

Magyar Tudományos Akadémia
Biokoordinációs Kémiai
Kutatócsoport

Szegedi Tudományegyetem
Szervetlen és Analitikai Kémiai
Tanszék

**Oxigén, nitrogén és kén donoratomokat tartalmazó
bioligandumok ón(IV)organikus komplexeinek egyensúlyi
viszonyai és szerkezete**

Doktori (Ph.D.) értekezés

Gajdáné Schrantz Krisztina

Szeged

2001

Családomnak

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés és célkitűzések	1
2. Irodalmi áttekintés	3
2.1. Az ón(IV)organikus vegyületek biológiai jelentősége	3
2.2. A nukleinsavak és alkotóelemeik ón(IV)organikus komplexei	7
2.3. A karboxil- és/vagy tiolcsoportot tartalmazó biomolekulák ón(IV)organikus komplexei	10
3. Kísérleti rész	15
3.1. A felhasznált anyagok	15
3.2. A szilárd komplexek előállítása	15
3.2.1. Az adenzin és származékainak di- <i>n</i> -butil-ón(IV)komplexeiről	15
3.2.2. A hidroxil- és merkaptokarbonsavak di- <i>n</i> -butil-ón(IV)- komplexeiről	18
3.3. Az alkalmazott vizsgálati módszerek	19
3.3.1. FTIR- és Raman-spektroszkópia	19
3.3.2. Mössbauer-spektroszkópia	20
3.3.3. Multinukleáris (¹ H, ¹³ C, ¹¹⁹ Sn) NMR-spektroszkópia	22
3.3.4. pH-metriás titrálások	23
3.3.5. Spektrofotometria	24
4. Kísérleti eredmények és értékelésük	25
4.1. A szilárd komplexek szerkezetvizsgálata	25
4.1.1. Az adenzin és származékainak di- <i>n</i> -butil-ón(IV)komplexeiről	25
4.1.2. A hidroxilkarbonsavak di- <i>n</i> -butil-ón(IV)komplexeiről	37
4.1.2.1. Az FTIR- és Raman-spektroszkópiás mérések eredményei	37
4.1.2.2. A Mössbauer-spektroszkópiás mérések eredményei	40
4.1.3. A merkaptokarbonsavak di- <i>n</i> -butil-ón(IV)komplexeiről	44
4.1.3.1. Az FTIR- és Raman-spektroszkópiás mérések eredményei	44
4.1.3.2. A multinukleáris (¹ H, ¹³ C, ¹¹⁹ Sn) NMR-spektroszkópiás mérések eredményei	46
4.1.3.3. A Mössbauer-spektroszkópiás mérések eredményei	49
4.2. Vizsgálatok vizes oldatban	54
4.2.1. A dietil-ón(IV)kation hidrolízise	54

4.2.2. A hidroxikarbonsavak dietil-ón(IV)komplexeiről	55
4.2.3. A merkaptokarbonsavak dietil-ón(IV)komplexeiről	62
5. Összefoglalás	73
6. Summary	77
7. Irodalomjegyzék	80
8. Függelék	88
9. Az értekezés anyagához kapcsolódó közlemények	93
10. A szerző egyéb közleményei	94
Köszönetnyilvánítás	

1. Bevezetés és célkitűzések

A mintegy 150 éve felfedezett organo-ón(IV)-vegyületek első gyakorlati felhasználása az 1950-es évekhez kötődik, s utána rohamos fejlődésnek indult [88Cr]. Az iparban elsősorban, mint PVC stabilizátorok ill. katalizátorok (a poliuretán előállításánál, a szilikon polimerek hideg vulkanizálásánál ill. az átészterezési reakciókban) kerülnek alkalmazásra [73St, 90Ma, 90Ab]. Biológiai hatásukat algásodást gátló festékekben, fatartósítószerekben, valamint agrokémiai gombaölő és rovarirtószerekben használják ki [82Da]. Széleskörű alkalmazásuk eredményeként az ón(IV)organikus vegyületek napjainkra az ökoszisztéma egyik legjelentősebb szennyezőjévé léptek elő, s jelenlétük a humán táplálkozási láncban is kimutatható [92Ts]. Emiatt használatuk az elmúlt években csökkenni kezdett. Ígéretes lehetőséget jelent azonban, az ón(IV)organikus vegyületek alkalmazása a rosszindulatú daganatok és különböző gombafertőzések kezelésében [97Da, 01Pe]. A fent említett kedvező ill. kedvezőtlen sajátságok az elmúlt évtizedekben alapvetően fellendítették az organo-ón(IV)-vegyületek koordinációs kémiájával kapcsolatos kutatásokat. A vizsgálatok kimutatták, hogy az ón(IV)organikus kationnak rendkívül nagy az affinitása a kénhez [90Ba, 92Ti, 93Me, 93Ha, 95Bu1, 97Ka]. Az általunk is vizsgált DMBS (*m*-2,3-dimerkapto-borostyánkősav) például, orálisan adagolva, képes megkötni és a szervezetből kiüríteni a trimetil-ón(IV)kationt. Az így kezelt mérgezett személy néhány hét alatt meggyógyult [92Kr].

Kapcsolódva a Tanszékünkön – több mint tíz éve (1988 óta) – folytatott kutatásokhoz, jelen dolgozatban a biológiai makromolekulákban (fehérjék, RNS, DNS) is megtalálható, -COOH, -OH, -SH, -NH₂, -R-O-PO₃²⁻ donorcsoportokkal rendelkező, kismolekulatömegű bioligandumok diorgano-ón(IV)komplexeinek koordinációs kémiai jellemzését tűztük ki célul, a biológiai makromolekulák és a különböző R₂Sn(IV)kationok kölcsönhatásának mélyebb megismerése érdekében. Ennek megfelelően az alábbi rendszereket tanulmányoztuk:

- ◆ az adenzin és származékainak di-*n*-butil-ón(IV)komplexeit szilárd állapotban
- ◆ a hidroxikarbonsavak di-*n*-butil-ón(IV)komplexeit szilárd állapotban
- ◆ a merkaptokarbonsavak di-*n*-butil-ón(IV)komplexeit szilárd állapotban
- ◆ a hidroxikarbonsavak dietil-ón(IV)komplexeit vizes oldatban
- ◆ a merkaptokarbonsavak dietil-ón(IV)komplexeit vizes oldatban

A szilárd formában előállított komplexek szerkezetét FTIR-, Raman-, Mössbauer-, és

néhány esetben, multinukleáris (^1H , ^{13}C , ^{119}Sn) NMR-spektroszkópiás módszerekkel határoztuk meg. A vizes oldatok egyensúlyi viszonyait pH-metriás, ill. a merkaptokarbonsavaknál spektrofotometriás módszerrel, a képződött komplexek szerkezetét pedig Mössbauer- és ^1H NMR-spektroszkópia segítségével tanulmányoztuk.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Az ón(IV)organikus vegyületek biológiai jelentősége

A vegyületek mérgező hatásáról

Az ón(IV)organikus vegyületek biológiai aktivitása mérgező hatásukból ered. Ez, miközben az emberek életét veszélyezteti, jól irányítva, lehetőséget nyújt a rosszindulatú daganatok ill. káros sejtek, szervezetek leküzdésére [89Mo]. A mérgező sajátságokat a C-Sn kötések száma, ill. az ónhoz közvetlenül kapcsolódó atom(ok) jellege befolyásolja [88Cr, 89Mo].

A trialkil-ón(IV)-vegyületek a legmérgezőbbek. A *Mycobacterium phlei* penészgomba tenyészetén például, az R_2SnX_2 vegyületek LD_{50} értéke jóval nagyobb mint az R_3SnX komplexeké [89Mo]. Az R-csoport szénatomszámának növelésével a mérgező hatás maximumot mutat. Ez a jelenség tipikusnak tekinthető az összes ón(IV)organikus vegyületek esetében. Az emlősökre a trimetil- és a trietil-ón(IV)kationok a legmérgezőbbek. Az előbbieket ugyanakkor hatásos rovarölőszerek is [89Mo]. A triorgano-ón(IV)-vegyületek mérgező hatásukat a mitokondriális oxidatív foszforiláció gátlásával érik el [76Al], a hatásfokuk pedig attól függ, hogy milyen mértékben lép kölcsönhatásba az adott kation az enzimek aktív centrumaiban található aminosavakkal [77Ha]. Az X-csoport általában csak kismértékben befolyásolja a biológiai aktivitást [54Ke, 85Sc] (*I. táblázat*), ha csak önmaga nem biológiailag aktív.

A R_4Sn vegyületekkel kapcsolatos bármilyen aktivitás, a trialkil-ónná történő, *in vivo* [58Cr] vagy *in vitro* [77Ki] átalakulásukból ered.

A monoorgano-ón(IV) ($RSnX_3$) vegyületek a legkevésbé toxikusak. Emlősökre nem fejtenek ki mérgező hatást [78Sm].

A diorgano-ón(IV) (R_2SnX_2) vegyületek, melyek kevésbé toxikusak mint a három alkil- vagy arilcsoportot tartalmazók, valószínűleg a vicinális ditiolcsoporttal rendelkező fehérjékkel lépnek kölcsönhatásba, és így szintén inhibitorai a mitokondriális oxidatív foszforilációnak [76Al, 78Al]. A triorgano-ón(IV)-vegyületekkel ellentétben, az X-csoport befolyásolja mérgező hatásukat [85Bl] (*I. táblázat*). Az R-csoport szénatomszámának növekedése itt is csökkenti az emlősök iránti mérgező hatást [78Sm]. A dioktil-ón(IV)-vegyületek toxicitása pedig már olyan kicsi, hogy az élelmiszercsomagolások készítésénél a PVC stabilizátoraként használják [78Sm, 80Da].

Nagyszámú ón(IV)organikus vegyületnek a rákkeltő hatását is tanulmányozták *in vivo*

körülmények között [69In, 71An, 75Sh, 77An, 79An, 80An], és az eredmény negatív volt. Néhány emlős sejttenyészetben elvégzett *in vitro* vizsgálat alapján a di-*n*-oktil-ón(IV)-dikloridot [86We] és a di-*n*-butil-ón(IV)-dikloridot azonban rákkeltőnek találták [82Li]. Ennek ellenére, az emlősök metabolizmusát modellező teszt, minden vizsgált vegyület esetében, negatív eredményt mutatott [80An].

I. táblázat: Néhány ón(IV)organikus vegyületnek az LD₅₀ értéke. A vizsgálatokat patkányokon végezték. A vegyületeket szájon át adagolták.

vegyület	LD ₅₀
R₃SnX	
Me ₃ SnCl	9-20
Me ₃ SnOCOMe	9
Et ₃ SnCl	10
Et ₃ SnOCOMe	4
Bu ₃ SnCl	122-349
Bu ₃ SnOCOMe	125-380
Okt ₃ SnCl	> 4000
Okt ₃ SnOCOMe	> 1000
R₂SnX₂	
Me ₂ SnCl ₂	74-237
Me ₂ Sn(SCH ₂ COO ⁱ Okt) ₂	620-1380
Et ₂ SnCl ₂	66-94
Bu ₂ SnCl ₂	112-219
Bu ₂ Sn(SCH ₂ COO ⁱ Okt) ₂	510
Okt ₂ SnCl ₂	> 4000
Okt ₂ Sn(SCH ₂ COO ⁱ Okt) ₂	1200-2100

LD₅₀: a tumorsejtek felének elpusztításához szükséges koncentráció (mg/testkg)

Az ón(IV)organikus vegyületek rákellenes hatásáról

Az elmúlt évtizedekben az ón(IV)organikus vegyületekkel kapcsolatos kutatások két irányban fejlődtek. A kutatók egy csoportja kizárólag a biológiai ill. rákellenes hatásukat tanulmányozta, míg a másik csoport az organo-ón(IV)komplexek 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 bizonyított, hogy az organo-ón(IV)kation kölcsönhatásba lép az élő szervezetben található biológiai makromolekulákkal, mint például a celluláris vagy a sejtmembrán fehérjével [81Si, 87Al] ill. a macskafélék és a patkány hemoglobinjával [79El, 86Si].

Az ón(IV)organikus vegyületek tumorellenes hatását már 1929-ben elkezdték

tanulmányozni, azonban az első szisztematikus vizsgálatokat csak 1973–1977 között végezték el. A nagyszámú tanulmányozott vegyület közül 13-at, nagyrészt di- és tributil- ill. fenil-ón(IV)-vegyületet aktívnak találtak, azonban ez az aktivitás nem volt elegendő további vizsgálatok engedélyezéséhez [88Cr]. Az elkövetkezendő években túlnyomórészt diorgano-ón(IV)-vegyületek kerültek vizsgálatra, amelyeknek majdnem 50%-a, kismértékben ugyan, de aktívnak bizonyult az egerek P388 limfocitás leukémiájával szemben [83Na].

1980-ban Crowe és *mtsi.* részletesen beszámoltak egy sorozat diorgano-ón(IV)-dihalogenid és pszeudohalogenid komplexek ($R_2SnX_2 \cdot 2L$, $R = Me, Et, Pr, n-Bu$ vagy Ph ; $X = F, Cl, Br, I$; $2L =$ bipyridil, fenantrolin, 2-amino-metilpiridin; $L =$ dimetil-szulfoxid, piridin stb.) tumorellenes hatásáról [80Cr]. A vegyületeket a síknégyszetes Pt(II)komplexek mintájára tervezték, melyekben a halogénatomok *cisz*-helyzetben vannak. Mivel az ón(IV)organikus vegyületek nem képeznek síknégyszetes komplexeket, kétfogú ligandummal reagáltatva oktaéderes (okt) komplexek alakulnak ki, amelyekben a halogének ugyancsak *cisz*-helyzetben vannak, ami fontos feltétele az aktivitásnak. Úgy találták, hogy a $Et_2SnCl_2 \cdot 2L$ komplexek rendkívül aktívak. Mivel a ligandumok önmagukban nem mutattak aktivitást, a Et_2SnCl_2 viszont igen, a hatást az utóbbinak tulajdonították. A ligandum valószínűleg a Et_2SnCl_2 bejuttatásáért felelős a tumor sejtekbe, ahol ő maga, vagy a hidrolitikus terméke, kölcsönhat az aktív centrumokkal. Ezt a feltevést támasztja alá az a tény is, hogy a Et_2SnCl_2 hidrolitikus terméke, a $(Et_2SnO)_n$, ugyancsak aktív a vizsgált rendszerben. A R_2SnX_2 komplexek Lewis-savasságának, valamint a halogének elektronegativitásának összehasonlítása a vegyületek aktivitásával, arra a következtetésre juttatta a szerzőket, hogy a közepesen stabil komplexek a leghatásosabbak.

Barbieri és *mtsi.* [82Ba] az adenin és glicil-glicin néhány ón(IV)organikus (R_2SnO , $R = Me, n-Bu, n-Oct$ és Ph) származékát állították elő és egereken vizsgálták a P388 limfocita leukémia elleni aktivitásukat. A komplexek nagy aktivitást mutattak, melyet az előbbieken tárgyalt hatásmechanizmusnak tulajdonítottak.

Köpf és Köpf-Meier [83Kö] kapcsolatot kerestek a különböző metallocén-dikloridok és a ciszplatin rákellenes aktivitása ill. a Cl-M-Cl kötésszög nagysága között, sikertelenül. Az adatok részletesebb tanulmányozása azonban rámutatott arra, hogy az aktív komplexekben az Sn-N kötés átlagos hossza > 239 pm, míg az inaktívokban ennél rövidebb. Ebből arra következtettek, hogy a stabilabb komplexek (rövidebb Sn-N kötéssel) kisebb aktivitással rendelkeznek, ill., hogy a kétfogú ligandum predisszociációja fontos lépés lehet a vegyület hatásmechanizmusában.

Még számos, Sn-O, Sn-S és Sn-N kötéssel rendelkező, diorgano-ón(IV)-vegyületet

[82Ba, 83Sa, 85Hu, 88Cr] vizsgáltak az egerek P388 limfocitás leukémiája ellen, és a dietil-ill. a difenil-származékokat találták a legaktívabbnak. Érdekes, hogy a purin-6-tiol di-*n*-butil-ón(IV)komplexe inaktív [85Hu], ugyanakkor a ligandumot a leukémia gyógyításában használják.

Atassi arról számol be, hogy a vizsgált ón(IV)organikus vegyületek rosszul oldódnak vízben, és ez jelentősen csökkenti aktivitásukat [85At]. Ennek kiküszöbölése érdekében a $[R_2Sn(-SCH_2CH_2SO_3)_2]^{2-}$ aniont tartalmazó komplexeket állítottak elő [85Hu], azonban aktivitásuk igen kicsinek bizonyult. Ugyanakkor számos, vízben rosszul oldódó komplex aktivitása figyelemre méltó [88Cr, 89Mo].

Huber és *mtsi.* 20 di- és triorgano-ón(IV) vegyület (pl. R_2SnL , $R = Me, Bu, Ph$; $LH_2 = L$ -cisztein és $Bu_2Sn(put)_2$; $put =$ purin-6-tiol) tumorellenes hatását vizsgálták és összefüggést kerestek a szerkezet és az aktivitás között [85Hu]. Arra a megállapításokra jutottak, hogy minden aktív komplexben (i) rendelkezésre áll legalább egy üres koordinációs hely és (ii) jelen van a stabil Sn-N és/vagy Sn-S kötés amely (iii) lassan hidrolizál.

Az elmúlt évtizedben Gielen és *mtsi.* szintén nagyszámú di- és triorgano-ón(IV) vegyületnek vizsgálták a szerkezetét és *in vitro* tumorellenes hatását néhány humán sejten [92Gi1, 92Gi2, 92Gi3, 95Gi, 95Gi1, 99Gi]. A fenil-ón(IV)-származékok közül a trifenil-ón(IV)-benzoátokat találták a leghatásosabbnak [92Gi2]. A dibutil-ón(IV)-karboxilátok ill. -benzoátok még a ciszplatinnál is hatásosabbnak bizonyultak, például az MCF-7 humán emlőrák sejteivel szemben [95Gi, 95Gi1, 99Gi] (*II. táblázat*).

A felsoroltakon kívül még számos kutatócsoport foglalkozik hasonló vegyületek vizsgálatával [pl. 92Se, 93Ne, 96Al, 97Ng, 98Sw], azonban még egyet sem próbáltak ki

II. táblázat: Néhány *n*-Bu₂Sn(IV)-bisz(diklorobenzoát) és két már klinikai használatban lévő tumorellenes gyógyszer négy humán ráksejtenyészetre vonatkozó, *in vitro* meghatározott, ID₅₀ (ng ml⁻¹) értéke [95Gi]

vegyület	MCF-7 (mellrák)	EVSA-T (mellrák)	IGROV (petefészekrák)	A498 (veserák)
[2,3-(OH) ₂ C ₆ H ₃ COO] ₂ SnBu ₂	7	43	51	50
[2,4-(OH) ₂ C ₆ H ₃ COO] ₂ SnBu ₂	16	54	85	130
[2,5-(OH) ₂ C ₆ H ₃ COO] ₂ SnBu ₂	4	48	60	100
[2,6-(OH) ₂ C ₆ H ₃ COO] ₂ SnBu ₂	15	58	110	130
[3,5-(OH) ₂ C ₆ H ₃ COO] ₂ SnBu ₂	130	130	120	280
Karboplatin	5500	1100	780	3500
Ciszplatin	800	1200	79	1200

ID₅₀: a tumorsejtek felének hatástalanításához szükséges koncentráció

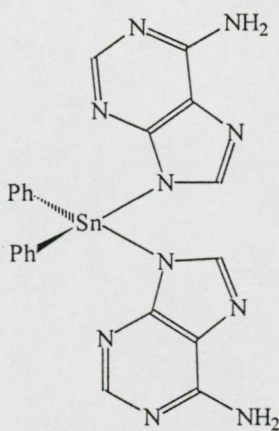
klinikai körülmények között. Ez azért különös, mert a ciszplatin kiváltotta mellékhatások nem jelentkeztek az ón(IV)organikus vegyületekkel kezelt állatokban.

2.2. A nukleinsavak és alkotóelemeik ón(IV)organikus komplexei

Az ón(IV)organikus vegyületek és nukleinsavak ill. alkotóelemeik kölcsönhatása iránti érdeklődés elsősorban az előbbiek tumorellenes hatásából ered. A modellvegyületek mellett, amelyekben az organo-ón(IV)kation a nukleotidhoz vagy nukleozidhoz koordinál, számos kutató előállította a nukleotidok egyes komponenseinek – purin és pirimidin bázisok, szénhidrátok és foszforsavak – ón(IV)organikus komplexeit is.

a) A purin és pirimidin bázisok ón(IV)organikus komplexei

Pellerito és *mtsi.* bisz(adenin)-diorgano-ón(IV)-származékokat állítottak elő (nukleofil reagens segítségével) és Mössbauer-spektroszkópiával tanulmányozták szerkezetüket. Az eredmények tetraéderes (tet) geometriára utaltak, bár a *cisz*- R_2SnN_4 konfigurációt nem lehetett teljes mértékben kizárni [76Pe]. A difenil-ón(IV)-származéknak (1. ábra) tumorellenes hatását is megvizsgálták, és hasonlóan találták más difenil-ón(IV)-vegyületek aktivitásához [91Ba1]. Az előbbiekhöz hasonló körülmények között a R_2SnCl_2 nem reagál guaninnal, citozinnal, timinnel, uracillal és teofilinnel [85Ca].



1. ábra

A $Ph_2Sn(adenin)_2$ szerkezete

A Me_2SnCl_2 és a purin acetonos oldatából kikristályosodott anyagban a hidratált Me_2SnCl_2 hidrogénhidakon keresztül koordinálódik négy purin molekulához [85Va].

A 6-tiolpurin (6-TPH₂) és az ón(IV)organikus kation közötti reakció az előbbieknél összetettebb. A képződött termék összetétele függ a hőmérséklettől [85Hu]. 0°C-on, Me₃SnOH-dal vagy Bu₃SnOH-dal egy analitikailag tiszta anyagot kaptak, amely a Mössbauer-spektroszkópiás adatok szerint polimer szerkezetű, és {N,N} ill. {S,N} koordinált központi ónatomot tartalmaz. 0°C fölött csak az {N,N} koordinált termék keletkezik. A Ph₃SnOH-al, mindkét reakció során csak egy termék keletkezik, melyben {N,N} és {S,N} koordinált az organo-ón(IV)kation [82Ba1, 85Ba]. A dibutil-ón(IV)kation oktaéderez (okt) komplexet képez a 6-TPH₂-vel [82Ba1].

b) Az organo-ón(IV)-foszfátok

Számos foszforsav ón(IV)organikus észterét állították elő, beleértve a PO₄³⁻ [73Ch, 77Ch, 77As], HPO₃²⁻ [73Ch], RPO₃²⁻ [77Ch], H₂PO₂²⁻ [73Ch, 77Ch], R₂PO₂²⁻ [72Ta], PhPO₃²⁻ [81Mo, 83Cu], (PhO)PO₃²⁻ [87Ba], (PhO)PO₃⁻ [82Mo2, 87Ba], (PhO)₂PO₂⁻ [82Mo2], (R₂N)₂PO₂⁻ [86Mo] és R₂PO₂⁻ [69Ri, 90Ba] anionok származékait. Általánosan az a következtetés vonható le, hogy a foszforsav hídligandumként viselkedik és polimer szerkezetű ón(IV)organikus észtereket képez. Ezt a (Me₂Sn)₃(PO₄)₂ · 8H₂O [77As], a Me₃SnO₂P(Ph)(OH) [81Mo] és a hexamer Ph₃SnO₂P(OPh)₂ [82Mo1] komplexek röntgendiffrakciós vizsgálata is alátámasztotta.

c) A nukleozidok és nukleotidok ón(IV)organikus komplexei

Nagyszámú ón(IV)organikus nukleozidszármazékot állítottak elő a megfelelő organo-ón(IV)-vegyület és a nukleozid metanolban való refluxálásával [74Wa, 77Pe, 84Ru, 86Ca, 87Gi]. Minden esetben az ón(IV)organikus rész a 2',3'-hidroxilcsoportokhoz koordinálódik. Az NMR- és IR-spektroszkópiás mérési eredmények alapján kizárható az organo-ón(IV)kation kölcsönhatása a ligandum bázis nitrogénatomjával. A komplexek szerkezete, a Mössbauer-spektroszkópiás adatok alapján [84Ru], hasonló az egyszerű diorgano-ón(IV)-szénhidrát komplexek szerkezetéhez (*cis*-R₂SnO₃).

Vizes oldatban, pH 4-5 körül a Me₂SnCl₂ nehezen oldódó polimert képez az adozinnal, a guanozinnal és az inozinnal, amelyekben a D-ribóz egyfogú ligandumként koordinálódik az ón központi atomhoz. A ¹H NMR-spektroszkópiás adatok szerint, a koordinációban a 2'-OH-csoport vesz részt [86Ca]. Ez a tanulmány rávilágított arra a lehetőségre, hogy az organo-ón(IV)kation az RNS-hez is a szabad 2'-OH-csoporton keresztül kapcsolódik. A diorgano-ón(IV)-nukleotid származékokban az organo-ón(IV)kation csak a foszfátcsoportokhoz koordinálódik [87Ba, 90Ba, 99At], és mind a fizikai tulajdonságaik,

mind a Mössbauer-spektroszkópiás adatok polimer szerkezetű vegyület képződésére utalnak. A Δ -értékek (2,90-3,80 mms^{-1}) azonban jelentősen alacsonyabbak a modellrendszernél $\{\text{R}_2\text{Sn}[\text{O}_2\text{P}(\text{OPh})_2]_2, \Delta \approx 4,7 \text{ mms}^{-1}\}$ mért értéknél, amelyhez *transz*- R_2SnO_4 geometriát rendeltek [82Mo2, 87Ba]. A különbséget a C-Sn-C kötőszög csökkenésével magyarázták.

A legújabb eredmények azt mutatták, hogy savas közegben a nukleotidok (5'-ATP, 5'-GMP) foszfátcsoportja, míg lúgos közegben a ligandum szénhidrát részének alkoholos hidroxilcsoportjai koordinálnak a dimetil-ón(IV)kationhoz [99Ja]. A pH-metriás módszerrel meghatározott képződési állandók alapján az 5'-ATP komplexe a legstabilabb. A D-ribóz és a 2-dezoxi-D-ribóz komplexeinek stabilitási állandóit összehasonlítva elmondható, hogy stabilabb komplexek képződnek, ha *cisz*-helyzetben két alkoholos hidroxilcsoport áll rendelkezésre a koordinációhoz, amelyek kelátgyűrűt kialakítva kapcsolódnak a fémionhoz. Hasonló következtetésekre jutottak a dietil-ón(IV)kation 5'-GMP és 5'-IMP származékának vizsgálatánál is [98Ya].

A triorgano-ón(IV)-nukleozid származékokban az elsődleges kötőhely a foszfátcsoport [74Wa, 90Ba], azonban a tributil-ón(IV)-5'-AMP és 5'-GMP származékokban 2:1 fém-ligandum arányú komplexek képződését is feltételezik, ahol az egyik fémion a D-ribózhoz, a másik a foszfátcsoporthoz koordinálódik [99At]. Vizes oldatban az 5'-AMP [87Hy, 90Ba] és az 5'-IMP [87Hy] csak kis stabilitású komplexeket képeznek a $[\text{Me}_3\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ kationnal.

d) A nukleinsavak ón(IV)organikus komplexei

Az utóbbi időben több, a natív RNS és DNS, illetve ón(IV)organikus vegyületek kölcsönhatásával foglalkozó dolgozat született [91Ba, 92Ba, 99Ba]. Egy natív DNS (borjú thymus) vizes oldatához a $[(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n]$ etanolos oldatát hozzáadva, csapadék [valószínűleg $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{DNS-foszfodiészter})_2$] válik ki, amelyben az ón(IV)organikus kation körüli geometria *transz*-oktaédes (okt), lineáris C-Sn-C kötéssel [91Ba]. Ugyanezen DNS kölcsönhatását vizsgálták $\{\text{S},\text{N}\}$ -koordinált (2-merkaptó-piridin, 2-merkaptó-pirimidin) dimetil-ón(IV)-származékokkal is [99Ba]. 1:1 sztöchiometriájú adduktumokat feltételeztek, melyek a komplexkation és a DNS foszfodiésztercsoport foszfáttoxigénjének elektrosztatikus kölcsönhatásával képződnek. A Mössbauer-spektroszkópiás mérések adatai oktaédes (okt) vagy trigonális bipiramisos (tbp) geometriára utalnak, melyekben a lehetséges donortomok a ligandum $\{\text{S},\text{N}\}$ és $\{\text{S}\}$, illetve a víz oxigénatomja.

Vizes oldatban vizsgálták a dimetil-ón(IV)kation kölcsönhatását az $[5'\text{-d}(\text{CGCGCG})_2]$ DNS fragmensel [99Ja]. A ^{31}P NMR-spektroszkópiás mérések eredményei szerint a DNS fragmens foszfátcsoportjai pH 4,5-7,0 között koordinálnak a fémhez. Az 1D és 2D ^1H

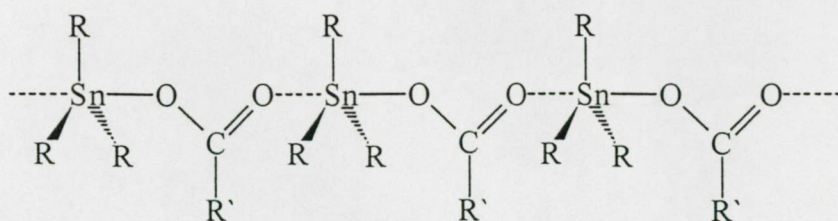
NMR-spektrumok vizsgálata azt mutatta, hogy a fragmens bázis és szénhidrát része nem vesz részt a koordinációban.

2.3. A karboxil- és/vagy tiolcsoportot tartalmazó biomolekulák ón(IV)organikus komplexei

A ligandumok ezen csoportjában a triorgano-ón(IV)-monokarboxilátok előállítását, tulajdonságait és reaktivitását vizsgálták a legtöbbet [85Bl], mivel e vegyületeket kiterjedten alkalmazzák az iparban [88Cr, 89Mo]. Kisebb mértékben az analóg di- és polikarbonsavszármazékokat is vizsgálták, és meghatározták számos triorgano-ón(IV)-diciklohexilammóniumkarboxilát kristályszerkezetét [90Ng, 92Ng, 98Ng].

Holeček és *mtsi.* hat tributil-ón(IV)-citrát illetve három tributil-ón(IV)-propán-1,2,3-trikarboxilát $[R^1C(CH_2)_2(COOR_2)_3]$, ahol $R^1 = OH$ vagy H , $R^2 = H, Bu_3Sn, C_6H_{11}NH_3, (CH_2)_5NH_2, (C_6H_{11})_2NH_2$] szerkezetét vizsgálták [99Ho]. Eredményeik szerint, nem koordinálódó oldószerben izolált molekulaként vagy ionpárként vannak jelen a vegyületek. A központi ónatom körül pszeudotetraédes geometria alakul ki. Koordináló oldószerben az organo-ón(IV)kation *transz*-trigonális bipiramisos (tbp) geometriájú, az oldószer bekötése miatt. A butilcsoportok az ekvatoriális síkban, az egyfogú karboxilátcsoport oxigénje és az oldószermolekula pedig axiális helyzetben találhatóak. Szilárd fázisban, néhány esetben polimer komplex képződik, amelyben hídként koordinálódó karboxilátcsoportok találhatóak, ami jellemző a legtöbb triorgano-ón(IV)karboxilátra [87Ng, 91Ng, 94Ti] (2. ábra). A különböző hidroxikarbonsavak ón(IV)organikus komplexeiben hídképző hidroxilcsoport vesz részt a koordinációban [94Ti]. Azonban a fent említett polimerizáció nem történik meg, ha az alkilcsoportok nagyok [95Sa]. Így például az $i\text{-Pr}_3\text{Sn-OCOCH}_3$ monomer, melyben az ón tetraédes (tet) geometriával rendelkezik.

A diorgano-ón(IV)karboxilátok jelentősége az *in vitro* és *in vivo* tumorellenes hatásukból, valamint az emlősökben kifejtett alacsony toxicitásukból ered [88Cr, 89Mo]. Davis és *mtsi.* egyszerű módszert javasoltak e komplexek előállítására [71Da], amely szerint az elő lépésben organo-ón(IV)-vegyületet és *n*-propanolt refluxáltak benzolban vagy toluolban, majd az így kapott disztannoxánt szobahőmérsékleten reagáltatták a karbonsavval. A módszer előnye az, hogy a magas hőmérsékletre, ill. vízre érzékeny karbonsavszármazékok is előállíthatók voltak, mivel a reakcióban képződött vizet, a víz/propanol/toluol (benzol) azeotróp elegy desztillálásával eltávolították.



2. ábra

A triorgano-ón(IV)karboxilátok jellemző szerkezete szilárd fázisban

Az indol-3-ecetsav néhány diorgano-ón(IV)-származékának (Me, Et, *n*-Pr, *n*-Bu, *n*-Oc) IR-, ^1H és ^{13}C NMR-spektroszkópiás vizsgálata [93Sa] arra mutatott, hogy az NH-csoport nitrogénatomja nem vesz részt a koordinációban. Dimetil-ón(IV)kationnal Sn-O-Sn hidas dimer képződik kétfogú karboxilátcsoportokkal, míg a többi komplex tetramer, két trikoordinált oxigénhíddal ill. két kétfogú és két egyfogú karboxilátcsoporttal. Ezt a szerkezetet a röntgendiffrakciós mérések is igazolták [89Sa]. Az *o*-ánizssav (2-CH₃OC₆H₄COOH) di-*n*-butil-ón(IV)-származéka az indol-3-ecetsavéval teljesen azonos szerkezetű tetramer, melyben az organo-ón(IV)kation oktaéderes (okt) geometriával rendelkezik [90Pa].

Vizes oldatban több egyszerű karbonsav dimetil-ón(IV)komplexének egyensúlyi állandóit és részecske- eloszlását határozták meg [90Ar, 92Cu, 97St]. Arena és *mtsi.* [90Ar] a dimetil-ón(IV)-ecetsav, -malonsav és -borostyánkősav rendszereket tanulmányozták pH-metriás és kalorimetriás módszerrel. Megállapították, hogy mind a három ligandum vegyes ligandumú hidroxokomplexeket is képez, és egyik sem képes nagymértékben visszaszorítani az dimetil-ón(IV)kation hidrolízisét. Termodinamikai adatok alapján, a bisz-komplexek képződése a metilcsoportok kevésbé kedvezményezett, *transz-cisz* átrendeződésével jár. De Stefano és *mtsi.* hasonló eredményre jutottak, a dimetil-ón(IV)-ecetsav, -malonsav, 1,2,3-propán-trikarbonsav és 1,2,3,4-bután-tetrakarbonsav rendszereket vizsgálva [97St]. A dimetilón(IV)-iminodiacetát, -oxidiacetát és -tiodiacetát rendszerekben a dimetil-ón(IV)kation konformációs flexibilitására mutattak rá, ami a Me-Sn-Me kötésszög változékonyságában nyilvánult meg [92Cu].

De Stefano és *mtsi.* az előbbi ligandumok (citráttal és benzén-hexakarboxiláttal bővítve a sort) trimetil-ón(IV)komplexeit is tanulmányozták vizes oldatban [99St]. Megállapították, hogy minden rendszerben stabil ML és ML₂ részecskék képződnek. A tetra- és hexakarboxilátok M₂L komplexet is képeznek. Hynes és *mtsi.* nagyszámú, különböző donoratomokat tartalmazó karbonsav kölcsönhatását tanulmányozták trimetil-

ón(IV)kationnal, vizes oldatban [87Hy]. Az ecetsavval csak ML komplex képződött, függetlenül az alkalmazott fém:ligandum aránytól. A borostyánkősavtól eltérően, ahol MLH és M_2L részecskét is találtak, a malonsav csak M_2L komplexet képez. Ugyanakkor a trimetil-ón(IV)kation nem képes deprotonálni a borkősav hidroxilcsoportjait, az M_2L komplexe kisebb stabilitású, mint a malon- vagy borostyánkősavnál képződött analóg részecske.

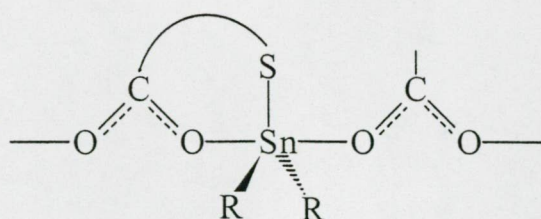
Érdekes, hogy a fent felsorolt és ezekhez hasonló egyszerű mono-, di- illetve hidroxikarbonsavak di- és trietil-ón(IV)komplexeit csak szilárd fázisban tanulmányozták. Egyensúlyi vizsgálatok vizes oldatban nem történtek.

Az ón(IV)organikus vegyületek az élő szervezetekbe bejutva a biomolekulák tiolcsoportjaival reagálnak, Sn-S kötések kialakítva [92Mu]. Ismert, hogy a $Me_3Sn(IV)$ -, $Et_3Sn(IV)$ -, $n-Bu_3Sn(IV)$ - és $Me_2Sn(IV)$ kationok, vizes oldatban és fiziológiás pH-n, a macskák és patkányok hemoglobinjához, azok cisztein tiolcsoportján (és hisztidin nitrogénjén) keresztül koordinálódnak [79El, 84Ch, 86Si, 89Ba, 90Ba]. A tiolcsoport számos biomolekulában a karboxilcsoporttal együtt van jelen. Ilyenek például az aminosavak és a glutation (γ -glutaminciszteiniglicin), amelynek alapvető szerepe van különböző detoxifikálási folyamatokban. A merkapto-karboxilát komplexeket az iparban is nagy mennyiségben használják, mint PVC stabilizátorokat [98Ca].

Igen nagyszámú 1,1-ditiolát ón(IV)organikus komplexét vizsgálták meg az elmúlt évtizedben [92Da, 92Ti]. Minden esetben úgy találták, hogy a ligandum kétfogúként, két aszimmetrikus Sn-S kötést kialakítva, koordinálódik az organo-ón(IV)kationhoz, és trigonális bipiramisos (tbp) vagy oktaédes (okt) geometriájú komplex képződik.

A monotibenzoészav trifetil-ón(IV)komplexének [95Te] és a 2-tionaftalén kilenc di- és triorgano-ón(IV)komplexének [97Ka] szerkezetét határozták meg röntgendiffrakciós ill. IR-, MS-, NMR- (1H , ^{13}C , ^{119}Sn) és ^{119}Sn Mössbauer-spektroszkópiával. Az ón központi atom minden komplexben tetraédes (tet) geometriájú, 240 pm átlagos Sn-S kötéshosszal. A ligandumok egyfogú anionként koordinálódnak a központi fémionhoz.

Lockhart és *mtsi.* a 3-tiopropionát di-*n*-butil-ón(IV)komplexét vizsgálták szilárd fázisban és oldatban [88Lo]. A komplex szerves oldószerben monomer és oligomer formában is jelen van, míg szilárd fázisban ciklikus hexamert alakít ki, axiális kétfogú hídként koordináló karboxilát- és ekvatoriális tiolátcsoporttal a trigonális bipiramisos (tbp) geometriájú organo-ón(IV)kation körül (3. ábra). Ezen eredmények szolgáltatták az első közvetlen bizonyítékot a ciklikus oligomerek létezéséről szilárd fázisban. Az előbbivel azonos, ciklikus hexamer szerkezetű a dibutil-ón(IV)-tioszalicilát komplex is [93Me].



3. ábra

A diorgano-ón(IV)-merkaptó-karbonsav komplexek jellemző szerkezete szilárd fázisban

Casas és *mtsi.* [98Ca] 13 diorgano-ón(IV)-3-(2-aryl)-2-szulfanilpropénsav komplexet vizsgáltak és meghatározták a szerkezetüket. Minden vegyületnek a már említett polimer szerkezetet javasolják, amit a piridinszármazék esetében röntgendiffrakciós mérésekkel is igazoltak. Néhány ω -merkaptó-karbonsav ón(IV)organikus komplexeit is vizsgáltak IR- és Mössbauer-spektroszkópiával [73St]. Amíg a dialkil-ón(IV)-származékok polimer, a trialkil-ón(IV)komplexek kétmagvú monomer és polimer szerkezetet is kialakíthatnak.

A merkaptó-karbonsavak (merkaptó-ecetsav, 3-merkaptó-propánsav, merkaptó-szalícilsav [93Ha], merkaptó-borostyánkősav [93Ha, 93Sa1], tiodiecetsav [93Sa1]) diorgano-ón(IV)komplexeinek IR-, Mössbauer- és NMR-spektroszkópiás vizsgálata szintén a **3. ábrán** látható polimer szerkezetre utalnak. A tiodiecetsav diorgano-ón(IV)komplexeiben a karboxilátcsoport egyfogúként koordinálódik, a központi fémion körül tetraédes (tet) geometriát kialakítva, míg a triorgano-ón(IV)komplexek kétmagvú monomerek, melyekben kétfogú karboxilátcsoport koordinálódik a trigonális bipiramisos (tbp) geometriájú fémionhoz.

A merkaptó-karbonsavak ón(IV)organikus komplexeinek egyensúlyi viszonyairól és szerkezetükről vizes oldatban, nincs sok információ az irodalomban, és az is kizárólag di- és trimetil-ón(IV)komplexekre vonatkozik.

Hynes és *mtsi.*, többek között a 2-merkaptó-etanol, merkaptó-borostyánkősav, penicilamin, cisztein ill. glutation és a trimetil-ón(IV)kation közötti komplexképződést vizsgálták pH-metriás módszerrel (25°C , $0,3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaClO}_4$) [87Hy]. Az első két rendszerben csak ML ill. ML és ML_2 , míg a többiben kizárólag MLH komplex képződését találták. A penicilamin komplexe kivételével, a többi komplex stabilitása nagy. A Me_2SnCl_2 - és Me_3SnCl -glutacion rendszerek pH-függését is vizsgálták Mössbauer- és ^1H NMR-spektroszkópiával [93Ca]. Úgy találták, hogy az előbbiben 2:1, az utóbbiban 1:1 fém:ligandum arányú komplex képződik, amelyben a tiolát-, az amid- és/vagy az aminocsoport nitrogénatomja koordinálnak a trigonális bipiramisos (tbp) geometriájú fémionhoz.

Az L-cisztein [88Si, 95Bu1] ill. származékai (*S*-metil-cisztein, *N*-acetyl-cisztein) és a dimetil-ón(IV) rendszerek egyensúlyi viszonyait is vizsgálták vizes oldatban, IR-, ¹H NMR- és gyorsfagyasztott oldatok Mössbauer-spektroszkópiájával. Az L-cisztein pH 2 felett a deprotonált tiolcsoportjával koordinálódik a [Me₂Sn(H₂O)_n]²⁺kationhoz, és trigonális bipiramisos (tbp) szerkezetű részecske képződik, amelyben a két vízmolekula az axiális helyzetet foglalja el. Fiziológias pH-n az aminocsoport kiszorítja az egyik vízmolekulát, míg pH 10 felett az aminocsoportot a hidroxidion cseréli fel.

3. Kísérleti rész

3.1. A felhasznált anyagok

A vizsgált ligandumok (4a. és 4b. ábra) és az ón(IV)organikus vegyületek a kereskedelemben kapható anyagok voltak: glikolsav (GS, Merck), tejsav (TS, Reanal) és nátrium-sója (TNa, Reanal), borostyánkősav (BS, Sigma), almasav (AS, Sigma), borkősav (BKS, Reanal), merkaptó-ecetsav (MES, Aldrich), merkaptó-propánsav (MPS, Aldrich), merkaptó-borostyánkősav (MBS, Sigma), *m*-2,3-dimerkaptó-borostyánkősav (DMBS, Fluka), adenzin (Ado, Aldrich), adenzin-5'-monofoszfát (AMP, Aldrich), adenzin-5'-trifoszfát (ATP, Aldrich), 1-metil-adenzin (Meado, Aldrich), piridoxál-5-foszfát (PirP, Aldrich), β -nikotinamid-adenin-dinukleotid-foszforsav (NADPH, Fluka), dimetil-ón(IV)-diklorid (Me_2SnCl_2 , Fluka), dietil-ón(IV)-diklorid (Et_2SnCl_2 , Alfa Aesar), di-*n*-butil-ón(IV)-diklorid ($n\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$, Fluka), di-*n*-butil-ón(IV)-oxid ($n\text{-Bu}_2\text{SnO}$, Fluka).

A fenti anyagokat további tisztítás nélkül alkalmaztuk.

A hidroxid- és merkaptó-karbonsavak nátrium-sóját (a TS kivételével) a ligandumok tömény vizes oldatából állítottuk elő, ekvimoláris NaOH hozzáadásával.

3.2. A szilárd komplexek előállítása

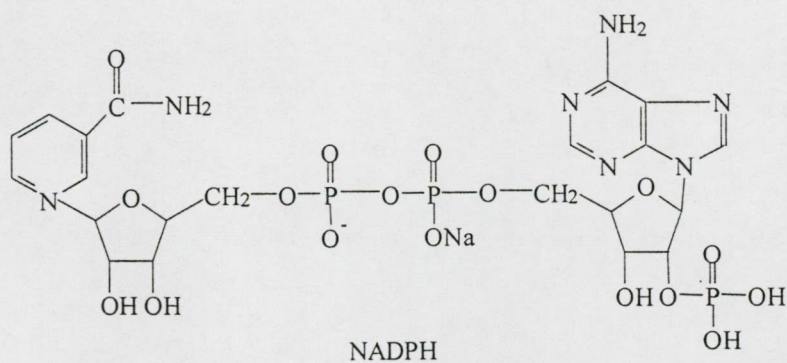
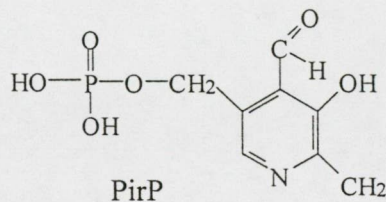
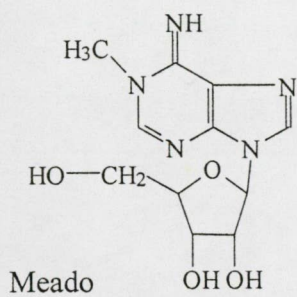
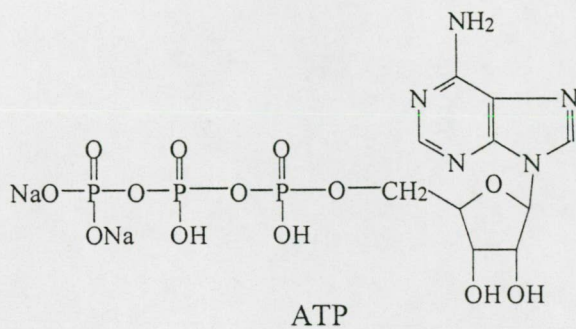
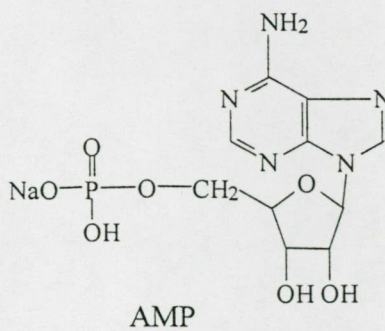
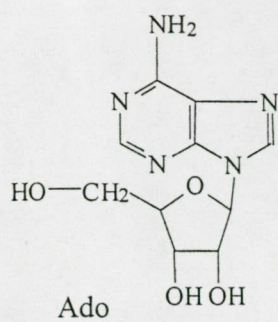
3.2.1. Az adenzin és származékainak di-*n*-butil-ón(IV)komplexeiről

a., A $n\text{-Bu}_2\text{SnO}$ -dal képzett komplexek előállítása: a ligandum és a $n\text{-Bu}_2\text{SnO}$ ekvimoláris elegyét vízmentes metanolban szuszpendáltuk és fél órát refluxáltuk. A ligandumok hozzáadása után, néhány esetben a tejszerű szuszpenzió azonnal pelyhes csapadékká, míg néhány esetben hosszabb refluxálás után túrós csapadékká alakult át. Minden oldatot 4 órán keresztül refluxáltuk. A szilárd komplexek fehér színű, amorf anyagok.

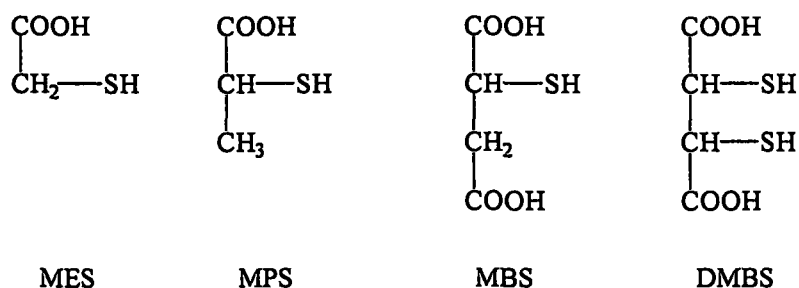
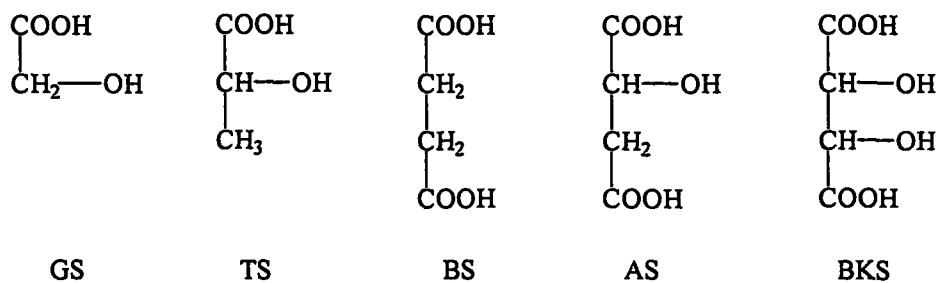
b., A $n\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$ -dal képzett komplexek előállítása: a ligandumot refluxálás közben vízmentes metanolban oldottuk fel. A tiszta oldathoz a $n\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$ metanolos oldatát adtuk, majd a refluxálást további két órán át folytattuk. A reakcióelegyben a fém:ligandum arány 1:1 volt. A kivált csapadékot leszűrtük, metanollal mostuk és vákuumban szárítottuk.

c., Néhány esetben a ligandumokat először $n\text{-Bu}_2\text{SnO}$ -dal reagáltattuk (az *a.* módszernek megfelelően), majd a reakció lejátszódása után $n\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$ -ot adtunk az oldathoz. A kivált csapadékot 4 órás refluxálás után leszűrtük, metanollal mostuk és vákuumban szárítottuk.





4a. ábra
A vizsgált ligandumok szerkezete



4b. ábra
A vizsgált ligandumok szerkezete

A komplexek 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-vájatú pneumatikus porlasztó, plazmateljesítmény 1000W, mintafelvételi sebesség 1,5 cm³/perc, fő argon áramlási sebesség 12 l/perc, burkológáz sebesség 0,4 l/perc) határoztuk meg. Az eredmények a **III. táblázatban** találhatóak.

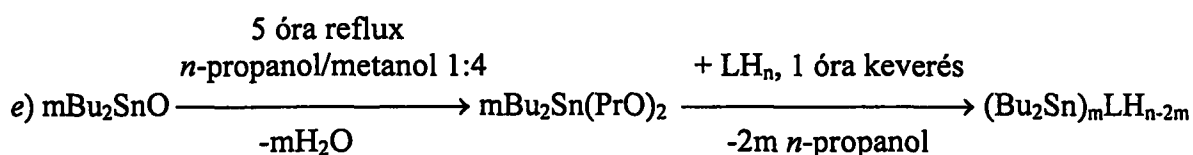
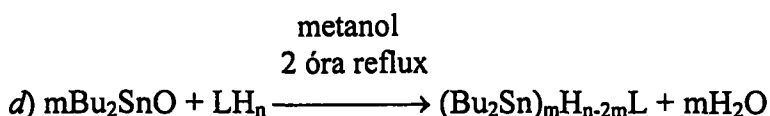
III. táblázat: Az adozin és származékai di-*n*-butil-ón(IV)komplexeinek ICP-módszerrel meghatározott óntartalma (tömeg%)

komplex	Adoa	Meadoa	AMPa	AMPb	AMPc	ATPa	ATPb	PirPa	NADPHc
%Sn (ML)*	23,7	23,3	19,1	20,5	20,6	14,1	11,6	24,6	12,4
%Sn _{mért}	21,9	21,9	17,2	21,8	25,9	13,3	10,5	28,3	15,9

* a molekulatömeget kristályvíz nélkül számoltuk

3.2.2. A hidroxí- és merkapto-karbonsavak di-*n*-butil-ón(IV)komplexeiről

A *d* módszer szerint, a ligandumok (GS, TS, BS, AS, MES, MPS, MBS és DMBS) és a *n*-Bu₂SnO 1:1 arányú elegyét metanolban két órán át refluxáltattuk (1*d*. vázlat). A GS*d*, TS*d*, AS*d*, BS*d* és a MES*d* komplexek kiváltak az oldatból. A többi esetben (MPS*d*, MBS*d*, DMBS*d*) az oldószert vákuumban elpárolgattuk, a kivált vegyületeket metanolból vagy kloroformból átkristályosítottuk.



$n = 1$ (GS, TS); $n = 2$ (BS, AS, MES, MPS); $n = 3$ (MBS); $n = 4$ (DMBS)
Minden esetben $m = 1$ kivéve a DMBS-at, ahol $m = 2$.

1. vázlat

Az *e* módszer szerint, először a *n*-Bu₂SnO-ot (1g) refluxáltuk metanol-*n*-propanol (4:1) elegyében (250 cm³) öt órán keresztül. Az oxid reakcióba lépett a *n*-propanollal, miközben di-*n*-butil-ón(IV)-propoxid és víz képződött (1*e*. vázlat). A fenti oldatból a vizet víz-*n*-propanol azeotróp elegyként desztillációval távolítottuk el. A víz eltávolítása és az elegy lehűtése után, a ligandum megfelelő mennyiségű metanos oldatát adtuk az elegyhez, intenzív keverés mellett. Mivel a ligandumok erősebben koordinálnak az organo-ón(IV) központi atomhoz mint a propoxid, így az utóbbi kiszorul a koordinációs szférából. A GSe, TSe, ASe, MESe és a MPSe komplexek kikristályosodtak, míg a BSe komplexet úgy nyertük, hogy az oldószert szobahőmérsékleten elpárolgattuk, majd metanollal mostuk. A MBSe és DMBSe komplexeket, miután az oldószert szobahőmérsékleten elpárolgattuk, metanolból ill. kloroformból kristályosítottuk át. A vegyületek elemanalízisét (C, H, O, S) az Ilse Beetz Microanalytical Laboratory-ban (Kronach, Germany) végezték el. A komplexek jellemző fizikai állandói és analitikai adatai a *IV. táblázatban* található. Az eredmények szerint a

IV. táblázat: A hidroxil- és merkaptó-karbonsavak di-*n*-butil-ón(IV)komplexeinek analitikai adatai és fizikai jellemzői

komplex*	C, %	H, %	szín	komplex	C %	H %	S %	szín.	Op.
GS <i>d</i>	40,33	6,75	fehér	MES <i>d</i>	37,26	6,25	9,92	fehér	178-181
ML	39,12	6,52		ML	37,18	6,24	9,93		
GSe	39,27	6,52	fehér	MES <i>e</i>	37,26	6,23	9,91	sárga	179-182
TS <i>d</i>	41,21	7,05	fehér	MPS <i>d</i>	38,38	6,42	9,54	sárga	---
ML	41,16	6,86		ML	39,20	6,58	9,51		
TSe	39,73	7,06	fehér	MPS <i>e</i>	39,27	6,54	9,50	fehér	99-102
BS <i>d</i>	41,37	6,35	fehér	MBS <i>d</i>	37,79	5,76	8,43	fehér	111-113
ML	41,30	6,35		ML	37,83	5,82	8,42		
BSe	41,26	6,47	fehér	MBS <i>e</i>	37,77	5,78	8,43	fehér	110-114
AS <i>d</i>	39,43	6,07	fehér	DMBS <i>d</i>	37,02	5,85	9,90	fehér	250-252
ML	39,49	6,07		ML	34,89	5,37	15,49		
ASe	39,46	6,03	fehér	M ₂ L	37,27	5,90	9,94		
---	---	---	---	DMBS <i>e</i>	37,09	5,81	9,92	fehér	247-250

* - a hidroxil-karbonsavak komplexeinek mindegyike olvadás előtt elbomlott; *d* - refluxálással előállított komplexek, *e* - propoxidos módszerrel előállított komplexek; ML és M₂L - az adott összetételre számított értékek

legtöbb esetben 1:1 fém:ligandum arányú komplexek képződtek. Kivételnek számítanak a DMBS*d,e* komplexei, melyekben 2:1 a fém:ligandum arány. Ez a ligandum négy lehetséges koordinációs helyének maximális kihasználtságát mutatja. A hidroxil-karbonsavak komplexei nem oldódnak az általunk vizsgált oldószerekben: víz, metanol, etanol, aceton, kloroform, benzol, toluol, ciklohexán és dimetil-szulfoxid. A merkaptó-karbonsavak komplexeinek mindegyike oldható volt dimetil-szulfoxidban. Az MES*d*, MPS*e*, MBS*d* és DMBS*e* komplexek ugyancsak oldódnak kloroformban, szén-tetrakloridban és benzolban. Továbbá, a MPS*e*, MBS*d*, MBS*e*, DMBS*d* és a DMBS*e* metanolban is oldódnak.

3.3. Az alkalmazott vizsgálati módszerek

3.3.1. FTIR- és Raman-spektroszkópia

Az adenzin és származékainak ill. a di-*n*-butil-ón(IV)komplexeinek IR-színképét MTC detektorral felszerelt Nicolet 800 FT-IR spektrométeren vettük fel, KBr pasztillában, diffúz reflexiós technikával [31Ku, 87Ch, 93Ch]. Háttérként a KBr színképe szolgált. A reflexiós színképet Kubelka-Munk formátumba konvertáltuk. Minden esetben 20-szor pásztáztuk végig a mintát. A módszer felbontóképessége 4 cm⁻¹ volt.

A hidroxil- és merkaptó-karbonsavak, ill. di-*n*-butil-ón(IV)komplexeinek FTIR-színképét KBr pasztillában, a SzTE Vibrációs Laboratóriumában, a BioRad Digilab Division FTS-40 és az FTS-65A berendezéseiben vettük fel. A folyékony mintákat KBr pasztillára cseppentett vékony filmszerű rétegeként vizsgáltuk a 4000-200 cm⁻¹ hullámszámtartományban. Az FT Raman-színképeket a BioRad Digilab Division FT Raman-spektrométeren vettük fel. A mintatartó, a folyékony és szilárd mintáknál egyaránt, üvegapilláris volt.

3.3.2. Mössbauer-spektroszkópia

A ¹¹⁹Sn Mössbauer-színképeket 77 K-en, egy hagyományos RANGER típusú spektrométerrel, állandó gyorsulási módban, és 0,4 Gbq aktivitású forrás felhasználásával vettük fel. Az izomer eltolódás (IS) és a kvadrupólusfelhasadás (Δ) értékeit számítógéppel határoztuk meg, úgy, hogy a spektrumokat Lorentz-görbéként, a legkisebb négyzetek módszerével illesztettük. A Mössbauer-paraméterek reprodukálhatósága $\pm 0,02$ mm/s (IS) ill. 0,04 mm/s (Δ) volt minden mérésnél. Az IS értékeket a CaSnO₃-hoz viszonyítottuk.

A hidroxil- és merkaptó-karbonsavak, ill. ón(IV)organikus komplexeinek egyensúlyi vizsgálatát kiegészítő Mössbauer-színképeket gyorsfagyasztott oldatban (T = 77 K), többcsatornás analizátorral [TAKES Mod. 269, Ponteranica, Bergamo (Olaszország)] és a Wissenschaftliche Elektronik rendszerrel vettük fel [MWE, München (Németország)].

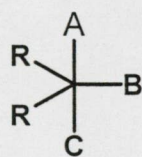
A parciális kvadrupólusfelhasadás (pqs) elmélet

A mért Δ -értékekből a pqs-elmélet segítségével következtettünk a központi fémion körül kialakuló geometriára, ezért az alábbiakban röviden ismertetem az elmélet alapjait.

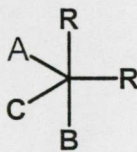
Az elektronszám gömbszimmetriától eltérő töltéseloszlása elektromos térgradienst eredményez az atommag helyén. Az elektromos térgradiensnek a mag kvadrupólusmomentumával való kölcsönhatása a Mössbauer-jel felhasadását okozza amit kvadrupólusfelhasadásnak nevezünk. Ennek nagysága a Mössbauer-aktív magot körülvevő elektromágneses tér inhomogenitásának mértékéül szolgálhat. A mag helyén az elektromos teret elsősorban az atom elektronszerkezete, másodsorban a molekulaszervezet szimmetriája szabja meg. A kvadrupólusfelhasadás megjelenése és nagysága így a kötésjellegre és a molekula szimmetriaviszonyaira is jellemző.

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

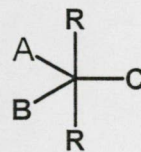
tenzorhoz való hozzájárulását. Figyelembe véve, hogy az ón(IV)ion lezárt ($4d^{10}$) elektronhéja bizonyos elhanyagolásokat tesz lehetővé, ennek a bonyolult és számításigényes módszernek az egyszerűbbé tételével több kutatócsoport is foglalkozott. A leghasználhatóbbnak az ún. additív ponttöltés modell bizonyult [76Ba, 76Ba1, 84Pa]. Eszerint az organo-ón(IV)kation környezetének geometriája a kísérleti adatokból becsülhető, amennyiben ismertek a koordinálódó donorcsoportok. A különböző donorcsoportok, geometriai elrendeződésüktől függő mértékben, additív módon járulnak hozzá a központi ónatom kvadrupólusfelhasadásának értékéhez. Ha a donorcsoportok említett hozzájárulása [parciális kvadrupólusfelhasadás értéke (pqs)] az irodalom alapján ismert, meghatározható a központi fémion körül kialakuló geometria. A leírtak bemutatására a **5. ábrán** a dialkil-ón(IV)komplexek néhány lehetséges geometriáját és a hozzájuk tartozó Δ -értékek számítására alkalmazott egyenleteket (1-3) adtuk meg.



1



2



3

$$\Delta_1 = (-7R^{tbe} + 4A^{tba} + 4C^{tba} + B^{tbe}) / 7^{1/2} \quad (1)$$

$$\Delta_2 = (-2R^{tba} - 5R^{tbe} + 4A^{tbe} + 4C^{tbe} - 2B^{tba}) / 13^{1/2} \quad (2)$$

$$\Delta_3 = -4R^{tba} + A^{tbe} + B^{tbe} + C^{tbe} \quad (3)$$

5. ábra

Az általánosított trigonális bipiramisos (tbp) szerkezetek és a hozzájuk tartozó Δ -értékek számítására használt egyenletek. (tba és tbe: lásd az *V. táblázat*-ban)

Az általunk előállított komplexek esetében, minden olyan lehetséges tetra-, penta- és hexakoordinált ón(IV)atomra elvégeztük a számításokat, amelyhez két alkilcsoport kötődik. A számításaink során használt különböző funkciócsoportok irodalmi pqs értékeit az *V. táblázat* tartalmazza [76Ba, 76Ba1, 82Ko, 84Pa]. A táblázat a, c, ill. d felső indexel jelzett értékeit az alábbi, az egyes geometriák közötti transzformációt lehetővé tevő, egyenletek (4-6) alapján számítottuk ki [76Ba, 84Pa].

$$3\{L\}_{tbe} - 4\{L\}_{tba} = 0,58 \quad (4)$$

$$\{L\}_{tba} = 0,904x\{L\}_{okt} \quad (5)$$

$$\{L\}_{okt} = 0,725x\{L\}_{tet} \quad (6)$$

V. táblázat: Az egyes donorcsoportok pqs-értékei [mms^{-1}]

donoratom vagy csoport	geometria			
	tet	tba*	tbe**	okt
-R	-1,37	-0,94	-1,13	-1,01
-O ⁻	-0,37	-0,21	-0,09	-0,27
-O ⁻ kétfogú	---	-0,10	-0,3	-0,11
-OH	-0,40	-0,13	0,02 ^a	-0,14 ^a
H ₂ O	---	0,18	0,43	0,20 ^a
-C=O	0,24	0,16	0,41 ^a	0,177 ^a
-COO ⁻ (m)	0,15	-0,1	0,06	-0,135
-COO ⁻ (b)	0,097	0,075	0,293	0,083
-S ⁻	-0,49	-0,595	-0,60	-0,56
-N _{heterociklikus}	-0,46	-0,035	0,147 ^a	-0,334 ^c
-NH ₂	-0,795	0,01	0,207	0,011 ^a
-PO ⁻	0,12 ^d	0,078 ^d	0,297 ^a	0,086

* trigonális bipiramisos (tbp) szerkezet axiális helyzetére vonatkozó pqs-érték; ** tbp szerkezet ekvatoriális helyzetére vonatkozó pqs-érték; ^a tba pqs-értékéből számított adat; (b) kétfogú; (m) egyfogú; ^c tetraédes (tet) szerkezet pqs-értékéből számított adat; ^d oktaédes (okt) szerkezet pqs-értékéből számított adat

3.3.3. Multinukleáris (¹H, ¹³C, ¹¹⁹Sn) NMR-spektroszkópia

A hidroxí- és merkaptó-karbonsavak szilárd komplexeinek ¹¹⁹Sn (134,29 MHz), ¹³C (90,56 MHz) és ¹H (360,13 MHz) NMR-spektroszkópiás vizsgálatát a Pardubicei Tudományegyetem Szerves Szintézis Kutatóintézetében, Bruker AMX 360 spektrométeren végeztük el. Az NMR-spektrumok felvételéhez a vegyületeket CDCl₃ vagy DMSO-*d*₆ oldószerben oldottuk fel. A ¹³C kémiai eltolódást az oldószerhez viszonyítottuk, és átszámítottuk a δ -skálára ($\delta(^{13}\text{C}) = 77,00 \text{ ppm (CDCl}_3\text{); } 39,60 \text{ ppm (DMSO-}d_6\text{)}$). ¹¹⁹Sn kémiai eltolódás értékét a külső referenciaként alkalmazott Sn(CH₃)₄-hoz ($\delta = 0.0 \text{ ppm}$) viszonyítottuk. Ugyanezen ligandumok egy részének (BS, AS) a komplexképződését vizes oldatban a Debreceni Tudományegyetem Fizikai Kémiai Tanszékén, Bruker AM 360 spektrométeren vizsgáltuk. A többi ligandum komplexképződését vizes oldatban, valamint az adozin és néhány származékának a szilárd di-*n*-butil-ón(IV)komplexeit ¹H NMR-

spektroszkópiával, Bruker Avance DRX 500 spektrométeren vizsgáltuk, Szegeden. Belső standardként dioxánt használtunk, amelynek kémiai eltolódása a TMS-hez viszonyítva $\delta_{\text{dioxán}} = 3,70$ ppm. A mérések 9:1 H₂O:D₂O elegyben illetve DMSO-*d*₆-ban történtek.

3.3.4. pH-metriás titrálások

A ligandumok protonálódási állandóit ill. a fémkomplexek képződési állandóit vizes oldatban pH-metriás titrálással határoztuk meg ($I = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, NaClO₄, és $T = 298 \pm 0,1$ K). A méréseknél a tejsav nátrium-sóját használtuk, hogy elkerüljük a lakton képződését. A vizsgálatokat *n*-Bu₂SnCl₂ helyett Et₂SnCl₂-al végeztük, mivel ez volt a leghosszabb alkilánccal rendelkező vegyület amelynél nem tapasztaltunk oldhatósági problémákat. A szén-dioxid és a molekuláris oxigén eltávolítása céljából nagytisztaságú nitrogént ill. (a tiolszármazékok esetén) argont buborékolattunk át az oldatokon. A titrálásokat számítógéppel vezérelt berendezéssel végeztük [Dosimat 665 (Metrohm) büretta, Orion 710A típusú precíziós digitális pH-mérő, Orion 8103BN típusú félmikroméretű üvegelektrod]. Az elektrodot a módosított Nernst-egyenlet (7) szerint hitelesítettük [62Ro]:

$$E = E_0 + K \cdot \log[H^+] + J_H \cdot [H^+] + \frac{J_{OH} \cdot K_w}{[H^+]} \quad (7)$$

ahol J_H és J_{OH} a savas és lúgos közegekre meghatározott illesztési paraméterek, amelyek a kísérleti hibák korrekcióját szolgálják, és főként az üvegelektrod savi és lúgos hibájából, valamint a folyadék-folyadék határfelületeken fellépő potenciálokból adódnak. A K_w a víz protolízis állandója, melynek értéke $10^{-13,75} (\text{mol dm}^{-3})^2$ [82Hö]. A protonálódásra és fémion-ligandum kölcsönhatásra jellemző állandókat 4-5 ill. 7-8 független titrálási görbéből (60-110 pont titrálásonként) a PSEQUAD [91Zé] számítógépes programmal számítottuk ki, és a következő egyensúlyi folyamatra adtuk meg:



ahol M a dietil-ón(IV)kation és L a deprotonált ligandum. A töltéseket az egyszerűség kedvéért hagytuk el, de könnyen kiszámíthatóak, ha figyelembe vesszük, hogy a ligandumok az alább felsorolt protonáltsági állapotokban semleges töltésűek: GS, TNa (LH); AS, BS, BKS, MES, MPS (LH₂); MBS (LH₃) és DMBS (LH₄). A fém:ligandum arány 1:1 és 1:8

között, a dietil-ón(IV)kation koncentrációja pedig 9×10^{-4} és 4×10^{-3} mol dm^{-3} között változott. A DMBS kismértékű oldékonysága miatt $3-9 \times 10^{-4}$ mol dm^{-3} fémionkoncentráció (M:L = 1:1-1:3) és 30-40 cm^3 kezdeti térfogat mellett végeztük el a méréseket. Az adatokat pH 2-11 között értékeltük ki. Néhány, a vizsgált rendszerekben mért, és az illesztett paraméterek segítségével számított titrálási görbe a Függelékben található (F1-F9. ábrák).

3.3.5. Spektrofotometria

A dietil-ón(IV)-merkaptó-karbonsav rendszerekben, a savas pH-tartományban elsőként képződő komplexek stabilitási állandóit spektrofotometriás módszerrel határoztuk meg. A mérésekhez Hewlett Packard 8452A diódasoros spektrofotométert alkalmaztunk. A ligandumot és Et_2SnCl_2 -t tartalmazó oldatba 0,2 mol dm^{-3} perklórsavat adagoltunk, és több hullámhosszon ($\lambda = 210-260$ nm között) követtük a tiolátcsoport elnyelését. Az erősen savas közeg miatt az ionerősséget nem tudtuk 0,1 mol dm^{-3} -en tartani. A komplex elbomlását a mért abszorbancia csökkenése jelezte. A sav adagolását mindaddig folytattuk, amíg végül vissza nem nyertük a protonált tiolcsoportot tartalmazó szabad ligandum spektrumát. A kvarcküvetében felvett spektrumok adatai alapján a képződött komplexek stabilitási állandóit a PSEQUAD programmal [91Zé] számoltuk ki, majd ezeket állandó értéken tartva értékeltük ki pH-metriás méréseinket.

4. Kísérleti eredmények és értékelésük

4.1. A szilárd komplexek szerkezetvizsgálata

4.1.1. Az adenzin és származékainak di-*n*-butil-ón(IV)komplexeiről

A ligandumok (4a. ábra) és a komplexek FTIR-színképeinek adatait a *VI.*, *VIII.* és *X. táblázat* tartalmazza. A rezgések azonosítása nagyrészt irodalmi adatokon alapult [58Ep, 73Ch, 75Be, 82Mo, 83Ta, 84Ru, 86Pu, 87Ba, 87Ca, 96Vi, 99At]. A 4000-1700 cm⁻¹ hullámszámtartományban néhány esetben igen nehéz a $\nu(\text{NH}_2)$ és $\nu(\text{OH})$ pontos helyzetét megállapítani, mivel a szabad ligandumban és a komplexekben is erős hidrogénhidás kölcsönhatás alakul ki. Sokszor csak igen kismértékű eltolódás tapasztalható az NH₂-, NH- és OH-csoportok, az aromás C-H kötések vagy az alkoholos OH-csoportok aszimmetrikus és szimmetrikus vegyértékrezgéseiben. Ezek az eltolódások a komplexképződés eredményeként, a szabad ligandumban található, az előbb említett hidrogénhidás rendszer átrendeződéséhez rendelhetőek.

*Az adenzin (Ado) és 1-metil-adenzin (Meado) di-*n*-butil-ón(IV)komplexeiről*

A két ligandum szerkezeti hasonlósága alapján azonos komplexek képződése várható a di-*n*-butil-ón(IV)kationnal, azonban az FTIR- és Mössbauer-spektroszkópiás eredmények ezt nem támasztják alá teljes mértékben. Az Ado általunk mért FTIR-színképe megegyezik a már korábban közölt adatokkal [84Ru, 96Vi]. A $\nu(\text{OH})$ frekvenciájának megváltozása, valamint az intenzitásának jelentős csökkenése, az alkoholos hidroxilcsoportok részvételét mutatja a komplexképződésben (*VI. táblázat*). Habár a $\nu(\text{NH}_2)$ és a $\delta(\text{NH}_2)$ eltolódik a magasabb frekvenciák felé, nem tartjuk valószínűnek, hogy a *n*-Bu₂Sn(IV)kation közvetlenül reakcióba lép az NH₂-csoporttal vagy a puringyűrűvel. Ez esetben az Sn-N kötésre jellemző intenzív vegyértékrezgésnek kellene megjelenni 600 cm⁻¹ körül, amit nem tapasztaltunk. Néhány szerző [58Ep, 73Ch, 82Mo], a más fémionok jelenlétében tapasztalt hasonló eltolódást a molekulán belüli erős hidrogénhidás rendszerrel, és/vagy az aminocsoport vagy a puringyűrű nitrogénatomjának protonáltsági állapotváltozásával magyarázza. A ligandumok D-ribóz részére jellemző $\nu(\text{gyűrű})$ és a $\nu(\text{C-O})$ rezgések 1550–1606 cm⁻¹ és a 950–1200 cm⁻¹ hullámszámnál jelennek meg [84Ru, 96Vi]. A szabad ligandumok FTIR-színképeiben számos erős vagy közepes intenzitású csúcs található, amelyek annak ellenére, hogy a komplexképződés során e tartományok jelentősen megváltoznak, megnehezítik a komplexekben várhatóan jelenlevő $\nu(\text{C-O-Sn})$ abszorpciós csúcs azonosítását.

VI. táblázat: A ligandumok és a komplexek jellemző FTIR-rezgéseinek hullámszámjai

Azonosítás	Ado	Ado- <i>n</i> -Bu ₂ SnO komplex
$\nu(\text{NH}_2)$	3322e,	3464k
$\nu(\text{OH})$	3175e, 3134e	~3300k, sz
$\nu(\text{CH}_2), (\text{CH}_3)$	2959k, 2933k, 2820k	2955e, 2925e, 2869e
$\delta(\text{NH}_2)$	1668e, 1655e	1690e, 1667e
Jellemző a purin- gyűrűre $\nu(\text{C}=\text{C})$ és a ($\nu(\text{C}=\text{N})$) Jellemző a cukor részre $\nu(\text{C}-\text{O})$	1605ne, 1572e	1626gy, v
	1142e, 1125ne	1136m, 1093vs
	1109ne, 1090ne	1064s, 1054s
	1070ne, 1057ne	997k
	1037ne, 1011ne	
$\nu(\text{Sn}-\text{O}-\text{Sn})$	----	~ 449ne

Azonosítás	Meado	Meado- <i>n</i> -Bu ₂ SnO komplex
$\delta(\text{NH}_2)$	1649,6	1652ne
$\nu(\text{C}=\text{C}) + \nu(\text{C}=\text{N})$	1558,9k	1567,5k
	1510,4	1550,8k
	1449,2k	1506,0k
	1398,8k	1430,1k
$\nu(\text{C}-\text{O})_{\text{rib}} + \nu(\text{C}-\text{N})$	1180e	1298,9k
	1098e, 1077e	1220,6k
	905k	1078ne
		1078ne

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

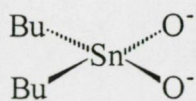
Ugyanez elmondható a Meado komplexéről is, azonban a két színekép különbözik egymástól. Ez a cukorra jellemző tartományban a leglátványosabb, ami arra enged következtetni, hogy a két komplexben az OH-csoportok száma, ill. koordinációjának módja különbözik. A víz jelenléte miatt, az e csoportra jellemző vegyértékrezgés hullámszámtartományában észlelt változások alapján sem vonhatóak le biztosabb következtetések erre vonatkozóan. A $\nu(\text{Sn}-\text{O}-\text{Sn})$ abszorpciós sáv megjelenése kb. $\sim 449 \text{ cm}^{-1}$ -nél az Ado ill. $\sim 476 \text{ cm}^{-1}$ -nél a Meado komplexében e vegyületek polimer vagy oligomer szerkezetére utal.

VII. táblázat: Az Ado és származékai di-*n*-butil-ón(IV)komplexeinek mért és számított Mössbauer-spektroszkópiás paraméterei és az ajánlott szerkezetek

komplex	IS	$\Delta_{\text{mért}}$	%	$ \Delta_{\text{szám.}} $	szerk.	
Adoa*	I	1,28	2,93	60	2,91	tbp1
	II	1,06	2,35	40	2,31	tet1
					2,51	tbp4
					2,35	tbp5
Meadoa	I	1,10	3,37	80	2,91	tbp1
	II	1,46	2,66	20	2,31	tet1
					2,51	tbp4
					2,35	tbp5
AMPa	1,23	3,06	100	2,91	tbp1	
AMPb**	1,32	3,39	100	3,35	tbp2	
AMPc	1,26	3,31	100	3,35	tbp2	
ATPa	1,28	3,27	100	2,91	tbp1	
ATPb	1,20	2,95	100	2,74	tbp3	
PirPa	1,29	3,31	100	2,98	tet2	
NADPHc	1,19	3,32	100	3,44	tet3 v.	
				3,35	tbp2	

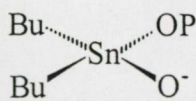
*IS = 1,28 mms⁻¹, Δ = 3,03 mms⁻¹ [84Ru]; ** IS = 1,27 mms⁻¹, Δ = 3,35 mms⁻¹ [87Ba]; a, b, c = a komplexek előállítási módja (lásd a szövegben)

A Mössbauer-spektroszkópiás mérés az Ado és az Meado komplexében is két, különböző geometriával rendelkező részecskét mutatott ki (VII. táblázat). Figyelembe véve a ligandum szerkezetét és az FTIR-spektroszkópia eredményeit, a pqs-elmélet alapján kiszámoltuk az összes lehetséges szerkezet Δ -értékeit. Egy adott geometria csak akkor valószínűsíthető, ha az ideális szerkezetekre vonatkozó, számított Δ -érték legfeljebb 0,3-0,4 mms⁻¹-al tér el a mért paramétertől. Ez jelentősen leszűkítette a lehetőségek számát. A fentiek alapján, a nagyobb Δ -értékű részecske (I) szerkezetére mindkét ligandum esetén tbp1 (6. ábra) geometria javasolható. A szilárd anyagban jelenlevő másik szerkezet tet1, tbp4 vagy tbp5 is lehet, a kísérleti eredmények alapján egyik sem zárható ki. A kétfajta szerkezet kialakulása valószínűleg oligomer láncok képződésével magyarázható (7. ábra), amelyekben a láncvégi ill. láncközi egységek geometriája eltérő.



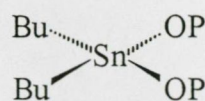
tet1

$$\Delta\text{szám.} = -2,31$$



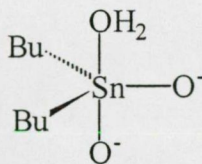
tet2

$$\Delta\text{szám.} = -2,98$$



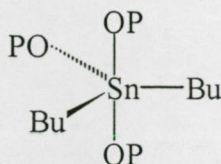
tet3

$$\Delta\text{szám.} = 3,44$$



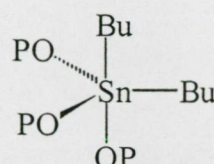
tbp1

$$\Delta\text{szám.} = 2,91$$



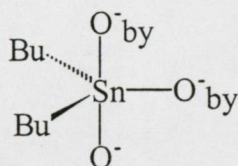
tbp2

$$\Delta\text{szám.} = 3,35$$



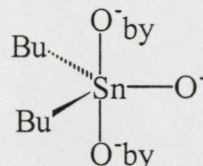
tbp3

$$\Delta\text{szám.} = -2,74$$



tbp4

$$\Delta\text{szám.} = 2,51$$



tbp5

$$\Delta\text{szám.} = 2,35$$

6. ábra

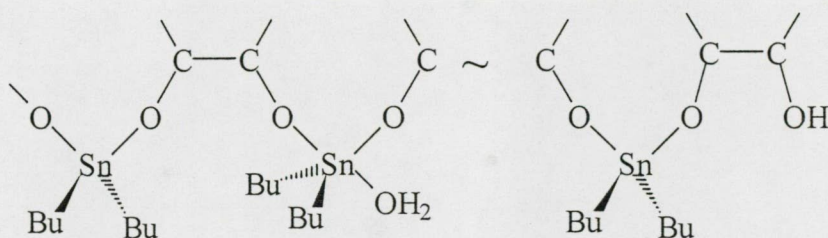
A központi ónatom körül kialakult geometriák vázlatos ábrázolása és a számított Δ -értékek

Az AMP és ATP di-n-butil-ón(IV)komplexeiről

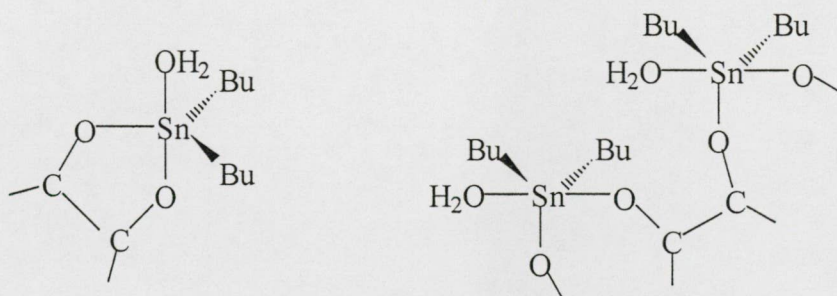
Az AMP három komplexét állítottuk elő. Nevezetesen: *n*-Bu₂SnO-dal (AMPa), *n*-Bu₂SnCl₂-dal (AMPb) és mindkettővel (AMPc). A vizsgálatok eredményei szerint az AMPb és az AMPc komplexek azonos szerkezetűek.

Az AMPa komplex szinképében az NH₂-csoport deformációs rezgése csak kismértékben változik meg, ami a hidrogénhidas rendszer kismértékű átrendeződésének a következménye (VIII. táblázat). A bázis (C=C és C=N) csatolt vegyértékrezgéseiben is csak

néhány cm^{-1} eltolódás tapasztalható, ami alapján kizárhatjuk a $n\text{-Bu}_2\text{Sn(IV)}$ kationnak a bázishoz való közvetlen koordinációját. A $900\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ tartományban, ahol a (C-O), $(\text{PO}_3^{2-})_{\text{asz}}$ és $(\text{PO}_3^{2-})_{\text{sz}}$ vegyértékrezgések (asz - aszimmetrikus; sz - szimmetrikus) jelei találhatóak, jelentős átfedést tapasztaltunk. Következésképpen nehéz egyértelműen kijelenteni, hogy csak a foszfátcsoport oxigénje, vagy csak a D-ribóz oxigénje, vagy mindkettő koordinálódik. Azonban a saját és irodalmi [93Bu, 95Bu, 95Na] tapasztalatok szerint, valamint a komplex előállításának körülményeit figyelembe véve, legvalószínűbb a szénhidrát OH-csoportjainak koordinálódása.



Ado α , Meado α



AMP α , ATP α

7. ábra

Néhány vizsgált komplex javasolt szerkezete

Az AMP b komplex FTIR-színképe alapján kizárható az aminocsoport koordinációja. Az OH-csoportokra jellemző hullámszámtartományban sem tapasztaltunk változást, ami alapján e csoportok deprotonálódását és koordinációját is kizárhatjuk. A $n\text{-Bu}_2\text{Sn(IV)}$ kation

nagy valószínűséggel a foszfátcsoporthoz köt, amit a Mössbauer- és a ^1H NMR-spektroszkópia eredményei alá is támasztottak (lásd később).

Az ATP-tal képzett komplexekről az előbbiekhöz hasonlóakat mondhatjuk el. Az aminocsoport vegyértékrezgésének eltolódását mindkét vegyületben (AMPa és b), az Sn-N kötésre jellemző jel hiányában, csak a hidrogénhidás rendszer fémionkoordináció okozta átrendeződésnek tulajdoníthatjuk (VIII. táblázat). A $n\text{-Bu}_2\text{SnO}$ -dal előállított komplex szinképében, a szabad ligandumhoz képest kisebb intenzitású OH-vegyértékrezgés látható, amely valószínűleg nem a ligandumhoz, hanem, a ^1H NMR-spektrumok tanúsága szerint, a molekulában jelenlevő kis mennyiségű vízhez rendelhető. Így a $\nu(\text{C-O})$ rezgések hullámszámtartományában észlelt eltolódásokat valamint a komplex előállításának módját is figyelembe véve, nagy valószínűséggel az alkoholos OH-csoportok koordinálódnak.

Az ATPb komplex FTIR-színképe alapján elmondható, hogy az ATP a $n\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$ -dal is hasonló módon reagál mint az AMP. Az aminocsoport, a bázis nitrogénatomjai és az alkoholos OH-csoportok nem vesznek részt a koordinációban. A foszfátcsoport vegyértékrezgéseinek tartományában észlelt változások arra utalnak, hogy az ón(IV)organikus kation a trifoszfátcsoport valamelyik oxigénatomjához koordinálódik.

Habár $n\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$ AMP és ATP komplexeinek (AMPb és ATPb) FTIR-színképei csak kismértékben különböznek egymástól, a kísérletileg mért Δ -értékek mégsem azonosak (VII. táblázat). Ennek valószínű magyarázata, hogy ugyanazon donorcsoportok különböző helyzetben vannak a fémion körül. Mindkét esetben a foszfátcsoport oxigénatomja(i) koordinálódik(nak). Az AMP komplexben (tbp2) a két n -butilcsoport valószínűleg ekvatoriális, míg az ATP komplexben (tbp3) az egyik axiális a másik pedig ekvatoriális helyzetben található (6. ábra). A $n\text{-Bu}_2\text{SnO}$ -dal előállított komplexek Δ -értékei közelebb esnek egymáshoz. Figyelembe véve a koordinálódó donorcsoportokat, valamint a mért és számított Δ -értékek különbségeit, a tbp1 geometriát javasoljuk a komplex szerkezetére, melyben a butilcsoportok ekvatoriálisan, a deprotonált alkoholos OH-csoportok pedig axiálisan és ekvatoriálisan helyezkednek el.

A komplexek ^1H NMR-spektrumait is felvettük (IX. táblázat). Az eredmények alátámasztják az eddig elmondottakat. Az AMPb és az ATPb (8. ábra) [$n\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$ -dal előállított] komplexek spektrumában jelen van az aminocsoport proton-jele, ami alapján kizárható e csoport koordinációja. Az alkoholos OH-csoportok jelei, amelyekből a legértékesebb információt nyerhetnénk a komplexek szerkezetére vonatkozóan, már a szabad

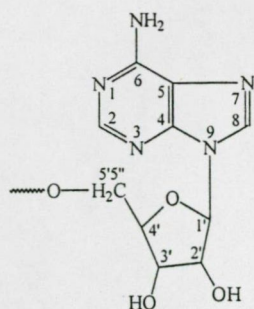
ligandumban is nagyon szélesek, ezért nem látszanak. A szabad ligandum spektrumában ekvivalens H5'5" protonok (2. vázlat) a két komplexben inekvivalensé válnak, és multipliettre

VIII. táblázat: A ligandumok és a komplexek jellemző FTIR-rezgéseinek hullámszámjai

Azonosítás	AMP	AMP- <i>n</i> -Bu ₂ SnO komplex	AMP- <i>n</i> -Bu ₂ SnCl ₂ komplex
v(NH ₂), v(OH)	3550-3000 k, sz	3500-3000 k, sz	3500-3000 k, sz
v(CH ₂), (CH ₃)	---	2950-2850e	2950-2850e
δ(NH ₂)	1653e	1644e	1684e, 1652k
Jellemző a purin gyűrűre (C=C, C=N)	1603e 1576k	1601k 1576k	1608k 1570gy
v(C-O) _{cukor}	1105e 1134v	átfedve	1124ne
v _{as} (PO ₃)	1058e, sz	1074ne, sz	1077ne
v _s (PO ₃)	975ne	987e	1007ne 982k
v(C-O-P)	905e, v	906k	902k

Azonosítás	ATP	ATP- <i>n</i> -Bu ₂ SnO komplex	ATP- <i>n</i> -Bu ₂ SnCl ₂ komplex
v(NH ₂), v(OH)	3339, 3158 k, sz	3000-3500 k,sz	3000-3500 gy,sz
v(CH ₂), CH ₃	~2900gy	2957-2858	2958ne, 2872k 2927e, 2857k
δ(NH ₂)	1718,8m	1694k, 1652k	1691,7k 1653gy
Jellemző a purin gyűrűre (C=C, C=N)	1604gy 1553gy	1608gy 1576gy	1609,6gy ---
v(PO ₂ ⁻) α and β	1257e,1226e	1215,5e,sz	átfedve
v(C-O) _{cukor}	1188e	1110v	1118,2ne
v _{as} (PO ₃)	1050e	1074,5v	1077
v(C-O-P)	1038k	---	1025e
v(C-O-P)+δ(C-H) _{gyűrű}	904,4e	908,9e	800,3gy
v(Sn-O)	---	619k	588k

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



2. vázlat

IX. táblázat: Az AMP és ATP $n\text{-Bu}_2\text{SnO}$ -dal (a) ill. -dikloriddal (b) előállított komplexeinek ^1H NMR kémiai eltolódásai $\text{DMSO-}d_6$ -ban

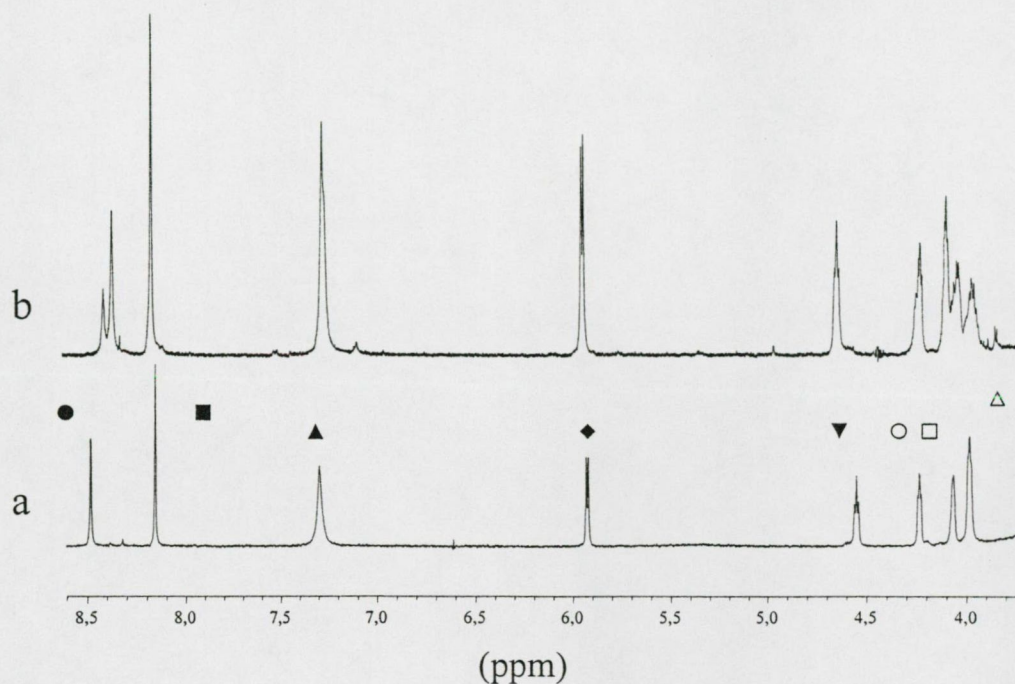
	AMP	$n\text{-Bu}_2\text{Sn(IV)-AMP}$		ATP	$n\text{-Bu}_2\text{Sn(IV)-ATP}$		$n\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2^*$
		a	b		a	b	
H8	8,468	8,455	8,349	8,478	8,423	8,356/8,412	---
H2	8,117	8,145	8,154	8,153	8,151	8,157	---
NH ₂	7,199	7,215	7,211	7,289	7,222	7,259	---
H1'	5,904	5,917	5,927	5,923	5,920	5,930	---
2'OH	---	---	---	---	---	---	---
3'OH	---	---	---	---	---	---	---
H2'	4,607	4,653	4,631	4,544	4,661	4,626	---
H3'	4,269	4,255	4,211	4,230	4,238	4,209	---
H4'	4,096	4,047	4,088	4,059	4,050	4,083	---
H5'5''	3,822	3,834	4,002**	3,982	3,877	3,915**	---
α	---	~1,53	1,521	---	1,381	~1,52	1,519
β	---	~1,64	1,664	---	1,660	1,621	1,623
γ	---	~1,28	1,276	---	1,284	1,246	1,282
δ	---	~0,83	0,840	---	0,852	0,849	0,862

* [99At]; ** multiplett; a, b, c = a komplexek előállítási módja (lásd a szövegben)

hasadnak fel. Az AMP komplex spektrumában $\sim 0,2$ ppm eltolódás is látható. Ez, az FTIR- és Mössbauer-spektroszkópiás mérések eredményeivel együtt, alátámasztani látszik a foszfátcsoport koordinációját. Az Atkinson és *mtsi.*-nak időközben megjelent, $n\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$ AMP komplexére vonatkozó eredményei [99At] is megegyeznek az általunk találtakkal.

Az AMPa és az ATPa (Bu_2SnO -al előállított) komplexek spektrumában is jelen van az aminocsoport proton-jele. A D-ribóz vázán található protonok jelei kismértékben kiszélesednek, de jelentős eltolódást nem szenvednek. A 2'OH és 3'OH jelek hiánya, a ligandum ^1H NMR-spektruma kapcsán már említett jelszélesedés miatt, nem jelent bizonyítékot az OH-csoportok koordinációjára. Azonban a H5'5'' protonok jele, amely a b módszerrel előállított komplexekben a foszfátcsoport koordinációja miatt jelentősen eltolódik, ill. felhasad, ebben az esetben nem mutat lényeges változást a szabad ligandumhoz képest. Ez,

valamint az FTIR- és a Mössbauer-spektroszkópiás mérések eredményei együtt, mégis az alkoholos OH-csoportok koordinációját támasztják alá.



8. ábra

Az ATP (a) és $n\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$ komplexének (b) ^1H NMR-spektruma (részlet). H8 (●), H2 (■), NH_2 (▲), H1' (◆), H2' (▼), H3' (○), H4' (□) és H5'5'' (△).

A piridoxál-5-foszfát (PirP) di-n-butil-ón(IV)komplexéről

A ligandum színeképében a hidroxil-, az aldehid- és a foszfátcsoport rezgéseit figyelhetjük meg (*X. táblázat*). Az OH-csoport(ok) rezgései általában a $3600\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ hullámszámtartományban jelennek meg. A PirP színeképében erős, viszonylag széles jelek láthatók 3418 és 3244 cm^{-1} -nél (**9. ábra**). A komplexben az alacsonyabb frekvenciák felé való eltolódás a szilárd anyagban meglévő erős hidrogénhidás kölcsönhatásnak tulajdonítható. A két csúcs jelenléte az OH-csoport kétféle orientációjára utal. Az OH-csoport deformációs rezgését az $1400\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ hullámszámtartományban nehéz azonosítani, mivel a piridingyűrű rezgései ugyancsak ebben a tartományban jelennek meg. Az éles, közepes intenzitású jelet $1647,2\text{ cm}^{-1}$ hullámszámnál, az aldehidcsoport -C=O részéhez rendelhetjük. A foszfátcsoport rezgései sokkal összetettebbek. A $\nu(\text{OH})$ általában mint széles diffúz sáv jelenik meg, három maximummal [75Be]. Esetünkben ezek a következők: ~ 2620 , ~ 2240 és 1750 cm^{-1} .

A $\delta(\text{P-OH})$ rezgés az $1100\text{-}910\text{ cm}^{-1}$ intervallumban látható. Sajnos ugyanebben a tartományban jelentkezik a $\nu(\text{P-O-C})$ ($1100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, amely néha dublett), következésképpen az azonosításuk nehézségekbe ütközik. Az irodalmi adatok szerint [58Ep, 73Ch, 75Be, 82Mo,], a P=O csoport két közepes intenzitású jelet ad az $1300\text{-}1140\text{ cm}^{-1}$ hullámszám körül. A hidrogénhidás rendszer kialakulása a jelet kiszélesíti és az alacsonyabb frekvenciák felé tolja el. A ligandum színekében 1181 és 1160 cm^{-1} -nél talált két közepes intenzitású rezgést a -P=O csoporthoz rendeltük hozzá.

X. táblázat: A ligandumok és a komplexek jellemző FTIR-rezgései és azonosításuk

Azonosítás	NADPH	NADPH <i>c</i> módszer	PirP	PirP <i>n</i> -Bu ₂ SnO komplex
$\nu(\text{NH}_2)$	3400-3000sz	3400-3000	---	---
$\nu(\text{OH})$	ugyanitt	ugyanitt	3417,7, 3248k	---
$\delta(\text{NH}_2)+$ $\nu(\text{C5-C6})+$				
$\nu(\text{C6-NH}_2)$	1698,1ne	1689e	---	---
$\nu(\text{C=O})$	1616gy	1610gy	1647,2k	1662,4k
$\nu(\text{C4-C5})+$ $\nu(\text{N3-C4=C5})$	átfedve	---	1556,1gy	1527,5gy
$\nu(\text{C8=N7})+$ $\delta(\text{C8-H})$	1505,6gy	1506,1	---	---
purinváz	1468,4k	---	---	
$\nu(\text{PO}_2)$	---	---	1223,3v	---
α and β	1237,7	1224,2e	1245,9	---
$\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3)+$	1110,4ne	átfedve	1181, 1160	---
$\nu(\text{C-O})_{\text{cukor}}$	1075,5	1079,8ne	---	---
$\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3)$	---	---	1055,3	1125,2ne
	---	---	1026,5ne	1074,7ne
$\nu(\text{C-C})+ \nu_{\text{s}}(\text{PO}_3)$	997k	átfed	945,1e	1004,7ne
$\nu(\text{P-O-P})$	940,6e	941,4e	---	---
$\nu(\text{C-O-P})$	817k	820k	852,5k	849,4k

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

A komplex színekében az ón(IV)organikus kation jelenléte jelentős változásokat okoz. A foszfátcsoport $\nu(\text{OH})$ rezgései eltűnnek, jelezve e csoport koordinációját. Ezt alátámasztja a $\delta(\text{P-OH})$ és a $\nu(\text{P-O-C})$ rezgések jelentős eltolódása is. Továbbá, a $\nu(\text{C=O})$ a magasabb hullámszámok felé mozdult el ($\Delta\nu = 15\text{ cm}^{-1}$), ami arra mutat, hogy a C=O kötés meggyengült, mivel az α -helyzetben levő fenolos hidroxilcsoport szintén koordinálódott. A

$\nu_{asz}(\text{Sn-C})$ és a $\nu_{sz}(\text{Sn-C})$ rezgések jelenlétét nehéz bizonyítani, mivel a ligandum deformációs rezgései ugyanebben a tartományban jelennek meg.

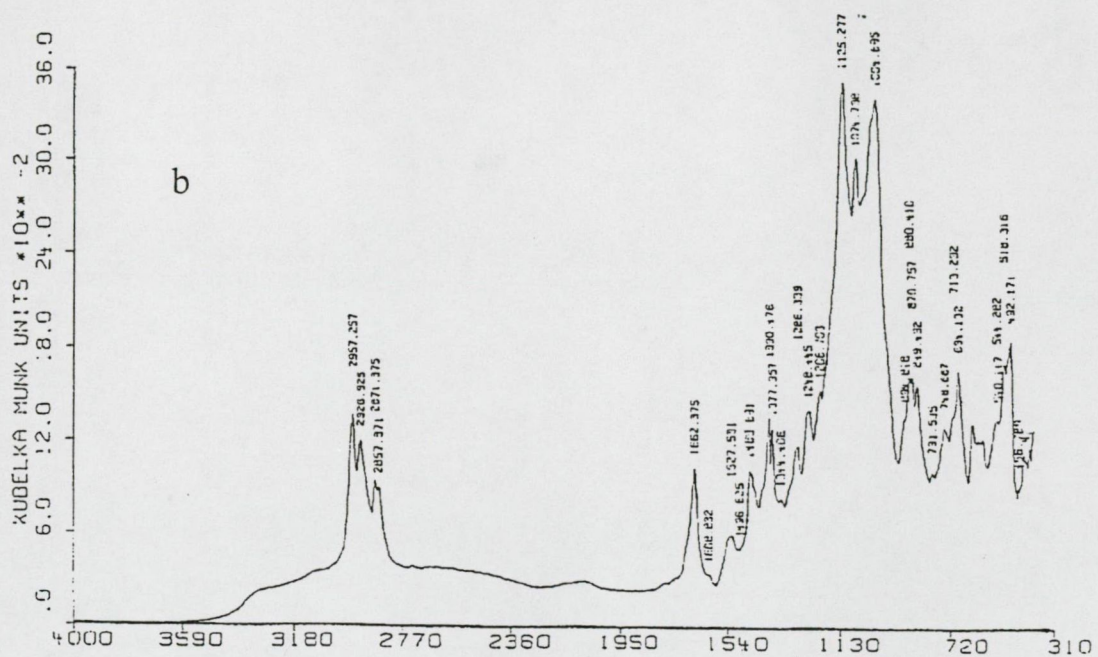
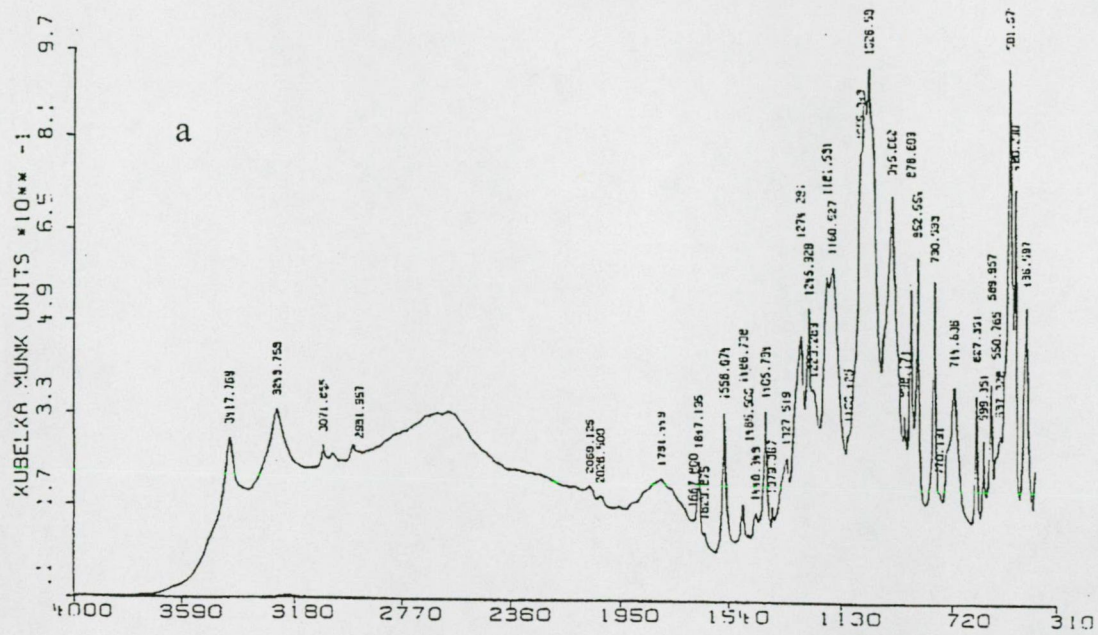
A Mössbauer-spektroszkópiás mérések eredményei alapján, figyelembe véve a fent elmondottakat, a PirP di-*n*-butil-ón(IV)-oxiddal képzett komplexe, amelyben a ligandum a deprotonált fenolátó- és foszfát-oxigénatomon keresztül koordinálódik, csak egyféle (7. ábra, tet2) geometriájú központi ónatomot tartalmaz, és nagy valószínűséggel polimer szerkezetű.

*A β -Nikotinamid-adenin-dinukleotid-foszforsav (NADPH) di-*n*-butil-ón(IV)komplexéről*

Ebben a ligandumban számos potenciális donorcsoport található: az amino-, a foszfát-, az amid- valamint az alkoholos hidroxilcsoportok. A vegyületben levő igen erős hidrogénkötési rendszer miatt a $\nu(\text{OH})$ rezgések együtt jelennek meg, mint egy széles diffúz sáv, amely átfedésben van a $\nu(\text{NH}_2)$ rezgéssel (X. táblázat). Az amid I és II rezgés egymás közelében található (1698 és 1616 cm^{-1}), és valószínűleg átfedésben van a $\delta(\text{NH}_2)$ -vel. A $1300\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$ tartományban a $\nu(\text{C-O})$, $\nu(\text{C-C})$ és a $\nu(\text{P-O-C})$ vegyértékrezgések együtt jelennek meg, ami megnehezíti egyértelmű azonosításukat. A komplex színképében, ebben a tartományban van a legnagyobb változás, ami valószínűleg azt jelzi, hogy a foszfátcsoport és/vagy az alkoholos hidroxilcsoportok vesznek részt a komplexképzésben. A $3500\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ hullámszámtartományban látható széles, diffúz rezgés arra mutat, hogy nem mindegyik alkoholos hidroxilcsoport vesz részt a reakcióban, ill. víz is jelen lehet a komplexben. Az amidcsoport rezgése, valószínűleg a hidrogénhidas rendszer átrendeződése miatt, a kisebb frekvenciák felé tolódik el ($\sim 10 \text{ cm}^{-1}$).

A Mössbauer-spektroszkópiás mérések eredményei alapján az NADPH komplexében az organo-ón(IV)kation csak egyféle geometriai környezetben található, amelyben a ligandum valószínűleg csak a foszfátcsoportjain keresztül koordinálódik a központi fémionhoz (6. ábra, tet3 vagy tbp2).

A fentiek összegzéseként megállapítható, hogy a komplexek jellege alapvetően függ a kiindulási vegyülettől. Di-*n*-butil-ón(IV)-oxidból kiindulva, vízkilépéssel, a deprotonált alkoholos OH-csoportok, míg -dikloridból kiindulva, NaCl képződése mellett a foszfátcsoportok koordinálnak az ón(IV)organikus kationhoz, oligo- vagy polimerláncokat kialakítva.



9. ábra
A PirP (a) és a *n*-Bu₂Sn(IV)komplexének (b) FTIR-színképe

4.1.2. A hidroxikarbonsavak di-*n*-butil-ón(IV)komplexeiről

4.1.2.1. Az FTIR- és Raman-spektroszkópiás mérések eredményei

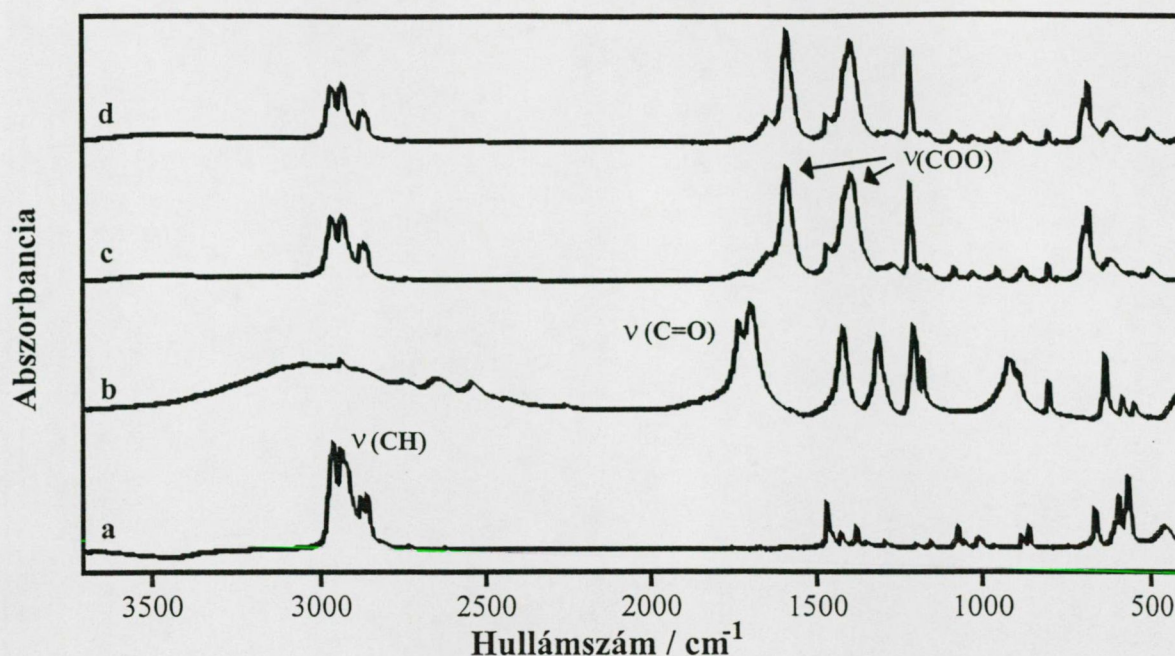
A rezgési színek adatai (XI. táblázat) azt mutatták, hogy függetlenül az alkalmazott előállítási módtól, azonos összetételű komplexek képződtek.

XI. táblázat: A ligandumok és a di-*n*-butil-ón(IV)komplexek jellemző FTIR- és Raman-spektroszkópiás adatai

vegyület	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu_{\text{asz}}(\text{COO})$	$\nu_{\text{sz}}(\text{COO})$	$\nu_{\text{asz}}(\text{Sn-C})$	$\nu_{\text{sz}}(\text{Sn-C})$	$\nu_{\text{sz}}(\text{Sn-O})$
GS	3375,4 e, sz	1734,3 e					
<i>d</i>			1571,9 e	1419,6 k	RA 594,3 ke	RA 512,0 gy	338 gy
<i>e</i>			1573,1 ne	1415,3 k	RA 592,5 k	RA 513,7 gy	336 gy
TS	3397,5 e, sz	1733,8 ne					
<i>d</i>			1573,5 e	1406,1 kgy	RA 596,6 k	RA 559,2 gy	348,2 k
<i>e</i>			1575,1 e	1407,1 kgy	RA 595,8 k	RA 558,8 gy	347,3 k
BS	3000 e, sz	1729,3 ne 1692,8 ne					
<i>d</i>			1638,8 ne	1412,1 e	RA 597,6 k	RA 510,0 gy	387,0 kgy
			1567,5 ne	1372,8 e			
<i>e</i>			1585,0 ne	1391,8 e	RA 603,7 k	RA 520,9 gy	327,0 gy
AS	3416,4 e, sz	1731,4 ne					
<i>d</i>			1568,2 ne	1402,3 k	RA 599,1 e	RA 517,3 k	361,3 k
<i>e</i>			1567,2 ne	1402,0 e	RA 597,6 k	RA 519,5 k	362,5 k
			1587,2 ne	1432,0 k	RA 597,4 ke	RA 519,9 gy	

ne - nagyon erős, e - erős, ke - közepesen erős, k - közepes, kgy - közepesen gyenge, gy - gyenge, sz - széles; ν_{asz} - aszimmetrikus, ν_{sz} - szimmetrikus vegyértékrezgés; *d* - előállítás refluxálással, *e* - ún. propoxidos módszerrel

A szabad ligandumok színekében, egy erős, az OH-csoportokra jellemző sáv van jelen 3400 cm^{-1} hullámszámnál, amely a hidrogénhidás kölcsönhatás következtében igen széles. Továbbá egy éles, erős rezgést találunk 1692 és 1741 cm^{-1} hullámszám között amely a karboxilcsoport(ok)ra jellemző. Ezek a sávok a komplexképződés eredményeként eltűnnek a vegyületek színekéből, ami arra utal, hogy a központi ónatomhoz a deprotonált hidroxil- és a karboxilátcsoport koordinálódik. A 10. ábrán példaként bemutatjuk a BS és a két módszer szerint előállított di-*n*-butil-ón(IV)komplexének FTIR-színképét. Az ábrából látszik, hogy mindkét karboxilcsoport deprotonálódik és koordinálódik az organo-ón(IV)kationhoz. Ugyanakkor a karboxilcsoport aszimmetrikus és a szimmetrikus rezgései aszimmetrikus dublettként jelennek meg, ami arra utal, hogy a két csoport különböző térállásban koordinálódik.



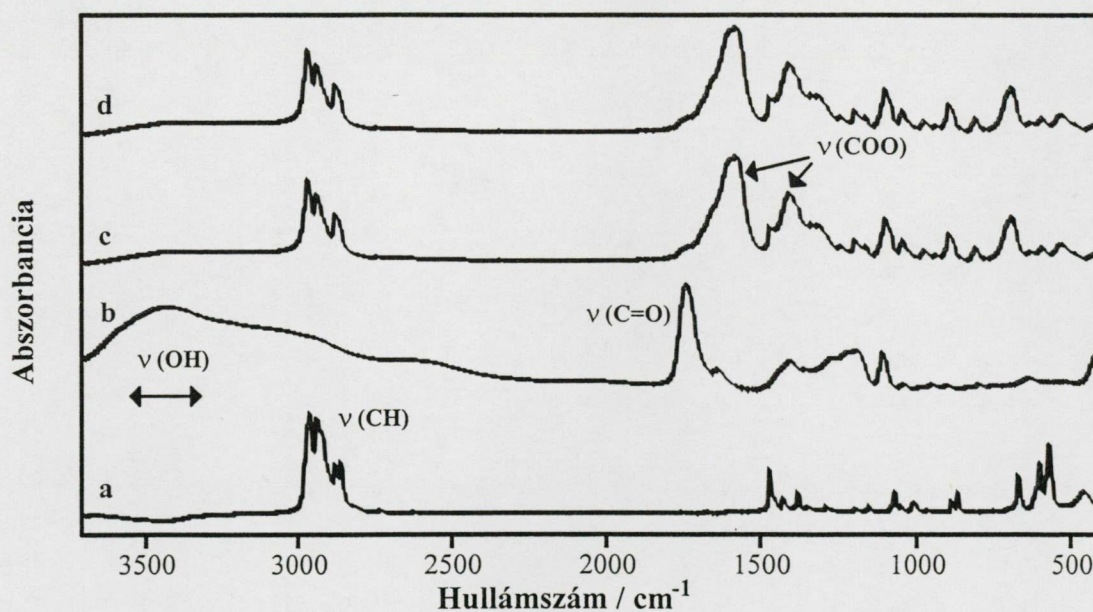
10. ábra

A di-*n*-butil-ón(IV)-oxid (a) és a BS (b) d (c) és e (d) módszerek szerint előállított komplexek FTIR-színképei

Az almasav komplexeinek elemanalízis eredményei 1:1 fém:ligandum arányt tükröznek mindkét módszerrel előállított vegyület esetében. Ugyanakkor azok FTIR-színképén (11. ábra) nem jelentkezik a szabad karboxilcsoportra jellemző, jól elkülönülő rezgés 1700 cm^{-1} környékén, valamint a szabad hidroxilcsoport jele sem, ami az AS mindhárom donorcsoportjának deprotonálódására, s így koordinációjára utal. E két vizsgálati módszer eredményei ellentmondanak egymásnak, ui. M:L = 1:1 arány esetén, mindhárom donorcsoport koordinációjának feltételezése megsérti az elektroneutralitás elvét. Minthogy a komplexek előállításakor semmilyen egyéb kationt nem alkalmaztunk, $\{2\text{COO}^-\text{O}^-\}$ koordináció mellett a semleges komplex M:L arányának 3:2 kellene lennie. Azonban ilyen összetétel az ónatomok körül legalább két különböző geometria kialakulását feltételezi, de Mössbauer-spektroszkópiás eredményeink szerint a központi ónatom csak egyféle környezetben található e komplexekben. A fenti ellentmondások csak abban az esetben oldhatóak fel, ha a karboxilátcsoport aszimmetrikus rezgési sávján jelentkező erős vállat a szabad karboxil jelével azonosítjuk (hasonló vállat ill. jelentős kiszélesedést más komplexek FTIR-színképén nem tapasztaltunk). Ez a ligandum színképén megfigyelhető jelhez képest mintegy 80 cm^{-1} eltolódást jelent, a kisebb hullámszámok irányába, ami a nem koordinálódó karboxilcsoport igen erős hidrogénhidás kölcsönhatását mutatja a komplexekben. Erre

lehetőség is nyílik az alkoxo-anionnal kialakított intramolekuláris H-híd kialakulása révén. Hasonlóan nem koordinálódó karboxilcsoport jelenlétét tapasztaltuk az analóg merkaptoborostyánkősav komplexeiben is (lásd a 4.1.3.1. fejezetet).

Ha a komplexekben található karboxilátcsoportok aszimmetrikus [$\nu_{asz}(\text{COO}^-)$] és szimmetrikus [$\nu_{sz}(\text{COO}^-)$] rezgéseinek hullámszámkülönbségét ($\Delta\nu$) összevetjük az ionos ligandum (a ligandumok nátriumsójának) ugyanezen értékeivel, következtethetünk e csoport koordinációjának módjáról [97Na]. Ha a komplexre vonatkozó különbség jelentősen nagyobb, mint az adott ligandum Na-sójára meghatározott érték, egyfogú koordinációt feltételezhetünk. Ha kisebb vagy hasonló, hídként vagy kelátként koordinálódott, bidentát karboxilátcsoport a valószínű. A XII. táblázat adatai ill. a Mössbauer-spektroszkópiás mérések eredményei (4.1.2.2. fejezet) alapján valószínű, hogy mindegyik komplexben a karboxilátcsoport kétfogú ligandumként koordinálódik. A 604-510 cm^{-1} hullámszámnál minden Raman-színképen két (aszimmetrikus és szimmetrikus) $\nu(\text{Sn-C})$ vegyértékrezgés található, ami arra utal, hogy az összes vegyületben az R-Sn-R kötésszög kisebb mint 180° . Ugyancsak megjelenik az Sn-O kötésre jellemző vegyértékrezgés (404-327 cm^{-1}). Mindegyik komplex színképén



11. ábra

A di-n-butil-ón(IV)-oxid (a) és az AS (b) *d* (c) és *e* (d) módszerek szerint előállított komplexeinek FTIR-színképei

megfigyelhetők az *n*-butilcsoport vázrezgései [68Ge]. Például, a $\nu(\text{CH}_3)$ és a $\nu(\text{CH}_2)$ 2700-2900 cm^{-1} hullámszámnál jelennek meg.

XII. táblázat: A hidroxikarbonsavak di-*n*-butil-ón(IV)komplexeire vonatkozó $\Delta\nu$ -értékek

ligandum	a ligandum Na-sója	$\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$	
		<i>d</i>	<i>e</i>
GS	212,0, 236,4	151,3	157,8
TS	205,3	167,9	168,5
BS	210,7	194,7, 226,7	193,2, 220,1
AS	183,8	165,9	165,9

d - előállítás refluxálással; *e* - propoxidos módszerrel

4.1.2.2. A Mössbauer-spektroszkópiás mérések eredményei

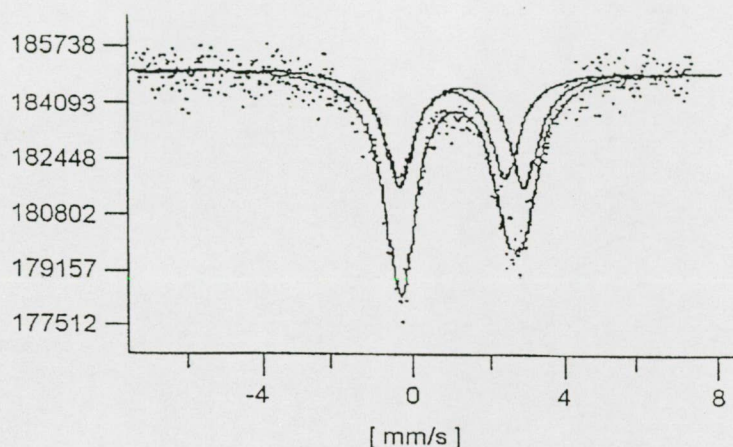
A komplexek kísérleti Mössbauer-paramétereit az **XIII. táblázatban** láthatjuk. A GS és AS komplexeinek Mössbauer-színképei, függetlenül a vegyületek előállítási módjától (*d* vagy *e*), csak egyetlen jól fejlett szimmetrikus dublettből állnak, amelyek természetes vonalszélessége átlagos (0,9-1,0 mms^{-1}). Ez arra mutat, hogy *e* vegyületekben az ón központi atom csak egyféle geometriai környezetben található. A TS_{*d,e*} és a BS_{*d,e*} komplexek színképe asszimmetrikus dublett (12. ábra). A jel félértékszélessége nagyobb a természetes vonalszélességnél (pl. 1,17 mms^{-1} a 9*d*-é), ami két különböző geometriai környezetben levő

XIII. táblázat: A hidroxikarbonsavak di-*n*-butil-ón(IV)komplexeire vonatkozó ^{119}Sn Mössbauer-spektroszkópiás paraméterek és az ajánlott szerkezetek

ligandum	módszer	$IS_{\text{mért}}, \text{mms}^{-1}$	$\Delta_{\text{mért}}, \text{mms}^{-1}$	Γ, mms^{-1}	$I_1:I_2$	lokális szerkezet
						$\Delta_{\text{szám.}}, \text{mms}^{-1}$
GS	<i>d</i>	1,35	3,58	0,93	---	tbp1, 3,20
	<i>e</i>	1,44	3,80	1,05	---	tbp1, 3,20
TS	<i>d</i>	1,07	2,58	0,78	1:1	tbp2, 2,35
		1,44	3,32	0,78		tbp1, 3,20
	<i>e</i>	1,13	2,74	0,96	1:1	tbp2, 2,35
		1,38	3,23	0,96		tbp1, 3,20
BS	<i>d</i>	1,08	2,04	0,98	1:1	okt1, 2,18
		1,23	2,91	0,99		tet1, 3,43
	<i>e</i>	1,42	2,25	0,95	1:1	okt1, 2,18
		1,26	3,48	0,95		tet1, 3,43
AS	<i>d</i>	1,46	3,89	1,03	---	tbp3, 4,31
	<i>e</i>	1,44	3,79	0,97	---	tbp3, 4,31

d - előállítás refluxálással; *e* - ún. propoxidos módszerrel

központi ónatom jelenlétét jelzi. Ezt a színképet két szimmetrikus dublettre lehetett felbontani, melyek görbe alatti területe, azaz a két különböző geometriájú komplex relatív koncentrációja azonos.



12. ábra

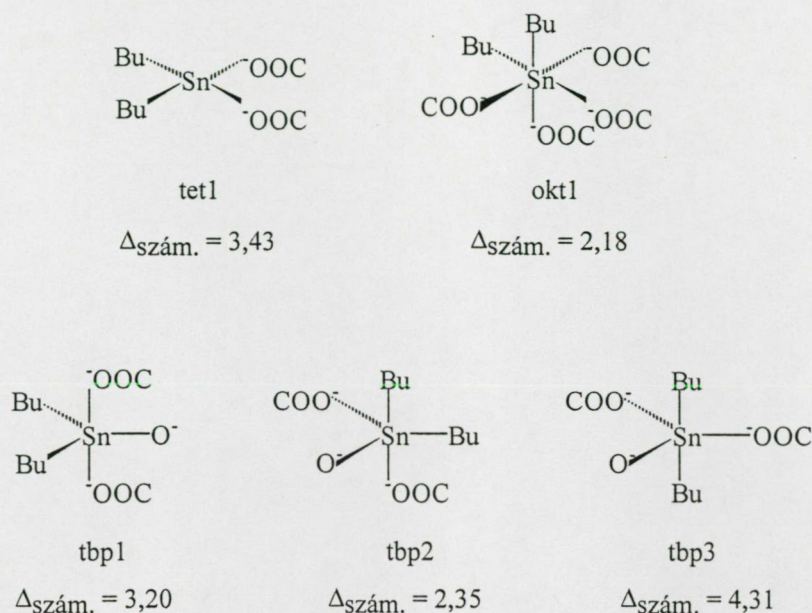
A di-*n*-butil-ón(IV)-TS (*d* módszer szerint előállított) komplex Mössbauer-színképe

A kísérleti Mössbauer-spektroszkópiás paraméterek feldolgozása itt is az ún. pqs-elmélet segítségével történt [72Ba, 73Ba, 76Ba, 84Ru,]. Figyelembe véve a donoratomok összes lehetséges, ötös vagy hatos koordinációs számhoz tartozó geometriai elrendeződését, valamint az FTIR-spektroszkópiás vizsgálatok eredményeit, a GS*d* és a GS*e* komplexek legvalószínűbb szerkezete a *tbp1* lehet (13. ábra). Ebben a részecskében a két *n*-butil- és a hidroxilcsoport ekvatoriálisan, míg a bidentát karboxilátcsoport axiálisan helyezkedik el. Ezek a komplexek valószínűleg ciklikus oligomerek, vagy igen hosszú láncú (nagy tagszámú) polimerek, hasonlóan e ligandumok tioanalógjainak komplexeihez (lásd 4.1.3. fejezet).

Az AS komplexében koordinálódó donorcsoportok azonosak a GS*d,e*-ben találhatóakkal, ennek ellenére jelentősen különbözik a két Δ -érték. Ez a donorcsoportok eltérő helyzetével magyarázható. Ennek megfelelően az AS*d,e* komplexekhez a *tbp3* geometriát (13. ábra) rendeltük.

A jelen dolgozatban vizsgált ligandumok (a BS kivételével), hasonlóan mint a szénhidrátok [87Do, 91Na, 93Bu, 95Bu, 95Na], flavonoidok [98Na] vagy nukleozidok (lásd előző fejezet), az alkoholos hidroxil- vagy a karboxilátcsoportjukkal különösen hajlamosak hídligandumként viselkedni, és így polinukleáris részecskék képződnek, ahogy azt a

röntgendiffrakciós [79Da] és Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) [95Na] mérések eredményei mutatták. A TS*d,e* és BS*d,e* komplexekben a központi ónatom kétféle



13.ábra

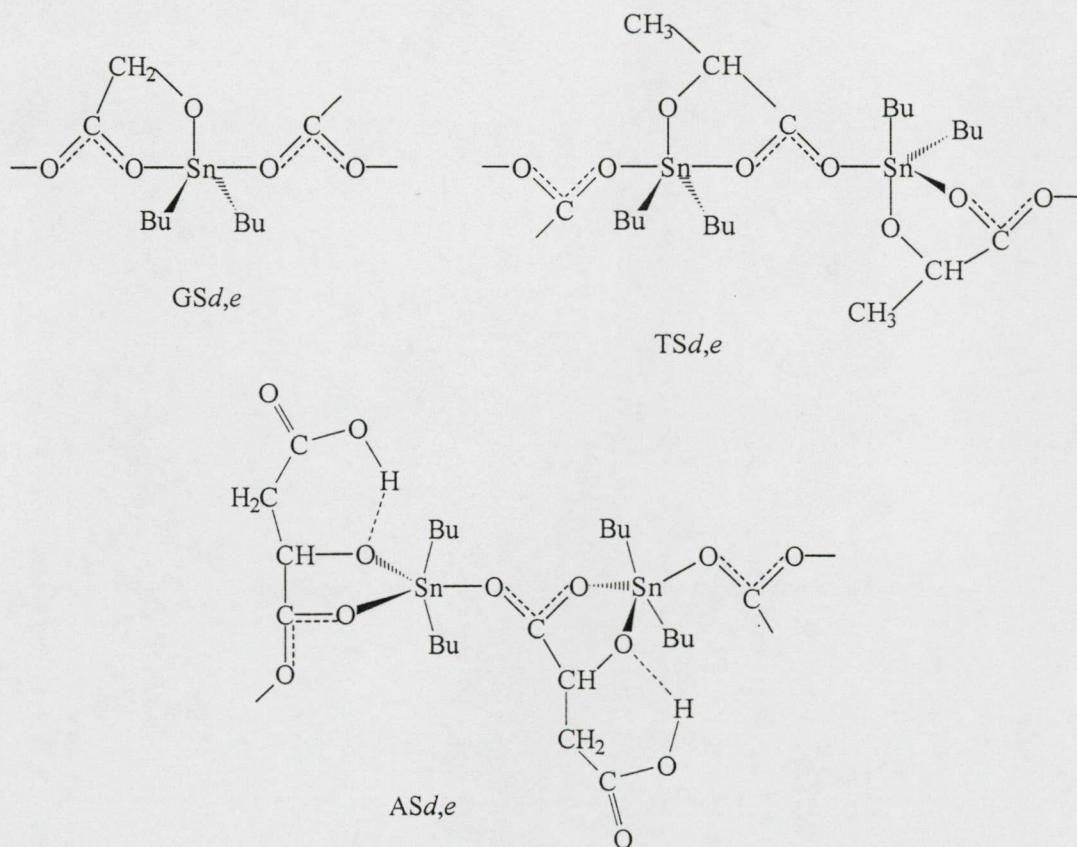
A hidroxikarbonsavak di-*n*-butil-ón(IV)komplexeinek lehetséges szerkezetei és a számított Δ -értékek (a karboxilátcsoport minden esetben kétfogú)

geometriai környezetben található. Feltételezve a különböző sztereokémiai elrendezésben levő organo-ón(IV)kationt tartalmazó komplexek láncszerű di-, vagy oligomerizációját, az utóbbi esetben a láncközi tagok számát megbecsülhetjük a megfelelő Mössbauer-jelek görbe alatti területeinek arányából (**XIII. táblázat**). Mivel a TS*d,e* és BS*d,e* komplexekben ez az arány $\sim 1:1$, monomerekről vagy $\sim 1:1$ összetételű polimerekről lehet szó. A TS*d,e* komplexekben, az *n*-butilcsoportok ekvatoriális és axiális helyzetben is találhatóak (**13. ábra**, tbp1 és tbp2). A TS deprotonált alkoholos hidroxilcsoportja ekvatoriális helyzetben található mindkét lehetséges geometriában. A karboxilátcsoportok valószínűleg axiálisan és ekvatoriálisan is koordinálódnak, hidat képezve két ónatom között (**14. ábra**). A BS*d,e* komplexekben is az utóbbi lehetőség a valószínű, ahol tet1 és okt1 geometriájú (**13. ábra**) láncevégi ill. láncközi részecskét tartalmazó oligomerek alakulnak ki. Az okt1 részecskében az *n*-butilcsoportok ekvatoriális és axiális helyzetben vannak. A BS*d,e* komplexekben nagy valószínűséggel a ligandum képez hidat két központi ónatom között, a kelátként koordináló karboxilátcsoportokon keresztül.

Néhány esetben a mért és az ideális szerkezetekre (120° ill. 180° a C-Sn-C kötésszög) számított Δ -értékek között nagyobb a különbség mint a kísérleti hiba ($0,3-0,4 \text{ mms}^{-1}$). A tényleges C-Sn-C kötésszög csekély eltérése az ideális szerkezettől is jelentősen befolyásolja a mért kvadrupólusfelhasadást. E hatás a következő egyenlet (8) segítségével vehető figyelembe (R = az alkilcsoport pqs-értéke; θ = a C-Sn-C kötésszög), s így becslhető a torzulás mértéke [84Pa]:

$$\Delta = -4[R][1 - (3/4)\sin^2\theta]^{1/2} \quad (8)$$

A fentiek alapján $5-10^\circ$ -os torzulás $0,2-0,41 \text{ mm}^{-1}$ -el nagyobb Δ -értéket eredményez mint az ideális szerkezetre számított érték. Hasonló jelenséget figyeltek meg Pellerito és *mtsi.* [95Pe, 96Pe], az antibiotikumok di- és triorgano-ón(IV)komplexeinél. Esetünkben, a C-Sn-C szögek $130-140^\circ$ ill. $160-170^\circ$ között vannak. Ez egyezésben van az FTIR-spektroszkópiás mérések eredményeivel, melyek szerint [$\nu_{\text{asz}}(\text{Sn-C})$ és $\nu_{\text{sz}}(\text{Sn-C})$ jelenléte] az C-Sn-C kötésszög kisebb 180° -nál.



14. ábra

Néhány hidroxikarbonsav $n\text{-Bu}_2\text{Sn(IV)}$ komplexének javasolt szerkezete

4.1.3. A merkapto-karbonsavak di-*n*-butil-ón(IV)komplexeiről

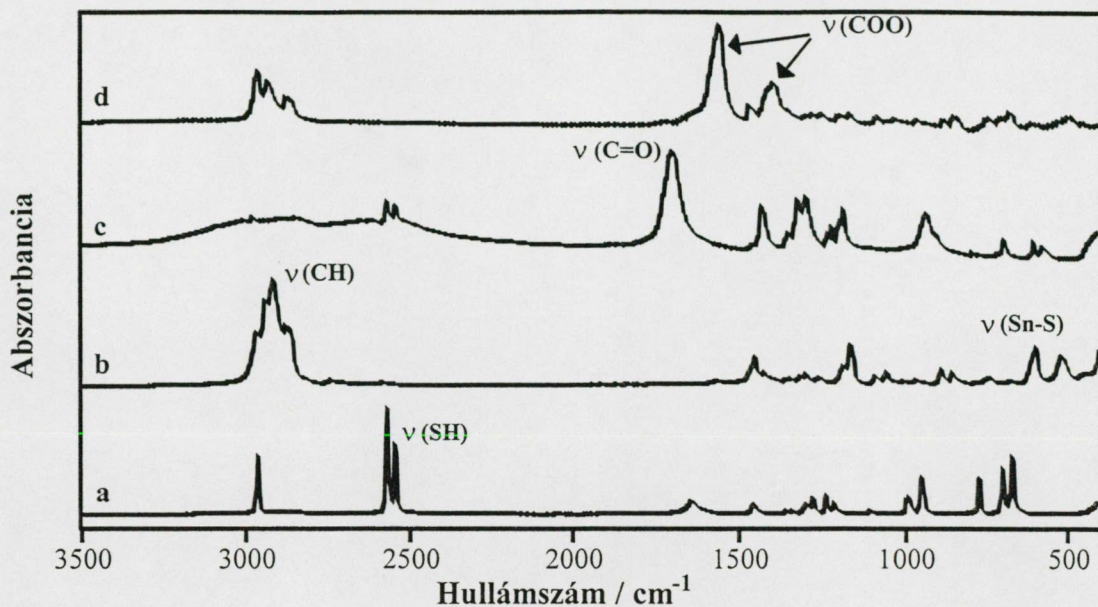
4.1.3.1. Az FTIR- és Raman-spektroszkópiás mérések eredményei

Az eredmények azt mutatták (XIV. táblázat), hogy a kétféle előállítási mód azonos szerkezetű komplexek képződéséhez vezet. A szabad ligandumok színeiben az SH-csoportra jellemző vegyértékrezgés 2550 és 2575 cm⁻¹ között jelenik meg. A karboxilcsoport ν(C=O) rezgési sávja 1690 és 1715 cm⁻¹ hullámszámnál jelentkezik. Ezek a sávok a komplexek színeiben nem találhatóak (kivéve a MBS*d* és *e* komplexében, lásd később), mutatván, hogy az ón(IV)organikus kationhoz a deprotonált tiol- és karboxilcsoport koordinálódik. A 15. ábrán példaként a DMBS di-*n*-butil-ón(IV)komplexének (*d* módszer) FTIR- és Raman-színeit mutatjuk be. Látható, hogy mind a négy lehetséges donorcsoport deprotonálódott és koordinálódott. Ez csak úgy lehetséges, ha a komplexben a fém:ligandum arány 2:1. Ezzel szemben, a MBS*d* és a MBS*e* komplexekben (16. ábra) a két karboxilcsoport közül csak az egyik deprotonálódott és koordinálódott [megjelenik a

XIV. táblázat: A merkapto-karbonsavak és a di-*n*-butil-ón(IV)komplexek FTIR- és Raman-színeinek jellemző adatai

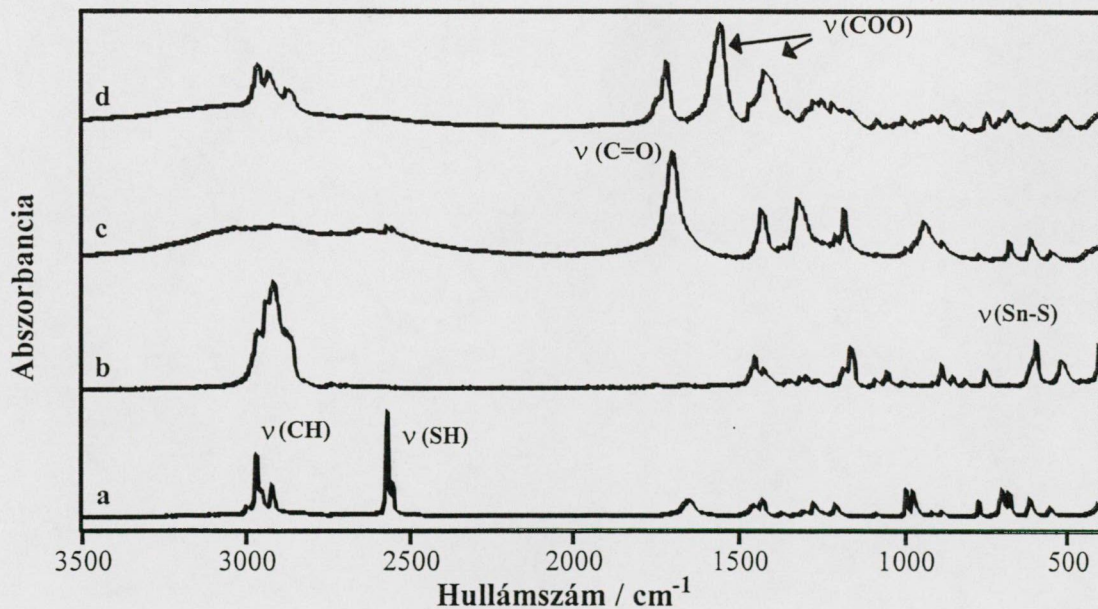
Ligandum	ν(C=O)	ν _{asz} (COO)	ν _{sz} (COO)	ν(SH)	ν(Sn-S)	ν _{asz} (Sn-C)	ν _{sz} (Sn-C)
MES	1713,1 ne	---	---	RA 2576,2 ne	---	---	---
<i>d</i>	---	1573,7 e	1409,0 k	---	RA 382,4 ne	RA 598,4 gy	RA 516,6 gy
	---	1547,9 e	1393,5 k	---	---	---	---
<i>e</i>	---	1574,2 e	1409,3 k	---	RA 382,5 vs	RA 598,6 gy	RA 548,0 gy
	---	1548,1 e	1394,5 k	---	---	---	---
MPS	1714,2 ne	---	---	RA 2574,6 ne	---	---	---
<i>d</i>	---	1546,9 e	1408,0 k	---	RA 397,8 ke	RA 597,3 k	RA 516,0 kgy
<i>e</i>	---	1542,8 e	1409,7 k	---	RA 395,5 ke	RA 599,3 k	RA 515,2 kgy
MBS	1697,0 ne	---	---	RA 2565,2 ne	---	---	---
	---	---	---	RA 2549,2 k	---	---	---
<i>d</i>	1745,0 gy	1552,2 e	1416,7 k	---	RA 394,6 e	---	---
	1713,2 k	---	---	---	---	---	---
<i>e</i>	1713,3 e	1552,1 e	1417,2 k	---	RA 394,5 e	RA 596,8 k	RA 516,3 kgy
	1713,3 v	---	---	---	---	---	---
DMBS	1693,6 e	---	---	RA 2564,5 e	---	---	---
	---	---	---	RA 2539,1 ke	---	---	---
<i>d</i>	---	1577,8 v	1415,7 k	---	RA 386,7 ne	RA 597,4 k	RA 517,9 kgy
	---	1552,6 ne	1389,3 k	---	---	---	---
<i>e</i>	---	1561,4 v	1410,9 kgy	---	RA 386,2e	RA 597,3 k	RA 517,8 kgy
	---	1553,2 e	1389,3 kgy	---	---	---	---

ne - nagyon erős, e - erős, ke - közepesen erős, k - közepes, kgy - közepesen gyenge, gy - gyenge, sz - széles, v - váll; *d* - előállítás refluxálással, *e* - ún. propoxidos módszerrel



15. ábra

A DMBS (a-Raman-, c-FTIR-) és di-*n*-butil-ón(IV)komplexének (b-Raman-, d-FTIR-) színeképei



16. ábra

A MBS (a-Raman-, c-FTIR-) és di-*n*-butil-ón(IV)komplexének (b-Raman-, d-FTIR-) színeképei

$\nu_{asz}(\text{COO}^-)$ és $\nu_{sz}(\text{COO}^-)$], míg a másik (valószínűleg a tiolcsoporttól távolabbi) protonált maradt. A $\nu(\text{C}=\text{O})$ vegyértékrezgése csak kismértékben tolódik el a magasabb hullámszámok felé, a szabad ligandumhoz képest, ami arra utal, hogy a szabad karboxilcsoport gyengébb hidrogénhidas kölcsönhatásban vesz részt, mint azt az analóg AS komplexében tapasztaltuk. Következésképpen, ez az egy donorcsoport nem elegendő arra, hogy az adott körülmények között még egy fémorganikus kationt koordináljon, mint azt a DMBS*d* és DMBS*e* komplexeknél tapasztaltuk.

Összehasonlítva a vegyületek $\Delta\nu$ -értékeit az ionos ligandumok hasonló adataival (XV. táblázat), arra a következtetésre jutottunk, hogy a karboxilátcsoport nagy valószínűséggel kétfogú hídligandumként koordinálódik. A DMBS*d* és a DMBS*e* komplexekben ezek a csúcsok dublettek, jelezve az aszimmetrikus (a C-O kötéshosszak nem egyformák) koordinációs módot. Az $\nu(\text{Sn-S})$ vegyértékrezgés megjelenése a 380-400 cm^{-1} tartományban (Raman-színkép) az Sn-S kötés kialakulását bizonyítja. A két (aszimmetrikus és szimmetrikus) $\nu(\text{Sn-C})$ vegyértékrezgés megjelenése a 600-515 cm^{-1} hullámszám-tartományban pedig arra mutat, hogy az C-Sn-C kötésszög minden vegyületben kisebb, mint 180°. Az Sn-O kötésre jellemző rezgések (480-450 cm^{-1}) ugyancsak megjelentek. Mindegyik komplex színképében megtalálhatjuk a *n*-butilcsoportra jellemző vázrezgéseket is [68Ge].

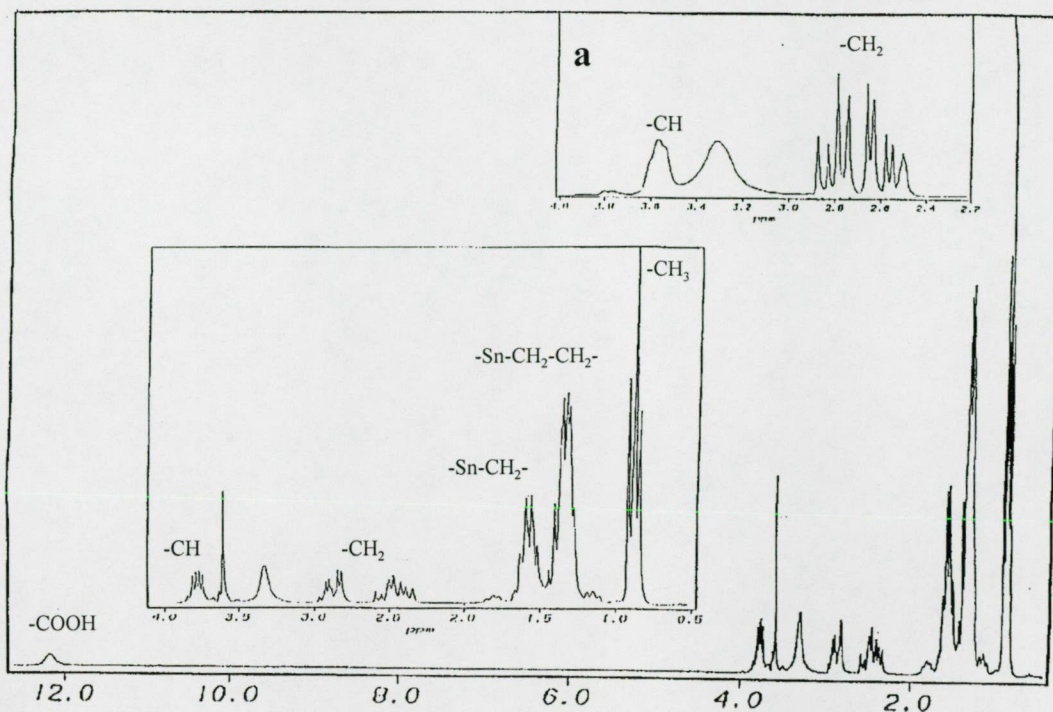
XV. táblázat: A merkapto-karbonsavak di-*n*-butil-ón(IV)komplexeire vonatkozó $\Delta\nu$ -értékek

ligandum	a ligandum Na-sója	$\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$	
		<i>d</i>	<i>e</i>
MES	156,2, 181,3	138,9, 180,22	138,9, 180,8
MPS	190,7	148,1	148,3
MBS	198,7	144,3	144,1
DMBS	203,3	163,4	169,9

d - előállítás refluxálással; *e* - ún. propoxidos módszerrel

4.1.3.2. A multinukleáris (^1H , ^{13}C , ^{119}Sn) NMR-spektroszkópiás mérések eredményei

A komplexek és a szabad ligandumok ^{119}Sn és ^{13}C NMR-spektroszkópiás adatait a XVI. táblázat tartalmazza. A MESe komplex ^1H és ^{13}C NMR-spektrumában csak egy sorozat NMR-jel található. A ^1H NMR-spektrumból, az SH-csoport jele és a szomszédos CH-csoporttal való csatolása ($^3J_{\text{H-H}}$) (amelyet a kiindulási ligandumban figyelhetünk meg) eltűnik.



17. ábra

Az MBS (a) és $\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}$ komplexének ^1H NMR-spektruma

láncevégi ill. láncközi központi ónatomnak kellene jelen lennie.) Meunier-Piret és *mtsi*. [93Me] közölték a di-*n*-butil-ón(IV)-tioszalicilát komplex röntgenszerkezetét, amely egy centroszimmetrikus hexamer. Az általunk mért spektrumok is hasonló, ciklikus oligomer komplexek létezését támasztják alá.

Az MESe vegyület $\text{DMSO-}d_6$ -ban mért ^{119}Sn NMR-jelének kémiai eltolódása gyakorlatilag megegyezik a CDCl_3 -ban talált értékkel, azaz mindkét oldószerben *tbp* típusú koordináció valószínűsíthető. Azonban a karboxilátsoport kémiai eltolódása már nem utal híd-jellegű koordinációra. Ez a ciklikus oligomer szerkezetnek az oldószer koordinációja miatti felbomlására enged következtetni. A képződő monomer komplexben mind az oldószer, mind a karboxilátsoport egyfogúként koordinálódik, így megmarad a *tbp* szerkezet (20d ábra). Lockhart hasonló depolimerizációt figyelt meg molekulatömeg-mérési módszerrel a 3-merkaptó-propánsav ón(IV)organikus származékainál, kloroformban, toluolban és dimetilformamidban [88Lo]. Az MESd komplex oldhatósága igen kicsi CDCl_3 -ban, következésképpen nem zárható ki (de nem is bizonyítható) a lineáris polimer képződése.

A MPSe komplex tulajdonságai nagyon hasonlóak az MESe -éhez, amint azt a *XVI. táblázat* adatai mutatják. A ^{13}C NMR-spektrumon az Sn-CH_2 metilénsoportok két nem-

ekvivalens jelsorozata jelenik meg. Ez a tiolcsoportozhoz kapcsolódó szénatom kiralitásának következménye.

A $MBSd,e$ és a $DMBSd,e$ komplexek gyakorlatilag oldhatatlanok $CDCl_3$ -ban, így a méréseket $DMSO-d_6$ -ban végeztük el. Az 1H NMR-jelek integrált intenzitása szerint a $MBSd,e$ komplexekben a fém:ligandum arány 1:1, míg a $DMBSd,e$ -ben ez az arány 2:1. A $MBSd,e$ komplexek 1H NMR-spektrumaiban, mint ahogy az eddigi eredmények alapján már várható volt, jelen van a szabad (protonált) karboxilcsoport jele (17. ábra). A ^{13}C és a ^{119}Sn NMR-spektroszkópiás mérések eredményei megegyeznek a $MESe$ komplexével ($DMSO-d_6$ -ban). A ^{119}Sn NMR-jelének kémiai eltolódása alapján a komplexekben tp geometria valószínűsíthető. A karboxilcsoport kémiai eltolódása nem utal híd-jellegű koordinációra. Eszerint, az oldószer koordinációja miatt az egyik karboxilátcsoporthoz kizorul a koordinációs szférából és a ciklikus oligomer szerkezet felbomlik. A képződő monomer komplexben az oldószer és a karboxilátcsoporthoz is egyfokúként koordinálódik (20d ábra).

4.1.3.3. A Mössbauer-spektroszkópiás mérések eredményei

A kísérletileg meghatározott Mössbauer-paramétereket a *XVII. táblázat* tartalmazza. Függetlenül az előállítás módjától, mind a négy ligandummal képzett komplex spektruma egy jól fejlett dublettből áll (18. ábra), amelynek vonalszélessége közel van a természetes vonalszélességhez ($0,9-1 \text{ mms}^{-1}$). Ez is azt mutatja, hogy a vegyületekben csak egyféle geometriai környezetben található organo-ón(IV)kationok vannak jelen. A Mössbauer-paraméterek feldolgozása ugyancsak a pqs-elmélet alapján történt. A koordinálódó donorcsoportok ismeretében (amelyeket az FTIR- és a multinukleáris NMR-spektroszkópiás vizsgálatok segítségével határoztuk meg) az ötös koordinációs számú komplexek összes lehetséges térbeli elrendeződésre vonatkozó Δ -értékeket kiszámoltuk. Mindazokat a szerkezeteket, amelyekre a számított $\Delta < 2,32 \text{ mms}^{-1}$ -nál, elvethetjük, mivel igen távol vannak a mért értékektől. Azokat a térbeli elrendeződéseket, ahol a C-Sn-C kötésszög 180 vagy 90° (19. ábra) szintén kizárhatjuk, mivel az NMR-spektroszkópiás mérések eredményei szerint ez a szög $\sim 130^\circ$. Következésképpen három lehetséges szerkezet maradt (a $tp1$, 6 és 11). Az FTIR-spektroszkópiás mérések eredményei szerint a komplexekben a karboxilátcsoporthoz kétfokú ligandumként koordinálódik, így a komplexek legvalószínűbb szerkezete a $tp1$, amelyben a két n -butil- és a deprotonált tiolcsoport az ekvatoriális síkban található. Az axiális helyzetben két karboxilátcsoporthoz hídként kapcsolja össze a központi ónatomokat (20. ábra). Néhány esetben azonban a számított és a mért Δ -érték eltérése nagyobb mint a kísérleti hiba.

XVII. táblázat: A merkapto-karbonsavak di-*n*-butil-ón(IV)komplexeire vonatkozó ¹¹⁹Sn Mössbauer-spektroszkópiás paraméterek és az ajánlott szerkezetek

ligandum	módszer	IS (mms ⁻¹)	Δ (mms ⁻¹)	szerkezet
MES	<i>d</i>	1,49	3,28	tbp1
	<i>e</i>	1,49	3,28	tbp1
	<i>d</i>	1,42	3,23	tbp1*
	<i>e</i> (CHCl ₃)	1,46	3,28	tbp1**
MPS	<i>d</i>	1,43	3,18	tbp1
	<i>e</i>	1,48	3,25	tbp1
	<i>e</i> (CHCl ₃)	1,51	3,18	tbp1**
MBS	<i>d</i>	1,43	3,18	tbp1
	<i>e</i>	1,60	3,49	tbp1
		1,33	3,20	tbp1*
DMBS	<i>d</i>	1,47	3,24	tbp1
	<i>e</i>	1,43	3,27	tbp1

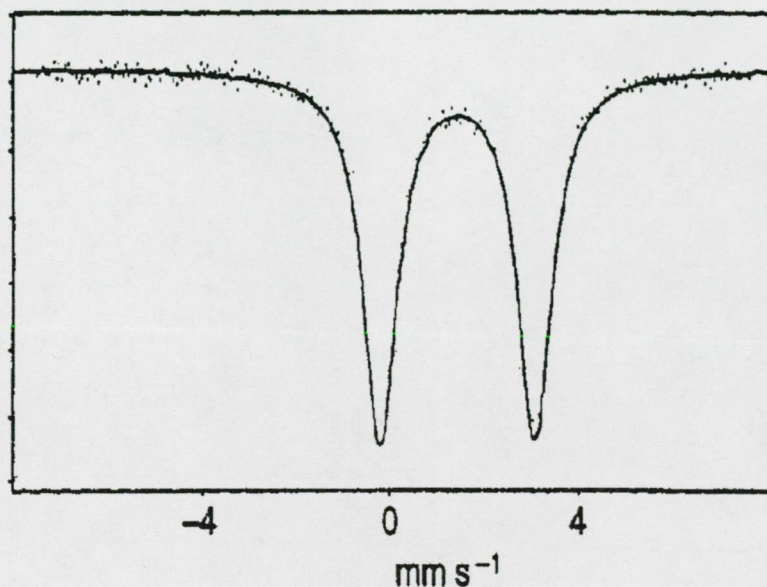
*dimetil-ón(IV)komplex [93Ha]; **kloroformos oldat; *d* előállítás refluxálással; *e* ún. propoxidos módszerrel

Mint ahogy az előző fejezetben már említésre került, ennek oka az, hogy a számított értékek az ideális szerkezetekre vonatkoznak, amelyekben a C-Sn-C kötésszög 120°. A 8. egyenlet [84Pa] alapján következtethetünk a torzulás mértékére. Az ideális szerkezettől való ± 5-10°-os eltérés 0,2-0,41 mms⁻¹-al kisebb vagy nagyobb mért Δ-értéket eredményez. Így, az általunk vizsgált komplexekben a C-Sn-C kötésszöget 125-130° között találtuk, ami igen jól egyezik az NMR-spektroszkópiás mérések eredményeiből kapott értékekkel.

A MES és MPS *n*-Bu₂Sn(IV)komplexeinek kloroformos gyorsfagyasztott oldatait is megvizsgáltuk Mössbauer-spektroszkópiával (XVII. táblázat). A mért Δ-értékek (MESe Δ = 3,28 mms⁻¹; MPSe Δ = 3,18 mms⁻¹) megegyeznek a szilárd komplexek Δ-értékeivel, ami megerősíti azon feltételezésünket, hogy a komplexek szerkezete szilárd fázisban és kloroformban azonos. Ez ugyanakkor azt is jelenti, hogy a kloroformban elvégzett ¹H, ¹³C és ¹¹⁹Sn NMR-spektroszkópiás vizsgálatok eredményei a szilárd komplexek szerkezetére is vonatkoztathatóak.

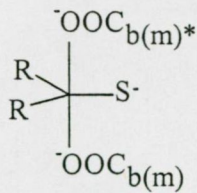
A MBS és DMBS *n*-Bu₂Sn(IV)komplexeinek oldatait DMSO-*d*₆-ban, amivel a multinukleáris NMR-spektroszkópiás mérési eredmények által bizonyított oldószer

koordinációja okozta depolimerizációt erősíthettük volna meg, nem állt módunkban megvizsgálni, a komplexek kis oldékonysága miatt.



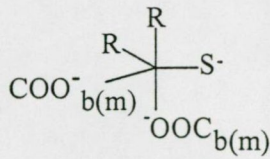
18. ábra
A $n\text{-Bu}_2\text{Sn(IV)}$ -MPS komplex Mössbauer-színképe

A 4.1.2. és 4.1.3 fejezetek összegzéseként megállapítható, hogy a két különböző előállítási mód nem eredményez különböző szerkezetű ill. összetételű komplexeket. Az FTIR- és Raman-spektroszkópiás vizsgálatok eredményei szerint a hidroxil-, a tiol- és a karboxilcsoportok minden esetben deprotonálódva vesznek részt a koordinációban. A Δv -értékek alapján a karboxilátcsoport minden komplexben kétfogúként koordinálódik, polimer-ill. ciklikus oligomer szerkezetet kialakítva. Az AS és az MBS tiolcsoporttól távolabbi karboxilátcsoportja nem vesz részt a koordinációban. A C-Sn-C egyik komplexben sem lineáris. A Mössbauer-színképek szerint tbp szerkezetű oligomer vagy polimer komplexek képződnek, kivéve a $BS_{d,e}$ vegyületeket melyekhez tet ill. okt geometria rendelhető hozzá. A hidroxikarbonsavak és a megfelelő tioszármazékok szilárd komplexeinek szerkezetét összehasonlítva, csak a GS és MES komplexei esetében mutatkozik teljes analógia. A ligandumok méretének növekedése a két vegyületcsalád komplexeiben a donorcsoportok egymáshoz viszonyított eltérő elrendeződését eredményezi.



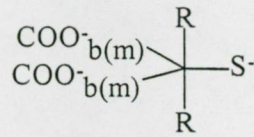
tbp1 (6)

$\Delta_{\text{szám.}} = 2,98 (2,46)$



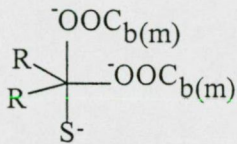
tbp2 (7)

$\Delta_{\text{szám.}} = 1,71 (1,54)$



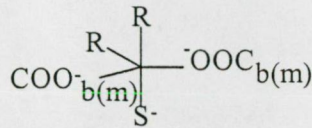
tbp3 (8)

$\Delta_{\text{szám.}} = 3,52 (3,28)$



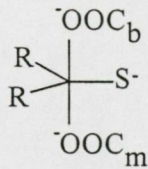
tbp4 (9)

$\Delta_{\text{szám.}} = 2,32 (1,96)$



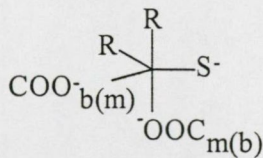
tbp5 (10)

$\Delta_{\text{szám.}} = 3,07 (2,55)$



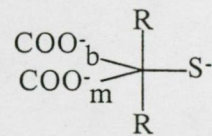
tbp11

$\Delta_{\text{szám.}} = 2,73$



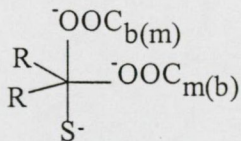
tbp12 (13)

$\Delta_{\text{szám.}} = 1,81 (1,45)$



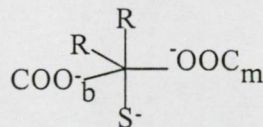
tbp14

$\Delta_{\text{szám.}} = 3,51$



tbp15 (16)

$\Delta_{\text{szám.}} = 2,23 (2,05)$



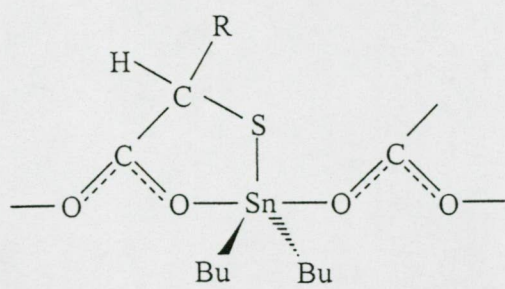
tbp17

$\Delta_{\text{szám.}} = 2,81$

*b: kétfogú; m: egyfogú

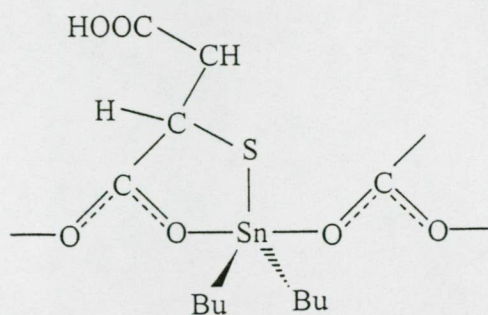
19. ábra

A komplexek elméletileg lehetséges tbp szerkezetei és a számított Δ -értékek. A zárójelben látható számolt Δ -érték a zárójelben számozott szerkezetre vonatkozik amelyben a karboxilátcsoport a szintén zárójelben jelzett módon koordinálódik.

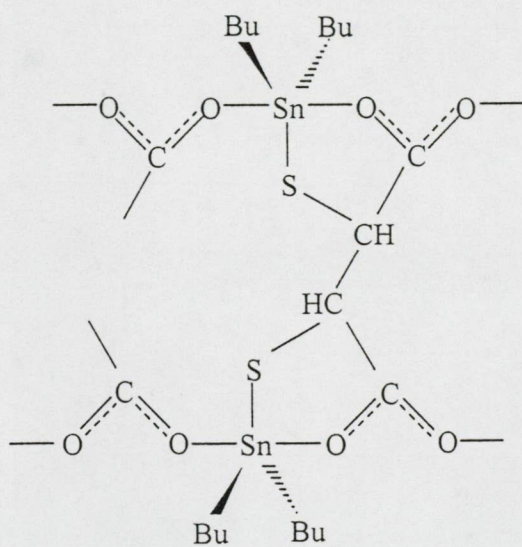


R = H, CH₃

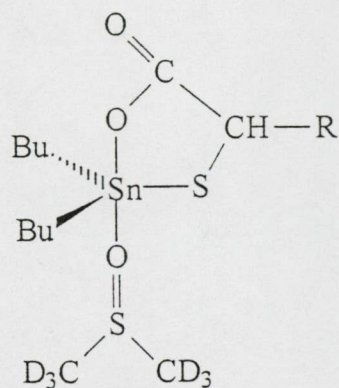
a



b



c



R = -CHSHCOOH, -CH₂COOH

d

20. ábra

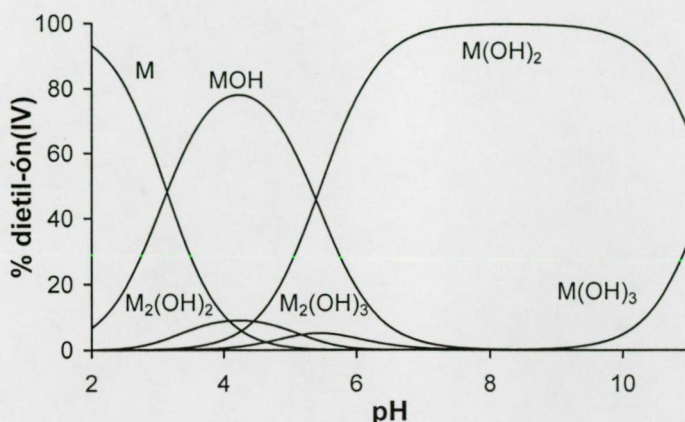
A merkapto-karbonsavak *n*-Bu₂Sn(IV)komplexeinek javasolt szerkezete:

a) MES_{d,e} és a MPS_{d,e}; b) MBS_{d,e}; c) DMBS_{d,e}; d) az oldószermolekula koordinációjával kialakuló, MBS_{d,e} és DMBS_{d,e} komplexek

4.2. Vizsgálatok vizes oldatban

4.2.1. A dietil-ón(IV)kation hidrolízise

A dietil-ón(IV)kation stabil egy- ill. kétmagvú, vízoldható hidroxokomplexeiket képez a vizsgált pH- és koncentráció-tartományban (21. ábra).



21. ábra

A dietil-ón(IV)kation hidroxokomplexeinek eloszlásgörbéje. $[M] = 0,0025 \text{ mol dm}^{-3}$

E kation hidrolízisét vizes oldatban több kutatócsoport is vizsgálta [66To, 89Ar, 91Ba2, 93Bu1]. Az általunk meghatározott hidrolízisállandókat [$\beta_{10-1} = -3,141(3)$, $\beta_{10-2} = -8,550(4)$, $\beta_{10-3} = -19,827(5)$, $\beta_{20-2} = -4,81(3)$, $\beta_{20-3} = -9,98(2)$], amelyek jó egyezésben vannak a már közölt értékekkel, figyelembe vettük a vizsgált rendszerek pH-metriás méréseinek kiértékelésénél. A pH 2-11,5 között képződő hidroxokomplexeiket pH-függő ^1H NMR-spektroszkópiás vizsgálatokkal is tanulmányoztuk. A dietil-ón(IV)-diklorid vizes oldatának a ^1H NMR-spektrumait 14 különböző pH-értéken vettük fel. A hidroxokomplexeik koncentrációját minden pH-értéken a meghatározott hidrolízisállandók segítségével számítottuk ki. Az egyes részecskékhez tartozó ^1H NMR-spektroszkópiás paramétereket (δ , 2J), (gyors cserét feltételezve a részecskék között) nem-lineáris paraméterillesztő programmal számítottuk ki. Az eredmények a **XVIII. táblázatban** találhatóak. A $^2J(^{19}\text{Sn}-^1\text{H})$ csatolási állandókból, a 9. egyenlet [86Lo] segítségével számított C-Sn-C kötésszög (Θ), két hidroxokomplex kivételével, 120° ill. 123° , ami szabályos tbp geometriával rendelkező hidrolízisrészecskék jelenlétére utal, melyekben a két etilcsoport ekvatoriálisan helyezkedik el.

$$\Theta = 0,0161 |^2J|^2 - 1,32 |^2J| + 133,4 \quad (9)$$

Az akvakomplex (M) és a $M_2(OH)_2$ szerkezete nagy valószínűséggel jelentősen torzult tbp. Hasonló megállapításra jutottak Barbieri és *mtsi.* is a Me_2SnCl_2 hidrolízisének Mössbauer-spektroszkópiás vizsgálata során [91Ba2].

XVIII. táblázat: A $Et_2Sn(IV)$ kation hidroxokomplexeinek 1H NMR-spektroszkópiás paraméterei (δ , 2J)

	$\delta(CH_3)$ [ppm]	$\delta(CH_2)$ [ppm]	$^2J(Sn-H)$ [Hz]	$\angle C-Sn-C$ [°]
M*	1,244	1,582	90,8	146
MOH	1,289	1,536	73,5	123
$M(OH)_2$	1,213	1,320	71,0	120
$M(OH)_3$	1,205	1,153	70,7	120
$M_2(OH)_2$	1,143	1,319	88,2	142
$M_2(OH)_3$	1,188	1,343	70,3	120

* $M = Et_2Sn(IV)^{2+}$

4.2.2. A hidroxikarbonsavak dietil-ón(IV)komplexeiről

A meghatározott protonálódási és komplexképződési állandók a **XIX. táblázatban** láthatóak, más számított adatokkal együtt. A ligandumok protonálódási állandói jó egyezést mutatnak a hasonló körülmények között meghatározott értékekkel [87Hy, 89Vu].

A savas tartományban elsőként képződő komplexekre felírható stabilitási állandók [$\log K_{M+LH_x}$, ahol $x = 0$ (GS és TS) ill $x = 1$ (BS, AS és BKS)], a különböző protonáltsági állapotot figyelembe véve, jól egyeznek egymással (**XIX. táblázat**), ami azonos, egyfogú karboxilátkoordinációra utal ezekben a komplexekben. A BS-hoz képest, a $\log K_{M+LH_x}$ -értékek a dikarbonsavak komplexeiben nem utalnak további OH-csoport koordinációra. Azonban, az OH-csoport(ok) okozta extra stabilizáció jól látható a következő lépésben képződő ML komplexek bázicitással korrigált stabilitási állandóiból ($\log K_{ML}^{kor}$). A BS $\log K_{ML}^{kor}$ -értéke majdnem két nagyságrenddel kisebb mint az AS és a BKS rendszerekre jellemző adatok. Ez a különbség csak az OH-csoport koordinációjával (és így a komplex stabilizálásával) magyarázható. A BS-val képződő héttagú kelátgyűrű kisebb stabilitást eredményez, mint az AS és a BKS komplexeinek, a még nem deprotonált OH-csoport részvételével képződő, csatolt kelátgyűrűi.

Az OH-csoportok jelen- vagy távolléte a további komplexképződési folyamatokat is befolyásolja. A BS, $ML = MLH_1 + H^+$ reakcióra felírt pK-értéke sokkal nagyobb, mint az OH-csoporttal rendelkező dikarbonsavaké (**XIX. táblázat**). Ez arra utal, hogy a folyamatban

különböző donorcsoportok vesznek részt. Egyéb deprotonálódásra képes csoport hiányában, a BS esetében, vegyes ligandumú hidroxokomplexek $[ML(OH)]$ képződnek. Az AS és a BKS jelentősen alacsonyabb pK -értéke a hidroxilcsoportnak a fémion által elősegített deprotonálódását, vagyis az MLH_1 komplex képződését valószínűsíti.

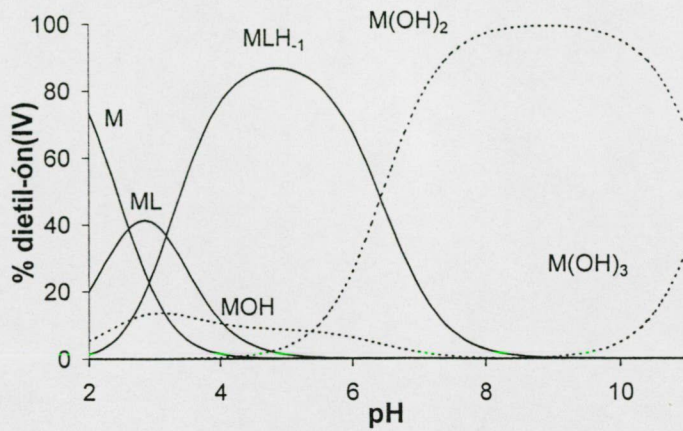
XIX. táblázat: A hidroxikarbonsavakkal képzett dietil-ón(IV)komplexek képződési állandóinak logaritmusai, zárójelben az állandók utolsó számjegyére vonatkozó, becsült hibáival^a. $T = 298\text{ K}$, $I = 0,1\text{ mol dm}^{-3}\text{ NaClO}_4$; $\beta_{pqr} = M_p L_q H_r / [M]_p [L]_q [H]_r$.

pqr	GS	TS	BS	AS	BKS
011	3,64(1)	3,69(1)	5,24(1)	4,74(1)	3,92(1)
012	---	---	9,24(1)	8,02(1)	6,81(1)
111	---	---	8,51(3)	7,69(4)	6,40(6)
110	3,05(8)	2,90(6)	4,65(2)	5,09(2)	4,33(1)
11-1	-0,12(5)	-0,09(2)	-0,27(2)	1,51(2)	0,90(1)
11-2	---	---	---	-6,30(4)	-5,83(3)
$\log K_{M+LH_x}^b$	3,05	2,90	3,27	2,95	2,49
$\log K_{ML}^{korr}{}^c$	---	---	-4,59	-2,93	-2,48
pK_{ML}	3,17	2,99	4,92	3,58	3,43
pK_{MLH_1}	---	---	---	7,81	6,73
P. SZ.	318	389	345	402	381
I. P.	0,01	0,007	0,006	0,008	0,007

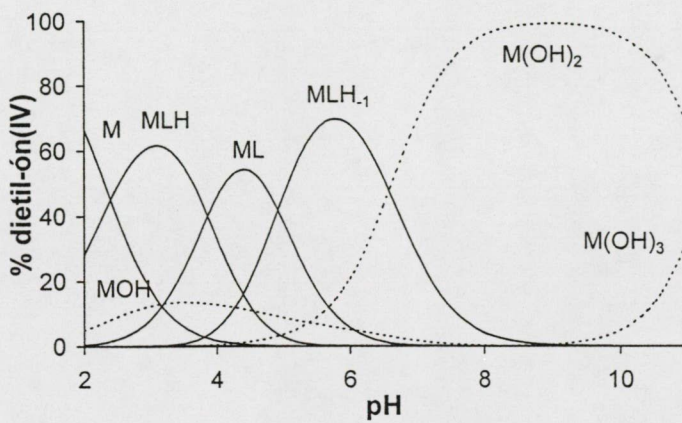
^a a standard deviáció (STD) kétszerese vagy $0,01$ ha $2 \times \text{STD} < 0,01$; ^b $M+LH_x = MLH_x$ ahol $x = 0$ (GS és TS), $x = 1$ (BS, AS és BKS); ^c $M + LH_2 = ML + 2H$; P. SZ. - a mérési pontok száma; I. P. - illesztési paraméter (cm^3)

A pH-metriás adatok alapján, a GS, TS és BS rendszereiben a következő deprotonálódás a ligandumtartalmú komplexek felbomlásához vezet, miközben a nagy stabilitású $M(OH)_2$ képződik (22a. és b. ábrák). Az AS és BKS e második deprotonálódására felírt pK -értékei ($pK_{MLH_1} = 7,81$ az AS és $6,73$ a BKS esetében) jóval magasabbak az $M(OH)_2$ pK -értékénél ($pK = 5,41$). Eszerint a ligandum koordinációja jelentősen eltolja az $M(OH)_2$ részecske kialakulását, sőt ligandumtartalmú komplexek jelenlétét tapasztaltuk a teljes vizsgált pH-tartományban (22c. ábra). Az AS és BKS komplexeinek pH 6 felett tapasztalt deprotonálódását három különböző folyamatnak is tulajdoníthatjuk, melyek három különböző részecske, az $ML(OH)_2$, az $MLH_1(OH)$ vagy az MLH_2 kialakulásához vezetnek. Annak érdekében, hogy különbséget tudjunk tenni e három lehetőség között, ill., hogy további szerkezeti információkat nyerjünk a képződött komplexekről, ^1H NMR- és Mössbauer-spektroszkópiás méréseket végeztünk.

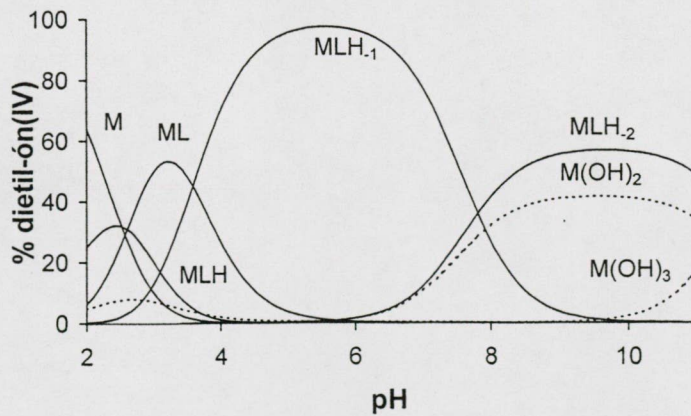
a



b

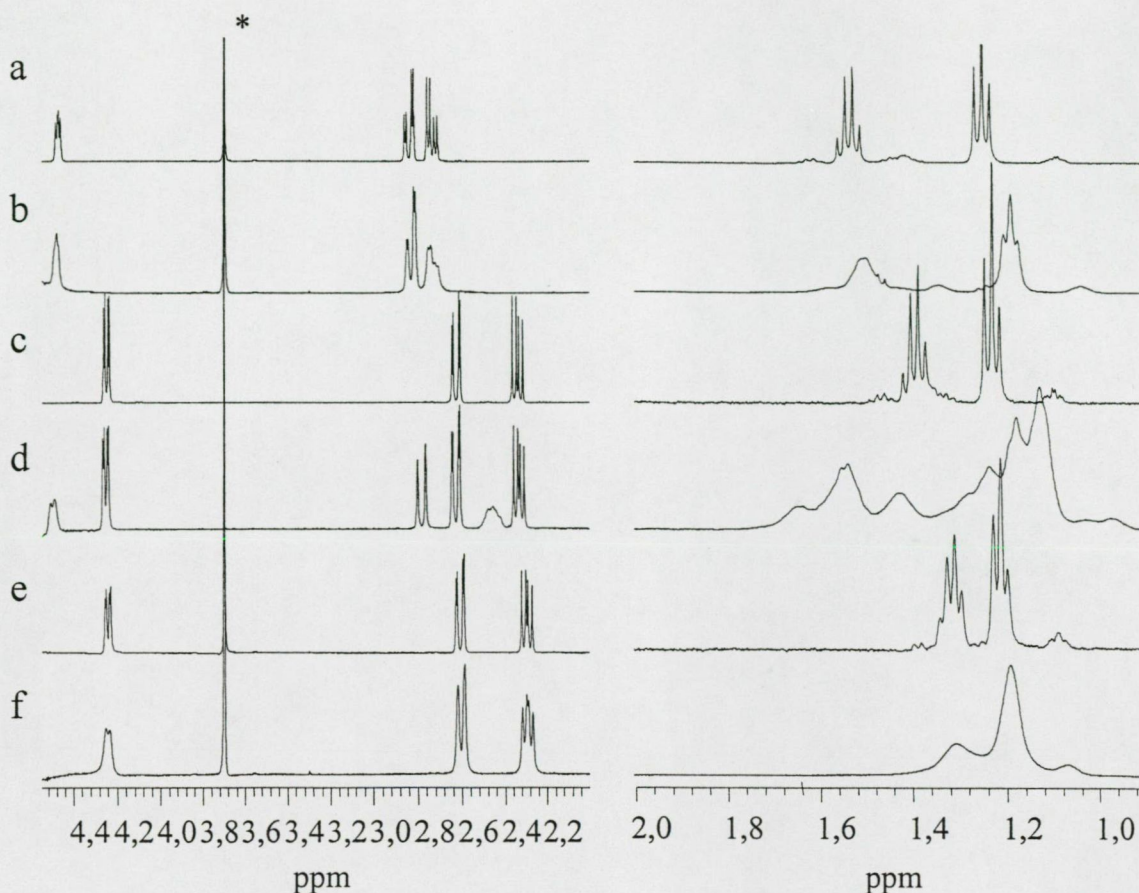


c



22. ábra

A dietil-ón(IV)-GS (a), -BS (b) és -AS (c) rendszerek eloszlásgörbéi.
a: $8[M] = [L] = 1 \times 10^{-2} \text{ moldm}^{-3}$; b: $6[M] = [L] = 2,4 \times 10^{-2} \text{ moldm}^{-3}$; c: $2[M] = [L] = 10^{-2} \text{ moldm}^{-3}$. Szaggatott vonal jelöli a hidroxokomplexeket.

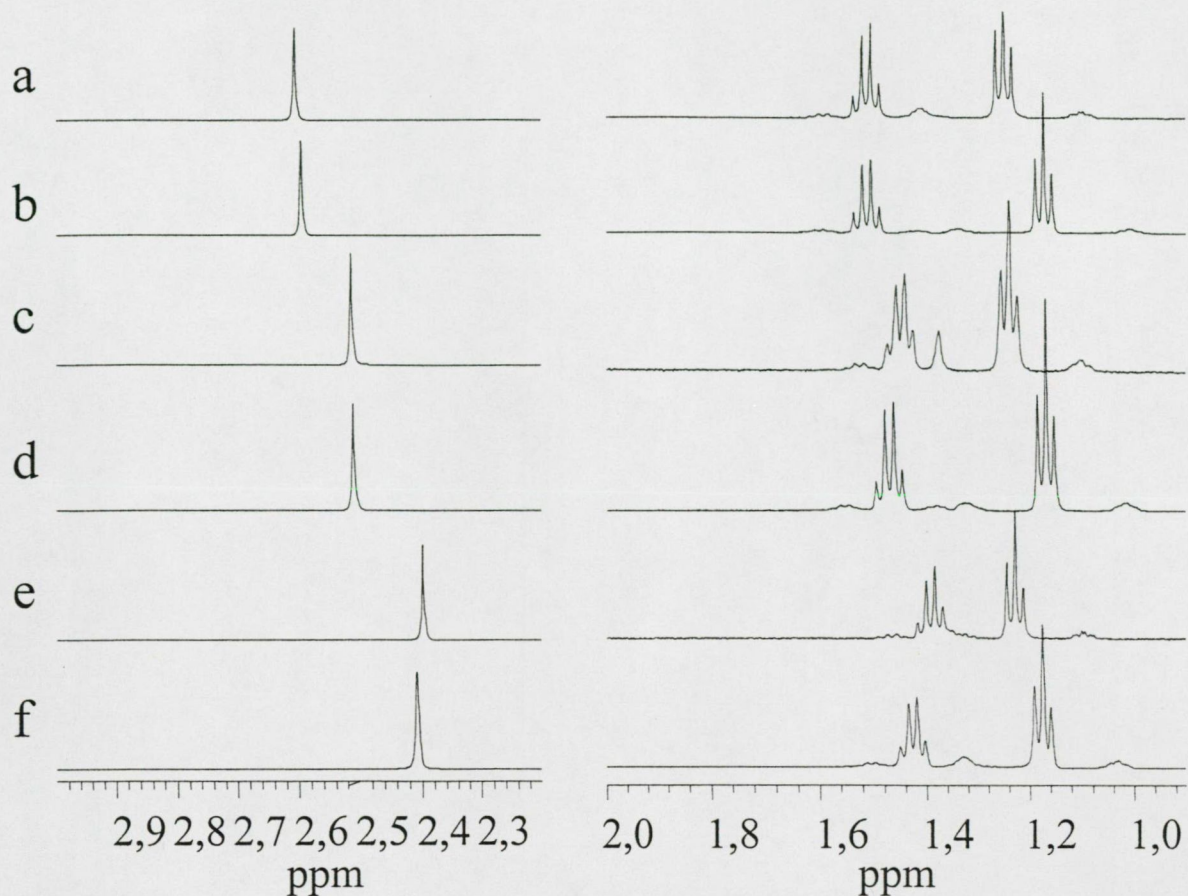


23. ábra

A dietil-ón(IV)-AS rendszer (b,d,f) és a szabad ligandum ill. szabad fémion (a,c,e), ^1H NMR-spektrumainak részlete. pH = 3,0 (a,b), 5,5 (c,d), 9,8 (e,f). $2,5[\text{M}] = [\text{L}] = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$. A csillaggal jelölt csúcs a dioxán jele.

A 23. és 24. ábrán az AS-t és a BS-t tartalmazó rendszerek ^1H NMR-spektrumait láthatjuk. pH 3 (AS) és 4,5 (BS) körül a Et_2SnL komplexek dominálnak az oldatban (22c. és b. ábrák). Mind a két esetben az organo-ón(IV)kation etilcsoportjainak protonjai eltolódnak a komplexképződés során. Ugyanakkor a ligandum protonjait ez alig befolyásolja, csak jelszélesedés észlelhető, ami azonban az AS komplexében szelektív a CH_2 -csoport egyik nemekvivalens protonját illetően (23b. ábra). Ez, a nem deprotonált OH-csoport részvételével, a ligandum keláttípusú $\{\text{COO}^-, \text{OH}\}$ koordinációjára utal, amire már a potenciometriás mérések eredményei alapján is következtetni lehetett.

A következő deprotonálódás során a BS-t tartalmazó rendszer ^1H NMR-spektruma alig változik, ami megfelel az $\text{ML}(\text{OH})$ komplex képződésének. Azonban az AS esetében, pH 4



24. ábra

A dietil-ón(IV)-BS rendszer (b,d,f) és a szabad ligandum ill. szabad fémion (a,c,e), ^1H NMR-spektrumainak részlete. pH = 3,5 (a,b), 4,5 (c,d), 5,5 (e,f). $6[\text{M}] = [\text{L}] = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$.

felett, párhuzamosan az MLH_1 részecske kialakulásával, egy új jelcsoport jelenik meg (**23d. ábra**), amely az NMR időskálájához képest lassú ligandumcserejű részecske jelenlétére utal. A szabad és kötött ligandum jeleinek aránya alapján az MLH_1 komplex 100%-ban van jelen ezen a pH-n, ami megegyezik az **22c. ábrán** látható eloszlásgörbével. Az MLH_1 komplexben levő CH- és CH_2 -csoportok protonjai a szabad ligandum jeleihez képest 0,25 és 0,15 ppm-el tolódnak el (**XX. táblázat**). A lassú ligandumcserejű komplex képződése, valamint a CH-protonok jelentős eltolódása az OH-csoport deprotonálódásának ($\text{ML} = \text{MLH}_1 + \text{H}^+$) következménye, ami során az AS $\{\text{COO}^-, \text{O}^-\}$ koordinált komplexe alakul ki.

XX. táblázat: Az AS lassú ligandumcseréjű dietil-ón(IV)komplexének ^1H NMR kémiai eltolódásai (δ , ppm) és csatolási állandói (J , Hz) vizes oldatban. $[\text{M}] = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$

rendszer	δ_{CH}	δ_{CH_2}	$\delta_{\text{CH}_2}[\text{Et}_2\text{Sn(IV)}]$	$\delta_{\text{CH}_3}[\text{Et}_2\text{Sn(IV)}]$
M/AS				
MLH ₁ ; pH 5,5	4,50 ($^3J = 9,7$)	2,77; 2,43 ^a ($^2J = 17,7$)	1,54 ^b ---	1,18 ^b ---
szabad L és M	4,25 ($^3J = 9,7$)	2,63; 2,34 ^a ($^2J = 15,2$)	1,39 ($^3J = 7,9$)	1,23 ($^3J = 7,9$)

^a AB kvartett; ^b széles jel

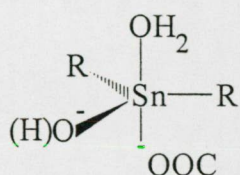
A dietil-ón(IV)kation etil-protonjainak jelei a GS, TS és BKS MLH₁ összetételű komplexeiben, igazolják a pH-metria eredményei alapján számított részecskeeloszlást, azonban a ligandum jelei (hasonlóan a BS-nél tapasztaltakhoz) nem mutatnak jellegzetes különbséget a fémion távol- ill. jelenlétében, ami inkább vegyes ligandumú hidroxokomplexek kialakulására utal, mintsem a ligandum további donorcsoportjainak koordinációjára. Azonban, a ^1H NMR-spektroszkópiás mérések eredményei ellenére, a BSK-Et₂Sn(IV) rendszerre vonatkozó pH-metriás adatok, az AS-val analóg folyamatokra engednek következtetni. Ezen ellentmondás egyik lehetséges oka az, hogy a CH-csoport protonjainak a kémiai eltolódása közel van a víz jeléhez, ami elfedheti az esetleg képződő lassú ligandumcseréjű komplex jelét. Ezt a feltevést a CH-csoport protonjeleinek intenzitása támasztja alá, amely kisebb, mint ez a gyors ligandumcsere esetében várható lenne. A közeli vízjel elnyomása szintén okozhatja a ligandum jelintenzitásának csökkenését, azonban 0,3 ppm távolság általában elegendő ennek a lehetőségnek a kizárására.

XXI. táblázat: A gyorsfagyasztott oldatban tanulmányozott rendszerek Mössbauer-spektroszkópiás paraméterei (mms^{-1}) különböző pH-kon

ligandum	M:L	pH	komplex	IS	$ \Delta_{\text{mért}} $	$ \Delta_{\text{szám.}} $	szerkezet
GS	1:6	5,0	MLH ₁	1,20	3,04	2,87-3,11	tbp1-3
AS	1:2	6,0	MLH ₁	1,39	3,91	4,23	tbp4
BKS	1:2	5,2	MLH ₁	1,33	3,27	2,87-3,11	tbp1-3

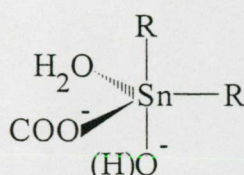
A részecskeeloszlás egyszerűsége ugyan lehetővé tette volna a domináns részecskék szerkezetének meghatározását a gyorsfagyasztott oldatok Mössbauer-spektroszkópiás vizsgálatával, azonban a méréshez szükséges koncentrációban több rendszer esetében is

csapadék képződését tapasztaltuk. E csapadékokat leszűrtük és FTIR- ill. Mössbauer-spektroszkópiával tanulmányoztuk. Az erre vonatkozó néhány eredményt a későbbiekben ismertetjük. A gyorsfagyasztott oldatban mérhető rendszerekre vonatkozó eredmények a **XXI. táblázatban** láthatóak. A pqs-számításokat az összes lehetséges tet, tbp és okt szerkezetre elvégeztük. A számos lehetőség közül csak néhány koordinációs geometria felelt meg a pH-metriás és ^1H NMR-spektroszkópiás eredményeknek is (**25. ábra**).



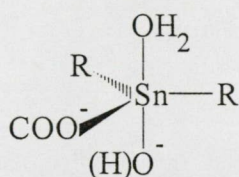
tbp1

$$\Delta\text{szám.} = 3,09 (3,11)$$



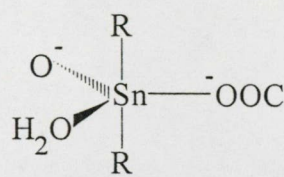
tbp2

$$\Delta\text{szám.} = 2,95 (2,87)$$



tbp3

$$\Delta\text{szám.} = 2,97 (3,09)$$



tbp4

$$\Delta\text{szám.} = 4,23$$

25. ábra

A dietil-ón(IV)kation hidroxikarbonsavakkal képzett komplexeinek javasolt geometriája. A karboxilátsoport minden esetben egyfogúként koordinálódik. A zárójelben látható Δ -érték a hidroxidion koordinációját feltételező komplexre vonatkozik.

A GS és a BKS esetében, a kísérleti eredmények alapján, nem lehet különbséget tenni három nagyon hasonló szerkezet (**25. ábra**, tbp1-3) között, amelyekben deprotonált OH-csoport vagy OH⁻-ion koordinálódik. Az AS MLH₁ komplexének jóval nagyobb mért Δ -értéke ugyancsak tbp geometriának felel meg, azonban itt az etilcsoportok valószínűleg axiális helyzetben találhatóak (tbp4).

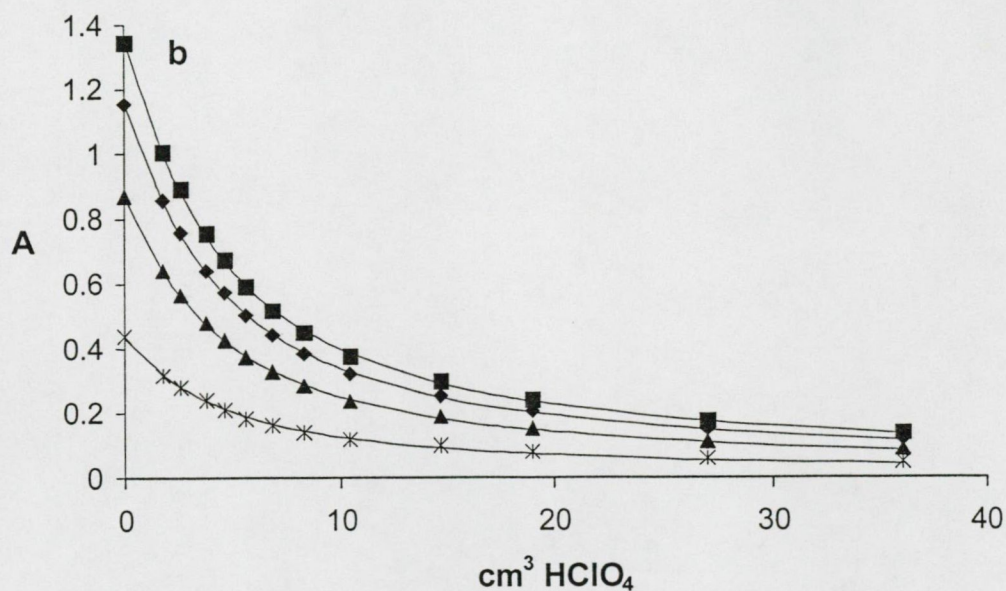
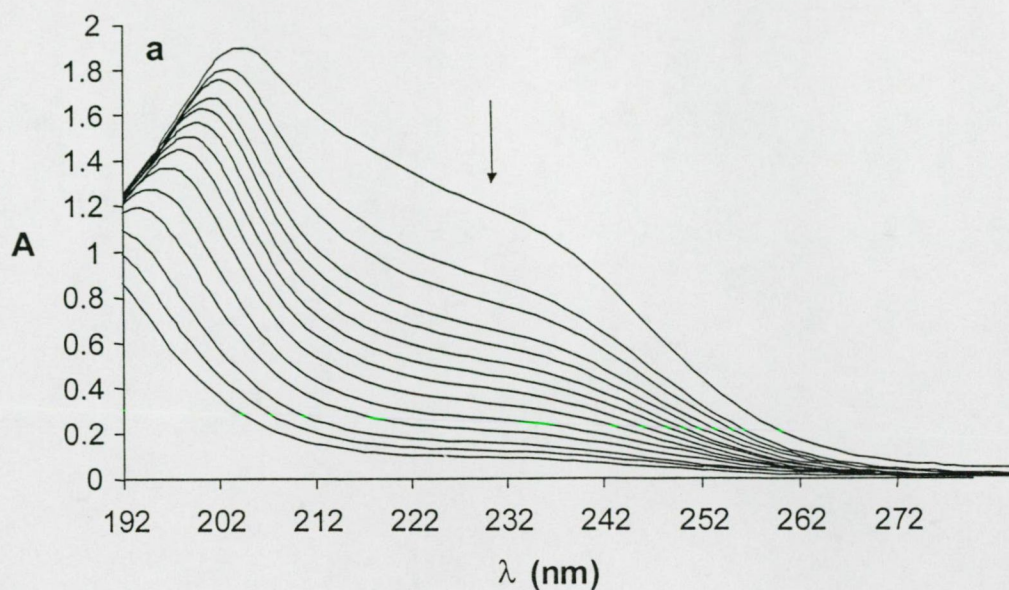
A dietil-ón(IV)kation hidrolízisét pH 8 felett csak az AS és a BKS képesek visszazorítani. Az AS MLH₁ komplexének deprotonálódása ($\text{pK} = 7,81$) megszünteti a lassú

ligandumcserét, így csak az enyhe jelszélesedés és az etilcsoportok jeleinek eltolódása jelzi a komplex jelenlétét (23f. ábra). Ez egyes ligandumú hidroxokomplexek kialakulására, azaz a koordinációs szféra átrendeződésére utal. Eszerint az alkoxocsoport (re)protonálódásával párhuzamosan, két vízmolekula fémionindukált deprotonálódása valószínűsíthető, melynek során az $ML(OH)_2$ komplex képződik. A BKS esetében e folyamat jóval alacsonyabb pH-n játszódik le ($pK = 6,73$), de e ligandum MLH_1 komplexével kapcsolatos – a fentiekben már említett – nehézségek miatt, nem lehet végleges következtetést levonni a koordináció módjával kapcsolatban.

4.2.3. A merkapto-karbonsavak dietil-ón(IV)komplexeiről

Az SH-csoporttal rendelkező ligandumok (MES, MPS, MBS és DMBS) jóval erősebb kötőhelyeket biztosítanak a dietil-ón(IV)kation számára mint a hidroxikarbonsavak, aminek következtében a fémion hidrolízise a vizsgált pH-tartományban teljesen visszaszorul. A komplexek nagy stabilitása miatt a szabad fémion koncentrációja már a titrálások induló pH-ján is igen alacsony, ami megakadályozta a pH-metriás adatok kiértékelését. Ezért az első, már $pH < 2$ esetén képződő komplexek stabilitási állandóját spektrofotometriás mérésekkel, a tiolátcsoport elnyelését követve határoztuk meg (26. ábra és a kísérleti rész).

Az $M + LH_x = MLH_x$ reakcióra (ahol az MES és MPS esetében $x = 0$, az MBS-nél pedig $x = 1$) felírt, egymáshoz hasonló $\log K_{M+LH_x}$ -értékek (XXII. táblázat) azonos koordinációs módra utalnak az elsőként képződő komplexekben. Mivel $pH = 2$ -n minden rendszerben a fémion két protont szabadít fel, az első képződő részecskében kétfogú, $\{COO^-, S^-\}$ típusú koordináció a valószínű, ami összhangban van a nagy $\log K_{M+LH_x}$ -értékekkel. A következő egyensúlyokra: $MLH = ML + H^+$ (MBS, 4,29) és $MLH_2 = MLH + H^+$ (DMBS, 2,96) mért pK -értékek közel vannak a szabad ligandumok második (a tiolcsoporttól távolabbi) karboxilcsoportjának pK -értékeihez (4,59 és 3,46), ami szerint e csoportok csak gyengén vagy egyáltalán nem koordinálnak. A következő deprotonálódás pK -ja a DMBS esetén ($MLH = ML + H^+$) $pH 6$ körül játszódik le, amely érték sokkal alacsonyabb mint a szabad ligandum megfelelő pK -értéke (11,6). Ez a folyamat vagy a második tiolcsoport, vagy egy koordinálódó vízmolekula fémionindukált deprotonálódásához rendelhető. Azonban, tekintettel a már savas pH-n tapasztalt igen erős Sn-S kötés kialakulására, valószínűbb a DMBS mindkét tiolátcsoportjának koordinációja. Ezt a később tárgyalásra kerülő 1H NMR-spektroszkópiás méréseink eredményei is alátámasztják. Egyéb fémionok a DMBS-val általában dimer



26. ábra

A dietil-ón(IV)-MPS rendszer spektrofotometriás adatai

a: a pH változásának hatása ($0,2096 \text{ moldm}^{-3} \text{ HClO}_4$ -val titrálva) a $\text{Et}_2\text{Sn(IV)-MPS}$ rendszer UV-színképére, $V_o = 11,619 \text{ cm}^3$, $C_{\text{H}^+, \text{tot}} = 0,01696 \text{ moldm}^{-3}$, $C_L = 0,00384 \text{ moldm}^{-3}$, $C_{\text{Et}_2\text{Sn(IV)}} = 0,002415 \text{ moldm}^{-3}$, az adagolt sav térfogatai: 0,0; 1,784; 2,618; 3,812; 4,639; 5,616; 6,866; 8,325; 10,444; 14,714; 19,0; 27,0 és 36,0 cm^3 (fentről lefelé)

b: a $\lambda = 222, 232, 242$ és 252 nm -en mért ($\blacksquare, \blacklozenge, \blacktriangle, *$), és számított (—) abszorbanciák (A)

XXII. táblázat: A merkapto-karbonsavakkal képzett dietil-ón(IV)komplexek képződési állandóinak logaritmusai, zárójelben az állandók utolsó számjegyére vonatkozó, becsült hibáival^a. $T = 298 \text{ K}$, $I = 0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaClO}_4$; $\beta_{pqr} = M_p L_q H_r / [M]_p [L]_q [H]_r$.

pqr	MES	MPS	MBS	DMBS
011	9,90(1)	10,17(1)	10,34(1)	11,6(2)
012	13,37(1)	13,72(1)	14,93(1)	21,11(1)
013	---	---	18,08(1)	24,57(1)
014	---	---	---	26,98(1)
112	--	---	---	29,07(7) ^b
111	---	---	18,47(8) ^b	26,11(2)
110	14,16(6) ^b	14,13(3) ^b	14,18(1)	---
220	---	---	---	43,41(5)
11-1	7,64(2)	7,48(3)	7,24(1)	---
22-1	---	---	---	33,11(6)
$\log K_{M+LH_x}$ ^c	13,85	14,13	13,88	---
pK_{ML}	6,52	6,65	6,94	10,3 ^d
P. SZ.	350	410	342	347
I. P.	0,008	0,008	0,009	0,006

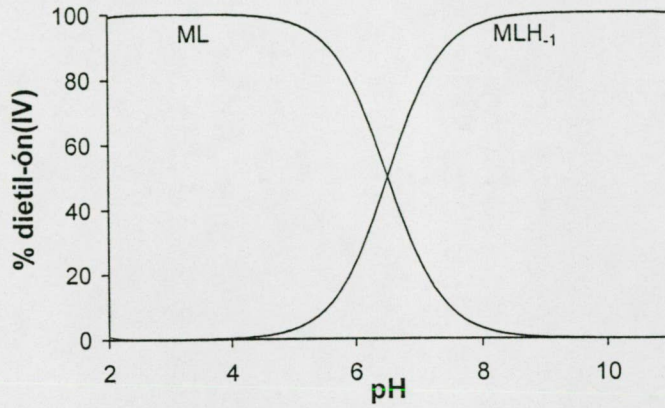
^a a standard deviáció (STD) kétszerese vagy $0,01$ ha $2 \times \text{STD} < 0,01$; ^b spektrofotometriásan meghatározott érték, ezen mérések során az ionerősséget nem tudtuk állandó értéken tartani ($I = 0,1-0,2 \text{ mol dm}^{-3}$); ^c $M+LH_x = MLH_x$ ahol $x = 0$ (MES és MPS), $x = 1$ (MBS), az MBS tiolcsoportjától távolabbi karboxilcsoportját protonálnak tekintettük; ^d $pK_{M_2L_2}$; P. SZ. - a mérési pontok száma; I. P. - illesztési paraméter (cm^3)

komplexeit képeznek [97Pe]. Figyelembe véve mindkét tiolcsoport koordinációját, a Mössbauer-spektroszkópiás méréseink (lásd később) szintén a dimerizációt támasztják alá. Ezek alapján, a pH-metriás mérések értékelése során az M_2L_2 komplex képződésével számoltunk, annak egymagvú megfelelője (ML) helyett.

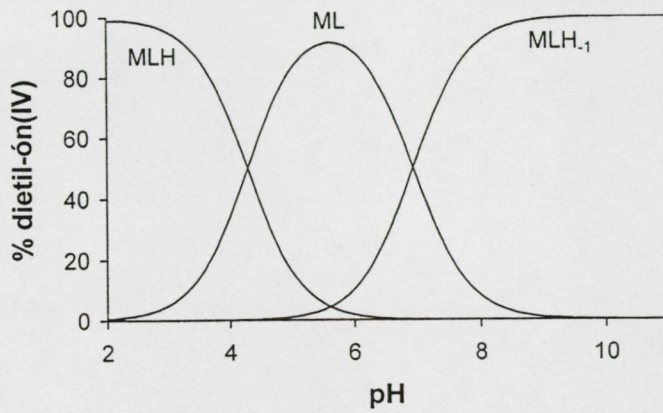
Az MES, MPS és MBS ML komplexeinek pH 7 körül tapasztalt deprotonálódása során $ML(OH)$ összetételű részecskék képződnek, és a vizsgált pH-tartományban végig dominánsak maradnak (27a. és b. ábrák). A DMBS ligandummal, az M_2L_2 komplex igen stabil $\{2COO^-, 2S^-\}$ koordinációja miatt, a vegyes ligandumú hidroxokomplexek csak magasabb (pH > 10) pH-n képződnek (27c. ábra).

A hidroxikarbonsavakkal ellentétben, a merkapto-karbonsavak ¹H NMR-spektruma lassú ligandumcseréjű komplexek jelenlétét bizonyítja az egész tanulmányozott pH-tartományban. A dietil-ón(IV)-monokarbonsav (MES, MPS) rendszerek NMR-spektrumai, amelyeket háromszoros ligandumfelesleg mellett vettünk fel, az ML komplex 100%-os képződésére utalnak, ami megegyezik a pH-metriás méréseink eredményeivel. A kötött

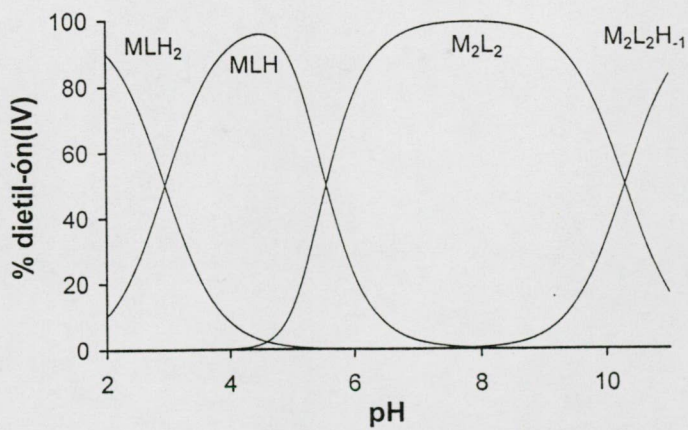
a



b



c



27. ábra

A dietil-ón(IV)-MES (a), -MBS (b) és -DMBS (c) rendszerek eloszlásgörbéi.
a: $3[M] = [L] = 6 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$; b és c: $2[M] = [L] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$.

XXIII. táblázat: A lassú ligandumcseréjű merkaptó-karbonsav-dietil-ón(IV)komplexek ^1H NMR kémiai eltolódásai (δ , ppm) és csatolási állandói (J , Hz) vizes oldatban, különböző pH-kon. $[\text{M}] = 0,01 \text{ moldm}^{-3}$

rendszer	δ_{CH}	δ_{CH_2}	δ_{CH_3}	$\delta_{\text{CH}_2}[\text{Et}_2\text{Sn(IV)}]$	$\delta_{\text{CH}_3}[\text{Et}_2\text{Sn(IV)}]$
M/MES					
ML; pH 3,5	---	3,44 ^b	---	1,47 ($^3J_{\text{H-H}} = 7,9$ $^2J_{\text{Sn-H}} = 62$)	1,24 ($^3J = 7,9$)
szabad L és M	---	3,26	---	1,51 ($^3J = 7,9$)	1,25 ($^3J = 7,9$)
M/MES					
MLH ₁ ; pH 8,5	---	3,28 ^b	---	1,31 ^b	1,21 ($^3J = 6,7$)
szabad L és M	---	3,13 ^b	---	1,32 ($^3J = 7,3$)	1,21 ($^3J = 7,3$)
M/MPS					
ML; pH 3,5	3,80 ^b	---	1,42 ^b	1,46 ^b	1,24 ($^3J = 7,9$)
szabad L és M	3,55 ($^3J = 6,7$)	---	1,42 ($^3J = 6,7$)	1,51 ($^3J = 7,9$)	1,25 ($^3J = 7,9$)
M/MPS					
MLH ₁ ; pH 8,5	3,63 ^b	---	1,38 ($^3J = 6,7$)	átfedve	1,22 ^b
szabad L és M	3,42 ($^3J = 6,7$)	---	1,37 ($^3J = 6,7$)	1,32 ($^3J = 7,3$)	1,21 ($^3J = 7,3$)
M/MBS					
MLH ₁ ; pH 8,6	3,91 ^b	2,85; 2,28 ^a ($^2J = 14,6$)	---	átfedve	1,22 ^b
szabad L és M	3,56 ($^3J = 5,5$)	2,76; 2,37 ^a ($^2J = 15,2$)	---	1,32 ($^3J = 7,3$)	1,21 ($^3J = 7,3$)
M/DMBS					
M ₂ L ₂ ; pH 7,7	4,18	---	---	~1,45 ^b	1,26 ($^3J = 8,1$)
szabad L és M	3,26	---	---	1,32 ($^3J = 7,9$)	1,21 ($^3J = 7,9$)

^a AB kvartett; ^b széles jel

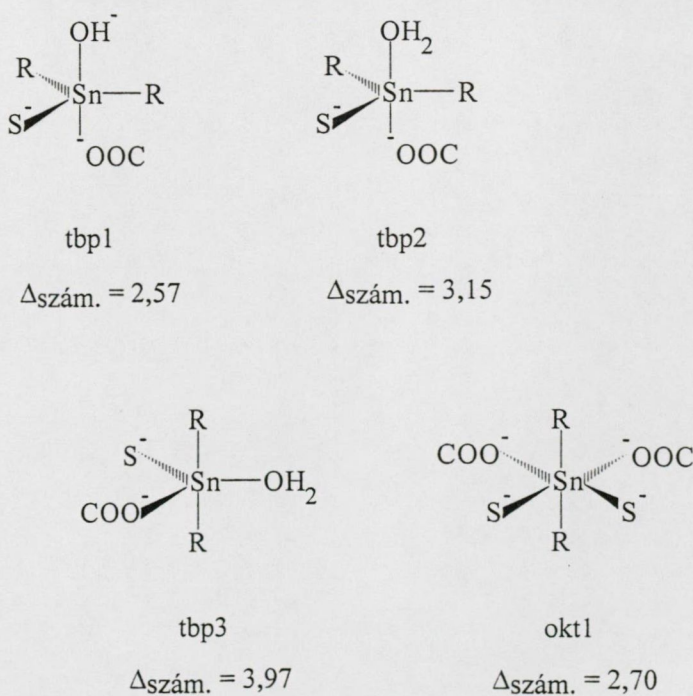
ligandum CH-jelének, a szabad ligandumhoz viszonyított, jelentős eltolódása (0,2 ppm az MAA és 0,28 ppm az MPA esetében) a karboxilátcsoport melletti deprotonált tiolcsoport koordinációját bizonyítja. Az MES komplexére vonatkozó $^2J_{\text{Sn-H}}$ csatolási állandó [az ón(IV) és az etilcsoport CH₂-protonjai között] 62 Hz, ami 114°-os C-Sn-C kötésszögnek felel meg [86Lo], így tbp geometria valószínűsíthető a fémion körül. A koordinálódott vízmolekula deprotonálódásának hatására, a spektrumok minden jele a nagyobb terek felé tolódik el $[\text{ML}(\text{H}_2\text{O}) = \text{ML}(\text{OH}) + \text{H}^+$, lásd a **XXIII. táblázatban**]. Az ML(OH) összetételű komplex

XXIV. táblázat: A gyorsfagyasztott oldatban tanulmányozott rendszerek Mössbauer-spektroszkópiás paraméterei (mms^{-1}) különböző pH-kon

ligandum	M:L	pH	komplex	IS	$ \Delta_{\text{mért}} $	$ \Delta_{\text{szám.}} $	szerkezet
MES	1:1	8,5	MLH ₁	1,31	2,65	2,57	tbp1
	1:2	8,5	MLH ₁	1,41	2,68	2,57	tbp1
MPS	1:1	8,5	MLH ₁	1,39	2,58	2,57	tbp1
	1:2	8,5	MLH ₁	1,41	2,63	2,57	tbp1
MBS	1:1	5,8	ML	1,40	3,15	3,15	tbp2
	1:1	10,4	MLH ₁	1,28	2,63	2,57	tbp1
	1:2	9,0	MLH ₁	1,44	2,62	2,57	tbp1
DMBS	1:2	4,5	MLH	1,45	4,12	3,97	tbp3
	1:2	9,5	M ₂ L ₂	1,47	2,65	2,70	okt1

Mössbauer-spektroszkópiával meghatározott Δ -értéke (XXIV. táblázat) ugyancsak tbp geometriára utal, melyben az etil- és a tiolátcsoportok az ekvatoriális síkban helyezkednek el (28. ábra, tbp1).

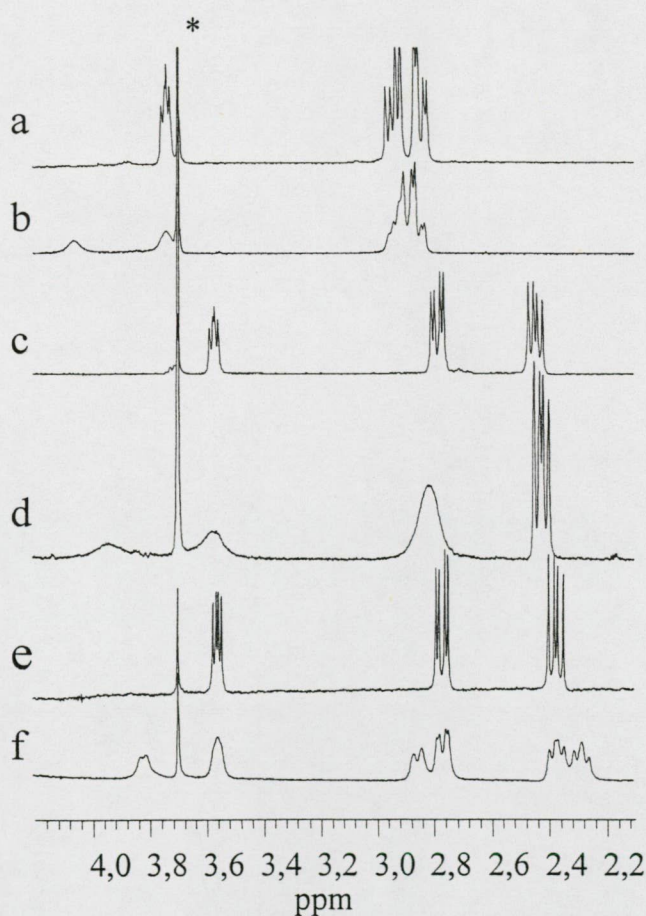
A MBS MLH komplexe, az NMR időskálához képest, szintén lassú ligandumcserét mutatott (29b. ábra). Deprotonálódása ($\text{MLH} = \text{ML} + \text{H}^+$) során a kötött és a szabad



28. ábra

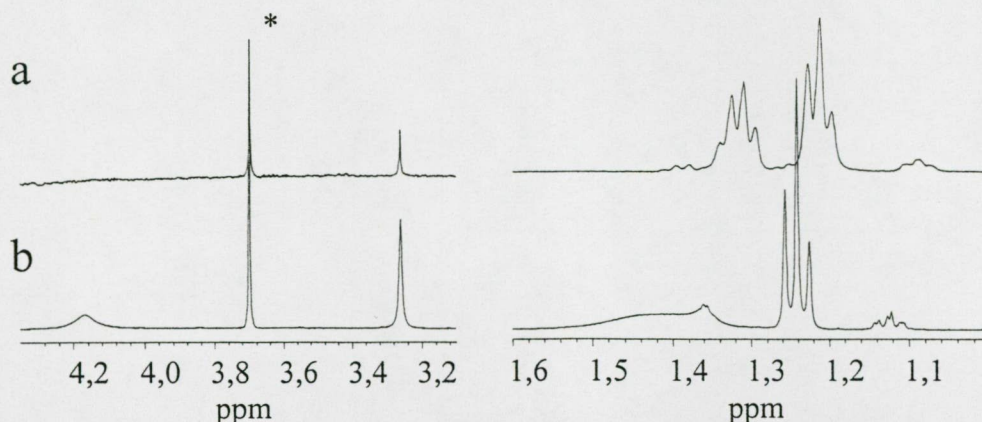
A dietil-ón(IV)kation merkapto-karbonsavakkal képzett komplexeinek javasolt geometriája. A karboxilcsoport minden esetben egyfogúként koordinálódik.

ligandum jelei is folyamatosan eltolódtak, ami arra utalt, hogy az ML komplexben a tiolsocporttól távolabbi karboxilátcsoport nem vesz részt a koordinációban. Mind az ML mind az MLH komplex CH-csoportjainak a protonjai jelentősen ($\sim 0,4$ ppm) eltolódtak a kisebb terek felé, a szabad ligandum jeléhez képest (*XXIII. táblázat*), ezzel bizonyítva a tiolátcsoport koordinálódását a fent említett két komplexben. Az ón és az etilcsoport CH_2 -protonjai közötti csatolás ($^2J_{\text{Sn-H}} = 63$ Hz, $\angle\text{C-Sn-C} \approx 115^\circ$), valamint a Mössbauer-spektroszkópiával meghatározott Δ -érték ($3,15$ mms^{-1}), az ML komplex esetében is tbp geometriára utal a fémion körül, melyben a karboxilátcsoport és a koordinált vízmolekula axiálisan helyezkednek el (**28. ábra**, tbp2). E vízmolekula deprotonálódása [$\text{ML}(\text{H}_2\text{O}) = \text{ML}(\text{OH}) + \text{H}^+$] szintén jól elkülönült szabad és kötött ligandumjeleket eredményez (**29d. ábra**). Az $\text{ML}(\text{OH})$ komplexre mért Δ -érték ($2,63$ mms^{-1}), a MES és a MPS analóg komplexeivel azonos geometriára utal (**28. ábra**, tbp1; **31b. ábra**).



29. ábra

A dietil-ón(IV)-MBS rendszer (b,d,f) és a szabad ligandum (a,c,e), ^1H NMR-spektrumainak részlete. $\text{pH} = 2,6$ (a,b), $5,5$ (c,d), $8,6$ (e,f). $2,5[\text{M}] = [\text{L}] = 0,01$ mol dm^{-3} .
A csillaggal jelölt csúcs a dioxán jele.



30. ábra

A dietil-ón(IV)-DMBS rendszer (b) és a szabad ligandum ill. a szabad fém (a), ^1H NMR-spektrumainak részlete. $\text{pH} = 7,7$; $2[\text{M}] = [\text{L}] = 0,01 \text{ moldm}^{-3}$.
A csillaggal jelölt csúcs a dioxán jele.

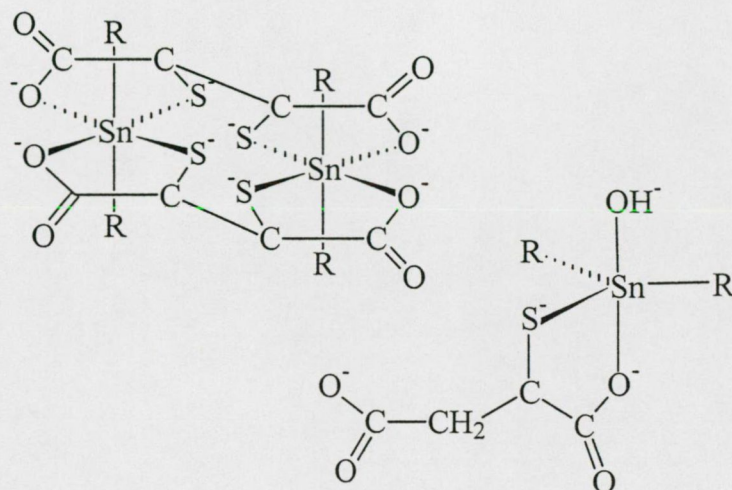
A DMBS és protonált komplexeinek (MLH_2 és MLH) igen alacsony oldhatósága ($<1 \text{ mM}$) megakadályozta e rendszer spektroszkópiás vizsgálatát $\text{pH} = 7$ -ig, azonban az M_2L_2 komplex oldhatósága a ^1H NMR- és a Mössbauer-spektroszkópiás mérésekhez is elegendő volt. $\text{pH} = 7,7$ -nél a kötött DMBS CH-csoportjának jele, a szabad ligandumhoz képest $0,9 \text{ ppm}$ -el eltolódik a kisebb terek felé (30. ábra). Ez az eltolódás 2-4-szer nagyobb mint az MES, MPS és MBS ML komplexeiben, utalva ezzel mindkét tiolcsoport deprotonálódására és koordinálódására. Figyelembe véve a ligandum szerkezetét, a ^1H NMR- és Mössbauer-spektroszkópiás mérések eredményei okt szerkezetű M_2L_2 komplex képződésére utalnak, amelyben az etilcsoportok axiális helyzetben találhatóak (28. ábra, okt1; 31a. ábra).

Mint már említettük, néhány esetben a Mössbauer-spektroszkópiás mérésekhez szükséges koncentrációban ($\sim 10 \text{ mmol Et}_2\text{Sn(IV)}^{2+}$) a csapadékképződés megakadályozta a vizes oldatok vizsgálatát. A MPS, DMBS, TS és BK rendszerekben képződött csapadékot leszűrtük, metanollal ill. kloroformmal mostuk és FTIR- ill. Mössbauer-spektroszkópiás módszerekkel tanulmányoztuk szerkezetüket.

A MPS oldatából, a Et_2SnCl_2 oldatának hozzáadása után, azonnal ($\text{pH} \approx 1$) kivált a csapadék. A részecskeeloszlás szerint ezen a pH -n az ML komplex $\sim 90\%$ -ban van jelen az oldatban. A vizes oldatból kivált vegyület Mössbauer-színképe egy szimmetrikus dublett ($\Delta_{\text{mért}} = 3,28 \text{ mms}^{-1}$), ami csak egyféle környezetben levő ón(IV) jelenlétére utal. Mindez jó egyezést mutat a szerves oldószerből előállított szilárd ill. kloroformban feloldott $\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}$ komplexek vizsgálati eredményeivel (lásd 4.1.3. fejezet, XVII. táblázat). A kivált

csapadék FTIR-színképe alapján protonált tiolcsoport nincs jelen a komplexben. A rendszerhez NaOH-ot nem adtunk, így kizárt a Na-tiolát képződése. Ezen eredmények a csapadékként kivált komplexekben az Sn-S kötés kialakulását mutatják. Szabad karboxilát-

a



b

31. ábra

A DMBS M_2L_2 (a) ill. a MBS MLH_1 (b) összetételű komplexeinek javasolt szerkezete vizes oldatban

csoport sincs jelen a komplexben. A $\Delta\nu$ értékét ($164,3 \text{ cm}^{-1}$) összehasonlítva a ligandum Na-sójában mért értékkel ($190,7 \text{ cm}^{-1}$), e csoport híd típusú koordinációjára következtethetünk. A komplex színképében ugyancsak megtalálható a C-Sn-C kötés szimmetrikus és aszimmetrikus vegyértékrezgése ($676,7$ és $564,2 \text{ cm}^{-1}$), ami 180° -ál kisebb kötésszögre utal. Ez teljes mértékben megegyezik a szerves oldószerből előállított $Bu_2Sn(IV)$ komplexek adataival. Az eddig leírtak az előbbi komplexel azonos, a 4.1.3. fejezetben is leírt, tbp_1 szerkezetű (19. és 20a. ábrák) $Et_2Sn(IV)$ -MBS komplex képződését valószínűsíti.

A DMBS és Et_2SnCl_2 vizes oldatából pH 5 körül vált ki a csapadék. A részecskeeloszlás szerint ezen a pH-n két komplex van jelen az oldatban ($MLH \sim 85\%$, $M_2L_2 \sim 15\%$). Az FTIR-színkép alapján mind a négy donorcsoport (két tiol- és két karboxilcsoport) deprotonálódva van, a Mössbauer-színkép pedig egy szimmetrikus dublettből áll, csak egyféle

geometriával rendelkező központi ónatom jelenlétére utalva. A $\Delta\nu$ ($167,6\text{ cm}^{-1}$) és a $\Delta_{\text{mért}}$ ($3,25\text{ mms}^{-1}$) azonosnak mondhatók a szerves oldószerből előállított $\text{Bu}_2\text{Sn(IV)-DMBS}$ komplex vizsgálati eredményeivel (lásd 4.1.3. fejezet, *XV.* és *XVII. táblázatok*). Ezen adatok is az előbbivel azonos tp1 szerkezetű (19. és 20c. ábrák), a 4.1.3.-as fejezetben már tárgyalt, M_2L összetételű komplex képződésére utalnak, amelyben a tiolátsoportok ekvatoriális, a kétfogú karboxilátsoportok pedig, hidat képezve két központi ónatom között, axiális helyzetben találhatóak.

A TS és Et_2SnCl_2 vizes oldatából pH 5,7 körül vált ki a csapadék. A részecskeeloszlás szerint ezen a pH-n az MLH_1 komplex $\sim 97\%$ -ban van jelen az oldatban, kis mennyiségű $\text{Et}_2\text{Sn(OH)}_2$ mellett. A vizes oldatból kivált vegyület Mössbauer-színképe aszimmetrikus dublett, ami két különböző geometriájú részecske jelenlétére utal, azonban a görbék alatti területek aránya 1:1, ami ellentmond az eloszlásgörbének. A két részecskére mért Δ -értékei 3,5 és 2,4 mms^{-1} . A vizes oldatból kicsapódott komplexben, a FTIR-színképe szerint nincs jelen szabad hidroxil- és karboxilcsoport. A $\Delta\nu$ értékét ($164,3\text{ cm}^{-1}$) összehasonlítva a ligandum Na-sójában mért értékkel ($190,7\text{ cm}^{-1}$), e csoport híd típusú koordinációjára következtethetünk. A komplex színképében ugyancsak megtalálható a C-Sn-C kötés szimmetrikus és aszimmetrikus vegyértékrezgése (604 és 510 cm^{-1}), ami 180° -ál kisebb kötőszögre utal. Ezen eredmények jól egyeznek a szerves oldószerből előállított $\text{Bu}_2\text{Sn(IV)-TS}$ komplex vizsgálati eredményeivel (lásd 4.1.2. fejezet, *XI.-XIII. táblázatok*, 14. ábra).

A $\text{Et}_2\text{Sn(IV)-BS}$ rendszerből pH 4-6 között vált ki a csapadék. Az oldatban nem maradt óntartalmú részecske (nem volt mérhető Mössbauer-effektus). A Mössbauer-színkép vonalszélessége (Γ), egy részecskét feltételezve, $1,21\text{ mms}^{-1}$, ami jelentősen nagyobb a természetes vonalszélességnél ($0,9-1\text{ mms}^{-1}$), ezért joggal volt feltételezhető több különböző geometriával rendelkező részecske jelenléte. A két részecskére történt illesztés vonalszélessége ($\Gamma = 1$ ill. $0,99\text{ mms}^{-1}$) már megfelel a fenti követelménynek. A mért Δ -értékek ($2,46$ és $3,40\text{ mms}^{-1}$) hasonlóak a propoxidos módszerrel előállított komplexek paramétereikhez. Az FTIR-színképben, két aszimmetrikus és szimmetrikus $\nu(\text{COO}^-)$ vegyértékrezgés található ($\Delta\nu = 221,8$ ill. $153,4\text{ cm}^{-1}$). Ezen információk alapján valószínű, hogy a vizes oldatból kivált komplexek szerkezete azonos a 4.1.2. fejezetben tárgyalt *BSd,e* komplexekével.

A 4.2.2. és 4.2.3. fejezetek összegzéseként megállapítható, hogy a merkaptokarbonsavak sokkal stabilabb komplexeket képeznek, mint a megfelelő hidroxikarbonsavak.

Az utóbbi ligandumok savas közegben ($\text{pH} \approx 2-3$) képződő $\{\text{COO}^-, \text{OH}\}$ koordinált komplexei viszonylag kis mennyiségben vannak jelen, míg tioanalógjaiknál már $\text{pH} < 2$ esetén is egy $\{\text{COO}^-, \text{S}^-\}$ koordinált részecske dominál. Semleges pH-n a hidroxikarbonsavak közül csak az AS és a BKS képes valamelyest meggátolni a hidroxokomplexek képződését. A merkaptokarbonsavak komplexeinek jóval nagyobb stabilitása a fémion hidrolízisének teljes visszaszorulását eredményezi a vizsgált pH-tartományban. Lassú ligandumcseréjű komplexek képződnek az AS- és az összes merkaptokarbonsav- $\text{Et}_2\text{Sn(IV)}$ rendszerekben, ami lehetővé tette szerkezetük meghatározását ^1H NMR-spektroszkópiás mérésekkel. A Mössbauer-spektroszkópiás mérések eredményeivel is összhangban, megállapítottuk, hogy a semleges pH-tartományban trigonális bipiramisos geometriájú, $\{\text{COO}^-, \text{O}^-, \text{S}^-, \text{OH}\}$ koordinált komplexek vannak jelen, kivéve a DMBS oktaéderes, $\{2\text{COO}^-, 2\text{S}^-\}$ koordinált M_2L_2 dimer komplexét.

5. Összefoglalás

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

1. Előállítottuk az adozin (Ado), adozin-5'-monofoszfát (AMP), adozin-5'-trifoszfát (ATP), 1-metil-adozin (Meado), piridoxál-5-foszfát (PirP) és β -nikotinamid-adenin-dinukleotid-foszforsav (NADPH) komplexeit di-*n*-butil-ón(IV)-oxid és/vagy di-*n*-butil-ón(IV)-diklorid felhasználásával. A komplexeket FTIR- Mössbauer- és néhány esetben ^1H NMR-spektroszkópiával vizsgáltuk. Óntartalmuk alapján a komplexekben 1:1 a fém:ligandum arány. A komplexek, az AMP_{*a,b*} és az ATP_{*a,b*} kivételével, amelyek DMSO-ban oldódnak, a legtöbb szerves oldószerben oldhatatlanok. A vegyületek FTIR-spektroszkópiás vizsgálata szerint a *n*-Bu₂SnO, ahol erre lehetőség nyílik, a ligandumok D-ribóz részével reagál. A PirP komplexében a fenolos OH- és a foszfátcsoport koordinálódik, valószínűleg tetraédes geometriát kialakítva a polimerláncon belül. A *n*-Bu₂SnCl₂ minden esetben a foszfátcsoporttal reagál, amit az AMP és az ATP komplexeiben ^1H NMR-spektroszkópiás mérésekkel is alátámasztottunk. A ligandumok nitrogénatomjai nem vesznek részt a komplexképzésben. A Mössbauer-spektroszkópiás mérések szerint mind az Ado, mind a Meado komplexében két különböző geometriájú részecske van jelen. A koordinációban résztvevő donorcsoportok minden komplexben azonosak. A Mössbauer-paraméterek közötti eltérések a donorcsoportok egymáshoz viszonyított, különböző elrendeződéséből adódnak. A többi ligandum szilárd komplexében csak egyféle, trigonális bipiramis vagy tetraédes geometria alakul ki a központi ónatom körül.

2. Kétféle módszerrel [metanolból (*d*) és metanol-*n*-propanol elegyből (*e*)] előállítottuk négy hidroxikarbonsav [glikolsav (GS), tejsav (TS), borostyánkősav (BS) és almasav (AS)] di-*n*-butil-ón(IV)komplexét és jellemeztük őket elemanalízissel, FTIR-, Raman-, és Mössbauer-spektroszkópiával. Az elemanalízis, az előállítástól függetlenül azonos, 1:1 összetételű komplexek képződésére utal. A vegyületek rosszul ill. nem oldódnak szerves oldószerekben és elbomlanak mielőtt megolvadnának. Az FTIR- és Raman-spektroszkópiás vizsgálatok eredményei szerint a hidroxil- és a karboxilcsoportok minden esetben deprotonált formában vesznek részt a koordinációban. A karboxilátcsoport aszimmetrikus és szimmetrikus vegyértékrezgésének hullámszámkülönbsége alapján e csoport minden komplexben kétfogú hídként koordinálódik, és így polimer szerkezetű komplexek képződnek.

Az AS komplexeiben az OH-csoporttól távolabbi karboxilcsoport nem vesz részt a koordinációban. A Mössbauer-spektroszkópiás vizsgálatok szerint, a legtöbb komplexben ötös koordinációs számú, trigonális bipiramisos geometria alakul ki, amelyekben a C-Sn-C kötés nem lineáris. Utóbbit a Raman-színképekben jól látható, szimmetrikus és aszimmetrikus $\nu(\text{Sn-C})$ vegyértékrezgések bizonyítják. A BS komplexei esetében az eredmények oktaédes és tetraédes szerkezetű, azonos relatív koncentrációban jelenlevő részecskék kialakulását valószínűsítették.

3. Az előző pontban tárgyalt hidroxikarbonsavak tioanalógjainak [merkaptóecetsav (MES), merkaptópropánsav (MPS), merkaptóborostyánkősav (MBS) és *m*-2,3-dimerkaptóborostyánkősav (DMBS)] szilárd di-*n*-butil-ón(IV)komplexeit is két módszer szerint (*d* és *e*) állítottuk elő szerves oldószerből. A komplexeket elemanalízissel, FTIR-, Raman-, Mössbauer- és multinukleáris (^1H , ^{13}C , ^{119}Sn) NMR-spektroszkópiával jellemeztük. Az elemanalízis 1:1 fém:ligandum arányú komplexek képződését bizonyította, kivéve a DMBS d,e komplexeket, amelyeknek M_2L az összetétele. Az FTIR- és Raman-spektroszkópiás mérések eredményei szerint minden esetben a tiolát- és kétfogú karboxilátcsoport koordinálódik a di-*n*-butil-ón(IV)kationhoz. A MBS komplexeiben a tiolcsoporttól távolabbi karboxilátcsoport nem vesz részt a koordinációban. A C-Sn-C kötés nem lineáris. A Mössbauer-színképek szerint trigonális bipiramisos szerkezetű oligomer vagy polimer komplexek képződnek, amelyekben a butil- és a tiolátcsoportok ekvatoriálisan, a karboxilcsoportok pedig axiálisan helyezkednek el, hidat képezve két központi ónatom körül. Ez a szerkezet kloroformos oldatban sem bomlik fel, lehetővé téve a komplexek multinukleáris (^1H , ^{13}C , ^{119}Sn) NMR-spektroszkópiás vizsgálatát szerves oldószerben. Az eredmények alátámasztották az {O,S} koordinációt a ciklikus oligomer szerkezetű komplexeken belül. A szilárd komplexeket DMSO-ban feloldva, az oldószer koordinációja miatt a karboxilát-hidas oligomerek felbomlanak, és $[\text{Bu}_2\text{Sn(IV)(L)(DMSO)}]$ összetételű monomer részecskék alakulnak ki.

4. A hidroxikarbonsavak (GS, TS, BS, AS, BKS, MES, MPS, MBS és DMBS) $\text{Et}_2\text{Sn(IV)}$ kationnal képzett komplexeinek egyensúlyi viszonyait és szerkezetét vizsgáltuk pH-metriás, Mössbauer- és ^1H NMR-spektroszkópiás módszerekkel, vizes oldatban. Megállapítottuk, hogy a merkaptókarbonsavak sokkal stabilabb komplexeket képeznek, mint a megfelelő hidroxikarbonsavak. Az utóbbi ligandumok savas közegben ($\text{pH} \approx 2-3$) képződő {COO⁻,OH} koordinált komplexei viszonylag kis mennyiségben vannak jelen, míg

tioanalógaiknál már $\text{pH} < 2$ esetén is a $\{\text{COO}^-, \text{S}^-\}$ koordinált részecske dominál. Az AS jelenlétében, a pH növelése a ligandum hidroxilcsoportjának fémindukált deprotonálódását idézi elő. Semleges pH-n a hidroxikarbonsavak közül csak az AS és a BKS képesek valamelyest meggátolni a hidrolitikus részecskék képződését. A merkaptokarbonsavak komplexeinek jóval nagyobb stabilitása a fémion hidrolízisének teljes visszaszorulását eredményezi a vizsgált pH-tartományban. Lassú ligandumcseréjű komplexek képződnek az AS- és az összes merkaptokarbonsav- $\text{Et}_2\text{Sn(IV)}$ rendszerekben, ami lehetővé tette szerkezetük meghatározását ^1H NMR-spektroszkópiás mérésekkel. A Mössbauer-spektroszkópiás mérések eredményeivel is összhangban, megállapítottuk, hogy a semleges pH-tartományban trigonális bipiramisos geometriájú, $\{\text{COO}^-, \text{O}^-, \text{S}^-, \text{OH}^-\}$ koordinált komplexek vannak jelen, kivéve a DMBS oktaéderes, $\{2\text{COO}^-, 2\text{S}^-\}$ koordinált M_2L_2 dimer komplexét.

5. A hidroxil- ill. merkaptokarbonsavak oldatban és szilárd formában képződő komplexeire vonatkozóan összegyűjtött információk elvileg számos összehasonlításra adnak lehetőséget. Azonban az eltérő fázisban képződő komplexek különböző összetétele, protonáltsági állapota, valamint az oldatban nem mindig elvégezhető Mössbauer-spektroszkópiás vizsgálatok eredményeképpen, az összehasonlítható vegyületek száma mégis korlátozott. A részletesebb elemzés alapján az alábbi megállapítások tehetőek:

(a) Mindkét ligandumcsalád tagjai döntően trigonális bipiramisos szerkezetű komplexeket képeznek mind oldat, mind szilárd fázisban.

(b) A vizes oldatból kis oldékonyságuk miatt kiváló $\text{Et}_2\text{Sn(IV)}$ komplexek szerkezete teljesen megegyezik a megfelelő ligandumok szerves oldószerből előállított $\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}$ komplexeivel.

(c) A hidroxokarbonsavak szilárd ill. oldatfázisban képzett vegyületei közül csak a GS ill. az AS MLH_1 komplexeire vonatkozóan rendelkezünk teljes szerkezeti információval. Ezek szerint a vizes oldatban ill. szilárd formában képződő komplexek szerkezete igen hasonló. Az egyetlen különbséget az jelenti, hogy a vizes oldatban axiálisan koordinálódó vízmolekulát szilárd állapotban egy szomszédos komplex hídként kötődő karboxilátcsoportja kiszorítja a koordinációs szférából, s ezáltal a komplexek polimer láncolatát alakítja ki.

A merkaptokarbonsavak komplexei közül csak a MBS vizes oldatban képződő és szilárd ML komplexei adnak lehetőséget a közvetlen összehasonlításra, ami alapján a fentiekkel teljesen analóg következtetés vonható le.

(d) A hidroxil- és a megfelelő merkaptokarbonsavak szilárd komplexeinek szerkezetét összehasonlítva, csak a GS és MES komplexei esetében mutatkozik teljes analógia. A ligandumok méretének növekedése a két vegyületcsalád komplexeiben a donorcsoportok egymáshoz viszonyított eltérő elrendeződését eredményezi.

A hidroxilkarbonsavak vizes oldatban képződő MLH_1 komplexei a megfelelő merkaptokarbonsav ML komplexével mutatnak, a donorcsoportokat figyelembe véve, rokonságot. Azonban, az utóbbi komplexre csak a MBS esetén van teljes szerkezeti információ. Csakúgy, mint szilárd fázisban, az AS és MBS eltérő lokális szerkezettel rendelkező komplexeket alakít ki vizes oldatban is.

6. Summary

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

1. Solid complexes of adenosine (Ado), adenosine-5'-monophosphate (AMP), adenosine-5'-triphosphate (ATP), 1-methyl-adenosine (Meado), pyridoxal-5-phosphate (PirP) and β -nikotinamid-adenin-dinukleotid-phosphoric acid (NADPH) have been prepared using $\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}$ -oxide (*a*), -dichloride (*b*) or both (*c*), and their structure was characterised by FTIR, Mössbauer and, in some cases, ^1H NMR spectroscopy. On the basis of their tin contents, these compounds have 1:1 metal-to-ligand ratio. The compounds are oligomers or polymers, and are insoluble or sparingly soluble in common organic solvents. In general it can be stated that *n*- Bu_2SnO reacts with the sugar OH group in all cases, when available. In the complex of pyridoxal-5-phosphate the phosphate and the phenolate group is co-ordinated in tetrahedral geometry. The di-*n*-butyltin(IV)-dichloride prefers the phosphate co-ordination in every case. This was proved by ^1H NMR spectroscopic measurements in case of the AMP and ATP complexes. The nitrogens of the ligands do not take part in the co-ordination. The Mössbauer spectroscopic measurements revealed species with two different geometries within the complexes of Ado and Meado. The differences in the Δ values are most probably arising from the different geometrical position of the same donor groups within the complexes.

2. Eight di-*n*-butyltin(IV) complexes with glycolic (GS), lactic (TS), succinic (BS) and malic acid (AS) have been prepared by two different procedures [from methanol by reflux (*d*) and from the mixture of methanol and *n*-propanol (*e*)]. The compounds were characterised by elemental analysis, FTIR, Raman and ^{119}Sn Mössbauer spectroscopy. Both procedures resulted in compounds with 1:1 metal-to-ligand ratio, and identical structure. They were insoluble in most common organic solvents and have decomposed before melting. The FTIR and Raman spectral data indicated the presence of bidentate bridging carboxylate groups, non linear C-Sn-C bonds, and Sn-O bonds within the complexes. In compounds AS*d,e*, the second carboxylate group (remote from the OH-group) is not involved in the co-ordination to the organotin(IV). The results of the Mössbauer spectroscopic measurements, which were interpreted on the basis of point-charge model, have shown the occurrence of trigonal bipyramidal environment around the central tin(IV) atom within the polymeric or oligomeric

chain, in case of the $GS_{d,e}$, $TS_{d,e}$ and $AS_{d,e}$ complexes. Concerning the $BS_{d,e}$ complexes, both octahedral and tetrahedral geometries occur in equal relative concentration.

3. Di-*n*-butyltin(IV) complexes have been prepared with the thioanalogues of the ligands discussed under point 2. (mercapto-acetic (MES), mercapto-propionic (MPS), mercapto-succinic (MBS) and *m*-2,3-dimercapto-succinic acid (DMBS), using both preparative procedures (*d* and *e*), yielding complexes with 1:1 stoichiometry. Exceptions were the complexes of DMBS, where 2:1 metal-to-ligand ratio was found. This result is consistent with the four accessible binding sites. The compounds were characterised by FTIR, Raman and multinuclear (^1H , ^{13}C , ^{119}Sn) NMR spectroscopies. The spectral data of these complexes indicate five-co-ordinated trigonal bipyramidal structures with thiolate and two butyl groups in equatorial and two carboxylate groups in axial position. They form cyclic oligomers, in some cases of different sizes or rather long linear oligomers. In compounds $MBS_{d,e}$, the second carboxylate group, remote from the thiolate, is not involved in the co-ordination to the organotin(IV). The polymeric structures are retained in chloroform, allowing the determination of the complex structures with multinuclear NMR spectroscopy. The results confirmed the cyclic oligomeric structure with one free carboxylate group in the $MBS_{d,e}$ complexes. In DMSO, the cyclic oligomers containing bridging carboxylate groups decompose due to the solvent co-ordination, forming a $[n\text{-Bu}_2\text{Sn(L)}(\text{DMSO})]$ monomer species.

4. The complex formation of diethyltin(IV) cation with the above discussed hydroxy- and mercapto-carboxylates (GS, LS, BS, AS, BKS, MES, MPS, MBS and DMBS) has been investigated in aqueous solution by potentiometric, spectrophotometric, ^1H NMR and Mössbauer spectroscopic methods. The mercapto-carboxylates yielded much more stable complexes than the corresponding hydroxy-carboxylates. In acidic medium (pH 2-3) the $\{\text{COO}^-, \text{OH}\}$ co-ordinated species of the hydroxy-carboxylates form in relatively small amount, while in case of their thioanalogues, at $\text{pH} < 2$, $\{\text{COO}^-, \text{S}^-\}$ co-ordinated species are already predominant. In presence of MA, above pH 7 the metal promoted deprotonation of the hydroxyl group takes place. At neutral pH, among the hydroxy acids, only MA and TA are able to suppress the formation of the hydroxo complexes of diethyltin(IV) cation. The much greater stability of the thiol-containing complexes results in the total suppression of the metal-hydrolysis. Complexes with slow ligand exchange were detected in case of MA and all mercapto-carboxylates, which

allowed their structural characterisation, by ^1H NMR spectroscopy. In agreement with the Mössbauer spectroscopic data, trigonal bipyramidal, $\{\text{COO}^-, \text{O}^-/\text{S}^-, \text{OH}^-\}$ co-ordinated complexes are predominant around pH 7, except of the octahedral $\{2\text{COO}^-, 2\text{S}^-\}$ co-ordinated M_2L_2 complex of DMSA.

5. The information collected for the hydroxy- and mercapto-carboxylate complexes formed in aqueous solution and in solid state, provides the possibility for several comparisons. However, the number of comparable complexes is rather limited due to the different compositions and protonation states of the complexes formed in the two phases, as well as, the low solubility of some complexes, preventing their Mössbauer spectroscopic study. A detailed analysis of the available data provided the following statements:

(a) The complexes of both classes of ligands possess mostly trigonal bipyramidal geometry around the metal ion in solid state and in aqueous solution.

(b) The structures of the $\text{Et}_2\text{Sn(IV)}$ complexes, precipitated from the aqueous solution due to their low solubility, correspond to those determined for the complexes prepared from organic solvents.

(c) Full structural information for the complexes of the hydroxy-carboxylate ligands, both in solid form and in aqueous solution, is available only for the MLH_1 complexes of GS and AS. These complexes are of very similar structure, the only difference being the axially co-ordinated water molecule in aqueous solution is displaced in the solid state by a bridging carboxylate group of a neighbouring complex, resulting in a polymer chain.

Considering the mercapto-carboxylates, only the ML complexes of MBS formed both in solid state and in aqueous solution can be compared, and similar conclusion can be drawn as for the above hydroxy-carboxylate complexes.

(d) Full structural analogy between the solid complexes of hydroxy-carboxylates and their thioanalogues, can only be seen between GS and MES complexes. The growing size of the ligands results in a different position of the donor groups within the complexes of these two families of ligands.

In aqueous solution, based on the chemical similarity between the $-\text{OH}$ and $-\text{SH}$ groups, the MLH_1 complexes of the hydroxy-carboxylates are analogous to the ML complexes of the respective mercapto-carboxylates. Regarding the later complex, full structural information is available only for the MBS. As it was stated for the solid state, the AS and MBS form complexes with differing local structures, also in aqueous solution.

7. Irodalomjegyzék

- 31Ku P. Kubelka, Z. Munk, *Z. Tech. Phys.*, **12**, 593 (1931)
- 54Ke G. J. M. van der Kerk, J. G. A. Luijten, *J. Appl. Chem.*, **4**, 314 (1954)
- 58Cr J. E. Cremer, *Biochem. J.*, **68**, 685 (1958)
- 58Ep A. Epp, T. Ramasarma, L. R. Wetter, *Contribution from the National Research Council of Canada, Prairie Regional Laboratory* **80**, 724 (1958)
- 62Ro F. J. C. Rosotti and H. Rosotti, „The determination of stability constants”, McGraw-Hill Book Co., New York, p. 149 (1962)
- 66To R. S. Tobias, H. N. Farrer, M. B. Hughes and B. A. Nevett, *Inorg. Chem.*, **5**, 2066 (1966)
- 68Ge H., Geissler, H., Kriegsmann, *J. Organomet. Chem.*, **11**, 85 (1968)
- 69In J. R. M. Innes, B. M. Ulland, M. G. Valerio, L. Petrucelli, L. Fishbein, E. R. Hart, A. J. Palotta, R. R. Bates, H. L. Falk, J. J. Gart, M. Klein, I. Mitchell, J. Peters, *J. Natl. Cancer Inst.*, **42**, 1101 (1969)
- 69Ri R. E. Ridenour, E. E. Flag, *J. Organomet. Chem.*, **16**, 393 (1969)
- 71An Anon, „Evaluations of Some Pesticide Residues in Food”, FAO/WHO, Rome, p. 527 (1971)
- 71Da A. G. Davis, D. C. Kleinschmidt, P. R. Palan, S. C. Vasistha, *J. Chem. Soc. (C)*, 3972 (1971)
- 72Ba G. M. Bancroft, R. H. Platt, *Adv. Inorg. Chem., Radiochem.*, **15**, 59 (1972) és a benne levő hivatkozások.
- 72Ta T. H. Tan, J. R. Dalziel, P. A. Yeats, J. R. Sams, R. C. Thompson, F. Aubke, *Can. J. Chem.*, **50**, 1843 (1972)
- 73Ba G. M. Bancroft, „Mössbauer Spectroscopy - An Introduction for Inorganic Chemists and Geochemists”, McGraw-Hill Book Company (UK) Limited, Maidenhead, Berkshire, England (1973)
- 73Ch T. Chivers, J. H. G. van Roode, J. N. R. Ruddik, J. R. Sams, *Can. J. Chem.*, **51**, 3702 (1973)
- 73St C. H. Stapfer, R. H. Herber, *J. Organomet. Chem.*, **56**, 175 (1973)
- 74Wa D. Wagner, J. P. H. Verheyden, J. D. Moffatt, *J. Org. Chem.*, **39**, 24 (1974)
- 75Be L. J. Bellamy, „The Infrared Spectra of Complex Molecules”, Vol. I, Third Edition, 975 (1975)



- 75Sh** A. W. Sheldon, *J. Paint Technol.*, **45**, 54 (1975)
- 76Al** W. T. Aldridge, Organotin Compounds, „New Chemistry and Applications”, J. J. Zuckerman (Ed.), ACS Adv. Chem. Ser., **157**, 186 (1976)
- 76Ba** G. M. Bancroft, V. G. Kumar Das, T. K. Sham, M. G. Clark, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 643 (1976)
- 76Ba1** G. M. Bancroft, T. K. Sham, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 467 (1976)
- 76Pe** L. Pellerito, G. Ruisi, N. Bertazzi, M. T. Lo Giudice, R. Barbieri, *Inorg. Chim. Acta*, **17**, L9 (1976)
- 77An** Anon, „1977 Evaluations of Some Pesticide Residues in Food”, FAO/WHO, Rome, p. 232 (1977)
- 77As** J. P. Ashmore, T. Chivers, K. A. Kerr, J. H. G. Roode, *Inorg. Chem.*, **16**, 191 (1977)
- 77Ch** T. Chivers, J. H. G. van Roode, J. N. R. Ruddik, J. R. Sams, *Can. J. Chem.*, **15**, 3702 (1977)
- 77Ha** W. T. Hall, J. J. Zuckerman, *Inorg. Chem.*, **16**, 1239 (1977)
- 77Ki** E. C. Kimmel, R. H. Fish, J. E. Casida, *J. Agric. Food Chem.*, **25**, 1 (1977)
- 77Pe** L. Pellerito, G. Ruisi, R. Barbieri, M. T. Lo Guidice, *Inorg. Chim. Acta*, **21**, L33 (1977)
- 78Al** W. T. Aldridge, „Proc. 2nd. Internat. Conf. Si, Ge, Sn and Pb Compounds”, M. Gielen, P. G. Harrison (Ed.), *Rev. Si, Ge, Sn and Pb Compounds*, Special Issue, Freund, Tel Aviv, p. 9 (1978)
- 78Sm** P. J. Smith, „Toxicological Data on Organotin Compounds”, I.T.R.I. Publication No. 538 (1978)
- 79An** Anon, *U. S. Natl. Cancer Inst. Carcinogen Tech. Rep. Ser.*, No. 183 (1979)
- 79Da** David, S., Pascard, C.: *Nouv. J. Chim.*, **3**, 63. 1979., Cameron, T. S., Bakshi, P. K., Thangarasa, R., Gridley, T. B.: *Can. J. Chem.*, **70**, 1623. 1992. Holzapfel, C. W., Kockemoer, J. M., Marias, C. M., Kruger, G. J., Pretorius, J. A.: *S. Afr. J. Chem.*, **35**, 81. 1982. Davies, A. G., Prince., A. J., Dawes, H. M., Hurtsthouse, M. B.: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 297. 1986.
- 79El** B. M. Eliot, W. N. Aldridge, J. W. Bridges, *Biochem. J.*, **177**, 461 (1979)
- 80An** Anon, „Toxicological Data Sheet on Organotin Compounds”, Technical Data Sheet shering, A. G., BergKamen (1980)
- 80Cr** A. J. Crowe, P. J. Smith, G. Atassi, *Chem.-Biol. Interact.*, **32**, 171 (1980)
- 80Da** A. G. Davis, P. J. Smith, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **23**, 1 (1980)

- 81Kl** E. Kleinpeter, R. Borsdorf, „¹³C NMR Spektroskopie in der organischen Chemie“, p.115. Akademie-Verlag, Berlin (1981)
- 81Mo** K. C. Molloy, M. B. Hossain, D. van der Helm, D. Cunningham, J. J. Zuckerman, *Inorg. Chem.*, **20**, 2402 (1981)
- 81Si** K. R. Siebenlist, F. Taketa, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **58**, 67 (1981)
- 82Ba** R. Barbieri, L. Pellerito, G. Ruisi, M. T. Lo Giudice, *Inorg. Chim. Acta*, **66**, L39 (1982)
- 82Ba1** R. Barbieri, E. Rivarola, F. Di Bianca, F. Huber, *Inorg. Chim. Acta*, **57**, 37 (1982)
- 82Da** A. G. Davies, P. J. Smith, in „Comprehensive Organometallic Chemistry“, Vol. 2, G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Eds.), Pergamon Press, Oxford, Ch. 11. (1982)
- 82Hö** E. Högfeldt, „Stability Constants of Metal-ion Complexes“, Part A. Inorganic Ligands, Pergamon Press, New York, p. 32 (1982)
- 82Ko** L. Korecz, A. A. Saghier, K. Burger, A. Tzschach, K. Jurkschat, *Inorg. Chim. Acta*, **58**, 243 (1982)
- 82Li** A. P. Li, R. Dhal, J. O. Hill, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **64**, 482 (1982)
- 82Mo** K. C. Molloy, F. A. K. Nasser, J. J. Zuckerman, *Inorg. Chem.* **21**, 5 (1982).
- 82Mo1** K. C. Molloy, F. A. K. Nasser, C. L. Barnes, D. van der Helm, J. J. Zuckerman, *Inorg. Chem.*, **21**, 960 (1982)
- 82Mo2** K. C. Molloy, F. A. K. Nasser, J. J. Zuckerman, *Inorg. Chem.*, **21**, 1711 (1982)
- 83Cu** D. Cunningham, P. Firtear, K. C. Molloy, J. J. Zuckerman, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1523 (1983)
- 83Kö** H. Köpf, P. Köpf-Maier, „Platinum-gold and other metal chemotherapeutic agents: Chemistry and Biochemistry“, S. J. Lippard (Ed.), ACS Symp. Ser. 209, Washington, D.C.1983)
- 83Na** V. L. Narayan, „Structure-activity relationship of antitumour agents“, D. N. Reinhoudt, T. A. Connors, H. M. Pinedo, K. W. Van de Pol (Eds.), Martinus Nijhof, The Hague (1983)
- 83Sa** A. Saxena, J. P. Tandon, *Cancer. Lett.*, **19**, 73 (1983)
- 83Ta** H. A. Tajmir-Riahi, T. Theophanides, *Inorg. Chim. Acta*, **80**, 183 (1983).
- 84Ch** H. S. Cheng, C. M. Hsu, *J. Chin. Chem. Soc.*, **31**, 101 (1984)
- 84Pa** R. V. Parish, Structure and Bonding in Tin Compounds, in G. J. Long (Ed), „Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry“, Plenum, N.Y., Ch. 1., 544. p. (1984)
- 84Ru** G. Ruisi, M. T. Lo Guidice, L. Pellerito, *Inorg. Chim. Acta*, **93**, 161 (1984)
- 85At** G. Atassi, *Rev. Si, Ge, Sn, Pb Comp.*, **8**, 219 (1985)

- 85Ba** R. Barbieri, F. Di Bianca, E. Rivarola, F. Huber, *Inorg. Chim. Acta*, **108**, 141 (1985)
- 85Bl** S. J. Blunden, P. A. Cussack, R. Hill, „The Industrial Use of Tin Compounds”, Royal Society of Chemistry, London (1985)
- 85Ca** C. J. Cardin, A. Roy, *Inorg. Chim. Acta*, **107**, 57 (1985)
- 85Hu** F. Huber, G. Roge, L. Carl, G. Atassi, F. Spreafico, S. Filippeschi, R. Barbieri, A. Silvestri, E. Rivarola, G. Ruisi, F. Di Bianca, G. Alonzo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 523 (1985)
- 85Sc** H. Schweinfurth, *Tin Its Uses*, **143**, 9 (1985)
- 85Va** G. Valle, G. Plazzogna, R. Ettore, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1271 (1985)
- 86Ho** J. Holeček, M. Nadvornik, K. Handlir, A. Lyčka, *J. Organomet. Chem.*, **315**, 299 (1986)
- 86Ho1** J. Holeček, A. Lyčka, *Inorg. Chim. Acta*, **118**, L15 (1986)
- 86Ca** C. J. Cardin, A. Roy, *Inorg. Chim. Acta*, **125**, 63 (1986)
- 86Lo** T. P. Lockhart and W. F. Manders, *Inorg. Chem.*, **25**, 892 (1986)
- 86Mo** K. C. Molloy, T. G. Purcell, *J. Organomet. Chem.*, **312**, 167 (1986)
- 86Pu** P. Puig, A. Terron, V. Moreno, *Inorg. Chim. Acta*, **123**, 87 (1986)
- 86Si** K. R. Siebenlist, F. Taketa, *Biochem. J.*, **233**, 471 (1986)
- 86We** J. Westendorf, H. Marquardt, *Arzneim.-Forsch.*, **36**, 1263 (1986)
- 87Al** A. A. Ali, R. K. Upreti, A. M. Kidway, *Toxicol. Lett.*, **38**, 13 (1987)
- 87Ba** R. Barbieri, G. Alonzo, R. H. Herber., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 789 (1987)
- 87Ca** A. M. Calafat, D. Mulet, J. J. Fiol, A. Terron, V. Moreno, *Inorg Chim. Acta*, **138**, 105 (1987)
- 87Ch** A. A. Christy, R. A. Velapoldi, T. V. Karstang, O. M. Kvalheim, E. Sletten, N. Talnaes, *Chemomet. Int. Lab. Syst.*, **2**, 199 (1987)
- 87Do** J. D. Donaldson, S. M. Grimes, L. Pellerito, M. Assunta Girasolo, P. J. Smith, A. Cambria, M. Fama, *Polyhedron*, **6**, 383 (1987)
- 87Gi** M. Gielen, T. Mancilla, J. Ramharter, R. Willem, *J. Organomet. Chem.*, **328**, 61 (1987)
- 87Hy** M. J. Hynes, M. O'Dowd, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 563 (1987)
- 87Ng** Ng S. W., Chen W., Kumar Das V. G., *J. Organomet. Chem.*, **345**, 59 (1987)
- 88Cr** A. J. Crowe, „Metal-Based Antitumour Drugs”, M. F. Gielen (Ed.), Freund Publishing House, London, Ch. 3., p. 103 (1988)
- 88Lo** T. P. Lockhart, *Organometallics*, **7**, 1438 (1988)
- 88Si** A. Silvestri, D. Duca, F. Huber, *Appl. Organomet. Chem.*, **2**, 417 (1988)

- 89Ar** G. Arena, R. Purrello, E. Rizzarelli, A. Gianguzza, L. Pellerito, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 773 (1989)
- 89Ba** R. Barbieri, A. Silvestri, M. T. Lo Guidice, G. Ruisi, S. Musumeci, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 519 (1989)
- 89Mo** L. C. Molloy, „The Chemistry of the Metal-Carbon bond”, F. R. Hartley (Ed.), Ch. 11., John Wiley & Sons Ltd., (1989)
- 89Sa** G. K. Sandhu, N. Sharma, E. R. T. Tiekink, *J. Organomet. Chem.*, **371**, C1-C3 (1995) és **403**, 119 (1991)
- 89Vu** N. S. Vukičević, N. M. Vanlić-Razumenić and D. S. Veselinović, *Polyhedron*, 1989, **8**, 2809.
- 90Ab** G. Abeler, European Patent EP 321 405 (Cl CO7 F7/22); *Chem. Abstr.*, 112, 56291u (1990)
- 90Ar** G. Arena, A. Gianguzza, L. Pellerito, S. Musumeci, R. Purrello, E. Rizzarelli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2603 (1990)
- 90Ba** R. Barbieri, A. Silvestri, V. Piro, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 3605 (1990)
- 90Ma** H. Matachiner, H. Stange, S. Janietz, E. Mandow, German Patent DD 270 916 (Cl CO7 F7/22); *Chem. Abstr.*, 1990, 112: 139575r
- 90Ng** S. W. Ng, V. G. Kumar Das, M. B. Hossain, F. Goerlitz, D. van der Helm, *J. Organomet. Chem.*, **390**, 19 (1990)
- 90Pa** C. S. Parulekar, V. K. Jain, T. Kesavadas, E. R. T. Tiekink, *J. Organomet. Chem.*, **387**, 163 (1990)
- 91Ba** R. Barbieri, A. Silvestri, *J. Inorg. Biochem.*, **41**, 31 (1991)
- 91Ba1** R. Barbieri, G. Ruisi, A. Silvestri, *J. Inorg. Biochem.*, **41**, 25 (1991)
- 91Ba2** R. Barbieri, A. Silvestri, *Inorg. Chim. Acta*, **188**, 95 (1991)
- 91Na** L. Nagy, L. Korecz, I. Kiricsi, L. Zsikla, K. Burger, *Struct. Chem.*, **2**, 231 (1991)
- 91Ng** S. W. Ng, V. G. Kumar Das, E. R. T. Tiekink, *J. Organomet. Chem.*, **403**, 111 (1991)
- 91Zé** L. Zékány, I. Nagypál and G. Peintler, PSEQUAD for Chemical Equilibria, Technical Software Distributors, Baltimore, Maryland (1991)
- 92Ba** R. Barbieri, A. Silvestri, A. M. Guiliani, V. S. Piro, G. Madonia, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 585 (1992)
- 92Cu** V. Cucinotta, A. Gianguzza, G. Maccarrone, L. Pellerito, R. Purrello, E. Rizzarelli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2299 (1992)
- 92Da** D. Dakternieks, H. Zhu, D. Masi C. Mealli, *Inorg. Chem.*, **31**, 3601 (1992)
- 92Gi1** M. Gielen, R. Willem, *Anticancer Res.*, **12**, 257 (1992)

- 92Gi2** M. Gielen, R. Willem, M. Biesemans, M. M. Bouálam, A. El Khloufi, D. de Vos, *Appl. Organomet. Chem.*, **6**, 287 (1992)
- 92Gi3** M. Gielen, J. Meunier-Piret, M. Biesemans, R. Willem, A. El Khloufi, *Appl. Organomet. Chem.*, **6**, 59 (1992)
- 92Kr** S. Kreyberg, A. Torvik, A. Bjorneboe, E. Wiik-Larsen, B. Jacobsen, *Clin. Neurophat.*, **11**, 256 (1992)
- 92Mu** M. T. Musmeci, G. Madonia, M. T. Lo Guidice, A. Silvestri, G. Ruisi, R. Barbieri, *Appl. Organomet. Chem.*, **6**, 127 (1992)
- 92Ng** S. W. Ng, V. G. Kumar Das, B. W. Skelton, A. H. Whitw, *J. Organomet. Chem.*, **430**, 139 (1992)
- 92Se** S. W. Ng, V. G. Kumar Das, M. Gielen, *Appl. Organomet. Chem.*, **6**, 489 (1992)
- 92Ti** E. R. T. Tiekink, *Main Group Met. Chem.*, **15**, No. 4 (1992)
- 92Ts** J. M. Tsangaris, D. R. Williams, *Appl. Organomet. Chem.*, **6**, 3 (1992)
- 93Bu** K. Burger, L. Nagy, N. Buzás, A. Vértes, H. Mehner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2799 (1993)
- 93Bu1** N. Buzás, B. Gyurcsik, L. Nagy, Y. Zhang, L. Korecz and K. Burger, *Inorg. Chim. Acta*, **65**, 218 (1993)
- 93Ca** F. Capolongo, A. M. Giuliani, M. Giomini, U. Russo, *J. Inorg. Biochem.*, **49**, 275 (1993)
- 93Ch** A. A. Christy, Y. Z. Liang, C. Hui, O. M. Kvalheim R. A. Velapoldi, *Vibrational Spectrosc.*, **5**, 233 (1993)
- 93Ha** C. D. Hager, F. Huber, A. Silvestri, A. Barbieri, R. Barbieri, *Gazz. Chim. Ital.*, **123**, 583 (1993)
- 93Me** J. Meunier-Piret, M. Bouálam, R. Willem, M. Gielen, *Main Group Met. Chem.*, **16**, 329 (1993)
- 93Ne** N. Donoghue, E. R. T. Tiekink, L. Webster, *Appl. Organomet. Chem.*, **7**, 109 (1993)
- 93Sa** G. K. Sandhu, N. Sharma, *Appl. Organomet. Chem.*, **7**, 39 (1993)
- 93Sa1** G. K. Sandhu, N. Sharma, *Appl. Organomet. Chem.*, **7**, 37 (1993)
- 94Ti** E. R. T. Tiekink, *Trends Organomet. Chem.*, **1**, 74 (1994) és a benne található hivatkozások
- 95Bu** N. Buzás, M. A. Pujar, L. Nagy, E. Kuzmann, A. Vértes, H. Mehner, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, **189**, 237 (1995)
- 95Bu1** N. Buzás, T. Gajda, E. Kuzmann, L. Nagy, A. Vértes, K. Burger, *Main Group Met. Chem.*, **11**, 641 (1995)

- 95Gi** M. Gielen, A. Bouhdid, F. Kayser, M. Biesemans, D. de Vos, B. Mahieu, R. Willem, *Appl. Organomet. Chem.*, **9**, 251 (1995)
- 95Gi1** M. Gielen, E. R. T. Tiekink, A. Bouhdid, D. de Vos, M. Biesemans, I. Verbruggen, R. Willem, *Appl. Organomet. Chem.*, **9**, 639 (1995)
- 95Na** L. Nagy, B. Gyurcsik, K. Burger, S. Yamashita, T. Yamaguchi, Wakita, M. Nomura, *Inorg. Chim. Acta*, **230**, 105 (1995)
- 95Pe** L. Pellerito, F. Maggio, M. Consiglio, A. Pellerito, G. C. Stocco, S. Grimaudo, *Appl. Organomet. Chem.*, **9**, 227 (1995)
- 95Sa** G. K. Sandhu, R. Hundal, *Appl. Organomet. Chem.*, **9**, 121 (1995)
- 95Te** S. G. Teoh, S. B. Teo, L. K. Lee, Z. Arifin, S. W. Ng, *J. Coord. Chem.*, **34**, 253 (1995)
- 96Al** T. A. K. Al-Allaf, R.I.H. Al-Bayati, L. J. Rashaan, R. F. Khuzaie, *Appl. Organomet. Chem.*, **10**, 47 (1996)
- 96Pe** L. Pellerito, F. Maggio, T. Fiore, A. Pellerito, *Appl. Organomet. Chem.*, **10**, 393 (1996)
- 96St** C. De Stefano, C. Foti, A. Gianguzza, M. Martino, L. Pellerito, S. Sammartano, *J. Chem. Eng. Data*, **41**, 511 (1996)
- 96Vi** S. Viladkar, R. Agarwal, Z. Kamaluddin, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 95 (1996).
- 97Da** A.G. Davies, „Organotin Chemistry”, VCH, Weinheim (1997)
- 97Ka** A. Kalsoom, M. Mazhar, S. Ali, M. F. Mahon, K. C. Molloy, M. I. Chaudry, *Appl. Organomet. Chem.*, **11**, 47 (1997)
- 97Na** K. Nakamoto, „Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds”, 5th edition, John Wiley and Sons, Inc. (1997)
- 97Ng** S. C. Ng, P. G. Parsons, K. Y. Sim, C. J. Tranter, R. H. White, D. J. Young, *Appl. Organomet. Chem.*, **11**, 577 (1997)
- 97Pe** L. D. Petit, H. K. J. Powell, *The IUPAC Stability Constants Database* (Software and database), Academic Software, IUPAC, Royal Society of Chemistry, London (1997)
- 97St** C. De Stefano, A. Gianguzza, F. Marrone, D. Piazzese, *Appl. Organomet. Chem.*, **11**, 683 (1997)
- 98Ca** J. S. Casas, A. Castiñeiras, M. D. Couce, N. Playá, U. Russo, A. Sánchez, J. Sordo, J. M. Varela, *J. Chem. Soc, Dalton Trans.*, 1513 (1998)
- 98Ng** S. W. Ng, J. Holeček, *Acta Crystallogr., Ser. C: Cryst. Struct. Commun.*, **54**, 750 (1998)
- 98Sw** B. B. Swarnali, S. B. B. Tushar, E. Rivarola, D. Dakternieks, E. R. T. Tiekink, C. Syng-ai, A. Chatterjee, *Appl. Organomet. Chem.*, **12**, 503 (1998)

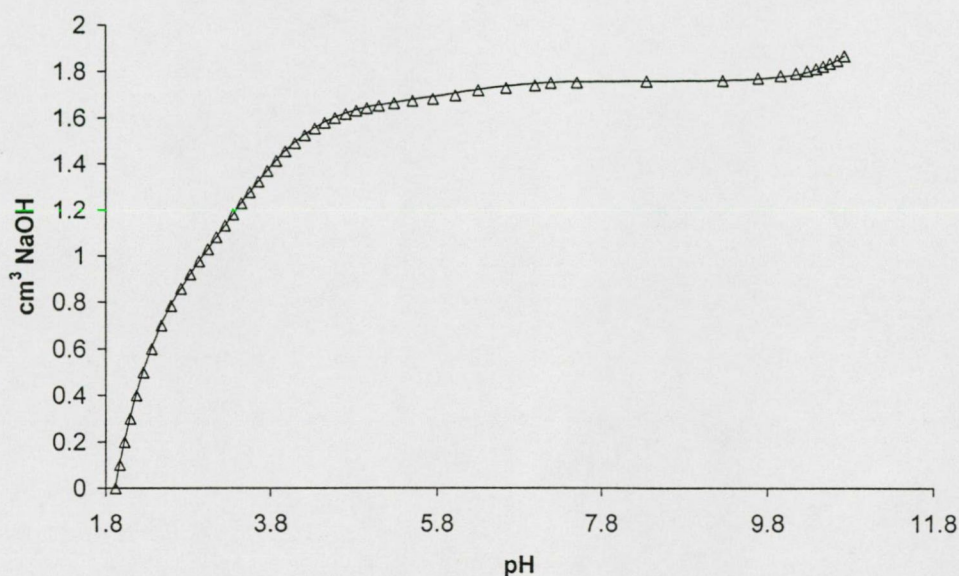
- 98Ya** S. Yang, T. Bakas, A. Sanchez-Diaz, C. Charalampopoulos, J. Tsangaris, N. Hadjiliadis, *J. Inorg. Biochem.*, **72**, 133 (1998)
- 99At** A. Atkinson, M. D. Rodriguez, T. E. Shewmaker, J. A. Walmsley, *Inorg. Chim. Acta*, **285**, 60 (1999)
- 99Ba** R. Barbieri, F. Huber, A. Silvestri, G. Ruisi, M. Rossi, G. Barone, A. Barbieri Paulsen, *Appl. Organometal. Chem.*, **13**, 595 (1999)
- 99Gi** M. Gielen, H. Dalil, M. Biesemans, B. Mahieu, D. de Vos, R. Willem, *Appl. Organomet. Chem.*, **13**, 515 (1999)
- 99Ho** J. Holeček, A. Lyčka, D. Micák, L. Nagy, Gy. Vankó, J. Brus, S. S. S. Raj, H. K. Fun, S. W. Ng, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **64**, 1028 (1999)
- 99Ja** A. Jancsó, L. Nagy, E. Moldrheim, E. Sletten, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1587 (1999)
- 99St** C. De Stefano, C. Fotti, A. Gianguzza, *Annali di Chimica, Soc. Chim. Ital.*, **89**, 147 (1999)
- 01Pe** L. Pellerito, L. Nagy, *Coord. Chem. Rev.*, **224**, 111 (2001)

8. Függelék

A vizsgált rendszerekben [hidroxi- ill. merkapto-karbonsavak és a dietil-ón(IV)-diklorid vizes oldata] mért, néhány kísérleti és az illesztett paraméterek segítségével számított titrálási görbe.

F1. ábra: $\text{Et}_2\text{Sn(IV)}$ -GS rendszer

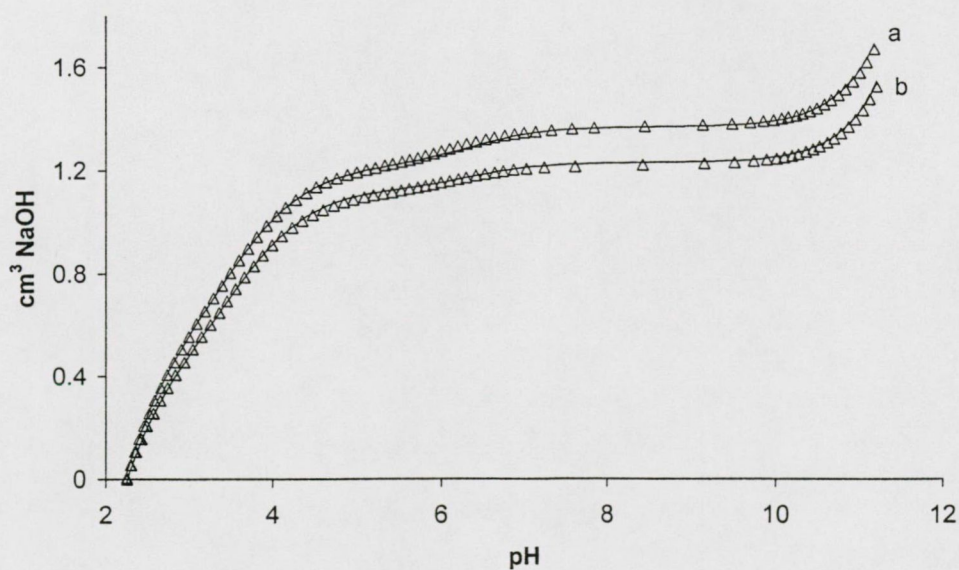
$V_o = 7,478 \text{ cm}^3$, $C_{\text{H}^+, \text{tot}} = 0,020894 \text{ M}$, $C_L = 0,009086 \text{ M}$, $C_{\text{Et}_2\text{Sn}} = 0,001132 \text{ M}$, $C_{\text{NaOH}} = 0,09849 \text{ M}$
(kisebb fém-ligandum aránynál csapadékos volt a rendszer)



F2. ábra: $\text{Et}_2\text{Sn(IV)}$ -TS rendszer

a. $V_o = 8,098 \text{ cm}^3$, $C_{\text{H}^+, \text{tot}} = 0,01343 \text{ M}$, $C_L = 0,008548 \text{ M}$, $C_{\text{Et}_2\text{Sn}} = 0,001976 \text{ M}$, $C_{\text{NaOH}} = 0,1029 \text{ M}$

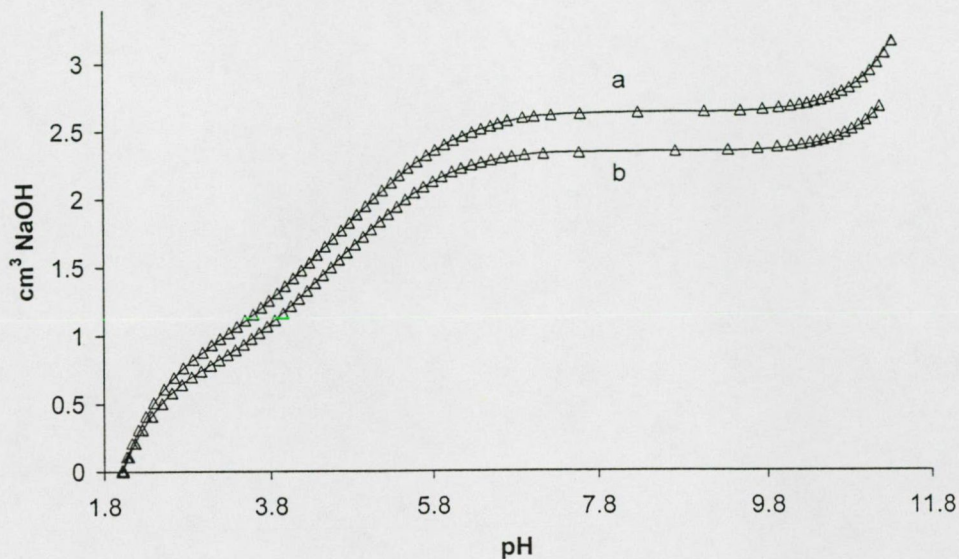
b. $V_o = 7,748 \text{ cm}^3$, $C_{\text{H}^+, \text{tot}} = 0,01352 \text{ M}$, $C_L = 0,008934 \text{ M}$, $C_{\text{Et}_2\text{Sn}} = 0,001408 \text{ M}$, $C_{\text{NaOH}} = 0,1209 \text{ M}$



F3. ábra: $Et_2Sn(IV)$ -BS rendszer

a. $V_o = 8,248 \text{ cm}^3$, $C_{H^+,tot} = 0,0262 \text{ M}$, $C_L = 0,008561 \text{ M}$, $C_{Et_2Sn} = 0,002618 \text{ M}$, $C_{NaOH} = 0,0983 \text{ M}$

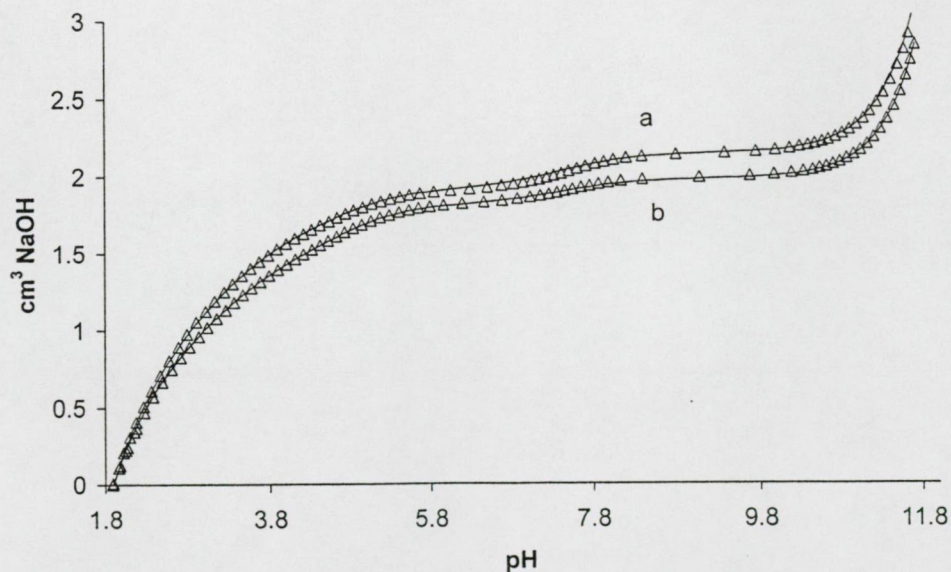
b. $V_o = 7,598 \text{ cm}^3$, $C_{H^+,tot} = 0,02892 \text{ M}$, $C_L = 0,009293 \text{ M}$, $C_{Et_2Sn} = 0,001363 \text{ M}$, $C_{NaOH} = 0,0983 \text{ M}$



F4. ábra: $Et_2Sn(IV)$ -AS rendszer

a. $V_o = 6,3 \text{ cm}^3$, $C_{H^+,tot} = 0,02699 \text{ M}$, $C_L = 0,007945 \text{ M}$, $C_{Et_2Sn} = 0,00364 \text{ M}$, $C_{NaOH} = 0,1008 \text{ M}$

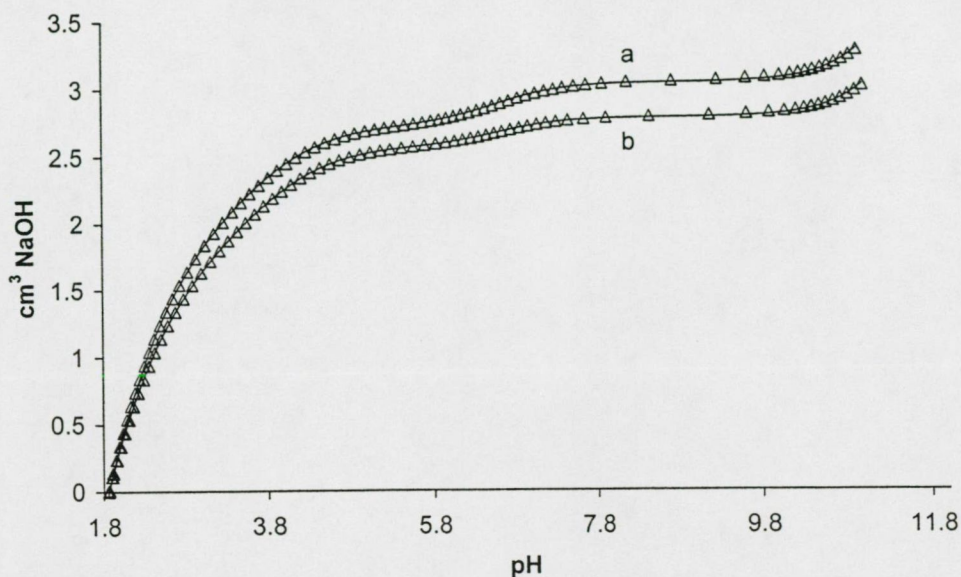
b. $V_o = 5,9 \text{ cm}^3$, $C_{H^+,tot} = 0,02839 \text{ M}$, $C_L = 0,008484 \text{ M}$, $C_{Et_2Sn} = 0,00269 \text{ M}$, $C_{NaOH} = 0,1008 \text{ M}$



F5. ábra: Et₂Sn(IV)-BKS rendszer

a. $V_0 = 8,898 \text{ cm}^3$, $C_{\text{H}^+, \text{tot}} = 0,02762 \text{ M}$, $C_L = 0,007934 \text{ M}$, $C_{\text{Et}_2\text{Sn}} = 0,003663 \text{ M}$, $C_{\text{NaOH}} = 0,1022 \text{ M}$

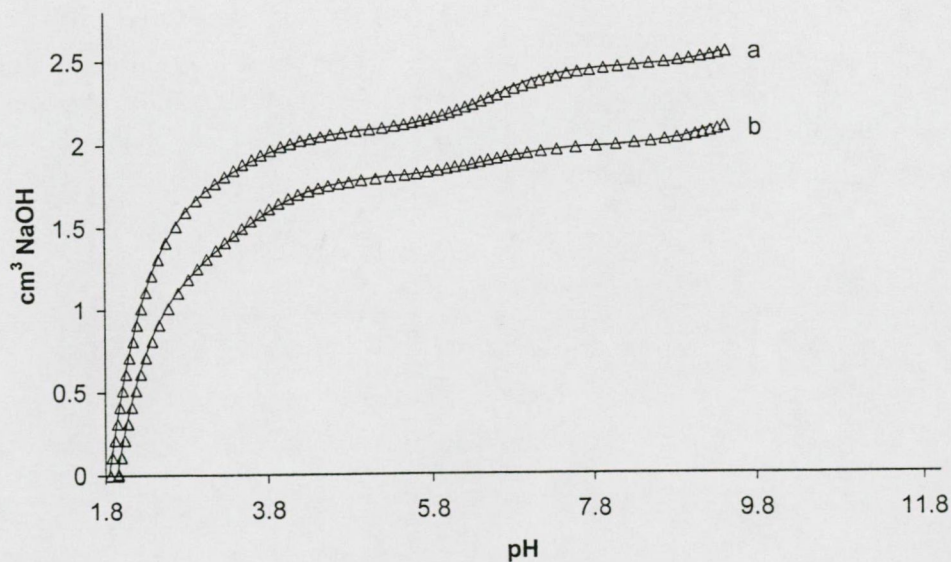
b. $V_0 = 8,298 \text{ cm}^3$, $C_{\text{H}^+, \text{tot}} = 0,02892 \text{ M}$, $C_L = 0,008508 \text{ M}$, $C_{\text{Et}_2\text{Sn}} = 0,002687 \text{ M}$, $C_{\text{NaOH}} = 0,1022 \text{ M}$



F6. ábra: Et₂Sn(IV)-MES rendszer

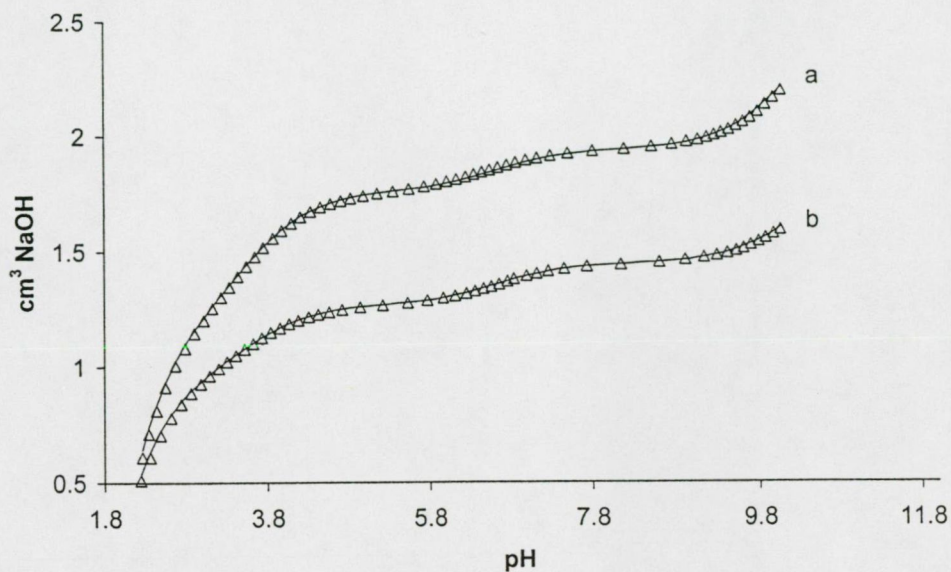
a. $V_0 = 12,035 \text{ cm}^3$, $C_{\text{H}^+, \text{tot}} = 0,01946 \text{ M}$, $C_L = 0,0054 \text{ M}$, $C_{\text{Et}_2\text{Sn}} = 0,00294 \text{ M}$, $C_{\text{NaOH}} = 0,0971 \text{ M}$

b. $V_0 = 10,986 \text{ cm}^3$, $C_{\text{H}^+, \text{tot}} = 0,02032 \text{ M}$, $C_L = 0,005917 \text{ M}$, $C_{\text{Et}_2\text{Sn}} = 0,001544 \text{ M}$, $C_{\text{NaOH}} = 0,0971 \text{ M}$



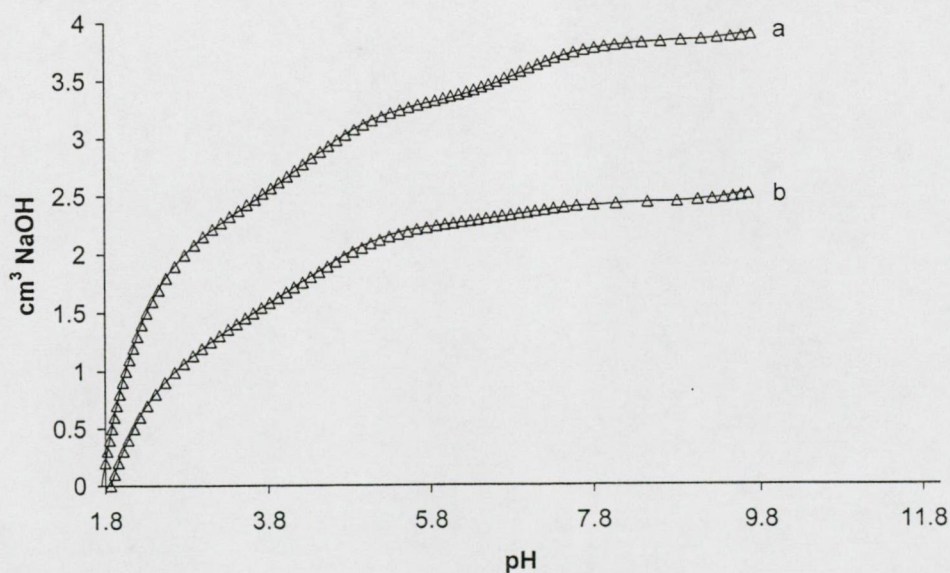
F7. ábra: Et₂Sn(IV)-MPS rendszer

- a. $V_o = 9,66 \text{ cm}^3$, $C_{H^+,tot} = 0,02348 \text{ M}$, $C_L = 0,007482 \text{ M}$, $C_{Et_2Sn} = 0,001764 \text{ M}$, $C_{NaOH} = 0,09737 \text{ M}$
b. $V_o = 6,777 \text{ cm}^3$, $C_{H^+,tot} = 0,02285 \text{ M}$, $C_L = 0,007121 \text{ M}$, $C_{Et_2Sn} = 0,002526 \text{ M}$, $C_{NaOH} = 0,0971 \text{ M}$



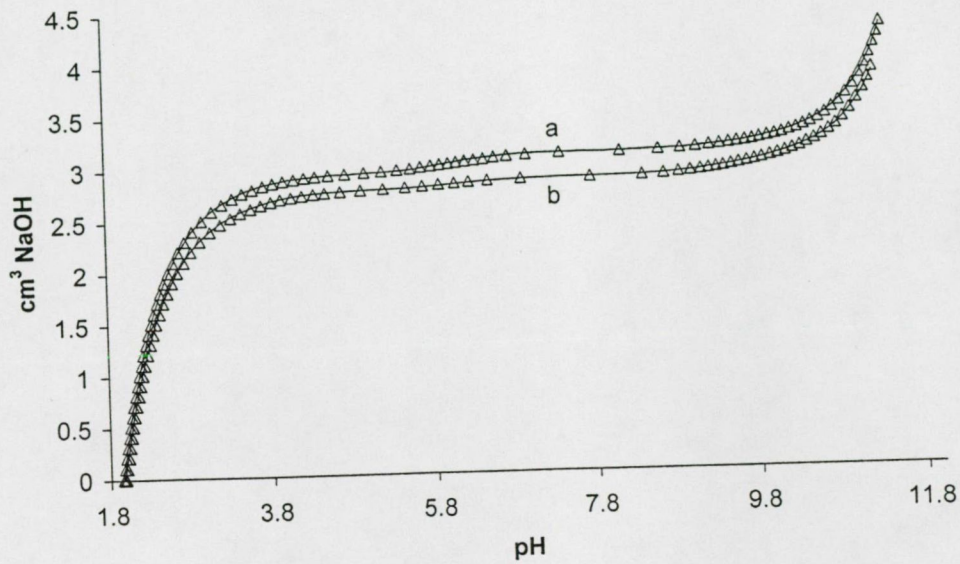
F8. ábra: Et₂Sn(IV)-MBS rendszer

- a. $V_o = 11,715 \text{ cm}^3$, $C_{H^+,tot} = 0,03103 \text{ M}$, $C_L = 0,007346 \text{ M}$, $C_{Et_2Sn} = 0,004511 \text{ M}$, $C_{NaOH} = 0,09987 \text{ M}$
b. $V_o = 7,963 \text{ cm}^3$, $C_{H^+,tot} = 0,03467 \text{ M}$, $C_L = 0,008581 \text{ M}$, $C_{Et_2Sn} = 0,00221 \text{ M}$, $C_{NaOH} = 0,09987 \text{ M}$



F9. ábra: $Et_2Sn(IV)$ -DMBS rendszer

- a. $V_o = 26,353 \text{ cm}^3$, $C_{H^+,tot} = 0,01345 \text{ M}$, $C_L = 0,0009513 \text{ M}$, $C_{Et_2Sn} = 0,0006486 \text{ M}$, $C_{NaOH} = 0,1088 \text{ M}$
b. $V_o = 25,08 \text{ cm}^3$, $C_{H^+,tot} = 0,01366 \text{ M}$, $C_L = 0,0009685 \text{ M}$, $C_{Et_2Sn} = 0,0003431 \text{ M}$, $C_{NaOH} = 0,1088 \text{ M}$



9. Az értekezés anyagához kapcsolódó közlemények

1. K. Schrantz, L. Nagy, E. Kuzmann, A. Vértes, J. Holaček, A. Lyčka: Symmetry of the co-ordination sphere of organotin(IV) in complexes with ligands containing {O,S} donor atoms. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2201-2205 (1997) If = 2,31

1a. Gajda-Schrantz K., Nagy L., Kuzmann E., Vértes A., Holaček J., Lyčka A.: A koordinációs szféra szimmetriájának meghatározása di-*n*-butil-ón(IV)²⁺ merkaptokarbonsavakkal képzett komplexekben, *Magyar Kémiai Folyóirat*, 106, 477-487 (2000) If = 0,13

2. K. Gajda-Schrantz, L. Nagy, E. Kuzmann and A. Vértes: Symmetry of co-ordination sphere of organotin(IV) in complexes with ligands containing {O,O} donor atoms. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 232, 151-158 (1998) If = 0,674

3. K. Gajda-Schrantz, L. Nagy, E. Kuzmann, A. A. Christy, H. Barát-Jankovics, E. Sletten and A. Vértes: Preparation and spectroscopic studies of diorganotin(IV) complexes with adenosine and related compounds. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 247, 79-87 (2001) If = 0,674

3a. Gajda-Schrantz K., Nagy L., Kuzmann E., Christy A., Barátné-Jankovics H., Sletten E., Vértes A.: Az adenzin és rokonvegyületei di-*n*-butil-ón(IV)komplexeinek előállítása és szerkezetvizsgálata, *Acta Pharm. Hun.*, 70, 119 (2000)

4. K. Gajda-Schrantz, L. Nagy, T. Fiore, L. Pellerito, T. Gajda: Equilibrium and spectroscopic studies of diethyltin(IV) complexes formed with hydroxymono- and dicarboxylic acids and their thioanalogues. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, nyomdában (2001) If = 2,31

10. A szerző egyéb közleményei

1. A. Vértes, K. Süvegh, E. Kuzmann, K. Burger, L. Nagy, **K. Schrantz**, N. Buzás: Nuclear techniques in structural chemistry. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **203**, 399 (1996) If = 0,674
2. L. Nagy, T. Gajda, J. Kürti, **K. Schrantz** and K. Burger: Spectroscopic studies of iron(III) complexes formed with D-saccharose and D-glucose in solid state and in solution. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **209**, 225 (1996) If = 0,674
3. K. Burger, N. Buzás, **K. Gajda-Schrantz**, T. Gajda, Zs. Nemes-Vetéssy, A. Vértes, E. Kuzmann, I. Dékány, M. Szekeres: Mössbauer and NMR study of the *N*-D-gluconylglycine complex of dimethyltin(IV) and the ascorbic acid-chloride mixed complex of iron(II) in solutions fixed as nanosize droplets in solid matrixes. *Spectrochim. Acta*, Part A, **53**, 2525 (1997) If = 1,012
4. M. Ghisletta, L. Hausherr-Primo, **K. Gajda-Schrantz**, G. Machula, L. Nagy, H. W. Schmalte, G. Rihs, F. Endres, K. Hegetschweiler: Structure, stability, and redox properties of Mn(II), Fe(II), Co(II), and Co(III) complexes with 1,3,5-triamino-1,3,5-trideoxy-*cis*-inositol. *Inorg. Chem.*, **37**, 997 (1998) If = 2,843
5. A. Szorcsik, L. Nagy, **K. Gajda-Schrantz**, L. Pellerito, E. Nagy, F. T. Edelman: Structural studies on organotin(IV) complexes formed with ligands containing {S,N,O} donor atoms. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, nyomdában (2001) If = 0,674
6. Nagy L., Kálmán E, **Gajda-Schrantz K.**, Szorcsik A., L. Pellerito: Hidroxikarbonsavak és tioanalógjai Et₂Sn(IV)komplexeinek FTIR- és Mössbauer-spektroszkópiás vizsgálata. *Magyar Kémiai Folyóirat*, közlésre elfogadva (2001) If = 0,13
7. **K. Gajda-Schrantz**, A. Jancsó, C. Pettinari, T. Gajda: Equilibrium and NMR spectroscopic studies of diethyltin(IV) complexes formed with alanyl-glycine and mercaptopropionyl-glycine. (előkészületben)

Ezúton szeretnék megemlékezni néhai Dr. Burger Kálmán akadémikusról, akinek a tanszékvezetése alatt kezdtem meg doktori tanulmányaimat, a Szegedi Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékén. Hasznos tanácsai és bátorítása sokban hozzájárultak doktori értekezésem befejezéséhez.



Köszönöm a témavezető, Dr. Nagy László egyetemi tanárnak a lehetőséget, hogy doktoranduszként Szegeden folytathattam tanulmányaimat és, hogy az elmúlt évek során tanácsaival segített leküzdeni a felmerülő nehézségeket.

Köszönet illeti Dr. Kiss Tamás tanszékvezető egyetemi tanárt, amiért lehetővé tette doktori értekezésem befejezését a tanszéken.

Köszönettel tartozom Dr. Gajda Tamás egyetemi docensnek hasznos tanácsaiért és segítségéért, amelyek nélkül az értekezés nem készült volna el.

Köszönöm Dr. Berkesi Ottó egyetemi docensnek az FTIR- és Raman-spektrumok kiértékeléséhez nyújtott értékes tanácsait, valamint Czakó Róbertnek a felvételekhez nyújtott technikai segítségét.

Köszönet illeti Evanics Ferencet a Szegedi, és Dr. Bányai Istvánt a Debreceni Egyetemről az NMR-spektrumok felvételénél nyújtott segítségükért.

Megköszönöm Szücsné Tóth Katalinnak és Nagyné Székely Rozáliának, hogy a munkám során felmerülő technikai gondjaim megoldásában készséggel segítettek.

Végül, de nem utolsósorban köszönöm a Szegedi Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék valamennyi dolgozójának, hogy az elmúlt évek során önzetlen támogatásukkal hozzájárultak doktori értekezésem elkészüléséhez.