tiekink, *J. Organomet. Chem.*, **403** (1991) 111.

- 91Pi R. Pinel, *Analysis* **19** (1991) 4.
- 91Sa1 G. K. Sandhu, N. S. Boparoy, *J. Organomet. Chem.*, **411** (1991) 89.
- 91Sa2 G. K. Sandhu, N. S. Boparoy, *J. Organomet. Chem.*, **420** (1991) 23.
- 91Ti E. R. T. Tiekink, *Appl. Organomet. Chem.*, **5** (1991) 1.
- 92Bo M. Boualam, M. Biesemans, J. Menuier-Piret, R. Willem, M. Gielen, *Appl. Organomet. Chem.*, **6** (1992) 197.
- 92Gi1 M. Gielen, R. Willem, M. Biesemans, M. Boualam, A. El. Khouloufi, D. de Vos, *Appl. Organomet. Chem.*, **6** (1992) 287.
- 92Gi2 M. Gielen, R. Willem, *Anticancer Res.*, **12** (1992) 257.
- 92Gi3 M. Gielen, J. Meunier-Piret, M. Biesemans, R. Willem, A. Elkhouloufi, *Appl. Organomet. Chem.*, **6** (1992) 59.
- 92Ko V. I. Korsunsky, P. G. Antonov, T. P. Lutsko, *Polyhedron*, **11** (1992) 1403.
- 92Kö S. Köpper, A. Brandenburg, *Lieigs Ann. Chem.*, **933** (1992).
- 92Mu M. T. Musmeci, G. Madonia, M.T. Lo Giudice, A. Silvestri, G. Ruisi, R. Barbieri, *Appl. Organomet. Chem.*, **6** (1992) 127.
- 92Ng S. W. Ng, C. Wei, V. G. K. Das, *J. Chryst. Struct. Res.*, **22** (1992) 171.
- 92Sa1 A. Samuel-Lewis, P. J. Smith, J. H. Aupers, D. Hampson, D. C. Povey, *J. Organomet. Chem.*, **437** (1992) 131.
- 92Sa2 G. K. Sandhu, N. S. Boparoy, *J. Organomet. Chem.*, **423** (1992) 183.
- 92We A. P. Wells, W. Kitching, *Organometallic*, **11** (1992) 2750.
- 92XP XP, Version 4.3, 1992, Siemens Analytical X-ray Inst. Inc.
- 93Bu K. Burger, L. Nagy, N. Buzás, A. Vértes, H. Mehner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1993) 2799.
- 93Gi1 M. Gielen, P. Lelieveld, D. De Vas, R. Wielen, *Met. Comp. Cancer Chemother.*, (1993) 381.
- 93Gi2 M. Gielen, D. de Vos, A. Meriem, M. Boualam, A. El Kloufi, R. Willem, *In Vivo.*, **7** (1993) 17.
- 93Gi3 M. Gielen, A. El Khouloufi, M. Biesemans, R. Willem, *Appl. Organomet. Chem.*, **7** (1993) 119.
- 93Go P. Goodall, M. E. Foulkes, L. Ebdon, *Spectrochim. Acta*, **48B** (1993) 1563.
- 93Sh G.M. Sheldrick, *SHELXL 93*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1993.
- 93Ts M. Tsunoda, *Tohoku J. Exp. Med.*, **169** (1993) 167.
- 93Wi R. Willem, Biesemans, M. M. Boualam, A. Delmotte, A. El Khouloufi, M. Gielen, *Appl. Organomet. Chem.*, **7** (1993) 311.
- 93Yo C. H. Yoder, R. A. Morrcall, C. I. Butoi, W. J. Kowalski, J. N. Spencer, *J. Organomet. Chem.*, **448** (1993) 59
- 94Ab A. Abras, G. F. de Sousa, C. A. L. Filgueiras, *Hyperfine Interactions*, **90** (1994) 459.
- 94Gi M. Gielen, M. Boualam, B. Mahieu, E. R. T. Tiekink, *Appl. Organomet. Chem.*, **8** (1994) 19.
- 94Ju K. Jurkschat, E. R. T. Tiekink, *Main Group Met. Chem.*, **17** (1994) 659.
- 94Me A. Mercier, E. Pelletier, J. F. Hammel, *Aqua. Toxicol.*, **28** (1994) 259.

- 94Sc R. Schmiedgen, F. Huber, H. Preut, G. Ruisi, R. Barbieri, *Appl. Organomet. Chem.*, **8** (1994) 397.
- 94Ti E. R. T. Tiekink, *Trends Organomet. Chem.*, **1** (1994) 74, és a benne található hivatkozások.
- 95Bu1 J. W. Burley, *Appl. Organomet. Chem.*, **1** (1987) 95.
- 95Bu2 N. Buzás, M. A. Pujar, L. Nagy, A. Vértes, E. Kuzmann, H. Mehner, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **189** (1995) 237.
- 95Ca G. A. Carriedo, P. G. Elipe, F. J. G. Alonso, L. Fernández-Catuxo, M. R. Díaz, S. G. Granda, *J. Organomet. Chem.*, **498** (1995) 207.
- 95Gi1 M. Gielen, A. Bouhdid, E. R. T. Tiekink, *Main Group Met. Chem.* **18** (1995) 199.
- 95Gi2 M. Gielen, A. Bouhdid, F. Kayser, M. Biesemans, D. de Vos, B. Mahieu, R. Willem, *Appl. Organomet. Chem.*, **9** (1995) 251.
- 95Gi3 M. Gielen, E. R. T. Tiekink, A. Bouhdid, D. de Vos, M. Biesemans, I. Verbruggen, R. Willem, *Appl. Organomet. Chem.*, **9** (1995) 639.
- 95Gy B. Gyurcsik, N. Buzás, T. Gajda, L. Nagy, E. Kuzmann, A. Vértes, K. Burger, *Z. Naturforsch.* **50b** (1995) 515.
- 95Ke E. Kellő, V. Vrábel, J. Holecek, J. Sivy, *J. Organomet. Chem.*, **493** (1995) 13.
- 95Na L. Nagy, B. Gyurcsik, K. Burger, S. Yamashita, T. Yamaguchi, H. Wakita, M. Nomura, *Inorg. Chim. Acta*, **230** (1995) 105.
- 95On Ch. O. Onindo, T. Yu. Sliva, T. Kowalik-Jankowska, I. O. Fritsky, P. Buglyó, L. D. Pettit, H. Kozlowski, T. Kiss, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 3911 (1995).
- 95Pe L. Pellerito, F. Maggio, M. Consigho, A. Pellerito, G. C. Stocco, S. Orimauo, *Appl. Organomet. Chem.*, **9** (1995) 227.
- 95Pr A. Prange, E. Jantzen, *J. Anal. At. Spectrom.*, **10** (1995) 105.
- 95Sa P. M. Sarradin, F. Leguille, A. Astruc, R. Pinel, M. Astruc, *Analyst*, **120** (1995) 79.
- 96At K. M. Attar, *Appl. Organomet. Chem.*, **10** (1996) 317.
- 96Br W. Brzyska, W. Ozga, *Thermochim. Acta*, **273** (1996) 205.
- 96Ch M. A. Champ, P. F. Seligman, "An introduction to organotin compounds and their use in antifouling coatings", *Organotin – Environmental Fate and Effects*. szerk. M. A. Champ, P. F. Seligman, Chapman & Hall, London, 1996, 1.
- 96Co M. D. Couce, V. Cherchi, G. Faraglia, U. Russo, L. Sindellari, G. Valle, N. Zancan, *Appl. Organomet. Chem.*, **10** (1996) 35.
- 96Ha Harms K.: *XCAD4 Data Reduction Program for CAD-4 Diffractometers*, Philipps-Universität Marburg (Germany) **1996**.
- 96Ku V. Yu. Kukushkin, D Tudela, A. J. L. Pombeiro, *Coord. Chem. Rev.*, **156** (1996) 333.
- 96La R. B. Laughlin, "Bioaccumulation of TBT by aquatic organisms", *Organotin – Environmental Fate and Effects*. szerk. M. A. Champ, P. F. Seligman, Chapman & Hall, London, 1996, 331.
- 96Li H. Li, B. Gong, K. Matsumoto, *Anal. Chem.*, **68** (1996) 2277.
- 96Pe L. Pellerito, F. Maggio, T. Fiore, A. Pellerito, *Appl. Organomet. Chem.*, **10** (1996) 393.

- 96Va I. Varga, F. Csempesz, Gy. Záray, *Spectrochim. Acta*, **51B** (1996) 253.
- 96Wa C. J. Walker, D. E. Davies, K. E. Turner, I. C. Hamilton, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **355** (1996) 801.
- 96Wi R. Willem, A. Bouhdid, M. Biesemans, J. C. Martins, D. de Vos, E. R. T. Tiekink, M. Gielen, *J. Organomet. Chem.*, **514** (1996) 203.
- 97De P. M. Deacon, M. F. Mahon, K. C. Molloy, P. C. Waterfield., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1997) 3705.
- 97Eb L. Ebdon, M. Foulkes, K. Sutton, *J. Anal. At. Spectrom.*, **12** (1997) 213.
- 97Gr N. N. Greenwood, A. A. Earnshaw, "Chemistry of the Elements", 2. kiadás, Butterworth-Heinemann, 1997.
- 97Hu F. Huber, R. Schmiedgen, M. Schurmann, R. Barbieri, G. Ruisi, A. Silvestri, *Appl. Organomet. Chem.*, **11** (1997) 869.
- 97Na K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, New York, 5. kiadás, 1997, B kötet.
- 97Ng1 S. W. Ng, P. G. Parsons K. Y. Sim, C. J. Tranter, R. H. White, D. J. Young, *Appl. Organomet. Chem.*, **11** (1997) 577.
- 97Ng2 S. W. Ng, V. G. Kumar Das, J. Holecek, A. Lycka, M. Gielen, M. G. B. Drew, *Appl. Organomet. Chem.*, **11** (1997) 39.
- 97Sh1 Sheldrick G. M., *SHELXS97-Program for Crystal Structure Determination*, Universität Göttingen (Germany), 1997.
- 97Sh2 Sheldrick G. M., *SHELXS97-Program for the Refinement of Crystal Structures*, Universität Göttingen (Germany), 1997.
- 97Wi R. Willem, A. Bouhdid, B. Mahieu, L. Ghys, M. Biesemans, E. R. T. Tiekink, M. Gielen, *J. Organomet. Chem.*, **531** (1997) 151.
- 98Ba R. Barbieri, F. Huber, L. Pellerito, G. Ruisi, A. Silvestri, „Chemistry of Tin” szerk. P. J. Smith, Blackie Acad. and Prof., London, 1998
- 98Bu N. Buzás, T. Gajda, L. Nagy, E. Kuzmann, A. Vértes, K. Burger, *Inorg. Chim. Acta*, **274** (1998) 167.
- 98Ch M. Chatterjee, S. Ghosh, Bo-Mu Wu, T. C. W. Mak, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1998) 3641.
- 98Gi M. Gielen, H. Dalil, B. Mahieu, M. Biesemans, R. Willem, *Appl. Organomet. Chem.*, **12** (1998) 855.
- 98Ja B. D. James, L. M. Kivlighon, B. W. Skelton, A. H. White, *Appl. Organomet. Chem.*, **12** (1998) 13.
- 98Na L. Nagy, H. Mehner, A. A. Christy, E. Sletten, F. T. Edelman, Q. M. Anderson, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **227** (1998) 89.
- 98Sc R. Schmiedgen, F. Huber, A. Silvestri, G. Ruisi, M. Rossi, R. Barbieri, *Appl. Organomet. Chem.*, **12** (1998) 861.
- 98Zh X. Y. Zhou, N. M. Kostic, *Inorg. Chem.*, **27** (1988) 4402
- 98Wa S. Wang, *Polyhedron*, **17** (1998) 831.
- 99Al G. A. van Albada, S. Gorter, J. Reedijk, *Polyhedron* **18** (1999) 1821.

- 99Ho J. Holecek, A. Lycka, D. Micak, L. Nagy, Gy. Vankó, S. W. Ng, J. Brus, *Collect. Czech Chem. Comm.*, **64** (1999) 1028.
- 99Ka K. Kannan, K. Senthilkumar, J. P. Giesy, *Environ. Sci. Technol.*, **33** (1999) 1776.
- 99SA SAINT, Version 5.00, *Data Integration Software*, Bruker AXS, Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1999.
- 99Sc M. Schürmann, R. Schmiedgen, F. Huber, A. Silvestri, G. Ruisi, A. B. Paulsen, R. Barbieri, *J. Organomet. Chem.*, **584** (1999) 103.
- 99SM SMART, Version 5.054, *Data Collection Software*, Bruker AXS, Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1999.
- 99Ta S. Takahashi, H. Mukai, S. Tanabe, K. Sakayama, T. Miyazaki, H. Masuno, *Environ. Pollut.*, **106** (1999) 213.
- 99Zh G. Zhao, H. Lin, P. Yu, H. Sun, S. Zhu, X. Su, Y. Chen, *J. Inorg. Biochem.*, **73** (1999) 145.
- 00An A. Antiñolo, F. Carrillo-Hermosilla, J. Fernández-Baeza, A. M. Fernández de Toro, S. Garcia-Yuste, A. Otero, J. C. Pérez-Flores, A. M. Rodríguez, *Inorg. Chim. Acta*, **300** (2000) 131.
- 00Gy B. Gyurcsik, L. Nagy, *Coord. Chem. Rev.*, **203** (2000) 81.
- 00Ho C. E. Holloway, M. Melnik, *Main Group Met. Chem.*, **23** (2000) 1.
- 00Ng1 S. W. Ng, S. S. S. Raj, I. A. Razak, H. K. Fun, *Main Group Met. Chem.*, **23** (2000) 193.
- 00Ng2 S. W. Ng, S. S. S. Raj, H. K. Fun, I. A. Razak, J. M. Hook, *Acta Crystallogr. Sect. C.*, **56** (2000) 966.
- 01Ca O. Castillo, A. Lucue, F. Lloret, P. Román, *Inorg. Chim. Acta*, **324** (2001) 141.
- 01Ho M. Hoch, *Appl. Geochem.*, **16** (2001) 719, és a benne található hivatkozások.
- 01Li Y. Liang, M. Hong, W. Su, R. Cao, W. Zhang, *Inorg. Chem.*, **40** (2001) 4574.
- 01Se P. Sengupta, S. Ghosh, T. C. W. Mak, *Polyhedron*, **20** (2001) 975.
- 02Gi M. Gielen, *Appl. Organomet. Chem.*, **16** (2002) 481.
- 02Ma S. Maity, R. Roy, C. Sinha, W-J. Sheen, K. Panneerselvam, T-H. Lu, *J. Organomet. Chem.*, **650** (2002) 202.
- 02Na Nagy L., "Biológiailag aktív ón(IV)organikus komplexek", *A kémia újabb eredményei.* szerk. Csákvári B., **91** (2002) 113.
- 02Pe L. Pellerito, L. Nagy, *Coord. Chem. Rev.*, **224** (2002) 111.
- 02Yi H. D. Yin, C. H. Wang, C. L. Ma, Y. Wang, H. X. Fang, *Chin. J. Org. Chem.*, **22** (2002) 990.
- 03Yi H. D. Yin, C. H. Wang, Y. Wang, C. L. Ma, *Chin. J. Chem.*, **20** (2002) 809.
- 04Yi H. D. Yin, C. H. Wang, C. L. Ma, Y. Wang, D. Wang, *J. Organomet. Chem.*, **689** (2004) 246.

8. Függelék

A $[{}^n\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{PIKS})_2]_n$, a $[{}^n\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{P26DKS})(\text{H}_2\text{O})]_2$ és a ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{P26DKS})$ kristályok jellemzői, a röntgendiffrakciós mérési adatok gyűjtésének és finomításának paraméterei

	$[{}^n\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{IV})(\text{PIKS})_2]_n$	$[{}^n\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{IV})\text{P25DKS}(\text{H}_2\text{O})]_2$	${}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{IV})\text{P26DKS}$
Összegképlet	$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4\text{Sn}$	$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{NO}_5\text{Sn}$	$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_4\text{Sn}$
Molekulatömeg	477,12	416,03	398,04
Tér csoport	$P2_1/c$	$P4_2/n$	$Pbca$
a (Å)	12,5862(12)	17,7885(3)	10,6750(10)
b (Å)	9,0517(8)	17,7885(3)	13,751(2)
c (Å)	18,111(2)	11,2157(3)	46,489(4)
Térfogat (Å ³)	2056,9(3)	3548,99(13)	6824,2(13)
Z	4	8	16
D_c (Mg·m ⁻³)	1,541	1,557	1,550
μ (MoK α) (mm ⁻¹)	1,269	1,460	1,511
Hőmérséklet (K)	294(2)	294(2)	293(2)
$\Theta_{\text{max}}/^\circ$	51,5	56,4	31,96
Összes reflexiók száma	22803	27099	12017
Független reflexiók (R_{int})	3794 (0,1303)	4365 (0,0707)	11727 (0,0124)
Adatok/paraméterek	3402/244	3655/199	11727/379
Az illesztés jósága F^2 -re	0,891	1,019	–
R [$I > 2\sigma(I)$]	0,0447	0,0380	0,0419
R_w [$I > 2\sigma(I)$]	0,0895	0,0753	0,1319

A ⁿBu₂Sn(8HK)₂, ^tBu₂Sn(8HK)₂ és Ph₃Sn(23DHP) kristályok jellemzői, a röntgendiffrakciós mérési adatok gyűjtésének és finomításának paraméterei

	ⁿ Bu ₂ Sn(8HK) ₂	^t Bu ₂ Sn(8HK) ₂	Ph ₃ Sn(23DHP)
Összegképlet	C ₂₆ H ₃₀ N ₂ O ₂ Sn	C ₂₆ H ₃₀ N ₂ O ₂ Sn	C ₂₃ H ₁₉ N ₁ O ₂ Sn
Molekulatömeg	521,21	521,21	460,08
Tércsoport	<i>C2/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>
a (Å)	13,990(1)	13,443(1)	10,916
b (Å)	9,780(1)	12,899(1)	11,012(1)
c (Å)	18,278(1)	14,652(1)	16,723(2)
Térfogat (Å ³)	2419,9(3)	2455,9(4)	1986,3(3)
Z	4	4	4
D _c (Mg·m ⁻³)	1,432	1,410	1,539
μ (MoKα) (mm ⁻¹)	1,081	1,064	1,303
Hőmérséklet (K)	293(2)	293(2)	293(2)
β [°]	104,91(1)	104,84(1)	98,85(1)
Összegyűjtött reflexiók száma	11760	5111	9576
Független reflexiók (R _{int})	5314(0,0145)	4774(0,0185)	8710(0,0300)
Adatok/paraméterek	4448/147	2485/268	5600/248
Az illesztés jósága F ² -re	1,097	0,920	0,958
R [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0,0272	0,0520	0,0466
R _w [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0,0741	0,1557	0,1241

9. Az értekezés anyagához kapcsolódó közlemények

- 1., G. Galbács, **A. Szorcsik**, Z. Galbács, N. Buzás, T. Haraszti: Slurry nebulization ICP-AES spectrometry method for the determination of tin in organotin(IV) complexes. *Talanta*, **52**, 1061-1067 (2000) **If = 2,054**
- 2., **A. Szorcsik**, L. Nagy, L. Pellerito, T. Yamaguchi and K. Yoshida: Preparation and structural studies on organotin(IV) complexes formed with organic carboxylic acids. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **256**, 3-10 (2003) **If = 0,502**
- 3., **A. Szorcsik**, L. Nagy, L. Pellerito, R. D. Lampeka: Organotin(IV) coordination by oxime analogues of amino acids and peptides. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **257**, No.2 285-291 (2003) **If = 0,502**
- 4., **A. Szorcsik**, B. Gyurcsik, L. Nagy, Gy. Vankó, R. Krämer, A. Vértes: Organotin(IV) complexes formed with polyhydroxy carboxylic acids. Equilibrium and structural studies. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **260**, 459-469 (2004). **If = 0,502**
- 5., **Attila Szorcsik**, László Nagy, Jorrun Sletten, Gábor Szalontai, Erzsébet Kamu, Lorenzo Pellerito, Eszter Kálmán: Preparation and structural studies on the organotin(IV) complexes with mono- and dicarboxylic acids containing hetero {N} donor atom. *J. Organomet. Chem.*, **689**, 1145-1154 (2004) **If = 2,042**
- 6., **Attila Szorcsik**, László Nagy, Andrea Deák, Michelangelo Scopelliti, Császár Ágota, Claudia Pellerito and Lorenzo Pellerito: Preparation and structural studies on the ^tBu₂Sn(IV) complexes with aromatic mono- and dicarboxylic acids containing hetero {N} donor atom. *J. Organomet. Chem.*, **17**, 2762-2769 (2004). **If = 2,042**
- 7., **Attila Szorcsik**, László Nagy, Michelangelo Scopelliti, Andrea Deák, Lorenzo Pellerito and Kaspar Hegetschweiler: Preparation and structural characterization of organotin(IV) complexes with ligands containing hetero {N} atom and hydroxyl or hydroxyl and carboxyl groups. *J. Organomet. Chem.*, *közlésre elfogadva* (2004) **If = 2,042**
- 8., **Attila Szorcsik**, László Nagy, Michelangelo Scopelliti, Andrea Deák, Lorenzo Pellerito: Preparation and structural characterization of [Ph₃Sn(IV)]⁺ complexes with pyridine- and hydroxy-pyridine carboxylic acids or hydroxy-pyridine and -pyrimidine. *J. Organomet. Chem.*, (előkészületben) (2004)

Összesített If = 9,569

10. A szerző egyéb közleményei

- 1., **A. Szorcsik**, J. Sletten, L. Nagy, Gy. Vankó, E. Kuzmann, A. Lakatos, A. Vértes: Preparation, X-ray structural and spectroscopic studies of some D-lactobionic acid complexes. *ACH Models in Chemistry*, **137**, 455-472 (2000) **If = 0,571**
- 2., Nagy László, **Szorcsik Attila** és Kovács Klára: Az ón és ón(IV)organikus vegyületek szerepe a gyógyászatban és a táplálkozásban. *Acta Pharm. Hung.*, **70**, 53-71 (2000)
- 3., **Szorcsik Attila**, Jorunn Sletten, Nagy László, Vankó György, Lakatos Anita, Vértes Attila: A Cs(I)ion és a di-*n*-butilón(IV)²⁺ D-laktobionsavval alkotott komplexeinek előállítása, illetve röntgenszerkezeti és spektroszkópiás vizsgálata. *Acta Pharm. Hung.*, **3-6**, 251-262 (2000)
- 4., A. Jancsó, T. Gajda, **A. Szorcsik**, T. Kiss, B. Henry, Gy. Vankó, P. Rubini: Potentiometric and spectroscopic studies on the dimethyltin(IV) complexes of 2-hydroxyhippuric acid. *J. Inorg. Biochem.*, **83**, 187-192 (2001) **If = 2,204**
- 5., L. Nagy and **A. Szorcsik**: Equilibrium and structural studies on metal complexes of carbohydrates and their derivatives. *J. Inorg. Biochem.*, **88**, 1-12 (2002) **If = 2,204**
- 6., **A. Szorcsik**, L. Nagy, K. Gajda-Schranz, L. Pellerito, E. Nagy, F. T. Edelmann: Structural studies on organotin(IV) complexes formed with ligands containing {S,N,O} donor atoms. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **252**, 523-530 (2002) **I = 0,502**
- 7., Nagy László, Gubány Eszter, Claudia Pellerito, Nagy Enikő, **Szorcsik Attila**: Az ólomalkil vegyületek kémiai és biológiai sajátosságairól. *Acta Pharm. Hung.*, **73**, 103-114 (2003)

Összesített If = 5,481

Köszönetnyilvánítás

Köszönetet mondok

Nagy László egyetemi tanárnak, témavezetőmnek, hogy a Szegedi Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékén doktoranduszként tanulmányokat folytathattam egy számomra rendkívül érdekes témában. Munkám során sok hasznos tanáccsal látott el. Továbbá köszönet illeti Őt azért is, hogy eredményeinket bemutathattam számos hazai és nemzetközi konferencián is.

Kiss Tamás tanszékvezető egyetemi tanárnak, hogy a MTA Bioszervetlen Kémiai Kutatócsoportban lehetőséget biztosított számomra Ph. D. munkám elkészítéséhez. Ezen felül mindenkori támogatásáért és segítségéért.

Munkatársaimnak, a Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék dolgozóinak, akik jelentősen hozzájárultak munkám sikeréhez. Külön köszönet illeti közülük is Galbács Gábort, aki az ónanalitikai vizsgálatoknál nyújtott szakmai segítséget munkámhoz. Köszönet illeti Sipos Pált, aki a dolgozat stilisztikai javításában adott hasznos tanácsokat. Gyurcsik Bélát, Barátné Jankovics Hajnalkát, Gajdáné Schrantz Krisztinát, Szűcsné Tóth Katalint, Nagyné Székely Rozáliát és Fodor Tamásné Marikát is, mindenre kiterjedő támogatásukért, türelmükért, tanácsaikért. Itt említem meg azokat az egyetemi hallgatókat is, akik tevékenyen hozzájárultak a dolgozatban vizsgált vegyületek előállításához.

Sok olyan embernek, aki a Tanszéken kívülről járult hozzá doktori értekezésem elkészüléséhez. Mindenek előtt Berkesi Ottónak, aki az FT-IR és Raman spektroszkópiai mérések során látott el hasznos tanácsokkal. Deák Andreának, aki az egykristályaink molekulaszervezetének megfejtésében nyújtott jelentős segítséget. Vértés Attilának, Vankó Györgynek a magyarországi Mössbauer spektroszkópiai mérések kivitelezésének lehetőségéért. Továbbá Fekete Zoltánnak, Szalontai Gábornak.

Végül de nem utolsó sorban a külföldi kutatócsoportoknak és vezetőiknek, akik szintén jelentősen hozzájárultak munkám sikeréhez: Lorenzo Pellerito, Michelangelo Scopelliti (University of Palermo), Jorunn Sletten (University of Bergen), Toshio Yamaguchi (Fukuoka University).

Családomnak, végtelen türelmükért, megértésükért.