

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Príprava a charakterizácia cínatých komplexov diiminoizoindolov
Stanislava Čiefová

Bakalárska práca
2018

University of Pardubice
Faculty of chemical technology

Preparation and characterization of tin(II) diiminoisoindole complexes
Stanislava Čiefová

Bachelor thesis
2018

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2017/2018

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Stanislava Čiefová**
Osobní číslo: **C15033**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Název tématu: **Příprava a charakterizace cínatých komplexů diiminoisindolů**
Zadávací katedra: **Katedra obecné a anorganické chemie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Vypracovat literární rešerši na dané téma.
2. Připravit příslušné komplexy a charakterizovat tyto.
3. Zjistit reaktivitu připravených komplexů.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Podle pokynů vedoucího práce.

Vedoucí bakalářské práce:

prof. Ing. Aleš Růžička, Ph.D.

Katedra obecné a anorganické chemie

Datum zadání bakalářské práce: **28. února 2018**

Termín odevzdání bakalářské práce: **4. července 2018**

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.

prof. Ing. Zdeněk Čerňošek, CSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 27. února 2018

Prehlasujem:

Túto prácu som vypracovala samostatne. Všetky literárne pramene a informácie, ktoré som v práci využila, sú uvedené v zozname použitej literatúry.

Bola som zoznámená s tým, že se na moju prácu vzťahujú práva a povinnosti vyplývajúce zo zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, hlavne so skutočnosťou, že Univerzita Pardubice má právo na uzavretie licenčnej zmluvy o použití tejto práce ako školského diela podľa § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tým, že pokiaľ dôjde k použitiu tejto práce mnou alebo bude poskytnutá licencia o použití inému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávnená odo mňa požadovať primeraný príspevok na úhradu nákladov, ktoré na vytvorenie diela vynaložila, a to podľa okolností až do ich skutočnej výšky.

Beriem na vedomie, že v súlade so § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o zmene a doplnení ďalších zákonov (zákon o vysokých školách), v znení neskorších predpisov, a smernice Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práca zverejnená v Univerzitnej knižnici a prostredníctvom Digitálnej knižnice Univerzity Pardubice.

V Pardubiciach dňa 2. 7. 2018

Stanislava Čiefová

POĎAKOVANIE

Na tomto mieste by som rada poďakovala prof. Ing. Alešovi Růžičkovi za odborné vedenie a pomoc pri vypracovaní tejto bakalárskej práce. Moja vďaka patrí tiež Ing. Petrovi Švecovi, Ph.D. za všetky konzultácie a rady, ktoré mi veľmi pomohli a samozrejme za NMR analýzy.

Nesmiem však zabudnúť ani na svoju rodinu a priateľov, ktorým ďakujem za ich nekonečnú podporu.

ANOTÁCIA

V rámci tejto bakalárskej práce boli prevedené pokusy o prípravu cínatých komplexov diiminoizoidolov. Originálne homoleptické a heteroleptické stannylény s otvoreným lignadovým systémom sa však ukázali ako veľmi citlivé voči vzduchu, resp. vzdučnej vlhkosti. Tento fakt prispel k ich veľmi obtiažnej izolovateľnosti. Snaha o ich prípravu preto priniesla výsledky vo forme produktov ich čiastočnej a úplnej hydrolýzy, ktorým sa táto práca venuje.

Prvým zo skúmaných produktov bol (*Z*)-1-((2,6-dimetylfenyl)imino)-*IH*-izoidol-3-amín (**7**), konečný produkt hydrolýzy dimetylfenyl substituovaného ligandu.

Ďalšou skúmanou zlúčeninou bol adukt chloridu cínateho s (*E*)-1-((2,6-diizopropylfenyl)imino)-*N*-(trimetylsilyl)-*IH*-izoidol-3-amínom (**8**). Tento komplex vznikol hydrolýzou vychádzajúceho lítneho prekursoru a následnou koordináciou chloridu lítneho. Zaujímavá je jeho nadmolekulárna štruktúra, ktorú tvorí nekonečný lineárny reťazec (koordinačný polymér). Treťou skúmanou zlúčeninou bol neočakávaný homoleptický stannylén (**9**), ktorý vznikol čiastočnou hydrolýzou vychádzajúceho lítneho prekursoru a následnou reakciou s chloridom cínatým.

Všetky produkty boli skúmané v roztoku pomocou NMR analýzy a v pevnom stave pomocou röntgenovej štruktúrnej analýzy.

KLÚČOVÉ SLOVÁ

izoidol, komplex, stannylén, cín(II)

ANNOTATION

In this bachelor thesis, attempts were made to prepare tin(II) complexes of diiminoisoidoles. However, the original homoleptic and heteroleptic stannylenes with open lignade system proved to be very sensitive to air, moisture. This fact has contributed to their very difficult isolation. The effort to prepare them therefore yielded results in the form of products of their partial and complete hydrolysis, as this work is devoted to.

The first of the products examined was (*Z*)-1-((2,6-dimethylphenyl)imino)-*IH*-isoidol-3-amine (**7**), the final product of the hydrolysis of the dimethylphenyl substituted ligand.

Another examined compound was adduct of tin(II) chloride with (*E*)-1-((2,6-diisopropylphenyl)imino)-*N*-(trimethylsilyl)-*IH*-isoidol-3-amine (**8**). This complex was formed by hydroly-

sis of the precipitating lithium precursor and following coordination of tin(II) chloride. Interesting is its supramolecular structure, which forms an endless linear chain (coordination polymer).

The third studied compound was unexpected homoleptic stannylene (**9**), which was formed by the hydrolysis of the starting lithium precursor and following reaction with tin(II) chloride.

All products were examined in solution by NMR analysis and solid state using XRD analysis.

KEYWORDS

isoindole, complex, stannylene, tin(II)

OBSAH

Zoznam skratiek	11
Úvod	12
1 Teoretická časť	13
1.1 Izoindoly	13
1.1.1 Reaktivita	13
1.1.2 Syntéza	14
1.1.3 Využitie	15
1.2 Anorganické zlúčeniny dvojmocného cínu	20
1.2.1 Chlorid cínatý	20
1.2.2 Oxid cínatý a hydrát oxidu cínateho	20
1.2.3 Ďalšie cínaté zlúčeniny	21
1.3 Organokovové zlúčeniny dvojmocného cínu	21
1.3.1 Alkyl alebo aryl deriváty	22
1.3.2 Stannylény s cyklopentadiénylovým ligandom	24
1.3.3 Stannylény stabilizované dusíkom	25
2 Experimentálna časť	27
2.1 Použité chemikálie a rozpúšťadlá	27
2.2 Príprava východiskových lítnych komplexov	27
2.2.1 Príprava lítneho komplexu 1	27
2.2.2 Príprava lítneho komplexu 2	28
2.3 Príprava cínatých komplexov diiminoizoindolov	29
2.3.1 Pokus o prípravu homoleptického stannylénu 3	29
2.3.2 Pokus o prípravu heteroleptického stannylénu 4	30
2.3.3 Pokus o prípravu homoleptického stannylénu 5	30
2.3.4 Pokus o prípravu heteroleptického stannylénu 6	31
2.4 Použité experimentálne techniky	32
2.4.1 NMR spektroskopia	32
2.4.2 Teplota topenia	32
2.4.3 Röntgenová štruktúrna analýza	32

3	Výsledky a diskusia.....	35
3.1	Zhodnotenie syntéz cielených zlúčenín	35
3.2	Izolácia a charakterizácia (7)	35
3.3	Izolácia a charakterizácia (8)	37
3.4	Izolácia a charakterizácia homoleptického stannylénu 9.....	39
	Záver	42
	Použitá literatúra	43

ZOZNAM SKRATIEK

Ac	acetát
Ar	aryl
Ar _{dipp}	C ₆ H ₃ -2,6-Dipp ₂
Ar _{mes}	C ₆ H ₃ -2,6-Mes ₂
BuLi	butyllítium
CDCl ₃	deuterovaný chloroform
Cp	cyklopentadiényl
Dipp	diizopropylfenyl
Dmp	dimetylfenyl
Et	etyl
Et ₂ O	dietyléter
hν	žiarenie
M	kov
Me	metyl
Mes	2,4,6-mesityl
NMR	nukleárna magnetická rezonancia
Ph	fenyl
RTG	röntgen
Phth	ftaloyl
THF	tetrahydrofurán
THF-d ₈	deuterovaný tetrahydrofurán
t.t.	teplota topenia
X	halogén

ÚVOD

Chémia izoindolov je spojená s mnohými prírodnými produktami, liečivami a v neposlednej rade zahŕňa významnú skupinu izoindolínových a izoindolínonových pigmentov. Súčasťou tejto oblasti sú tiež ftalokyaníny, ktoré sú známe pre vinikajúce optické vlastnosti a našli mnoho aplikácií v materiállovej alebo medicínskej chémii.

Komplexy dvojmocného cínu, stannylény pritiahli v posledných rokoch veľký záujem. Na ich stabilizáciu je však potrebný objemný ligand, ktorý by mohli tvoriť práve substituované diiminoizoindoly. Kombináciu týchto dvoch odvetví chémie môžu teda vzniknúť veľmi zaujímavé a originálne koordinačné zlúčeniny.

Preto cieľom tejto bakalárskej práce bolo pripraviť a charakterizovať vybrané cínaté komplexy diiminoizoindolov. Tieto komplexy by boli odlišné od už pripravných zlúčenín kombináciou cínu v oxidačnom stave dva s otvoreným ligandovým systémom v tomto prípade pozostávajúcím z dimetylfenyl alebo diizopropylfenyl substituovanej diiminoizoindolovej jednotky.

1 TEORETICKÁ ČASŤ

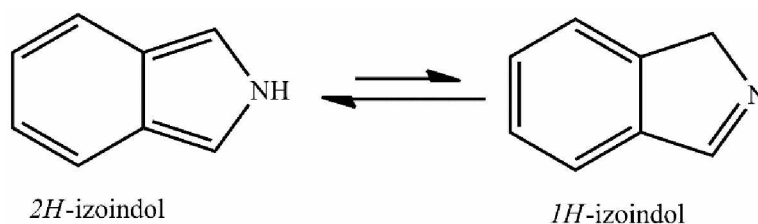
1.1 Izoindoly

Izoindol, konštitučný izomér indolu, je dôležitou 10π aromatickou heterocyklickou zlúčeninou.¹ Na rozdiel od indolu je však oveľa menej stabilný. To je nepochybne spojené s jeho nižšou aromatickosťou, ktorej príčinou je fakt, že v systéme šesťčlenného kruhu nie je kompletná benzénová jednotka. Z tohoto dôvodu sa väčšinou v chémii uplatňujú skôr jeho substituované deriváty. Nestabilita sa prejavuje silnou tendenciou naviazať činidlá tak, aby vznikali produkty, ktoré majú úplný benzénový kruh.

V tomto kontexte nie je prekvapujúce, že pre izoindol existuje tautomér *1H*-izoindol, ktorý má kompletnú benzénovú jednotku. Niektoré izoindoly skutočne existujú vo veľkej miere ako tautomér s uhlík-dusík dvojitou väzbou napríklad 1,3,4,7-tetrametylizoindol, ale zároveň existujú zlúčeniny ako 1-fenyloizoindol, ktorý zvyhodňuje *2H*-tautomér v rozsahu 91%.

Substituenty môžu ovplyvniť stabilitu izoindolu a polohu tautomérskej rovnováhy, napríklad 4,5,6,7-tetrabromizoindol je stabilná kryštalická pevná látka, ktorá existuje úplne ako *2H*-tautomér.

Poloha tautomérskej rovnováhy môže byť ovplyvnená aj zmenou rozpúšťadla, rozpúšťadlá ako je dimetylsulfoxid, majú tendenciu uprednostňovať N-vodíkový tautomér, kdežto napríklad alkoholy uprednostňujú imínový tautomér.²



Obrázok 1.1: Tautomérska rovnováha izoindolu.

1.1.1 Reaktivita

Napriek tomu, že izoindoly majú 10 -elektrónový aromatický systém ľahko podliehajú cykloadičným reakciám. Dochádza k tomu vďaka potenciálu benzénových častí systému získať úplnú aromatickosť po cyklizácii. V dôsledku tejto nestability, pri mnohých príležitostiach izoindoly musia byť generované *in situ* a použité okamžite.

Nielenže je známe, že izoindoly ľahko podliehajú cykloadícii, ale aj ľahkú tautomerizujú medzi izoméry *1H* a *2H*. Polohy 1 a 3 *2H*-izoindolu sú veľmi bohaté na elektróny a veľmi reaktívne voči elektrofilom, zatiaľ čo poloha 3 tautoméneho *1H*-izoindolu je vysoko elektrofilná. Vďaka tomu je medzi tautomérmí možná samokondenzácia izoindolu, najmä v roztoku.

Príprava derivátov *2H*-izoindolu s elektrónovo bohatými substituentmi je extrémne ťažká, pretože substituenty ako napr. metoxy skupiny v alfa pozíciách izoindolu vyvolávajú rovnovážne posunutie výlučne na štruktúru izoindolínu. V skutočnosti 1-hydroxy-*2H*-izoindol a 1-amino-*2H*-izoindol bez N-substituentu zvyčajne existujú ako keto a imino formy.

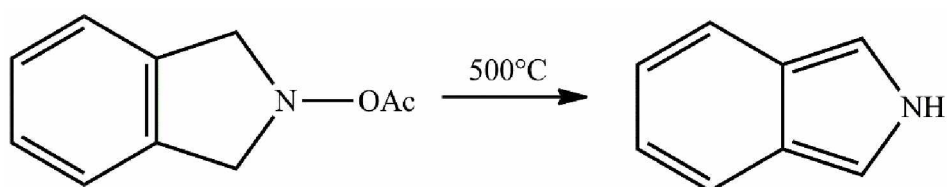
Stabilizácia izoindolov je účinne dosiahnutá zavedením substituentov na päťčlennú pyrolovú časť. Existuje mnoho úspešných metód na prípravu izoindolových derivátov a stratégie pre ich stabilizáciu sú nasledovné:

- fixácia tautomerizmu na *2H* izomér N-substitúciou,
- substitúcia objemnými skupinami s cieľom stericky chrániť 1 a 3 pozície,
- zavedenie skupín odoberajúcich elektróny.

V mnohých prípadoch zavedenie skupín odoberajúcich elektróny v polohe 1 alebo 3, čím sa vytvorí konjugovaný donor-akceptorový systém s izoindolovým atómom dusíka, poskytuje dostatočnú stabilizáciu na izoláciu požadovaných zlúčenín. Skupiny odoberajúce elektróny môžu byť napríklad acyl alebo nitril skupiny.¹

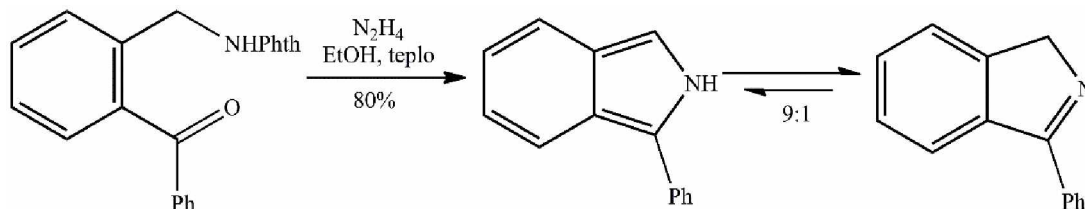
1.1.2 Syntéza

Izoindoly môžu byť produkované elimináciou N-substituovaných izoindolínov (1,3-dihydroizoindolov), ktoré sa získavajú reakciou dusíkového nukleofilu a 1,2-bis(brómmetyl)benzénu: príkladmi sú pyrolytická eliminácia kyseliny octovej z cyklického hydroxylamín-acetátu, alebo pri značne nižšej teplote, benzylalkoholu z N-hydroxyizoindolín benzyléteru, alebo metánsulfónovej kyseliny z príslušného mesylátu.²



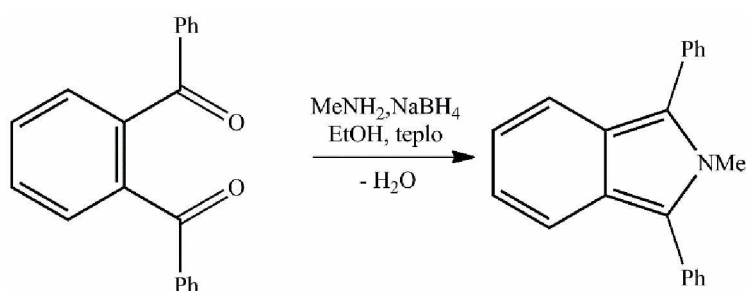
Obrázok 1.2: Schéma syntézy izoindolu elimináciou N-substituovaných izoindolínov.

Syntéza 1-fenylizoindolu predstavuje klasický prístup ku konštrukcii heterocyklu: je zostavený prekurzor, v ktorom je aminoskupina (pôvodne chránená vo forme ftalimidu) vzdialená päť atómov uhlíka od karbonylovej skupiny, s ktorou musí interagovať a vytvoriť cyklický imín.²



Obrázok 1.3: Schéma syntézy 1-fenylizoindolu.

1,3-Diaryl-izoindoly môžu byť konštruované z 1,2-diaroylbenzénov reakciou s amínom a redukčným činidlom.²



Obrázok 1.4: Schéma syntézy 1,3-diaryl-izoindolu.

1.1.3 Využitie

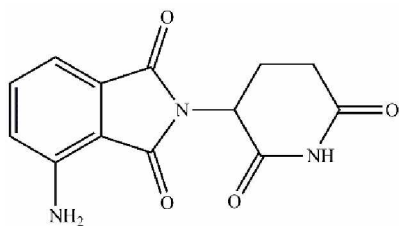
Napriek svojej nestabilite našli izoindolové aromatické systémy široké spektrum aplikácií. Deriváty sú často používané ako syntetické stavebné bloky zložitejších konjugovaných systémov a sú široko používané v materiálovej chémii. Ako príklad možno uviesť izoindol obsahujúce farbivá BODIPY, čo sú vysoko fluorescenčné materiály. Sú dôležité pre laserové farbivá, molekulárne sondy pre biochemické experimenty, fluorescenčné senzory a rôzne optoelektronické zariadenia.³

Ďalej sú stavebnými jednotkami ftalokyanínov, kov obsahujúcich cyklických tetramérov izoindolu, ktoré sú úzko spojené s prirodzene sa vyskytujúcim porfyrínom. Tieto komplexy sú intenzívne zafarbené a používajú sa ako pigmenty a farbivá.¹

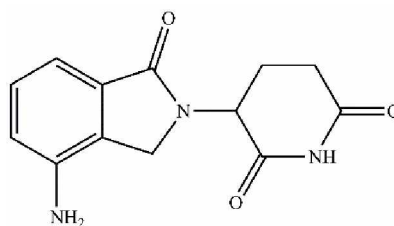
Izoindolový motív je tiež súčasťou vysoko odolných a efektívnych izoindolínových a izoindolínových pigmentov.

Nielen rozšírené aromatické systémy obsahujúce izoindoly majú praktické využitie. Existujú dobre substituované, stabilizované izoindoly s aplikáciou v medicínskej chémii, používajú sa ako antibiotiká, antiretrovirálne a protinádorové látky.

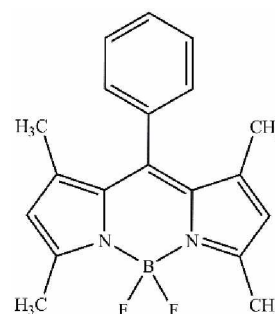
V prírode sa vyskytujú izoindoly ako súčasť alkaloidov, ktoré sú využiteľné ako spomínané liečivá či omamné látky.⁴



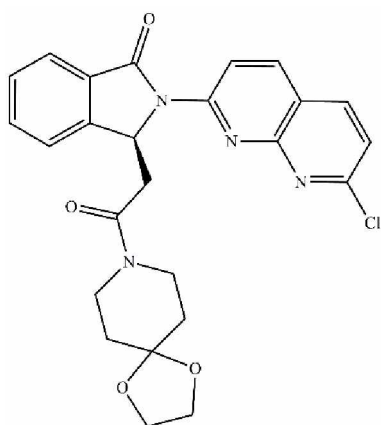
lenalidomid – protinádorový liek



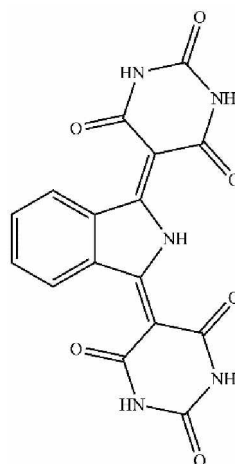
pomalidomid – protinádorový liek



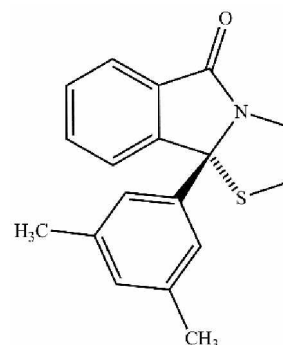
BODIPY farbivo



antiretrovirálny liek



žltý pigment



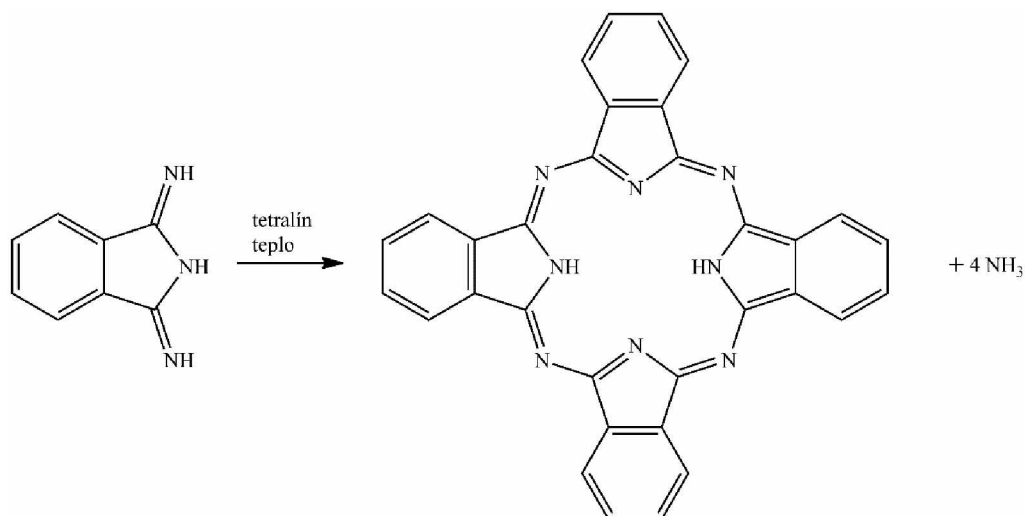
sedatívum

Obrázok 1.5: Príklady využitia izoindolov.⁴

Ftalokyaníny

Ftalokyanínový makrocyclický systém, formálne odvodený od štyroch izoindolov, je základom mnohých modrých farbív. Takmer 25% zo všetkých umelých organických farbív sú práve deriváty ftalokyanínu. Deriváty kovov majú kation koordinovaný v strede, podobne ako atóm železa v heme.

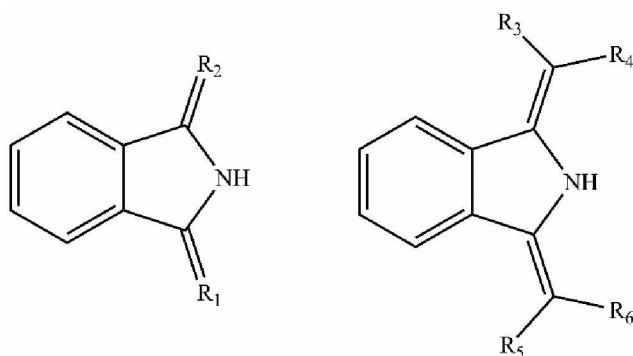
Ftalokyaníny sa môžu vyrábať redukčnou cyklizáciou 2-kyanobenzamidu alebo kombináciou štyroch molekúl 1,3-diiminoizoindolínu s elimináciou amoniaku.²



Obrázok 1.6: Schéma syntézy ftalokyanínu z 1,3-diiminoizoindolínu.

Izoindolínové pigmenty

Charakteristickou črtou tejto triedy pigmentov je izoindolínový kruhový systém (obrázok 1.7 vľavo). V molekulách pigmentu sú substituenty pripojené k izoindolínovému kruhu buď cez uhlíkovú väzbu (metínový typ) alebo cez dusíkovú väzbu (azometínový typ). Žiadny z mnohých mono- alebo bisazometínových pigmentov opísaných v literatúre, nezískal komerčný význam, a to najmä z dôvodu nedostatočnej odolnosť voči rozpúšťadlám, nízkej pevnosti farby alebo z ekonomických dôvodov. Len symetrické a asymetrické bismetínové zlúčeniny (obrázok 1.7 vpravo) sa dostali na trh.⁵



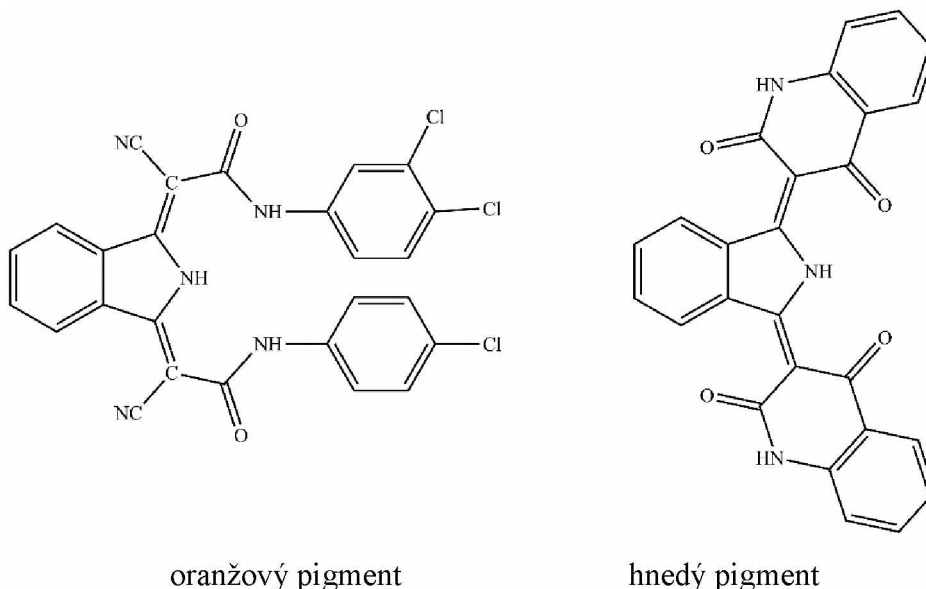
Obrázok 1.7: Základná štruktúra izoindolínových pigmentov.

V štruktúre na obrázku 1.7 vpravo substituenty R3 až R6 predstavujú CN, CONH-alkyl alebo CONH-aryl skupinu. R3 / R4 a R5 / R6 môžu byť tiež členmi heterocyklického kruhového systému.⁶

Izoindolínové pigmenty poskytujú žlté, oranžové, červené a hnedé odtiene. Vykazujú odolnosť voči rozpúšťadlám a migrácii, tepelnú stabilitu a chemickú inertnosť. Majú taktiež dobrú odolnosť voči svetlu a poveternostným vplyvom.

Vlastnosti pigmentov silne závisia od ich chemickej štruktúry ale aj od veľkosti a tvaru častíc. V závislosti od veľkosti častíc sa môže vytvoriť brilantná nepriehľadná trieda s nižšou intenzitou zafarbenia alebo transparentná s vyššou intenzitou farieb.

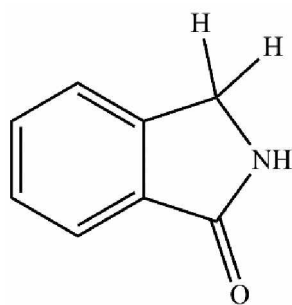
Izoindolínové pigmenty sa využívajú napríklad pri farbení plastov a obalových materiálov alebo aj v automobilovom priemysle.⁷



Obrázok 1.8: Príklady izoindolínových pigmentov.

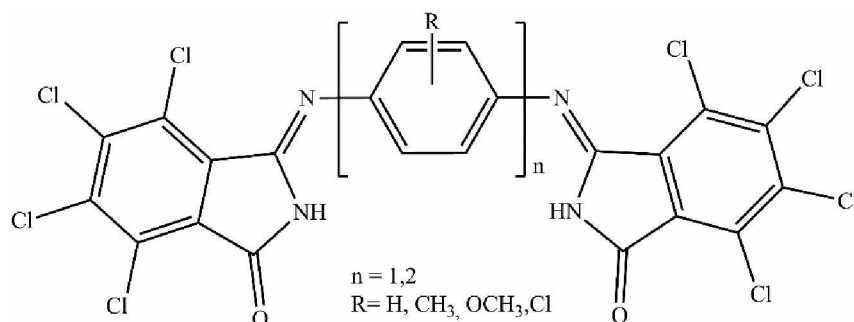
Izoidolínové pigmenty

Všetky izoindolínové pigmenty sú charakteristické prítomnosťou izoindolínového kruhu. Formálna náhrada dvoch vodíkových atómov v polohe 3 substituovaným atómom dusíka poskytuje v tejto polohe azometínovú ($>C=N-$) väzbu a výsledný produkt sa zvyčajne označuje ako derivát azometínového typu. Ak sú však dva atómy vodíka nahradené vhodne substituovaným atómom uhlíka, aby sa získala dvojitá väzba $C=C$, vzniknutý derivát je klasifikovaný ako izoindolín metínového typu.⁷



Obrázok 1.9: Základná štruktúra izoindolínonového pigmentu.

Azometínový typ reprezentujú komerčne významné tetrachlóroizoindolínónové pigmenty, ktoré sú znázornené všeobecnou štruktúrou na obrázku 1.10, kde premost'ujúca amínová skupina je reprezentovaná aromatickým diamínom.⁷



Obrázok 1.10: Štruktúra tetrachlóroizoindolínónového pigmentu.

Tetrachlóroizoindolínónové pigmenty sú dostupné v odtieňoch žltej, oranžovej, červenej a hnedej farby. Komerčne dôležité pigmenty pokrývajú spektrálny rozsah od zelenožltej až k červenkastej žltej. Pigmenty sú vo väčšine rozpúšťadiel len ťažko rozpustné, sú odolné voči kyselinám, zásadám a odolnosť voči oxidačným a redukčným činidlám je tiež veľmi dobrá. Vykazujú vysokú tepelnú stabilitu a topia sa až pri 400 °C. Majú taktiež dobrú odolnosť voči svetlu a poveternostným vplyvom.⁵

Na základe výborných vlastností nachádzajú pigmenty tetrachlóroizoindolínónového typu rozsiahlu škálu aplikácií. Využitie našli vo vysokokvalitných priemyselných náteroch vrátane originálnych automobilových úprav. Používajú sa aj na farbenie plastov, vo vysokovýkonných tlačiarenských atramentoch, najmä na kovové dekorácie či laminované plastové fólie, a tiež ako tlačiarenské atramenty pre bankovky a cenné papiere.⁷

1.2 Anorganické zlúčeniny dvojmocného cínu

Cín je známy už celé veky od objavu, okolo roku 3500 pred našim letopočtom, že meď môže byť vytvrdená a zosilnená legovaním cínom. Toto zistenie je všeobecne označované ako príchod doby bronzovej. Avšak ako čistý kov to bol izolovaný až okolo roku 800 pred našim letopočtom.

V súčasnej dobe sú niektoré zlúčeniny cínu dôležité pre svoje farmakologické vlastnosti a pre priemyselné aplikácie.⁸

1.2.1 Chlorid cínatý

Chlorid cínatý, SnCl_2 , je najdôležitejšou anorganickou cínatou zlúčeninou. Vyrába sa v priemyselnom meradle redukciou chloridu cíničitého roztaveným cínom alebo priamou chloráciou cínu. Roztoky chloridu cínatého sa získajú rozpustením kovového cínu v kyseline chlorovodíkovej alebo redukciou roztoku SnCl_4 s kovovým cínom. Bezvodá látka je biela, má masťný lesk a ľahko sa rozpúšťa vo vode, alkohole, etylacetáte, acetóne a éteri. Číry monoklinický dihydrát, $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, kryštalizuje z vodného roztoku a je komerčným produktom. Pri riedení sa vodný roztok zakalí, pretože hydrolýza spôsobuje vyzrážanie zásaditej soli:



Vyzrážaniu je možné predchádzať malými prídavkami kyseliny chlorovodíkovej, kyseliny vínnej alebo chloridu amónneho. Vzhľadom k silnej tendencii k hydrolýze môže byť dihydrát dehydratovaný len pomocou koncentrovanej kyseliny sírovej alebo zahrievaním v prúde chlorovodíku.

Chlorid cínatý je významným priemyselným redukčným činidlom, ktoré sa používa na redukciu aromatických nitrozlučenín na amíny, alifatických nitrozlučenín na oximy a hydroxylamíny a nitrilov na aldehydy.⁹

1.2.2 Oxid cínatý a hydrát oxidu cínatého

Pokiaľ vodný roztok chloridu cínatého alebo inej cínatej soli zreaguje s uhličitanom alkalického kovu alebo s amoniakom, vznikne amorfná biela zrazenina hydrátu oxidu cínatého, $5 \text{SnO} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Hydroxid cínatý, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, neexistuje. Hydrát oxidu cínatého je amfotérny. Jeho dehydratácia v prúde oxidu uhličitého poskytuje oxid cínatý.

Hydrát oxidu cínatého a oxid cínatý sa využívajú ako východiskové materiály pri výrobe iných cínatých zlúčenín.⁹

1.2.3 Ďalšie cínaté zlúčeniny

Fluorid cínatý, SnF_2 , je vytvorený z hydrátu oxidu cínatého a kyseliny fluorovodíkovej a pridáva sa do zubných pást ako činidlo pôsobiace proti zubnému kazu.

Hydrát fluoroboritanu cínatého, $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, je vyrobený rozpustením hydrátu oxidu alebo oxidu vo vodnom roztoku kyseliny fluoroboritej. Kyselina sírová reaguje s hydrátom oxidu alebo s oxidom za vzniku síranu cínatého. Tak ako síran cínatý, tak aj fluoroboritan cínatý sú dôležité pri výrobe kovových povlakov cínu galvanickým pokovovaním.

Bromid cínatý, SnBr_2 a jodid cínatý, SnI_2 sa vyrábajú reakciou kovového cínu s vhodným halogenovodíkom.

Kyanid cínatý, je jedinou známou zlúčeninou cínu s anorganickým uhlíkom.⁹

1.3 Organokovové zlúčeniny dvojmocného cínu

Organokovové zlúčeniny dvojmocného cínu sa nazývajú stannylény a existujú dva rôzne typy. Prvým sú alkyl alebo aryl deriváty, viazané jednoduchou σ -väzbou, ktoré sú ekvivalentné karbénom známim v organickej chémii.¹⁰ Vo všeobecnosti sa na stabilizáciu týchto druhov v monomérnom stave využívajú veľmi objemné ligandy. Pri absencii sterickej ochrany často vytvárajú agregáty vedúce k dimérom, oligomérom alebo polymérom.¹¹

Druhý typ stannylénov zahŕňa zlúčeniny s cyklopentadiénylovým ligandom. Tieto zlúčeniny nie sú samovoľne reagujúce.

Stannylény sú žlté až červené pevné látky, ktoré sú citlivé na vzduch a vlhkosť. Ich štúdie boli často predchádzané alebo sprevádzané prácou na zodpovedajúcich zlúčeninách kremíku a germánia.¹⁰

V roku 1926 Chambers a Scherer a potom Schmitz-DuMont a Bungard zaznamenali tvorbu prvého zástupcu týchto labilných zlúčenín, difenylstannylénu Ph_2Sn , pri tepelnej disociácii difenylstannu Ph_2SnH_2 . V roku 1943 Jensen a Clauson-Kass potvrdili túto skutočnosť, keď ukázali, že čerstvo pripravený difenylstannylén bol monomérny a pomaly polymerizoval pri skladovaní na pentamér $(\text{Ph}_2\text{Sn})_5$, hexamér až na vyššie oligoméry.

Syntéza stabilných diorganylstannylénov, skutočných dvojmocných organocínových derivátov, sa uskutočnila až v druhej polovici 20. storočia. Prvý stabilný stannylén $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{Sn}$ sa objavil v laboratóriu Lapperta až po roku 1975.¹²

1.3.1 Alkyl alebo aryl deriváty

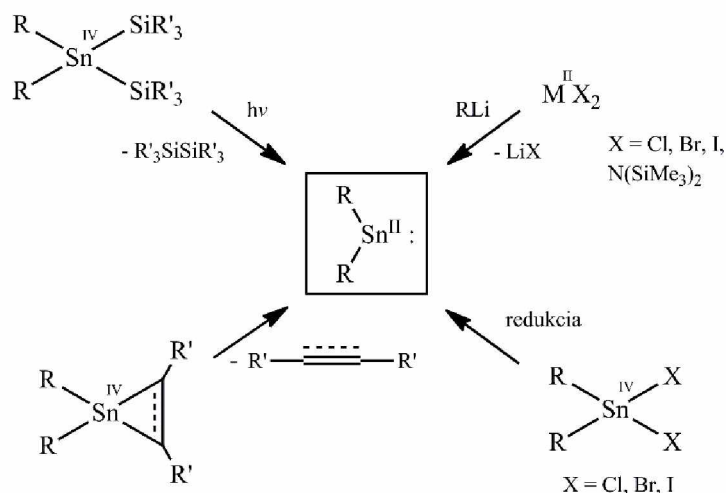
Alkyl alebo aryl deriváty stannylénov typu R_2Sn : je možné syntetizovať:

- redukciou Sn^{IV} prekursorov,
- substitučnou reakciou halogenidov Sn^{II} , ako je SnCl_2 , s organokovovými zlúčeninami, ako sú RLi alebo ArLi .

V prvom prípade existuje niekoľko možných redukčných reakcií R_4Sn , ktoré vedú k vzniku R_2Sn :

- fotochemická redukčná eliminácia disilenu z $\text{R}_2\text{Sn}(\text{SiR}'_3)_2$,
- tepelná a/alebo fotochemická redukčná eliminácia alkénu alebo alkínu zo zlúčenín s trojčlenným kruhovým systémom
- redukcia zodpovedajúcich dihalogenidov, R_2SnX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) s použitím reakčných činidiel ako naftalén lítny či KC_8 .

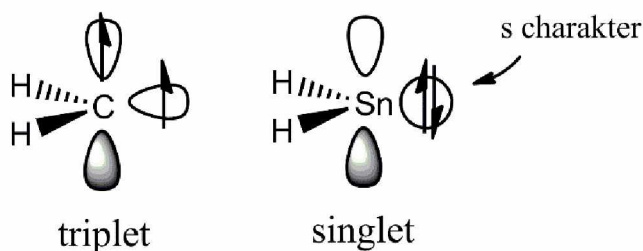
Treba tiež poznamenať, že výber substituentu R má veľký význam pri určovaní izolovateľnosti stannylénov. Pri správnom výbere sa zabráni vlastnej oligomerizácii, ktorá vedie k zodpovedajúcemu polyméru, oligoméru alebo diméru.¹³



Obrázok 1.11: Schéma syntézy alkyl alebo aryl derivátov stannylénov typu R_2Sn :

Na rozdiel od atómu uhlíka, cín má nízku schopnosť tvoriť hybridné orbitály. Preto uprednostňujú konfigurácie valenčných elektrónov $5n^2 5p^2$ vo svojich dvojmocných zlúčeninách. Keďže

dva elektróny zostávajú ako singletový pár v s orbitáli, základný stav H_2Sn : je singlet, na rozdiel od prípadu H_2C :, kde základný stav je triplet (obrázok 1.12).¹⁴



Obrázok 1.12: Rozdiel medzi základným stavom C a Sn.

Pestrú škálu reakcií stabilných stannylénov možno zhruba kategorizovať do piatich typov: oxidatívna adícia, cykloadícia, redukcia, oxidácia a koordinačné reakcie. Dôvodom tohto rozmanitého rozsahu reakcií je tvorba komplexu Lewisovej kyseliny a bázy medzi stannylénom a reakčným činidlom, so stannylénom pôsobiacim ako Lewisova kyselina s vysokou elektrofilitou. Ako je opísané vyššie, stannylén má dve reaktívne miesta, voľný p orbitál a voľný elektrónový pár, vďaka svojmu singletovému základnému stavu. Predpokladá sa však, že elektrónový pár je relatívne "inertný" ako nukleofil. Na druhej strane, kvôli šiestim valenčným elektrónom a oktetovému pravidlu by mal voľný p orbitál spôsobiť, že stannylén je vysoko elektrofilný. Takže takmer všetky reakcie môžu byť iniciované nukleofilnou reakciou činidiel s prázdny p orbitálom.

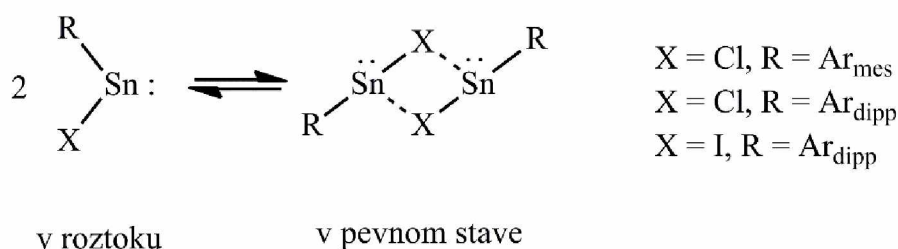
Rakcie stabilných stannylénov R_2Sn : s halogénalkánmi $\text{R}'\text{X}$, (X = halogén), ako je MeI alebo MeOH ($\text{R}'\text{OH}$), poskytujú zodpovedajúce produkty oxidatívnej adície $\text{R}_2\text{SnR}'\text{X}$ (X = halogén alebo OH). Takéto reakcie môžu byť iniciované nukleofilným atakom voľného elektrónového páru halogénu alebo kyslíka.

V prípade cykloadície s nenasýtenými organickými zlúčeninami, ako sú alkény a alkíny, vznikajú zodpovedajúce [1+2]-cykloadukty, zatiaľ čo pri reakcií s butadiénovými derivátmi vznikajú [1+4]-cykloadukty. Pri týchto reakciách p-väzby nenasýtených zlúčenín napádajú prázdny p orbitál stannylénov.¹⁵

K oxidáciám patria reakcie stannylénov s chalkogénmi (O , S , Se , Te). V týchto prípadoch však pôsobí oxidovadlo smerom k voľnému p orbitálu. Preto môžu voľné elektrónové páry atómov chalkogénov, ako sú (S_8 , Se , Te) a fosfánové chalkogenidy reagovať s voľným p orbitálom stannylénov. Reakcia poskytuje ťažšie ketónové analógy, takzvané "ťažké ketóny" $\text{R}_2\text{M}=\text{Ch}$ alebo cyklické polychalkogenidy obsahujúce cín. Avšak pokusy o oxidačné reakcie, ktoré by viedli k tvorbe stabilných zlúčenín typu $>\text{Sn}=\text{O}$, sú zatiaľ neúspešné.¹⁶

Stannylény môžu byť stabilizované koordináciou Lewisovej bázy, za vzniku zodpovedajúce donor-stabilizovaných koordinačných zlúčenín.¹⁵

Monohalogenové deriváty typu $RXSn$., kde X je halogén a R organický substituent, je možné získať reakciou dihalogéstannylénových derivátov s ekvimolárnym množstvom organokovového činidla, ako je RLi alebo RMgBr. Tieto stannylény sú termodynamicky stabilizované donáciou π -elektrónov. Pre izoláciu monomérnych produktov, je nevyhnutné zaviesť extrémne objemnú stericky ochrannú skupinu. Týmto spôsobom sa zabráni dimerizácii, ktorá môže nastať pomocou koordinácie dvojice halogénov.

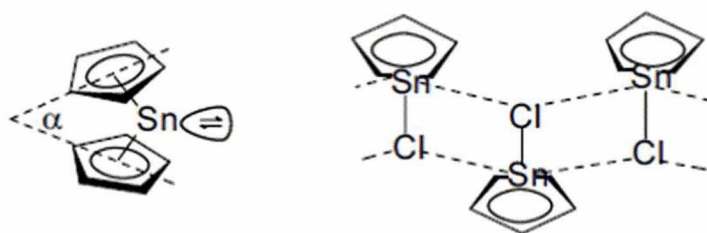


Obrázok 1.13: Dimerizácia koordináciu halogénov.

Stabilné monohalogenové deriváty boli syntetizované a v pevnom stave vykazovali prítomnosť dimérov tvorených koordináciou dvojice halogénov. Na základe spektroskopickej analýzy a ich chemickej reaktivity bolo však zistené, že v roztoku sú monomérne.¹⁷

1.3.2 Stannylény s cyklopentadiénylovým ligandom

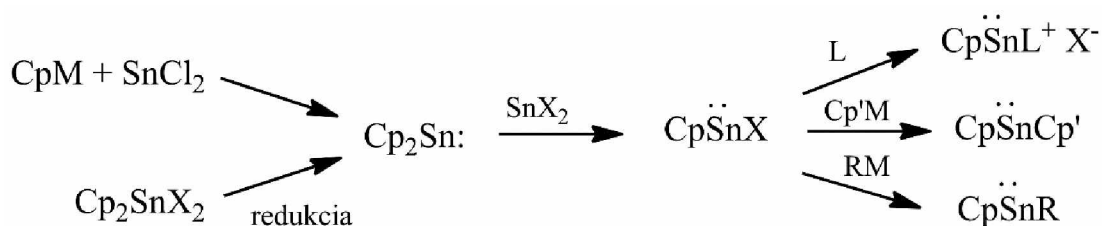
Základnou zlúčeninou tohoto typu je bis(cyklopentadiényl)cín, teda sendvičová zlúčenina skladajúca sa z dvoch cyklopentadiénylových aromatických kruhov, medzi ktorými je koordinovaný dvojmocný cín. Takzvaný stannocén, Cp_2Sn ., sa dá ľahko pripraviť ako biela na vzduchu citlivá pevná látka reakciou cyklopentadiényllítia alebo cyklopentadiénylsodíku s chloridom cínatým. Elektrónová difrakcia a röntgenová kryštalografia ukazujú, že v plynnom aj v pevnom stave je sústava dvoch kruhov v stannocéne neparalelná a uhol medzi rovinami oboch kruhov je 46° (obrázok 1.14). Táto štruktúra je vysvetlená sp^2 hybridizáciou cínu, kde sa dva orbitály podieľajú na väzbe cyklopentadiényl-cín a tretí orbitál vytvára voľný elektrónový pár. Pokiaľ sú kruhy alkylované, sterické odpudzovanie otvára uhol a znižuje reaktivitu.¹⁰



Obrázok 1.14: Štruktúra stannocénu a CpSnCl.

Stannocén ľahko vymieňa svoje cyklopentadiénylové skupiny s inými elektroonegatívnymi ligandmi cínu. Napríklad reakcia s SnCl₂ poskytuje CpSnCl, pomocou ktorého sa môžu pripraviť ďalšie deriváty cínu s cyklopentadiénylovým ligandom. V kryštáli CpSnCl je cín nesymetricky napojený jednou intramolekulárnou krátkou väzbou a dvoma intermolekulárnymi dlhými väzbami na tri atómy chlóru (obrázok 1.14).

Všeobecné spôsoby prípravy zlúčenín cínu s cyklopentadiénylovým ligandom sú uvedené v na obrázku 1.15. Cyklopentadiénylové kruhy môžu mať rôzne alkylové alebo arylové substituenty, ktoré majú vplyv na štruktúru a reaktivitu.¹⁰



Obrázok 1.15: Schéma syntézy stannylénov s cyklopentadiénylovým ligandom.

1.3.3 Stannylény stabilizované dusíkom

Stabilizácia stannylénov za použitia dusíka je vysoko účinná. Jeho stabilizačné metódy možno zhrnúť do troch kategórií nasledovne: priama substitúcia, koordinácia a zavedenie delokalizovaných, monoanionických bidentálnych ligandov. Vo všetkých týchto zlúčeninách sú ich valenčné orbitály silne narušené interakciami s orbitálmi heteroatómov s voľným elektrónovým párom. Preto sú ich štruktúry a reaktivita úplne jedinečné a odlišné od štruktúr ich analógov jednoduchých karbénov.¹⁵

Priama substitúcia (2-koordinované)

Homoleptická (symetrická) substitúcia: Diamino-substituované stannylény boli široko skúmané od 70. rokov. Acyklické stannyléndiamidy, $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ a $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)(\text{t-Bu})]_2$ boli pripravené ako stabilné zlúčeniny Lappertovou skupinou. Tieto zlúčeniny sa ukázali užitočné ako prekursori na výrobu iných divalentných druhov.¹⁸ Doteraz boli opísané rôzne druhy diaminosubstituovaných cínatých derivátov a takmer všetky tieto zlúčeniny majú monoméne centrálné atómy, ako dokazujú ich NMR spektrá, a v niektorých prípadoch aj údaje z röntgenovej kryštalografie.

Heteroleptická (nesymetrická) substitúcia: Boli opísané rôzne kombinácie substituentov, ako sú dva rôzne amino-, arylamino-, aryloxyamino-, halogenoamino- a halogénaryloxy- substituenty. Syntéza týchto nesymetrických derivátov sa dosahuje jedným z nasledujúcich spôsobov: postupnou reakciou SnCl_2 s nukleofilmi, disproportionačnou reakciou alebo deamináciou diamino derivátov s alkoholom.

V N-heterocyklických systémoch vedie cyklizácia k chelatačným účinkom, ktoré zvyšujú stabilitu týchto zlúčenín. Preto sú tieto zlúčeniny menej reaktívne voči substitučným reakciám dusíka než acyklické diaminostannylény.¹⁵

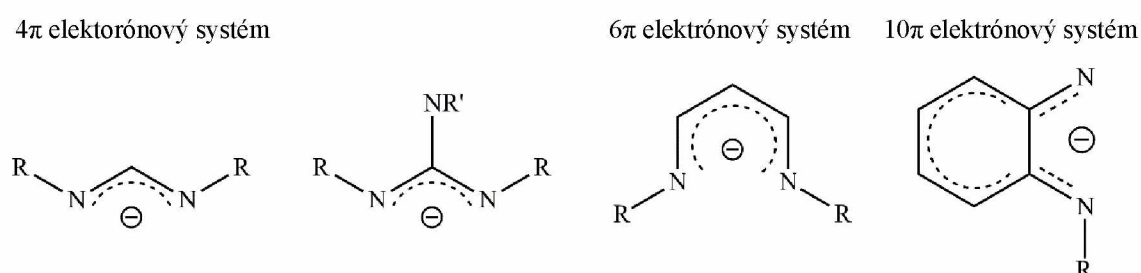
Koordinácia (3,4 a viac-koordinované)

Existuje veľký počet systémov stabilizovaných koordináciou s dusíkom. Môže sa jednať o intermolekulárnu stabilizáciu alebo intramolekulárnu stabilizáciu arylových alebo alkylových substituentov.

Okrem toho existuje mnoho príkladov substituentov obsahujúcich N-skupinu s prvkami 15. alebo 16. skupiny vo svojich bočných reťazcoch, čo je považované za kombináciu priamej substitúcie a koordinácie.¹⁵

Delokalizované a aniónové bidentátne ligandy

Systémy s atómami dusíka priťahujú veľkú pozornosť kvôli ľahkému doladeniu sterického alebo elektronického charakteru zmenou substituentov na atómoch N. Príklady ligandov sú uvedené na obrázku 1.16.¹⁵



Obrázok 1.16: Príklady ligandov

2 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

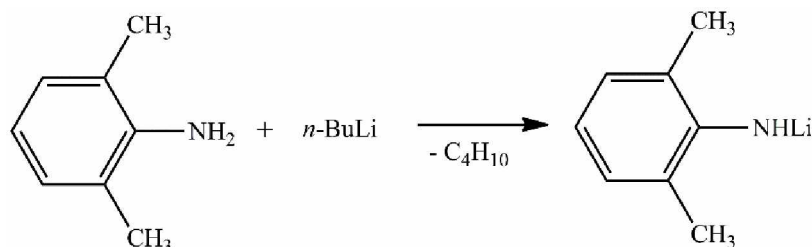
2.1 Použité chemikálie a rozpúšťadlá

Všetky použité rozpúšťadlá a príslušné chemikálie (THF, Et₂O, CDCl₃, THF-d₈, hexán, *n*-butyllítium, 2,6-dimetylanilín, 2,6-diizopropylanilín, Me₃SiCl, 1,2-dikyanobenzén, SnCl₂) boli zakúpené od komerčných spoločností (Sigma-Aldrich¹⁹ alebo VWR International²⁰). Použité rozpúšťadlá boli usušené a zbavené kyslíku na komerčne dostupných sušiacich kolónach (Innovative Technology Inc., USA²¹). CDCl₃ bol oddestilovaný od LiAlH₄ a následne bol skladovaný v Youngovom zásobníku nad molekulovým sitom. THF-d₈ bol oddestilovaný od zliatiny sodíku a draslíku a následne bol skladovaný nad draslíkovým zrkadlom.

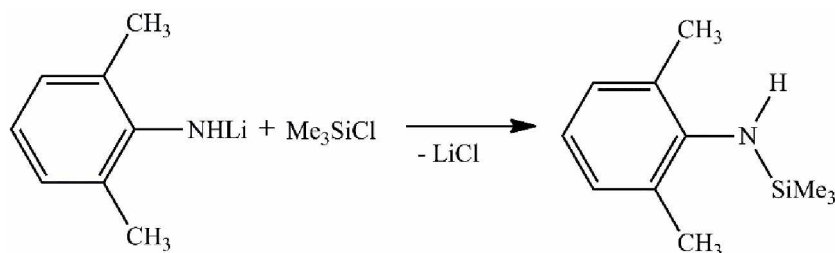
Všetky syntézy boli uskutočnené Schlenkovou technikou na linke vakuum-inert za použitia septa a kanýl. Ako inertný plyn bol použitý argón 5.0 (Linde²²).

2.2 Príprava východiskových lítnych komplexov

2.2.1 Príprava lítneho komplexu 1

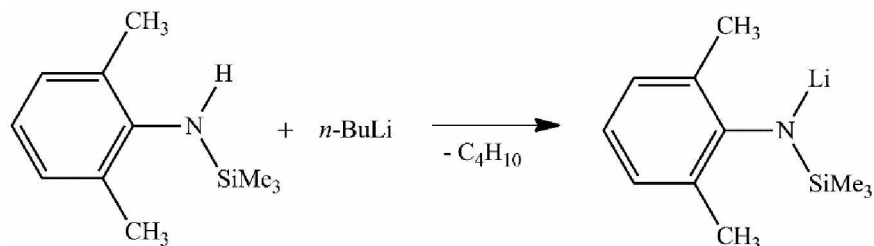


Navážený 2,6-dimetylanilín (4,419 g; 36,47 mmol) bol rozpustený v hexáne a za stáleho miešania a chladenia ľadom k nemu bolo pridávané kanylou *n*-butyllítium (22,8 ml; 1,6M roztoku). Okamžite došlo k vyzrážaniu bielej kryštalickej látky. Suspenzia bola miešaná ďalšiu hodinu a po odfiltrovaní bol biely kryštalický medziprodukt dosušený vo vakuu.

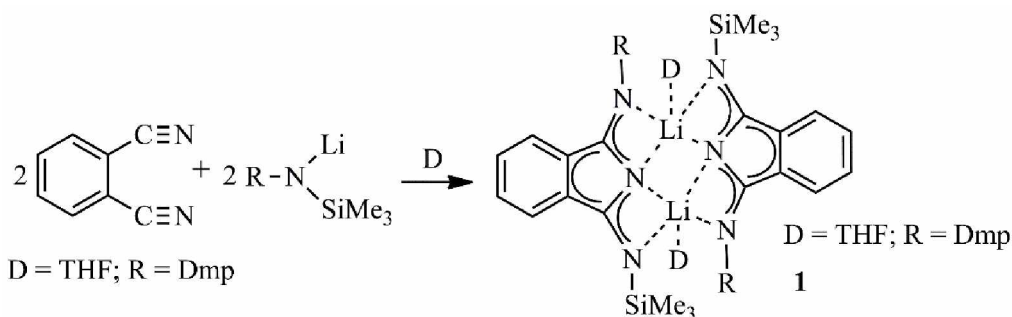


Následne bol medziprodukt znovu rozpustený v éteri a za miešania a chladenia ľadom bol pridaný trimetylsilylchlorid (4,6 ml; 36,47 mmol). Suspenzia bola miešaná 24 hodín, produkt bol

odfiltrovaný od vyzrážaného chloridu lítneho a odparením rozpúšťadla bol získaný príslušný medziprodukt vo forme nahnedlej kvapaliny.



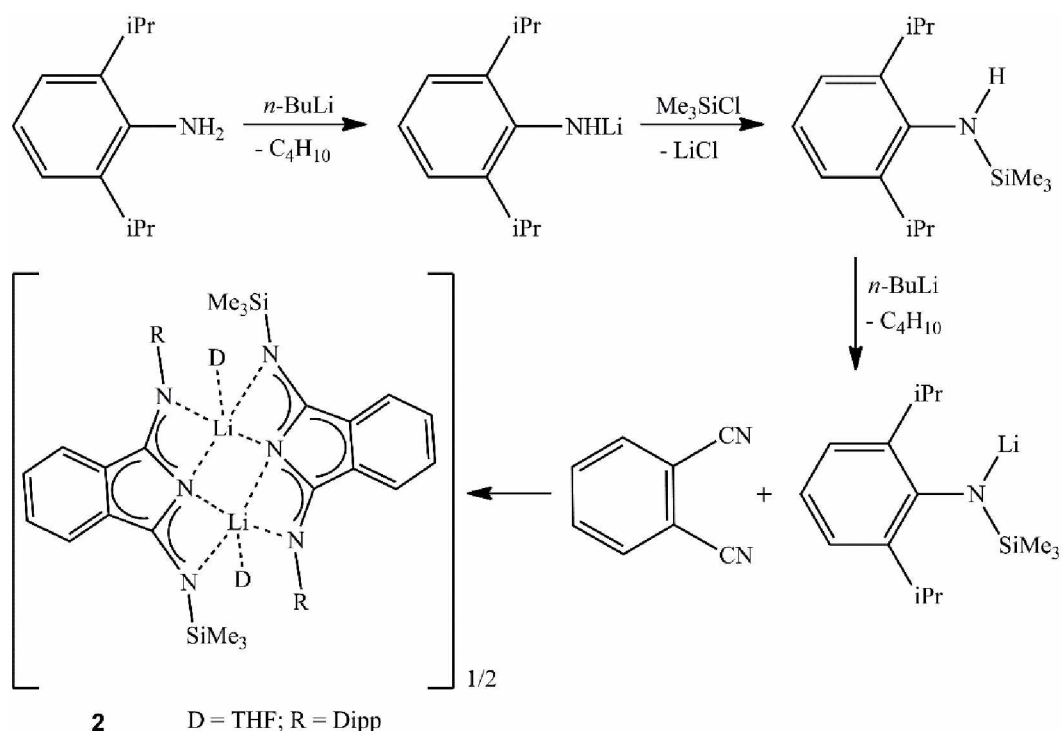
Tento nahnedlý medziprodukt bol rozpustený v hexáne a za stáleho miešania a chladenia ľadom k nemu bolo pridávané kanylou n -butyllítium (22,8 ml 1,6M roztoku). Došlo k vyzrážaniu žltej kryštalickej látky. Suspenzia bola miešaná ďalšiu hodinu a po odfiltrovaní bola žltá kryštalická látka dosušená vo vakuu.



Takto získaný kryštalický medziprodukt bol rozpustený v THF a za miešania a chladenia na -30°C bol pridaný roztok 1,2-dikyanobenzénu (4,673 g; 36,47 mmol) v THF. Vznikol tmavozelený roztok, ktorý bol ponechaný miešať 48 hodín a následne bol presunutý do mraziaceho boxu, kde došlo k vyzrážaniu produktu **1** vo forme žltej kryštalickej látky. Produkt **1** bol odfiltrovaný, niekoľkokrát premytý hexánom a vysušený odparením rozpúšťadla. Čistota a identita produktov bola overená vyhodnotením zmeraných multinukleárných NMR spektier.

2.2.2 Príprava lítneho komplexu 2

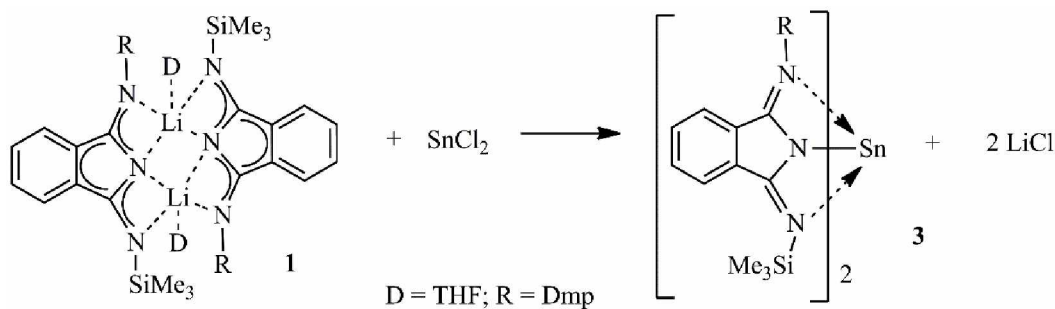
Litný komplex **2** bol pripravený obdobným postupom ako u komplexu **1** za použitia 2,6-diizopropylanilínu (5,018g; 28,30 mmol), n -butyllítia (17,7 ml 1,6M roztoku), Me_3SiCl (3,6ml; 28,30 mmol) a 1,2-dikyanobezénu (3,627; 28,30 mmol) podľa nasledujúcej reakčnej schémy.



2.3 Príprava cínatých komplexov diiminoizoindolov

2.3.1 Pokus o prípravu homoleptického stannylénu 3

Homoleptický stannylén **3** mal byť pripravený reakciou zlúčeniny **1** s chloridom cínatým podľa nasledujúcej rovnice:

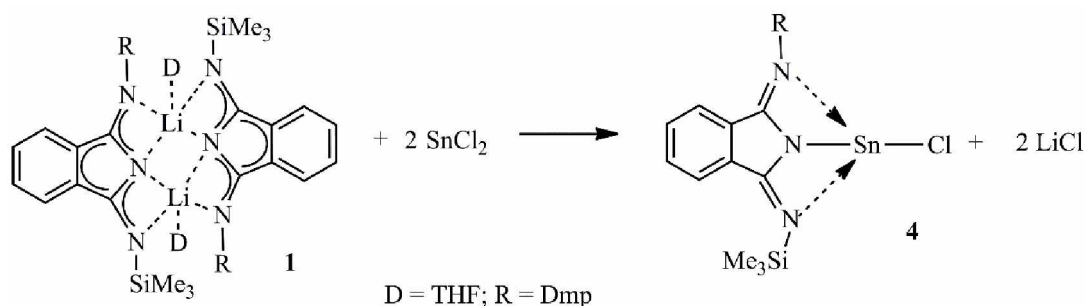


Zlúčenina **1** (0,227g; 0,693 mmol) bola rozpustená v THF a do tohoto roztoku bol za stáleho miešania a chladenia ľadom prikvapkávaný roztok SnCl_2 (0,066g; 0,346 mmol) v THF. Vzniknutý hnedý roztok bol ponechaný miešať nasledujúcich 48 hodín. Následne bolo z reakčnej zmesi odparené THF a bolo nahradené éterom, čo viedlo k vyžrážaniu bieleho LiCl . Po filtrácii a zahutnení odparením časti rozpúšťadla, bol roztok presunutý do mraziaceho boxu, kde došlo k vylúčeniu žltých kryštálov.

Kryštály boli využité na röntgenovú štruktúrnu analýzu a bola pripravená vzorka pre NMR spektroskopiu v CDCl_3 . Bolo zistené, že izolované žlté kryštály neočakávanej zlúčeniny (**7**) (t. t. 200,5-203,8 °C) boli konečným hydrolytickým produktom zlúčeniny **1**. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 295 K, ppm): 10,37 (br, 1H, NH); 8,03 (d, 1H, H_{arom} , $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,4$ Hz); 7,63 (pseudo t, 1H, H_{arom} , $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,4$ Hz); 7,57 (pseudo t, 1H, H_{arom} , $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,4$ Hz); 7,34 (d, 1H, H_{arom} , $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,4$ Hz); 7,10-7,03 (m, 3H, $H_{\text{arom-Dmp}}$); 5,29 (br, 1H, NH); 2,08 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-Dmp}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 295 K, ppm): 168,0 (C_{arom}); 159,8 (C_{arom}); 149,8 (C_{arom}); 137,5 (C_{arom}); 133,9 (C_{arom}); 131,8 (C_{arom}); 130,7 (C_{arom}); 128,9 (C_{arom}); 127,8 (C_{arom}); 122,7 (C_{arom}); 122,6 (C_{arom}); 119,8 (C_{arom}); 18,4 ($\text{CH}_3\text{-Dmp}$).

2.3.2 Pokus o prípravu heteroleptického stannylénu **4**

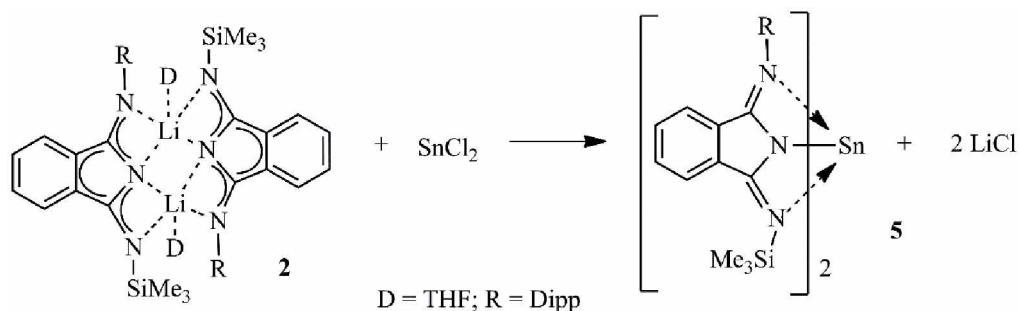
Heteroleptický stannylén **4** mal byť pripravený reakciou zlúčeniny **1** s chloridom cínatým podľa nasledujúcej rovnice:



Zlúčenina **1** (0,222 g; 0,678 mmol) bola rozpustená v THF a do tohoto roztoku bol za stáleho miešania a chladenia ľadom prikvapávaný roztok SnCl_2 (0,129g; 0,678 mmol) v THF. Vzniknutý oranžovo-hnedý roztok bol ponechaný miešať nasledujúcich 48 hodín. Následne bolo z reakčnej zmesi odparené THF a bolo nahradené éterom, čo viedlo k vyžrážaniu bieleho LiCl . Po filtrácii a zahutnení odparením časti rozpúšťadla, bol roztok presunutý do mraziaceho boxu, kde sa zatiaľ nepodarilo izolovať kryštály. Zloženie výslednej reakčnej zmesi (resp. čistota a identita produktu v roztoku) bolo študované pomocou NMR spektroskopie v THF-d_8 .

2.3.3 Pokus o prípravu homoleptického stannylénu **5**

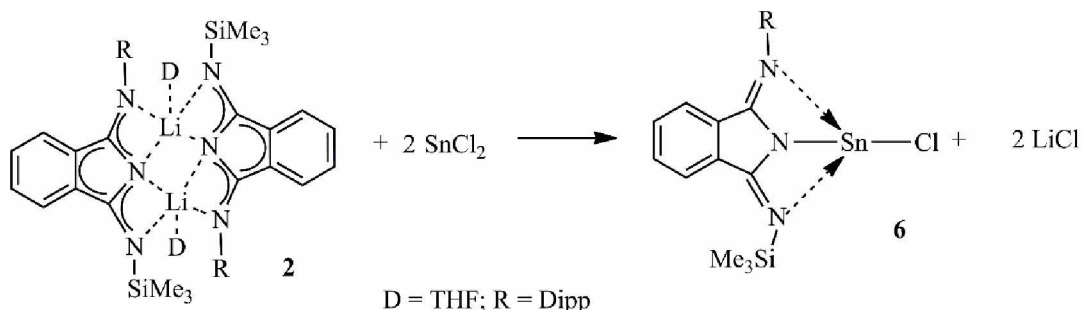
Homoleptický stannylén **5** mal byť pripravený reakciou zlúčeniny **2** s chloridom cínatým podľa nasledujúcej rovnice:



Zlúčenina **2** (0,328g; 0,855 mmol) bola rozpustená v THF a do tohoto roztoku bol za stáleho miešania a chladenia ľadom prikvapávaný roztok SnCl₂ (0,081g; 0,427 mmol) v THF. Vzniknutý hnedý roztok bol ponechaný miešať nasledujúcich 48 hodín. Následne bolo z reakčnej zmesi odparené THF a bolo nahradené éterom, čo viedlo k vyzrážaniu bieleho LiCl. Po filtrácii a zahutnení odparením časti rozpúšťadla, bol roztok presunutý do mraziaceho boxu, kde došlo k vylúčeniu žltých kryštálov (t.t. 187,6-191,4 °C). Kryštály boli využité na röntgenovú štruktúrnú analýzu a bola pripravená vzorka pre NMR spektroskopiu v THF-d₈.

2.3.4 Pokus o prípravu heteroleptického stannylénu **6**

Heteroleptický stannylén **6** mal byť pripravený reakciou zlúčeniny **2** s chloridom cínatým podľa nasledujúcej rovnice:



Zlúčenina **2** (0,279g; 0,727 mmol) bola rozpustená v THF a do tohoto roztoku bol za stáleho miešania a chladenia ľadom prikvapávaný roztok SnCl₂ (0,138g; 0,727 mmol) v THF. Vzniknutý hnedý roztok bol ponechaný miešať nasledujúcich 48 hodín. Následne bolo z reakčnej zmesi odparené THF a bolo nahradené éterom, čo viedlo k vyzrážaniu bieleho LiCl. Po filtrácii a zahutnení odparením časti rozpúšťadla, bol roztok presunutý do mraziaceho boxu, kde došlo k vylúčeniu kryštálov (t.t. 263,4-264,5 °C). Kryštály boli využité na röntgenovú štruktúrnú analýzu a bola pripravená vzorka pre NMR spektroskopiu v THF-d₈.

2.4 Použité experimentálne techniky

2.4.1 NMR spektroskopia

NMR spektrá jednotlivých zlúčenín boli merané v deuterovaných rozpúšťadlách (CDCl_3 alebo THF-d_8) v 5 mm kyvetách pri teplote cca 295 K na prístroji Bruker AscendTM 500 v pulznom móde s Fourierovou transformáciou. ^1H (500,13 MHz), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125,76 MHz) a $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ (186,50 MHz) NMR spektrá boli merané v päťmilimetrovej širokopásmovej laditeľnej kvapalným dusíkom chladenej kryosonde Prodigy so z-gradientom.

Hodnoty ^1H chemických posunov boli vzťahované k residuálnym signálom deuterovaných rozpúšťadiel CDCl_3 ($\delta(^1\text{H}) = 7,27$ ppm) alebo THF-d_8 ($\delta(^1\text{H}) = 3,57$ ppm). Hodnoty ^{13}C chemických posunov boli vzťahované k signálom použitých deuterovaných rozpúšťadiel CDCl_3 ($\delta(^{13}\text{C}) = 77,2$ ppm) alebo THF-d_8 ($\delta(^{13}\text{C}) = 67,6$ ppm). Hodnoty chemických posunov v ^{119}Sn NMR spektrách boli vzťahované k tetrametylstanánu ($\delta(^{119}\text{Sn}) = 0,0$ ppm). Kladné hodnoty chemických posunov označujú posun k nižšiemu poľu vzhľadom ku štandardu.

2.4.2 Teplota topenia

Teploty topenia boli merané pomocou prístroja Stuart SMP40. Na vzduchu nestabilné zlúčeniny boli merané v perfluroalkyléteri alebo v zatavenej kapiláre pod vákuom.

2.4.3 Röntgenová štruktúrna analýza

Pre monokryštály **7**, **8** a **9** boli kompletne difrakčné dáta získané pri 150K na difraktometri typu Bruker D8-Venture s Mo ($\text{Mo}/\text{K}\alpha$ zdroj; $\lambda = 0.71073$ Å) microfokusevaným RTG ($\text{I}\mu\text{S}$) zdrojom, dáta boli zaznamenané pomocou Photon CMOS detektoru. Vzorka bola chladená prístrojom Cryostream 800, firmy Oxford Cryosystems.

Difrakčné záznamy boli integrované a škálované pomocou programového balíku Bruker SAINT. Korekcie na absorpcii boli prevedené použitím metód Multi-Scan (SADABS). Získané dáta boli doriešné pomocou programov XT-version 2014/5 a SHELXL-2014/7 implementovaných v systéme APEX3 v2016.5-0 (Bruker AXS).²³

Ťažké atómy boli upresnené anizotropicky. Vodíkové atómy boli väčšinou lokalizované na diferenciálnej Fourierovej mape, avšak pre konečné vyriešenie kryštálovej štruktúry boli všetky vodíkové atómy prepočítané do ideálnych pozícií (riding model) podľa priradených teplotných

faktorov $H_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2 U_{\text{eq}}$ pre arylové skupiny a $H_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,5U_{\text{eq}}$ pre alifatické skupiny s dĺžkami väzieb C-H = 0,96; 0,97; 0,98 a 0,93 Å pre metyl, metylén, metín a vodíkové atómy aromatických kruhov, respektíve 0,86 alebo 0,82 Å pre N-H alebo O-H väzby.

Vybrané kryštalografické parametre získané pomocou röntgenovej štruktúrnej analýzy pre kryštály **7**, **8** a **9** sú uvedené v Tabuľke 1.

Tabulka 1: Vybrané kryštalografické parametre zlúčenín 7, 8 a 9

Zlúčenina	7	8	9
Sumárny vzorec	C ₁₆ H ₁₅ N ₃	C ₂₃ H ₃₁ Cl ₂ N ₃ SiSn	C ₈₈ H ₁₀₆ Li ₂ N ₁₂ O ₂ Sn ₂
Molekulová hmotnosť (g/mol)	249,26	567,19	1615,10
Kryštalografická sú- stava	jednoklonná	jednoklonná	trojklonná
Priestorová grupa	<i>P</i> 2 ₁ /n	<i>C</i> c	<i>P</i> -1
a (Å)	8,828(2)	14,1185(19)	15,1156(6)
b (Å)	11,738(2)	14,726(2)	15,2733(6)
c (Å)	13,119(3)	13,484(3)	20,8179(8)
α (°)	90	90	82,983(2)
β (°)	101,46(3)	109,220(8)	71,997(2)
γ (°)	90	90	86,832(2)
Z	4	4	2
V (Å ³)	1332,3(5)	2647,2(8)	4535,8(3)
D _c (g,cm ⁻³)	1,244	1,423	1,183
Rozmery kryštálu (mm)	0,58 x 0,32 x 0,29	0,32 x 0,14 x 0,12	0,55 x 0,28 x 0,27
Tvar kryštálu	hranol	hranol	hranol
Farba kryštálu	žltá	žltá	žltá
μ (mm ⁻¹)	0,076	1,227	0,600
F(000)	536	1152	1680
Rozmedzie h; k; l	-11,11; -14,15; -17,17	-18,17; -19,19; -17,17	-19,19; -19,19; -27,27
Rozmedzie θ (°)	2,349 - 27,506	2,280 - 27,507	2,070 - 27,572
Zmerané reflexie	23991	20365	161128
- nezávislé (R _{int})	3053	5441	20971
- pozorované (I>2σ (I))	2446	4800	17808
Počet dopresňovaných parametrov	183	282	1070
Max/min/eÅ ⁻³	0,297/ -0,688	0,541 / - 0,739	1,665/ -0,912
GOF	1,048	1,170	1,067
R-faktor	0,0501	0,0397	0,0350

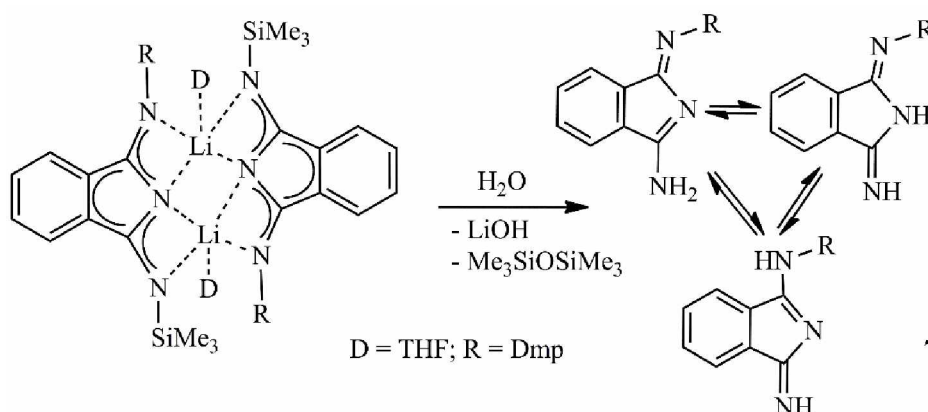
3 VÝSLEDKY A DISKUSIA

3.1 Zhodnotenie syntéz cielených zlúčenín

Ako bolo spomenuté v úvode cieľom tejto bakalárskej práce bolo syntetizovať a štruktúrne charakterizovať vybrané cínaté komplexy diiminoizoindolov. Napriek všetkej snahe sa však počas prideleného časového obdobia na vypracovanie experimentálnej časti bohužiaľ nepodarilo vypestovať monokryštály príslušných komplexov z dôvodu ich extrémnej citlivosti voči vzduchu, resp. vzdušnej vlhkosti. Všetky reakcie boli prevedené celkom trikrát pričom každý experiment prebehol za mierne odlišných reakčných podmienok (teplota, koncentrácia reaktantov, voľba rozpúšťadla). Vďaka tejto snahe sa však podarilo z príslušných reakčných zmesí izolovať produkty čiastočnej alebo úplnej hydrolyzy. Z týchto dôvodov bude vo výsledkoch diskutovaný mechanizmus vzniku a štruktúra daných hydrolytických produktov.

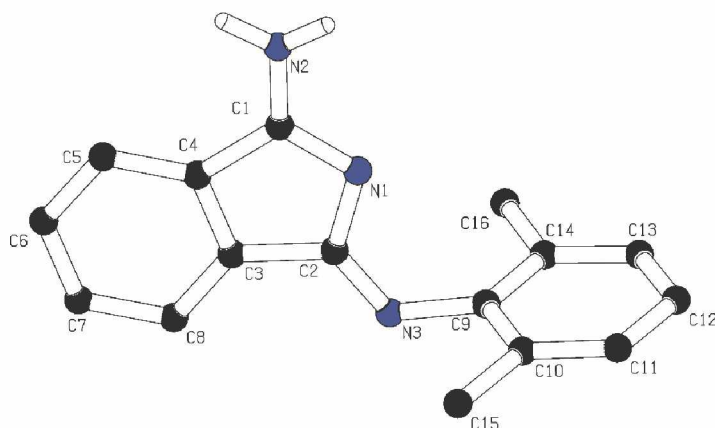
3.2 Izolácia a charakterizácia (*Z*)-1-((2,6-dimetylfenyl)imino)-1*H*-izoindol-3-amínu (7)

Pri pokuse o prípravu a izoláciu cieleného homoleptického stannylénu **3** (viď kapitola 2.3.1) sa z reakčnej zmesi podarilo izolovať zlúčeninu **7**, ako konečný hydrolytický produkt. Vedľajšími produktmi tejto hydrolyzy sú hydroxid lítny a hexametyldisiloxán. Zlúčenina **7** teda vznikla hydrolyzou vychádzajúceho lítneho prekursoru, ako je zobrazené na obrázku 3.1. V schéme je ďalej znázornená rovnováha pozorovaná na základe vyhodnotenia NMR spektier a výsledkov röntgenoštruktúrálnej analýzy.

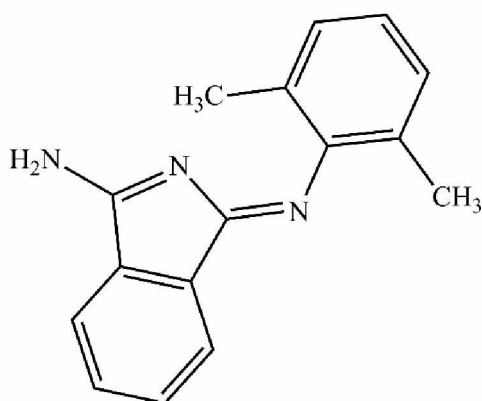


Obrázok 3.1: Schématické znázornenie hydrolyzy vychádzajúceho lítneho prekursoru za vzniku zlúčeniny **7**.

Molekulová štruktúra zlúčeniny 7 je znázornená na obrázku 3.2. Ako je z výsledkov röntgenoštruktúrálnej analýzy zrejme tak sa v pevnej fázi zlúčenina vyskytuje vo forme Dmp substituovaného diiminozoidolu. Z hodnôt medziatómových vzdialeností uhlík-dusík je možné jednoznačne rozlíšiť systém jednoduchých²⁴ a dvojitých väzieb²⁵ ako je zobrazené na obrázku 3.3.



Obrázok 3.2: Molekulová štruktúra zlúčeniny 7. Vodíkové atómy viazané na uhlíkové atómy nie sú pre prehľadnosť zobrazené. Vybrané medziatómové vzdialenosti (Å) a uhly (°): N1-C1 1,327, N1-C2 1,397, N2-C1 1,316, N3-C2 1,274, N3-C9 1,419, C1-C4 1,482, C2-C3 1,486; N1-C1-N2 122,92, N1-C2-N3 126,70, C1-N1-C2 107,57, C2-N3-C9 119,03.



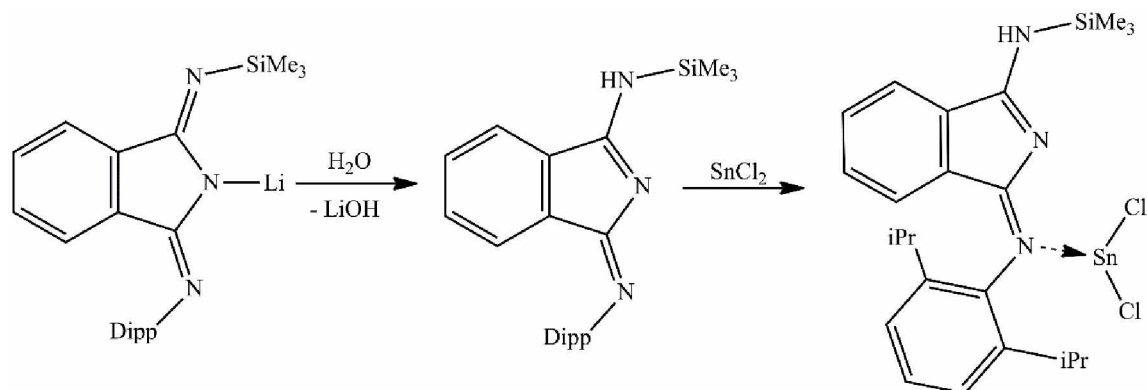
Obrázok 3.3: Schématické znázornenie systému jednoduchých a dvojitých väzieb uhlík-dusík v zlúčenine 7 v pevnej fázi.

V roztoku bola štruktúra zlúčeniny 7 študovaná pomocou ^1H ^{13}C NMR spektroskopie. Najdôležitejším poznatkom vyplývajúcim z NMR spektroskopie je to, že v roztoku zlúčenina prechádza na jeden z dvoch možných izomérov obsahujúcich dva NH fragmenty (10,37 a 5,29 ppm v ^1H NMR spektre; vid' obrázok 3.1). V aromatickej časti ^1H NMR spektra pozorujeme prítomnosť

signálov so zodpovedajúcou multiplicitou a integrálnou intenzitou. Prítomnosť dvoch CH₃ skupín je potvrdená rezonanciou pri 2,08 ppm. V ¹³C NMR spektre je možné rozoznať dvanásť signálov aromatických uhlíkov (v rozsahu 168,0 - 119,8 ppm) a jeden signál pri 18,4 ppm, ktorý odpovedá dvom CH₃ jednotkám Dmp substituentu.

3.3 Izolácia a charakterizácia aduktu SnCl₂ s (*E*)-1-((2,6-diizopropylfenyl)imino)-*N*-(trimetylsilyl)-*1H*-izoindol-3-amínom (**8**)

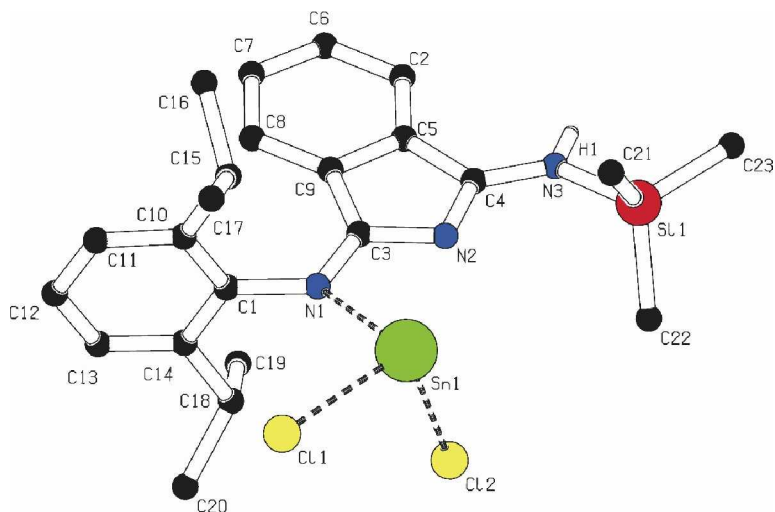
Pri pokuse o prípravu a izoláciu cieľného heteroleptického stannylénu **6** (viď kapitola 2.3.4) sa z reakčnej zmesi podarilo izolovať komplexnú zlúčeninu **8**, ktorá sa dá považovať za adukt SnCl₂ s (*E*)-1-((2,6-diizopropylfenyl)imino)-*N*-(trimetylsilyl)-*1H*-izoindol-3-amínom. Možný mechanizmus vzniku tohoto aduktu je znázornený na obrázku 3.4. Ako je zo schémy vidieť, tak v prvom kroku dochádza k hydrolyze lítneho prekursoru, ktorý následne reaguje s SnCl₂ prítomným v reakčnej zmesi za vzniku komplexu **8**, v ktorom je prítomná donor-akceptorová (koordinačná) väzba N→Sn.



Obrázok 3.4: Schématické znázornenie mechanizmu vzniku aduktu **8**. Pre väčšiu prehľadnosť je vychádzajúci lítny prekursor zobrazený, ako monomér s kovalentnou väzbou dusík-lítium.

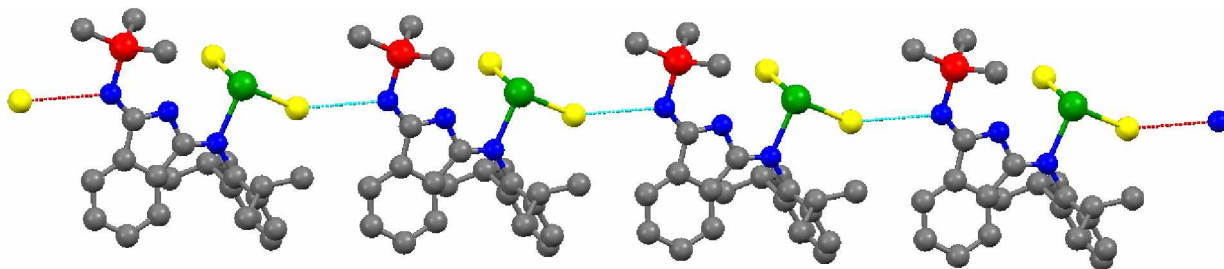
Molekulová štruktúra komplexu **8** bola určená pomocou röntgentoštruktúrálnej analýzy (obrázok 3.5). Koordinačné okolie centrálného atómu cínu má tvar trigonálnej pyramídy, pričom základňa je tvorená dvoma atómami chlóru a atómom dusíku a vrchol pyramídy okupuje už zmienený atóm cínu. Donor-akceptorová interakcia (väzba) dusík-cín je extrémne silná čo je naznačené medziatómovou vzdialenosťou $d(\text{Sn},\text{N}) = 2,271 \text{ \AA}$. Pre porovnanie je možné dodať, že súčet kovalentných polomerov atómov cínu a dusíku je rovný $2,10 \text{ \AA}$.²⁴ V molekule je

možné opäť pozorovať systém striedajúcich sa jednoduchých a dvojitych väzieb uhlík-dusík, čo je zrejme z obrázku 3.4.



Obrázok 3.5: Molekulová štruktúra zlúčeniny **8**. Vodíkové atómy viazané na uhlíkové atómy nie sú pre prehľadnosť zobrazené. Vybrané meziatómové vzdialenosti (Å) a uhly (°): Sn1-Cl1 2,497, Sn1-Cl2 2,439, Sn1-N1 2,271, N1-C1 1,446, N1-C3 1,305, N2-C3 1,370, N2-C4 1,332, N3-C4 1,326; Cl1-Sn1-Cl2 92,56, Cl1-Sn1-N1 86,59, Cl2-Sn1-N1 94,85.

Medziatómové vzdialenosti Sn1-Cl1 (2,497 Å) a Sn1-Cl2 (2,439 Å) nie sú rovnocenné, pre porovnanie súčet kovalentných polomerov atómov cínu a chlóru je rovný 2,41 Å.²⁴ Príčinou tohoto faktu je to, že v kryštále sú prítomné vodíkové väzby N-H...Cl (3,299 Å, 147,57°), vďaka ktorým dochádza k tvore nekonečného lineárneho reťazca (koordinačného polyméru), ktorý je zobrazený na obrázku 3.6.

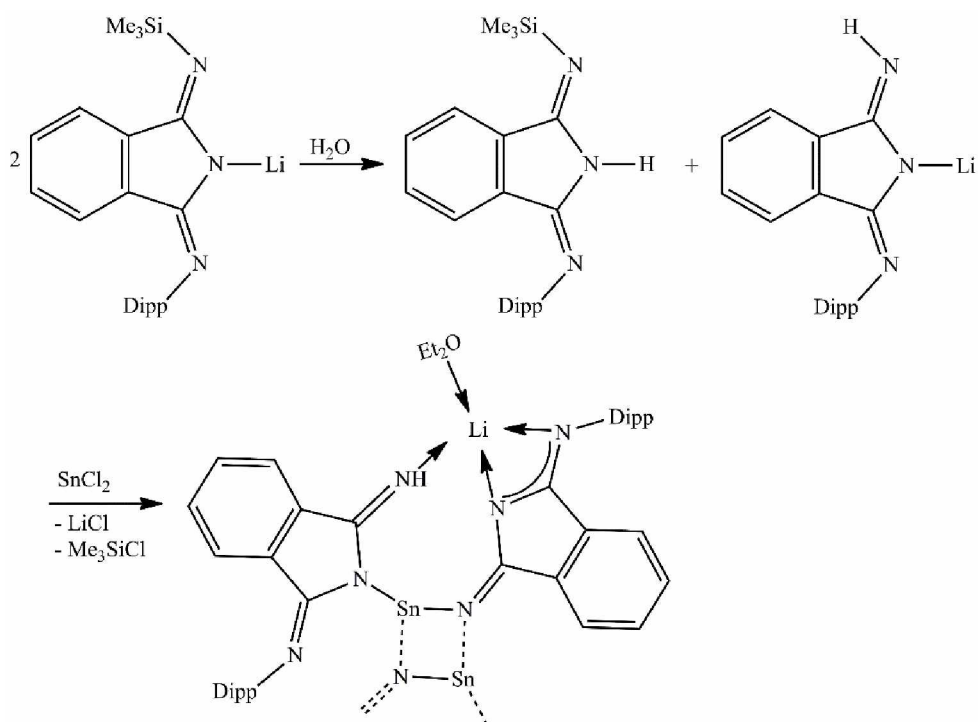


Obrázok 3.6: Nadmolekulárna štruktúra zlúčeniny **8** (žltá - Cl, modrá - N, červená - Si, zelená - Sn, šedá - C). Vodíkové väzby N-H...Cl sú znázornené bledomodrou prerušovanou čiarou.

Štruktúra zlúčeniny **8** bola študovaná ďalej i v roztoku pomocou NMR spektroskopie. Vyhodnotením ^1H ^{13}C spektier bolo zistené, že v počas rozpúšťania monokryštálov zlúčeniny **8** v koordinujúcom rozpúšťadle (THF- d_8) pravdepodobne dochádza k jej rozkladu resp. depolymerizácii, čo sa prejavuje prítomnosťou dvoch sád signálov v pomere 1:1. Jedným z možných vysvetlení je i to, že by mohlo dochádzať k tvorbe príslušného produktu úplnej hydrolýzy podobne ako v prípade zlúčeniny **7**. V ^{119}Sn NMR spektre bol pozorovaný jediný široký signál pri -228,2 ppm (merané v rozsahu +600 – (-600) ppm). Takáto hodnota chemického posunu je charakteristická pre štvorkoordinované zlúčeniny dvojmocného cínu nesúce elektronegatívne substituenty. V tomto prípade sa jedná o koordináciu rozpúšťadla, konkrétne THF- d_8 na atóm cínu. Túto skutočnosť je možné potvrdiť nájdenou hodnotou chemického posunu chloridu cínatého v THF- d_8 ($\delta(^{119}\text{Sn}) = -212$ ppm).

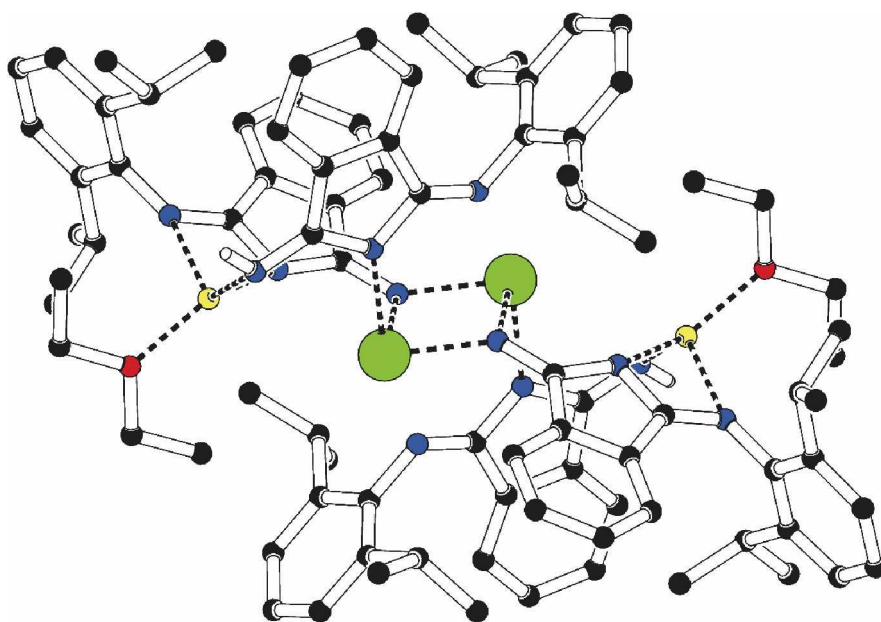
3.4 Izolácia a charakterizácia homoleptického stannylénu **9**

Pri pokuse o prípravu a izoláciu cieleného homoleptického stannylénu **5** (viď kapitola 2.3.3) sa z reakčnej zmesi podarilo izolovať neočakávaný homoleptický stannylén **9** zobrazený na obrázku 3.7. Schématické znázornenie možného sledu reakcií vedúcich k vzniku tohoto stannylénu je na tom istom obrázku. Ako je zo schémy vidieť, tak v prvom kroku dochádza k čiastočnej hydrolýze lítneho prekursoru, ktorý následne reaguje s SnCl_2 prítomným v reakčnej zmesi za vzniku dvojjadrového komplexu **9**.



Obrázok 3.7: Schématické znázornenie možného sledu reakcií vedúcich k vzniku homoleptického stannylénu **9**. Dimérna štruktúra zlúčeniny je naznačená systémom čiarkovaných väzieb.

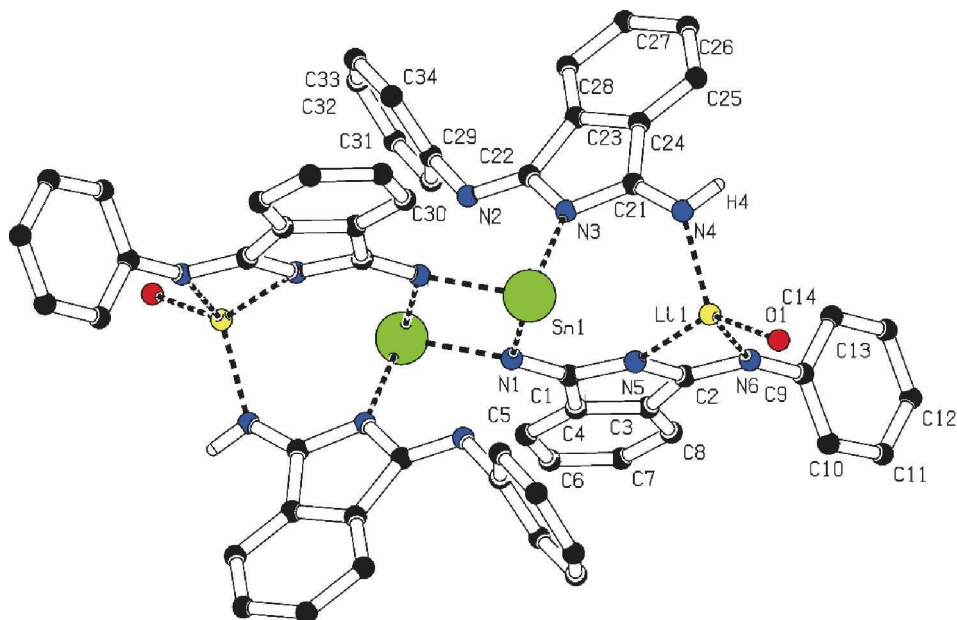
Štruktúra stannylénu **9** v pevnej fázi bola určená röntgenoštruktúrnou analýzou monokryštálov vypestovaných z dietyléteru (obrázok 3.8). Centrálnym motívom tohoto symetrického diméru je štvorčlenný cyklus tvorený dvomi atómami cínu a dvomi atómami dusíku. Na tento kruh sú potom naviazané štyri ligandy na bázi Dipp substituovaných diiminoizoindolov. V molekule diméru sú ďalej prítomné dva dietyléterom solvatované lítne katióny, ktorých kladný náboj je kompenzovaný záporným nábojom systému delokalizovaných π elektrónov dvoch Dipp substituovaných diiminoizoindolových jednotiek (viď obrázok 3.7). Z iného uhlu pohľadu je možné povedať, že koordinačné okolie atómu cínu má tvar trigonálnej pyramídy, ktorej základňa je tvorená tromi atómami dusíku.



Obrázok 3.8: Molekulová štruktúra zlúčeniny **9**. Vodíkové atómy viazané na uhlíkové atómy nie sú pre prehľadnosť zobrazené.

Detailnejšie a prehľadnejšie zobrazenie väzebného usporiadania v zlúčenine **9** je zobrazené na obrázku 3.9. V štvorčlennom dokonale planárnom Sn_2N_2 cykle boli nájdené dve mierne odlišné mediatómové vzdialenosti dusík-cín (2,149 Å a 2,167 Å). Tento systém väzieb by sa na základe svojich mediatómových vzdialeností mohol pokladať za systém kovalentných väzieb dusík-cín ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Sn},\text{N}) = 2,10 \text{ Å}$).²⁴ Na každý atóm cínu je ďalej naviazaná Dipp substituovaná

diiminoizoindolová jednotka, pričom medziatómová vzdialenosť dusík-cín (2,276 Å) má bližšie k donor-akceptorovej väzbe $N \rightarrow Sn$. Prakticky identická hodnota medziatómovej vzdialenosti dusík-cín bola pozorovaná v komplexe **8**.



Obrázok 3.9: Detail molekulovej štruktúry zlúčeniny **9**. Etylové skupiny dietyléteru, diizopropylové skupiny Dipp substituentov a vodíkové atómy viazané na uhlíkové atómy nie sú pre prehľadnosť zobrazené. Vybrané medziatómové vzdialenosti (Å) a uhly (°): Sn1-N1 2,149, Sn1-N1a 2,167, N1-C1 1,289, N5-C1 1,365, N5-C2 1,371, N6-C2 1,290, N6-C9 1,417, N2-C22 1,280, N2-C29 1,419, N3-C21 1,366, N3-C22 1,393, N4-C21 1,297, N4-Li1 2,019, N5-Li1 2,044, N6-Li1 2,226, O1-Li1 1,989; N1-Sn1-N1a 76,37, Sn1-N1a-Sn1a 103,63.

Štruktúra zlúčeniny **9** bola študovaná ďalej i v roztoku pomocou NMR spektroskopie. V 1H NMR spektre je pozorovaná jedna sada relatívne širokých signálov, ktoré potvrdzujú prítomnosť Dipp substituovaných *1H*-izoindol-3-aminových jednotiek. To isté je možné konštatovať i o ^{13}C NMR spektre. V dôsledku dynamického chovania zlúčeniny v roztoku však dochádza k extrémnemu rozšíreniu signálov prislúchajúcich N-C-N-C-N skeletu izoindolovej jednotky. V ^{119}Sn NMR spektrách (merané po celú noc v rozsahu +800 – (-800) ppm) sa nepodarilo nájsť žiadny signál, čo je veľmi pravdepodobne spôsobené už zmieným dynamickým chovaním a teda extrémnym rozšírením signálu atómu cínu.

ZÁVER

V rámci tejto bakalárskej práce prebehli pokusy vedúce k syntéze cínatých komplexov diiminoizoindolov s originálnou kombináciou cínu v oxidačnom stave dva s otvoreným ligandovým systémom. Ukázalo sa však, že dané komplexy sú kvôli svojej vysokej citlivosti voči vzduchu resp. vzdušnej vlhkosti len veľmi obtiažne izolovateľné. Snaha pripraviť tieto originálne cínaté komplexy nás teda priviedla k izolácii a charakterizácii produktov ich čiastočnej a úplnej hydrolyzy.

Prvým zo skúmaných produktov bol (*Z*)-1-((2,6-dimetylfenyl)imino)-*IH*-izoindol-3-amín (**7**), konečný produkt hydrolyzy dimetylfenyl substituovaného ligandu. Táto zlúčenina bola charakterizovaná pomocou röntgenoštruktúrálnej analýzy a NMR spektroskopie, ktorej výsledky poukázali na fakt, že v roztoku zlúčenina prechádza na jeden z dvoch možných izomérov obsahujúcich dva NH fragmenty.

Ďalšou skúmanou zlúčeninou bol adukt chloridu cínateho s (*E*)-1-((2,6-diizopropylfenyl)imino)-*N*-(trimetylsilyl)-*IH*-izoindol-3-amínom (**8**). Tento komplex vznikol hydrolyzou vychádzajúceho lítneho prekursoru a následnou koordináciou chloridu lítneho, pričom donorakceptorová väzba dusík-cín je v tomto prípade extrémne silná. Zaujímavá je aj jeho nadmolekulárna štruktúra, ktorú vďaka prítomnosti vodíkových väzieb N-H \cdots Cl tvorí nekonečný lineárny reťazec (koordináčny polymér).

Tretou skúmanou zlúčeninou bol neočakávaný homoleptický stannylén (**9**), ktorý vznikol čiastočnou hydrolyzou vychádzajúceho lítneho prekursoru a následnou reakciou s chloridom cínatým. Z röntgenoštruktúrálnej analýzy vyplýva, že bol vytvorený symetrický dimér s centrálnym motívom štvorčlenného dokonale planérneho cyklu tvoreného dvomi atómami cínu a dvomi atómami dusíku. Na tento kruh sú potom naviazané štyri ligandy na bázi Dipp substituovaných diiminoizoindolov a dva dietyléterom solvatované lítne katióny, ktorých kladný náboj je kompenzovaný záporným nábojom systému delokalizovaných π elektrónov ligandov.

Je možné skonštatovať, že ďalším faktorom ovplyvňujúcim stabilitu komplexov bola jednoznačne objemnosť diiminoizoindolového ligandu, ktorý nevytvoril dostatočnú stericnú ochranu komplexov. Dôkazom tohoto vplyvu je fakt, že v prípade objemnejšieho diizopropylfeyl substituovaného ligandu sa nám podarilo izolovať produkty čiastočnej hydrolyzy, zatiaľ čo pri dimetylfenyl substituovanom ligande sa podarilo izolovať až produkt hydrolyzy úplnej.

POUŽITÁ LITERATÚRA

1. HEUGEBAERT, Thomas S. A., Bart I. ROMAN a Christian V. STEVENS. Synthesis of isoindoles and related iso-condensed heteroaromatic pyrroles. *Chemical Society Reviews* [online]. **2012**, 41(17), 5626-5640.
2. JOULE, J. A. a K. MILLS. *Heterocyclic chemistry*. 5th ed. Hoboken, N.J.: Wiley, **2009**, 447-450.
3. CRANDALL, Laura A., Catherine A. BOGDANOWICZ, Abed HASHEMINASAB, Kullapa CHANAWANNO, Richard S. HERRICK a Christopher J. ZIEGLER. Re(CO)₃-Templated Formation of Aza(dibenzo)dipyrromethenes. *Inorganic Chemistry* [online]. **2016**, 55(7), 3209-3211.
4. SPECK, Klaus a Thomas MAGAUER. The chemistry of isoindole natural products. *Beilstein Journal of Organic Chemistry* [online]. **2013**, 9, 2048-2078.
5. HERBST, Willy., Klaus. HUNGER a Gerhard. WILKER. *Industrial organic pigments: production, properties, applications*. 3rd, completely rev. ed. Weinheim: Wiley-VCH, **2004**, 401-410.
6. HUNGER, Klaus a Willy HERBST. Pigments, Organic. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* [online]. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., **2000**.
7. SMITH, Hugh M. *High performance pigments*. 2nd, completely rev. and extended ed. Weinheim: Wiley-VCH, **2009**, 221-240.
8. SINGH, Ajai K.; BHANDARI, Sonali. Tin (II and IV) complexes with nitrogen ligands: Review of recent developments. *Main group metal chemistry*, **2003**, 26.3: 155-211.
9. GRAF, Günter G. Tin, Tin Alloys, and Tin Compounds. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* [online]. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., **2000**.
10. DAVIES, Alwyn George. *Organotin chemistry*. 2nd, completely rev. and updated ed. Weinheim: Wiley-VCH, **2004**, 351-368.
11. DIAS, HV Rasika; JIN, Wiechang. Syntheses and Characterization of Tin (II) Complexes Containing 10- π -Electron Ring Systems. *Journal of the American Chemical Society*, **1996**, 118.38: 9123-9126.
12. PATAI, Saul. a Zvi. RAPPOPORT. *The chemistry of organic germanium, tin, and lead compounds*. New York: Wiley, **2002**, 62-64.

13. POWER, Philip P. π -Bonding and the lone pair effect in multiple bonds between heavier main group elements. *Chemical reviews*, **1999**, 99.12: 3463-3504.
14. SASAMORI, T.; TOKITOH, N. Encyclopedia of Inorganic Chemistry II; King, RB, Ed. **2005**, 1698-1740.
15. MIZUHATA, Yoshiyuki; SASAMORI, Takahiro; TOKITOH, Norihiro. Stable heavier carbene analogues. *Chemical reviews*, **2009**, 109.8: 3479-3511.
16. TAJIMA, Tomoyuki, et al. A Kinetically Stabilized Stannanetellone, a Tin– Tellurium Double-Bonded Compound. *Organometallics*, **2006**, 25.15: 3552-3553.
17. SIMONS, Richard S., et al. Synthesis and characterization of the monomeric diaryls $M\{C_6H_3-2, 6-Mes_2\}_2$ ($M = Ge, Sn, \text{ or } Pb$; $Mes = 2, 4, 6-Me_3C_6H_2-$) and dimeric aryl–metal chlorides $[M(Cl)\{C_6H_3-2, 6-Mes_2\}]_2$ ($M = Ge \text{ or } Sn$). *Organometallics*, **1997**, 16.9: 1920-1925.
18. HARRIS, David H.; LAPPERT, Michael F. Monomeric, volatile bivalent amides of group IV_B elements, $M(NR^1)_2$ and $M(NR^1 R^2)_2$ ($M = Ge, Sn, \text{ or } Pb$; $R^1 = Me_3Si, R^2 = Me_3C$). *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1974**, 21: 895-896.
19. www.sigmaaldrich.com
20. www.vwr.com
21. www.solventpurification.com
22. www.linde-gas.cz
23. Sheldrick G. M.: *Acta Cryst A.*, **2015**, *A71*, 3–8.
24. CORDERO, Beatriz, V. GÓMEZ, A. PLATERO-PRATS, M. REVÉS, J. ECHEVERRÍA, E. CREMADES, F. BARRAGÁN a S. ALVAREZ. Covalent radii revisited. *Dalton Transactions*[online]. **2008**, (21), 2832- 2838
25. PYYKKÖ, Pekka a Michiko ATSUMI. Molecular Double-Bond Covalent Radii for Elements Li-E112. *Chemistry - A European Journal*[online]. **2009**, 15(46), 12770-12779