

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2010-258**
(22) Přihlášeno: **06.04.2010**
(40) Zveřejněno: **18.05.2011**
(**Věstník č. 20/2011**)
(47) Uděleno: **08.04.2011**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **18.05.2011**
(**Věstník č. 20/2011**)

(11) Číslo dokumentu:

302 441

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:
B05D 1/20 (2006.01)
C07F 7/22 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:

US 2008/0241423 A1.

Supramolecular organometallic chemistry (I. Haiduc, F.T. Edelmann)Wiley-VCH 1999 ISBN 3-527-29533-X, str.146-148, 328 posl.odst.: Langmuir 2010 26 (11) s. 8473-8490 (2010) (abstrakt); Výpis z databáze CEP k projektuGA203/07/1619 rok dodání údajů do CEP:2009; Shin -hsuan Chiu, diplomová práce, etd-0723107-201958 (2006) (abstrakt).

(73) Majitel patentu:

Ústav organické chemie a biochemie Akademie věd ČR
v.v.i., Praha 6, CZ

(72) Původce:

Michl Josef Prof. RNDr. CSc., Praha 3, CZ
Stibor Ivan Prof. Ing. CSc., Praha 9, CZ

(54) Název vynálezu:

Samooorganizující se monomolekulární vrstva a způsob její přípravy

(57) Anotace:

Popsána je uspořádaná samooorganizující se monomolekulární vrstva organické sloučeniny na substrátu, jehož povrch je pokrytý kovem zlatem, tvořená molekulami trialkylcinu. Tato vrstva vykazuje stálost v prostředí organických rozpouštědel jako jsou n-hexan nebo ethanol a odolnost vůči oxidačním i silným redukčním činidlům. Dále je popsán způsob přípravy zmíněné samooorganizující se monomolekulární vrstvy organické sloučeniny adsorpci trialkylcinových solí kyseliny trifluoromethansulfonové, trifluoroctové a/nebo paratoluensulfonové na zmíněný povrch, přičemž počet atomů uhlíku v alkyly použitých solí je v rozmezí od 1 do 36.

CZ 302441 B6

Samoorganizující se monomolekulární vrstva a způsob její přípravy

Oblast techniky

5

Vynález se týká obecně nového typu tenkého organického filmu na anorganickém povrchu a konkrétně specifické samoorganizující se monomolekulární vrstvy a způsobu její přípravy.

Dosavadní stav techniky

10

Malé molekuly organických látek jsou v současné době stále častěji využívány v odvětví, nazývaném molekulární elektronika, jako aktivní složky elektronických součástek. Základní organizační strukturou organických molekul, používanou pro podobná zařízení, jsou dobře uspořádané samoorganizující se monomolekulární vrstvy (SAM, self-assembled monolayers). Ty jsou tvořeny uspořádanou vrstvou amfifilních molekul, jejichž jeden konec, představovaný „hlavou“ molekuly, vykazuje specifickou afinitu k substrátu. Na opačný konec molekuly, většinou dlouhý alifatický řetězec, bývá připojena funkční skupina (například OH, NH₃, COOH). Nejčastěji používanými molekulami jsou alkanthioly s alkylovým řetězcem a připojené prostřednictvím hlavové skupiny S–H na substrát z ušlechtilého kovu, k němuž má atom síry silnou afinitu. Velmi často jde o interakci síry s atomem zlata, jež je zprostředkována semikovalentní vazbou (viz např. Love a spol., *Chem Rev.* **2005**, *105*, 1103 až 1170). Thiolové molekuly se na atomy zlata velmi snadno adsorbují z roztoku (například ethanolu) a vzniklé hustě uspořádané monomolekulární vrstvy mohou vykazovat i velmi odlišné chemické vlastnosti podle použitých funkčních skupin na koncích řetězců, orientovaných vně směrem od substrátu.

20

Takové navázání atomu Z, nesoucího jednu organickou skupinu R jako je alkyl, na povrch substrátu poskytuje povrchové struktury typu RZM_n, kde M_n označuje jeden nebo více atomů kovu. Příkladem atomu Z jsou prvky skupiny VI A periodické tabulky prvků a zejména síra.

30

Jako alternativa k navázání jednotlivých organických molekul na zlatené substráty prostřednictvím atomu síry v thiokyanátech (Ciszek a spol., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13172) bylo vyzkoušeno vytváření SAM (adsorpci z roztoku či z páry rozpouštědla) prostřednictvím atomů selenů (Huang a spol., *Langmuir* **1998**, *14*, 4802; Shaporenko a spol., *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 3898; Monnell a spol., *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 9834; Clark a spol., *Surface Science* **2002**, *498*, 285; Protsailo a spol., *Langmuir* **2002**, *18*, 9342; Han, S. W. a Kim, K., *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *240*, 492), telurů (Weidner a spol., *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 11627) a křemíku (Owens a spol., *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 3177 a *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6800; Katsonis a spol., *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2574), či uhlíkových atomů v acetylenových sloučeninách (Zhang a spol., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 4876), diazoniových solích (Shewchuk a McDermott, *Langmuir* **2009**, *25*, 4556; Laforgue a spol., *Langmuir* **2005**, *21*, 6855) a isokyanátech (Stapleton a spol., *Langmuir* **2005**, *21*, 11061).

35

40

Vazba jednotlivých molekul za vzniku SAM na zlaté i jiné kovové povrchy prostřednictvím dvojnásobného atomu síry je snadno uskutečnitelná a dobře doložená (Love a spol., *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103; Ulman, *Chem Rev.* **1996**, *96*, 1533 a *Ultrathin Organic Films*, Academic Press: San Diego, 1991). Tento typ vazby má mnohé výhody, jakými je například snadný vznik za standardních laboratorních podmínek (za podmínek běžného atmosférického tlaku a teploty místnosti), ale i nevýhody. K nim patří omezená dlouhodobá odolnost thiolátů vůči oxidaci vzduchem (Joseph a spol., *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1670; Willey a spol., *Surface Science* **2005**, *567*, 188; Huang, a spol., *Langmuir* **1998**, *14*, 4802) a dosti slabý přenos elektronů přes částečně polární vazbu (elektronegativního) atomu síry a kovu, který omezuje použití takto vázaných SAM například v molekulární elektronice, založené na vazbě jednotlivých molekul na kovové povrchy (substráty).

55

Sterické požadavky na jednoduché alkylové řetězce umožňují, po jejich navázání na substrát prostřednictvím atomu síry nebo křemíku, vytvoření širokých domén v podstatě neprostupných, těsně uspořádaných vrstev dlouhých alkanových řetězců, poněkud vychýlených z normály povrchu. Popsané navázání organické skupiny prostřednictvím křemíkového atomu (Owens a spol., *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 3177 a *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6800; Katsonis a spol., *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2574) pracuje s monoalkylsilany a vyžaduje k depozici použití par rozpouštědla.

V nedávné době byla popsána také adsorpce trifluoracetátových solí určitých organortuťnatých kationtů na zlato, doprovázená uvolněním trifluoracetátového aniontu (Zheng a spol., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4549; Mulcahy a spol., *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 20698; Mulcahy a spol., přijato ke zveřejnění). Infračervená i rentgenová fotoelektronová spektroskopie potvrdila, že adsorpce komplexů je zprostředkována interakcí atomů rtuti se zlatým substrátem (povrchem). U jiných organokovových solí nebyla podobná adsorpce testována.

Podstata vynálezu

Předkládaný vynález se týká uspořádané samoorganizující se monomolekulární vrstvy na substrátu, jehož povrch je pokrytý zlatem, jejíž podstata spočívá v tom, že uvedená monomolekulární vrstva je tvořena molekulami trialkylcínů, odpovídajícími obecnému vzorci $(C_nH_{2n+1})_3Sn$, kde n je v rozmezí 1 až 36, přičemž atom cínu je přilehlý směrem k substrátu a alkylové řetězce jsou orientovány směrem od substrátu.

Význakem vynálezu je to, že trialkylcín s výhodou odpovídá obecnému vzorci $(CH_3)_xSn(C_{18}H_{37})_y$, kde x je v rozmezí 0 až 2, y je v rozmezí 1 až 3, přičemž $x + y = 3$.

S výhodou má uspořádaná samoorganizující se monomolekulární vrstva molekul trialkylcínů tloušťku 0,1 až 5 nm.

Výhodou samoorganizující se monomolekulární vrstvy podle předkládaného vynálezu oproti samoorganizujícím se monomolekulárním vrstvám známým ze stavu techniky je zejména to, že je stálá v prostředí organických rozpouštědel, jako jsou *n*-hexan nebo ethanol a odolná vůči redukčním i oxidačním činidlům.

Předmětem předkládaného vynálezu je dále způsob přípravy uspořádané samoorganizující se monomolekulární vrstvy na substrátu, jehož povrch je zlatem, přičemž uvedená monomolekulární vrstva je tvořena molekulami trialkylcínů, kdy atom cínu je přilehlý směrem k substrátu a alkylové řetězce jsou orientovány směrem od substrátu, jehož podstata spočívá v tom, že se na povrch substrátu pokrytý kovem adsorbují trialkylcíníčitá sůl, mající počet atomů uhlíku v alkyly v rozmezí od 1 do 36.

Význakem způsobu podle předkládaného vynálezu je to, že trialkylcíníčitá sůl odpovídá obecnému vzorci $(C_nH_{2n+1})_3Sn - Y$, kde n je v rozmezí 1 až 36 a Y je vybráno ze skupiny solí silných kyselin, zahrnující triflát (OTf, sůl kyseliny trifluormethansulfonové), trifluoracetát ($OCOCF_3$, sůl kyseliny trifluorctové) a tosylát (OTs, sůl kyseliny *p*-toluensulfonové).

Význakem způsobu podle předkládaného vynálezu je to, že trialkylcíníčitá sůl s výhodou odpovídá obecnému vzorci $(CH_3)_x(C_{18}H_{37})_ySn - Y$, kde x je v rozmezí 0 až 2, y je v rozmezí 1 až 3, přičemž $x + y = 3$, a Y je vybráno ze skupiny zahrnující triflát (OTf, sůl kyseliny trifluormethansulfonové), trifluoracetát ($OCOCF_3$, sůl kyseliny trifluorctové) a tosylát (OTs, sůl kyseliny *p*-toluensulfonové).

Ve výhodném provedení způsob přípravy samoorganizující se monomolekulární vrstvy podle předloženého vynálezu zahrnuje kroky

a) ponoření substrátu do roztoku trialkylcíníčitě soli, mající počet atomů uhlíku v alkyly v rozmezí od 1 do 36, v organickém rozpouštědle,

5 b) následné omytí substrátu organickým rozpouštědlem a vysušení substrátu s adsorbovanou vrstvou molekul trialkylcínu.

S výhodou se v kroku a) použije roztok trialkylcíníčitě soli kyseliny trifluormethansulfonové, trifluorooctové a/nebo paratoluensulfonové v rozmezí koncentrace 1 mol.l^{-1} až $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$, mající počet atomů uhlíku v alkyly v rozmezí od 1 do 36.

10 Výhodně se použité organické rozpouštědlo v kroku a) zvolí ze skupiny, zahrnující rozpouštědla na bázi uhlovodíku, etheru, halogenalkanového derivátu, nitrilu karboxylové kyseliny či nitrolátky a rozpouštědlo zvolené ze stejné skupiny látek se použije i k omytí v kroku b).

15 Předkládaný vynález se obecně týká navázání alkylových zbytků na substrát s povrchem pokrytým zlatem, prostřednictvím atomu cínu. Elektropozitivní povaha ligandového atomu je v takovém případě výhodou pro přenos elektronů, ovlivňující i vlastnosti vzniklé SAM.

20 Syntetizovány byly kovalentní trialkylcíníčitě soli kyseliny trifluoromethansulfonové (trifláty), trifluorooctové (trifluoroacetáty) a paratoluensulfonové (tosyláty), obsahující v molekule tři alkylové substituenty, tvořené 1 až 3 řetězci $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ a 0 až 2 methylovými skupinami. Tyto soli vykazaly schopnost adsorbovat se z roztoku na zlato při teplotě místnosti a atmosférickém tlaku za vzniku uspořádané samoorganizující se vrstvy na zlateném povrchu. Tato schopnost byla charakterizována za použití elipsometrie, FTIR spektroskopie, měření kontaktního úhlu a měření blokování přenosu elektronů.

Všechny syntetizované trialkylcíníčitě soli vytvářely po odštěpení zbytku kyseliny podobnou stálou samoorganizující se monomolekulární vrstvu a v žádném případě nebyl pozorován vznik vícenásobné vrstvy (multivrstvy). Monomolekulární vrstvy připravené uvedeným způsobem se 30 odlišovaly od podobných samoorganizujících se vrstev, tvořených alkanthioly. Postupem podle předloženého vynálezu připravené monomolekulární vrstvy byly tenčí, méně organizované, méně hydrofobní a jen slabě blokující přenos elektronů. Jejich stálost vůči některým rozpouštědlům, zásadám a kyselinám byla poněkud nižší, než je tomu u 1-oktadekanthiolových monomolekulárních vrstev, ovšem jejich odolnost vůči zvýšené teplotě, silným redukčním činidlům i oxidačním 35 činidlům, včetně vzduchu, byla vyšší.

Trialkylkřemičité soli, připravené pro srovnání podobným způsobem, nevykazaly za stejných podmínek žádný sklon k adsorpci na zlato.

40 Žádné důkazy nenasvědčují tomu, že by odstranitelná skupina Y zůstala navázána v monomolekulární vrstvě, viz infračervená spektra jednotlivých SAM, př. 8. Nejpravděpodobněji je odstraněna během adsorpce jako anion Y^- a její typ neovlivňuje vlastnosti vzniklé monomolekulární vrstvy, jejíž struktura může mít formu $(\text{CH}_3)_x(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_y\text{Sn}-\text{Au}$ nebo $(\text{CH}_3)_x(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_y\text{Sn}-\text{Au}_0$, kde o je větší než 1. Pokud se skupina Y uvolňuje jako anion, lze předpokládat, že elektron nezbytný 45 k vytvoření aniontu pochází z kovu, což však dosud nebylo přímo prokázáno.

Monomolekulární samoorganizující se vrstvy podle tohoto vynálezu jsou mnohem tenčí než obdobné vrstvy, vytvořené z 1-oktadekanthiolu a méně uspořádané, jak bylo prokázáno menším naměřeným kontaktním úhlem pro vodu (př. 7), slabším blokováním přenosu elektronů (př. 9), 50 menší odolností vůči odstranění takových vrstev pomocí solventů (př. 4), elipsometrickým měřením tloušťky vytvořené vrstvy (př. 6) a měřením infračervených spekter, viz př. 8.

Permeabilita monomolekulárních vrstev, připravených podle tohoto vynálezu, je vyšší ve srovnání s permeabilitou obdobné vrstvy vytvořené z 1-oktadekanthiolu, jak je patrné zejména z příkladu 9, kde bylo měřeno blokování přenosu elektronů (Obr. 4 (1)). 55

5 Monomolekulární samoorganizující se vrstvy podle tohoto vynálezu vykazují vyšší stálost vůči rozpouštědlům jako jsou *n*-hexan a ethanol, nikoli však vůči methylenchloridu, vodě (Obr. 5(2)) nebo bazickým činidlům. Překvapivě nedochází k jejich desorpci po vystavení 80 až 90% kyselinám. Lepší odolnost než u vrstev, vytvořených z 1-oktadekanthiolu, byla doložena i vůči oxidačním činidlům, zejména peroxidu vodíku, ale částečně i vůči působení okolního vzduchu. Monomolekulární vrstvy podle vynálezu jsou odolné vůči silným redukčním činidlům, jako například borohydridu sodnému (př. 4).

10 Sledované vlastnosti samoorganizujících se trialkylcíníčitých monomolekulárních vrstev, vytvořených z molekul, obsahujících jeden, dva nebo tři dlouhé řetězce, jsou téměř identické, pouze blokování přenosu elektronů vykazuje určité rozdíly (př. 9). Podobnost se vztahuje i na tloušťku vrstev, měřenou elipsometricky (př. 6). Výsledky mohou být mírně zavádějící vzhledem k tomu, že index lomu pravděpodobně slabě vzrůstá v pořadí vrstev vzniklých ze solí 7, 6, 5 (oktadecyl-
15 dimethylcíníčitá, dioktadecylmethylcíníčitá, trioktadecylcíníčitá SAM), ale obecně naměřená tloušťka v rozmezí 0,6 až 0,7 nm představuje pouhou 1/3 tloušťky vrstvy, vytvořené z 1-oktadekanthiolu a nasvědčuje tomu, že alkylové řetězce leží na povrchu zlata.

20 Jako substrát byly použity komerčně dostupné skleněné destičky pokryté vrstvou zlata v tloušťce 200 nm od firmy Platypus Technologies, obdobné výsledky byly získány i s dalšími materiály, jako jsou zlato na slíde, platina a stříbro na skle, měď na skle.

Kromě povlečení substrátu tenkou vrstvou zlata lze uvažovat i o alternativním použití tenké vrstvy stříbra, palladia a platiny.

25

Přehled obrázků na výkresech

30 Obr. 1: Cyklický voltamogram při 100mV/s, $\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-4}$ na čisté zlaté elektrodě (tečkovaně) a na elektrodě s adsorbovanou vrstvou sloučenin 1 (černě), 5c (šedivě), 6c (světlešedivě) a 7c (tmavošedivě) po dvouhodinovém ponoření do roztoku příslušné látky. Na ose x je vyneseno napětí pracovní elektrody v mV vůči elektrodě Ag/AgCl, na ose y je vyneseno proud v mikroampérech.

35 Obr. 2: Stabilita adsorbovaných monomolekulárních vrstev sloučenin 1 (černě), 5 (šedivě), 6 (světlešedivě) a 7 (tmavošedivě) po ponoření do různých roztoků přes noc, vždy po opláchnutí a vysušení. Na ose y je vynesena hodnota R, udávající procenta monomolekulární vrstvy, zůstávající na zlaceném povrchu, vypočítaná z integrální intenzity pásů IR spekter v oblasti 2800 až 3000 cm^{-1} . Na ose x jsou uvedeny použité roztoky. A: suchý CH_2Cl_2 ; B: vlhký CH_2Cl_2 ; C: *n*-hexan; D: ethanol; E: voda; F: 0,1 mol.l^{-1} H_2SO_4 ; G: 0,1 mol.l^{-1} NaOH; H: 1 mmol.l^{-1} KMnO_4 ; I: 30% (obj./obj.) H_2O_2 ; J: 10 mmol.l^{-1} NaBH_4 ; K: sedmidenní vystavení vzduchu v laboratoři.

45 Obr. 3: Částečná degradace monomolekulární vrstvy sloučeniny 7c během vystavení účinku následujících činidel: CH_2Cl_2 (A, ■), ethanol (D, ▼); voda (E, ●) a 30 % (obj./obj.) peroxid vodíku (I, ◆). Na ose y je vynesena hodnota R, udávající procenta monomolekulární vrstvy, zůstávající na zlaceném povrchu, vypočítaná z integrální intenzity pásů IR spekter v oblasti 2800 až 3000 cm^{-1} . Na ose x je uveden čas v hodinách.

50 Obr. 4 A, B: Teplotní desorpce monomolekulárních vrstev sloučenin 1 (černě), 5c (šedivě), 6c (světle šedivě) a 7c (tmavě šedivě), na povrchu substrátu pokrytého zlatem po 1 hodině při teplotě 20, 80, 140 a 200 °C. Část A předkládá v horní části obrázku IR spektra adsorbované vrstvy (1, černě) a ve spodní části 7c (tmavě šedivě); část B udává procenta monomolekulární vrstvy, zbývající na zlaceném povrchu, vypočítaná z integrální intenzity pásů IR spekter v oblasti 2800 až 3000 cm^{-1} (vyneseno na ose y) vzhledem k použité teplotě, vynesené ve stupních na
55 ose x.

Obr. 5 A,B: Kinetika tvorby monovrstvy při teplotě místnosti (20 °C) pro látky 5 až 7 ve srovnání s 1-oktadekanthiolem (1, ▼). (A) Vliv odstupující skupiny: triflát (7a, ◆), trifluoracetát (7b, ►), a tosylát (7c, ■). (B) Vliv počtu dlouhých řetězců na atomu Sn v tosylátu 5c (▲), 6c (●), 7c (■). Na ose x je vystaven čas v minutách, na ose y je vynesena tloušťka vzniklé monomolekulární vrstvy v nm.

Obr. 6A,B: Elipsometricky změřená tloušťka (A) a statický kontaktní úhel vody (B) adsorbovaných monomolekulárních vrstev sloučenin 1 a 5 až 7 na zlaceném substrátu po 2 hodinovém ponoření do roztoku příslušné látky.

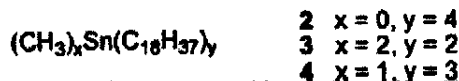
Obr. 7: ATR-FTIR spektra monomolekulárních vrstev sloučenin 1 (černě), 5 (šedivě), 6 (světlešedivě) a 7 (tmavošedivě), adsorbovaných na povrch substrátu pokrytý zlatem. Na ose x je vynesena vlnová délka v cm^{-1} , na ose y absorbance. Shora dolů jsou sestupně znázorněny křivky spekter vrstvy vzniklé ze sloučenin 1, 7a, 7b, 7c, 6a, 6b, 6c, 5a, 5b, 5c, posunuté o 0,01 jednotky absorbance.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Syntéza trialkylcínitých solí

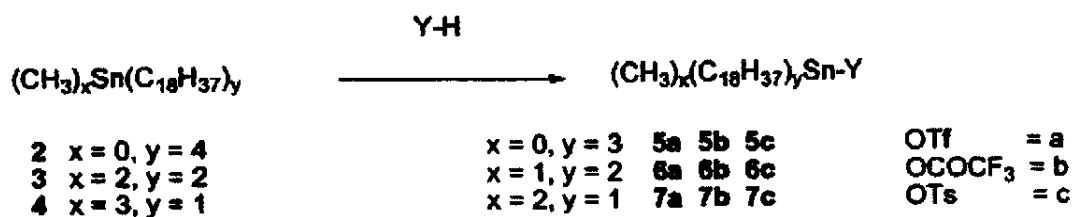
Tetraalkylcínitité sloučeniny 2 (Meals, *J. Org. Chem.* 1944, 9, 211), 3 a 4 byly syntetizovány z komerčně dostupných chloridů cínu a odpovídajícího Grignardova činidla.



1 = 1-oktadekanthiol

Trifláty cínu (5a, 6a, 7a), trifluoracetáty cínu (5b, 6b, 7b) a tosyláty cínu (5c, 6c a 7c) byly připraveny udržováním tetraalkylcínititanů 2 až 4 při varu pod zpětným chladičem (při refluxu) s odpovídající kyselinou v roztoku dichlormethanu (Sasin a spol., *J. Org. Chem.* 1958 23 1366), viz Schéma 1. Pro kompenzování těkavosti byla kyselina trifluoroctová použita v mírném nadbytku.

Schéma 1. Syntéza trialkylcínitých solí



Materiály pro syntézu byly získány od firmy Sigma–Aldrich či Alfa–Aesar a pokud není uvedeno jinak, byly použity nezměněné. 1–Bromoktadekan byl destilován přes CaCl_2 , tetrahydrofuran (THF), toluen a pentan byly destilovány z ketylu benzofenonu, dichlormethan (DCM) a acetonitril (ACN) byly čerstvě destilovány přes CaH_2 nebo P_2O_5 , trifluoromethansulfonová kyselina byla destilována přes malé množství P_2O_5 . Vzniklé soli byly charakterizovány následovně: NMR spektra byla měřena na přístrojích Bruker 400 MHz Ultrashield, Bruker Avance II 500 MHz a Bruker Avance II 600 MHz; poté byla vztažena k signálu rozpouštědla. FTIR spektra byla naměřena na přístroji Bruker Equinox 55. Teploty tání byly stanoveny za použití přístroje Stuart SMP3 nebo Koflerova bloku a nebyly dále upravovány, údaje hmotnostní spektrometrie byly získány za použití přístrojů LTQ Orbitrap XL nebo LCQ Fleet (obojí firmy Thermo Fisher Scientific), nebo na zařízení Q–TOF micro (firmy Waters), či Reflex IV (firmy Bruker Daltonics). Elementární analýzy byly naměřeny na přístroji Perkin Elmer 2400 II.

15 Příklad 1A

Methyltrioktadecylcín (2), viz citace Mulcahy a spol., přijato ke zveřejnění. Hořčikové hobliny (0,96 g, 0,04 mol) a katalytické množství I_2 byly vloženy do baňky se třemi hrdly a kulatým dnem, opatřené zpětným chladičem. Baňka byla zahřívána do objevení se fialových par I_2 . Poté byl přidán THF (20 ml), následně 1–bromoktadekan (13,6 ml, 0,04 mol) a směs byla zahřívána k refluxu pod argonovou atmosférou po dobu 5 hodin. Po ochlazení na teplotu místnosti byl po kapkách přidán SnCl_4 (0,7 ml, 0,006 mol). Směs byla udržována pod refluxem 5 h a následně míchána přes noc při teplotě místnosti. Poté byl přidán hexan (50 ml) a reakční směs byla promyta nasyceným roztokem NH_4Cl (15 ml), vodou (3 x 25 ml) a nasyceným roztokem NaCl (15 ml). Vrstva hexanu byla sušena nad bezvodým Na_2SO_4 , zfiltrována a zahuštěna za sníženého tlaku k získání pevné bílé látky, krystalizované z ethylacetátu (6,0 g, 90% výtěžek). Teplota tání byla 47 až 49 °C (dle citace 25: 47 °C). IR (KBr, cm^{-1}): 2956, 2918, 2873, 2850, 1468, 1455, 1418, 1378, 1342, 721, 598, 513, 501. ^1H NMR (499,8 MHz, CDCl_3): δ 0,72 (m, 8H), 0,81 (t, $J = 7$ Hz, 12H), 1,05 až 1,35 (m, 120H), 1,41 (m, 8H). ^{13}C NMR (125,7 MHz, CDCl_3): δ 9,17, 14,13, 22,72, 27,02, 29,32, 29,41, 29,71, 29,74, 29,77, 31,97, 34,49. ^{119}Sn NMR (186,4 MHz, CDCl_3): δ –13,45. Elementární analýza: vypočteno pro $\text{C}_{72}\text{H}_{148}\text{Sn}$: C 76,35; H 13,17, nalezeno: C 77,03; H 13,45.

35 Příklad 1B

Dioktadecyldimethylcín (3). Hořčikové hobliny (0,76 g, 0,031 mol) a katalytické množství I_2 byly vloženy do baňky se třemi hrdly a kulatým dnem, opatřené zpětným chladičem a zahřívány do objevení se fialových par I_2 . Poté byl přidán THF (20 ml) a následně 1–bromoktadekan (10,84 ml, 0,03 mol). Směs byla zahřívána k refluxu po dobu 5 hodin a poté byl po kapkách přidán roztok Me_2SnCl_2 (2,5 g, 0,011 mol) (Me = methyl) v THF (5 ml). Směs byla udržována pod refluxem po dobu 5 h a následně míchána přes noc při teplotě místnosti. Poté byl přidán hexan (50 ml) a reakční směs byla promyta nasyceným roztokem NH_4Cl (15 ml), vodou (3 x 25 ml) a nasyceným roztokem NaCl (15 ml). Vrstva hexanu byla sušena nad bezvodým Na_2SO_4 , zfiltrována a zahuštěna za sníženého tlaku k získání pevné bílé látky, krystalizované z ethylacetátu (6,92 g, 93% výtěžek). Teplota tání byla 39 až 41 °C. IR (KBr, cm^{-1}): 2955, 2917, 2871, 2849, 1472, 1463, 1452, 1440, 1421, 1413, 1377, 1193, 1186, 761, 729, 720, 526, 518. ^1H NMR (499,8 MHz, CDCl_3): δ 0,01 (s, 6H), 0,81 (m, 4H), 0,89 (t, $J = 7$ Hz, 6H), 1,21 až 1,35 (m, 60H), 1,49 (m, 4H). ^{13}C NMR (125,7 MHz, CDCl_3): δ 11,14, 10,50, 14,13, 22,72, 26,80, 29,31, 29,40, 29,68, 29,70, 29,75, 31,96, 34,18. ^{119}Sn NMR (186,4 MHz, CDCl_3): δ 2,98. HRMS–EI (hmotnostní spektrum vysokého rozlišení) vypočteno pro $\text{C}_{37}\text{H}_{77}\text{Sn}$ (M – CH_3): 641,5047, nalezeno: 641,5063.

Příklad 1C

Oktadecyltrimethylcín (4). Hořčikové hobliny (0,18 g, $7,53 \times 10^{-3}$ mol) a katalytické množství I_2 byly vloženy do baňky se třemi hrdly a kulatým dnem, opatřené zpětným chladičem. Baňka byla zahřívána do objevení se fialových par I_2 . Poté byl přidán THF (20 ml) a následně 1-bromoktadekan (2,57 ml, $7,53 \times 10^{-3}$ mol) a směs byla zahřívána k refluxu po dobu 5 hodin. Poté byl po kapkách přidán roztok Me_3SnCl (1,0 g, $5,02 \times 10^{-3}$ mol) v THF (5 ml). Směs byla udržována pod refluxem po dobu 5 h a následně míchána přes noc při teplotě místnosti. Poté byl přidán hexan (50 ml) a reakční směs byla promyta nasyceným roztokem NH_4Cl (15 ml), vodou (3 x 25 ml) a nasyceným roztokem $NaCl$ (15 ml). Vrstva hexanu byla sušena nad bezvodým Na_2SO_4 , zfiltrována a zahuštěna za sníženého tlaku k získání polopevné látky. Vyčištěním chromatografií na sloupci byl získán produkt (1,66 g, 79% výtěžek). IR (KBr, cm^{-1}): 2956, 2923, 2852, 1466, 1455, 1444, 1433, 1417, 1378, 1200, 1188, 764, 731, 720, 525, 510. 1H NMR (499,8 MHz, $CDCl_3$): δ 0,06 (s, 9H), 0,85 (m, 2H), 0,90 (t, $J = 7,1$ Hz, 3H), 1,23 až 1,37 (m, 30H), 1,52 (m, 2H). ^{13}C NMR (125,7 MHz, $CDCl_3$): δ -10,32, 11,15, 14,17, 22,78, 26,78, 29,38, 29,48, 29,77, 29,80, 29,82, 32,04, 34,12. ^{119}Sn NMR (186,4 MHz, $CDCl_3$): δ - 1.21. HRMS-APCI vypočteno pro $C_{21}H_{46}SnNa$ ($M + Na$): 441,2525, nalezeno: 441,2647.

Příklad 1D

Triflát trioktadecylcínu (5a). Tetraoktadecylcín (1 g, $8,85 \times 10^{-4}$ mol) byl rozpuštěn v horkém vysušeném DCM a po kapkách byl přidán roztok CF_3SO_3H (0,025 g, $0,18 \times 10^{-3}$ mol) ve vysušeném DCM (1 ml); následně byl výsledný roztok udržován 48 hodin pod refluxem. DCM byl odpařen na rotační odparce k získání bílé pevné látky, která byla krystalizována ze směsi DCM/ACN (0,82 g, 90% výtěžek). Teplota tání byla 77 až 78 °C. IR (KBr, cm^{-1}): 2956, 2918, 2872, 2850, 1468, 1378, 1321, 1261, 1203, 1097, 1025, 804, 721, 656, 632, 582, 518. 1H NMR (499,8 MHz, THF- d_6): δ 0,89 (t, $J = 7$ Hz, 9H), 1,29 (bs, 92H), ^{13}C NMR (125,7 MHz, THF- d_6): δ - 14,63, 20,78, 23,73, 26,56, 30,35, 30,49, 30,79, 30,80, 30,83, 30,85, 30,86, 35,15, 121,07 (q, $J_{C-F} = 319,1$). ^{19}F NMR (470,3 MHz, THF- d_6): δ - 75.16. ^{119}Sn NMR (186,4 MHz, $CDCl_3$): δ - 15,75. HRMS-ESI vypočteno pro $C_{54}H_{111}Sn$ ($M - OTf$): 879,7702, nalezeno: 879,7713. Elementární analýza: vypočteno pro $C_{55}H_{111}F_3O_3SSn$: C 64,24; H 10,88; F 5,54; S 3,12, nalezeno C 64,33; H 10,76, F 5,97, S 3,47.

Příklad 1E

Trifluoroacetát trioktadecylcínu (5b). Tetraoktadecylcín (1 g, $8,83 \times 10^{-4}$ mol) byl rozpuštěn v horkém DCM (10 ml). Z injekční stříkačky byl po kapkách přidán roztok trifluoroctové kyseliny (0,15 g, $1,33 \times 10^{-3}$ mol) a následně byla výsledná směs udržována 48 hodin pod refluxem. Poté byla odebrána alikvotní část a produkt byl krystalizován ze soustavy DCM/ACN. ^{119}Sn NMR spektrum prokázalo stálou přítomnost určitého množství výchozího materiálu. Celá operace byla opakována tak dlouho, dokud výchozí materiál zcela nezreagoval (obvykle bylo potřeba přidat dalších 0,5 ekvivalentu trifluoroctové kyseliny). Reakční směs byla poté zahuštěna za sníženého tlaku, získaný zbytek byl rozpuštěn v DCM a následně byl přidán ACN k získání tmavě žluté pevné látky (0,81 g, 92% výtěžek). Teplota tání byla 70 až 72 °C. IR (KBr, cm^{-1}): 2956, 2919, 2850, 1670, 1650, 1468, 1379, 1213, 1191, 1159, 852, 840, 795, 728, 696, 675, 605, 523, 475. 1H NMR (499,8 MHz, $CDCl_3$): δ 0,88 (t, $J = 7,0$ Hz, 9H), 1,20 až 1,36 (m, 90H), 1,40 (m, 6H), 1,67 (m, 6H). ^{13}C NMR (125,7 MHz, $CDCl_3$): δ 14,11, 17,71, 22,70, 25,36, 29,14, 29,39, 29,52, 29,65, 29,68, 29,72, 29,73, 31,94, 33,99, 115,18, (q, $J_{C-F} = 288,1$), 161,33, (q, $J_{C-F} = 39,9$). ^{19}F NMR (470,3 MHz, $CDCl_3$): δ - 71.02. ^{119}Sn NMR (186,4 MHz, $CDCl_3$): δ 172,31. HRMS-APCI vypočteno pro $C_{54}H_{77}Sn$ ($M - CCOF_3$): 879,7702, nalezeno: 879,7719. Elementární analýza: vypočteno pro $C_{56}H_{111}F_3O_2Sn$: C 67,79; H 11,28; F 5,74; nalezeno C 68,16; H 11,56; F 6,11.

Příklad 1F

Tosylát trioktadecylcínu (5c). Směs tetraoktadecylcínu (1 g, $0,88 \times 10^{-3}$ mol) a kyseliny paratoluensulfonové (0,152 g, $0,88 \times 10^{-3}$ mol) byla udržována pod refluxem v DCM (10 ml) po dobu 48 hodin. Reakční směs byla zahuštěna za sníženého tlaku k získání husté kapaliny, která byla rozpuštěna v horkém ethylacetátu a ponechána stát přes noc. Vysrážená bílá pevná látka byla odfiltrována a sušena přes noc za sníženého tlaku při teplotě 60 °C. Získána byla bílá pevná látka (0,90 g, 98% výtěžek), vykazující teplotu tání 56 až 58 °C. IR (KBr, cm^{-1}): 2955, 2919, 2850, 1601, 1497, 1378, 1194, 1131, 1044, 1015, 815, 721, 694, 569. ^1H NMR (499,8 MHz, CDCl_3): δ 0,89 (t, $J = 6,8$ Hz, 9H), 1,10 až 1,35 (m, 96H), 1,49 (bm, 6H), 2,36 (s, 3H), 7,16 (m, 2H), 7,60 (m, 2H). ^{13}C NMR (125,7 MHz, CDCl_3): δ 14,11, 20,55, 21,37, 22,70, 25,53, 29,41, 29,70, 29,71, 29,78, 29,79, 29,82, 29,84, 29,86, 29,89, 31,95, 34,12, 126,06, 128,98, 139,46, 141,61. HRMS–APCI vypočítáno pro $\text{C}_{54}\text{H}_{111}\text{Sn}$ (M – OTs): 879,7702, nalezeno: 879,7697. Elementární analýza: vypočteno pro $\text{C}_{61}\text{H}_{118}\text{O}_3\text{SSn}$: C 69,75; H 11,32; S 3,05; nalezeno C 70,16; H 11,76; S 2,83.

Příklad 1G

Triflát dioktadecylmethylcínu (6a). Postupem popsaným v příkladu 1D byl získán 73% výtěžek. Teplota tání 56 až 58 °C. IR (KBr, cm^{-1}): 2954, 2917, 2850, 1468, 1414, 1378, 1257, 1179, 1034, 769, 721, 654, 644, 581, 523. ^1H NMR (600,1 MHz, CDCl_3): δ 0,70 (s, 3H), 0,88 (t, $J = 7,0$ Hz, 6H), 1,22 až 1,38 (m, 60H), 1,41 (m, 4H), 1,68 (m, 4H). ^{13}C NMR (150,9 MHz, CDCl_3): δ – 0,20, 14,12, 21,39, 22,70, 25,14, 29,22, 29,39, 29,65, 29,69, 29,75, 29,76, 29,77, 29,78, 31,94, 33,72, 118,80, (q, $J_{\text{C-F}}$ 317,8). ^{19}F NMR (376,5 MHz, CDCl_3): δ – 78,25. ^{119}Sn NMR (186,4 MHz, CDCl_3): δ 160,74. HRMS–ESI vypočteno pro $\text{C}_{37}\text{H}_{77}\text{Sn}$ (M – OTf): 641,5042, nalezeno: 641,5049. Elementární analýza: vypočteno pro $\text{C}_{38}\text{H}_{77}\text{F}_3\text{O}_3\text{SSn}$: C 57,79; H 9,83; F 7,22; S 4,06; nalezeno C 57,74; H 10,11; F 7,30; S 4,02.

Příklad 1H

Trifluoroacetát dioktadecylmethylcínu (6b). Postupem popsaným v příkladu 1E byl získán 82% výtěžek. Teplota tání 60 až 62 °C. IR (KBr, cm^{-1}): 2955, 2919, 2850, 1670, 1650, 1468, 1378, 1194, 1158, 854, 840, 796, 728, 672, 604, 536, 473. ^1H NMR (499,8 MHz, CDCl_3): δ 0,62 (s, 3H), 0,88 (t, $J = 7,1$ Hz, 6H), 1,21 až 1,35 (m, 60H), 1,42 (m, 4H), 1,67 (m, 4H). ^{13}C NMR (125,7 MHz, CDCl_3): δ – 3,88, 14,11, 18,17, 22,70, 25,23, 29,11, 29,37, 29,22, 29,49, 29,63, 29,65, 29,67, 29,71, 31,93, 33,79, 115,12, 161,24. ^{19}F NMR (470,3 MHz, CDCl_3): δ – 71,05. ^{119}Sn NMR (186,4 MHz, CDCl_3): δ 183,89. HRMS–EI vypočteno pro $\text{C}_{38}\text{H}_{74}\text{O}_2\text{Sn}$: 739,4663, nalezeno: 739,4639. Elementární analýza: vypočteno pro $\text{C}_{39}\text{H}_{77}\text{F}_3\text{O}_2\text{Sn}$: C 62,15; H 10,30; F 7,56; nalezeno C 62,31; H 10,55; F 7,27.

Příklad 1I

Tosylát dioktadecylmethylcínu (6c). Postupem popsaným v příkladu 1F byl získán 85% výtěžek. Teplota tání 39 až 41 °C. IR (KBr, cm^{-1}): 2954, 2917, 2850, 1601, 1468, 1378, 1192, 1132, 1045, 1015, 815, 720, 695, 607, 568, 525. ^1H NMR (499,8 MHz, CDCl_3): δ 0,56 (s, 3H), 0,89 (t, $J = 6,9$ Hz, 6H), 1,10 až 1,35 (m, 64H), 1,48 (m, 4H), 2,37 (s, 3H), 7,17 (m, 2H), 7,56 (m, 2H). ^{13}C NMR (125,7 MHz, CDCl_3): δ – 0,32, 14,11, 21,10, 21,38, 22,70, 25,43, 29,39, 29,70, 29,76, 29,78, 29,80, 29,82, 29,84, 29,86, 31,94, 33,91, 125,95, 129,05, 139,38, 141,77. HRMS–APCI vypočteno pro $\text{C}_{37}\text{H}_{77}\text{Sn}$ (M – OTs): 641,5042, nalezeno: 641,5042. Elementární analýza: vypočteno pro $\text{C}_{44}\text{H}_{84}\text{O}_3\text{SSn}$: C 65,09; H 10,43; S 3,95; nalezeno C 65,27; H 10,68; S 3,65.

Příklad 1J

Triflát oktadecyldimethylcínu (7a). Postupem popsáním v příkladu 1D byl získán 75% výtěžek. Teplota tání 49 až 51 °C. IR (KBr, cm^{-1}): 2952, 2915, 2849, 1470, 1376, 1258, 1179, 1039, 1034, 840, 768, 718, 655, 644, 580, 544, 520. ^1H NMR (499,8 MHz, CDCl_3): δ 0,75 (s, 6H), 0,88 (t, $J = 7$ Hz, 3H), 1,21 až 1,38 (m, 30H), 1,42 (m, 2H), 1,68 (m, 2H). ^{13}C NMR (125,7 MHz, CDCl_3): δ 0,82, 14,11, 21,56, 22,69, 24,99, 29,15, 29,37, 29,58, 29,67, 29,70, 29,72, 29,73, 31,93, 33,47, 118,67 (q, $J_{\text{C-F}} = 317,5$). ^{19}F NMR (470,3 MHz, CDCl_3): δ - 74,04. HRMS–ESI vypočítáno pro $\text{C}_{20}\text{H}_{43}\text{Sn}$ (M – OTf): 403,2381, nalezeno: 403,2383. Elementární analýza: vypočteno pro $\text{C}_{21}\text{H}_{43}\text{F}_3\text{O}_3\text{SSn}$: C 45,75; H 7,86; F 10,34; S 5,82; nalezeno C 45,60; H 7,99; F 10,32; S 5,69.

Příklad 1K

Trifluoroacetát oktadecyldimethylcínu (7b). Postupem popsáním v příkladu 1E byl získán 89% výtěžek. Teplota tání 79 až 81 °C. IR (KBr, cm^{-1}): 2953, 2921, 2851, 1678, 1652, 1467, 1453, 1379, 1215, 1201, 1191, 1154, 854, 839, 796, 770, 726, 667, 605, 555, 526, 476. ^1H NMR (499,8 MHz, CDCl_3): δ 0,63 (s, 6H), 0,84 (t, $J = 7,0$ Hz, 3H), 1,20 až 1,30 (m, 30H), 1,41 (m, 2H), 1,65 (m, 2H). ^{13}C NMR (125,7 MHz, CDCl_3): δ - 2,69, 14,12, 18,52, 22,69, 25,14, 29,08, 29,36, 29,46, 29,60, 29,63, 29,66, 29,69, 31,92, 33,63, 115,04, 161,18. ^{19}F NMR (470,3 MHz, CDCl_3): δ - 71,09. ^{119}Sn NMR (186,4 MHz, CDCl_3): δ 191,57. HRMS–EI vypočteno pro $\text{C}_{21}\text{H}_{40}\text{F}_2\text{O}_2\text{Sn}$: 501,2002, nalezeno: 501,2001. Elementární analýza: vypočteno pro $\text{C}_{22}\text{H}_{43}\text{F}_3\text{O}_2\text{Sn}$: C 51,28; H 8,41; F 11,06; nalezeno C 51,29; H 8,53; F 10,89.

Příklad 1L

Tosylát oktadecyldimethylcínu (7c). Postupem popsáním v příkladu 1F byl získán 74% výtěžek. Teplota tání 62 až 64 °C. IR (KBr, cm^{-1}): 2953, 2919, 2850, 1600, 1497, 1470, 1397, 1378, 1191, 1131, 1044, 1014, 815, 781, 761, 719, 695, 568, 542, 521, 496. ^1H NMR (499,8 MHz, CDCl_3): δ 0,56 (s, 6H), 0,88 (t, $J = 6,8$ Hz, 3H), 1,10 až 1,33 (m, 32H), 1,46 (bm, 2H), 2,38 (s, 3H), 7,19 (m, 2H), 7,55 (m, 2H). ^{13}C NMR (125,7 MHz, CDCl_3): δ - 0,77, 14,10, 21,24, 21,39, 22,68, 25,29, 29,31, 29,37, 29,64, 29,68, 29,73, 29,75, 29,76, 29,78, 31,92, 33,67, 125,30, 129,14, 139,09, 142,00. ^{119}Sn NMR (186,4 MHz, CDCl_3): δ 83,08. HRMS–EI vypočteno pro $\text{C}_{27}\text{H}_{50}\text{O}_3\text{SSn}$: 574,2503; nalezeno: 574,2493. Elementární analýza: vypočteno pro $\text{C}_{27}\text{H}_{50}\text{O}_3\text{SSn}$: C 56,55; H 8,79; S 5,59; nalezeno C 56,26; H 8,74; S 5,20.

Příklad 2

Struktura produktu

Jedna z tetraalkylcíničitých solí byla již známá (2, cit. Mulcahy a spol., přijato ke zveřejnění) a analytické údaje, získané pro sloučeniny 3 a 4 potvrdily tetraedrické uspořádání řetězců kolem atomu cínu.

U solí 5 a 7 se chemický posun ^{119}Sn NMR pro roztoky CDCl_3 pohyboval v rozmezí hodnot 75 až 165 ppm, které lze považovat za typické pro kvazitetraedrické uspořádání u trimethylcíničitých sloučenin se čtvrtým koordinačním atomem cínu (Kapoor, a spol., *Polyhedron* 1995, 14, 489). Všechny triacetátové sloučeniny (5b, 6b, 7b), triflát 6a a tosylát 7c patřily do stejné kategorie. U triflátu 5a byl v tetrahydrofuranu naměřen silný posun směrem k vyšším hodnotám (cca 200 ppm), který charakterizuje tvorbu pětičetného koordinačního komplexu s donorovými molekulami roztoku (Chandrasekhar a Thirumoorthi, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008, 4578).

Údaje týkající se spekter sloučenin 5 až 7 jsou shrnuty v Tabulce 1. Signály pro ^{119}Sn u tosylátů 5c a 6c a u triflátu 7a nebylo možné změřit.

Tabulka 1. Údaje NMR pro cínčitě soli 5 až 7^a

Comp	$\delta^{119}\text{Sn/ppm}$		$\delta^1\text{H/ppm}$	$\delta^{13}\text{C/ppm}$		$\delta^{19}\text{F/ppm}$
5a	- 15.75		(499.8 MHz): δ 0.89 (t, $J = 7$ Hz, 9H), 1.29 (bs, 92H).	(125.7 MHz): δ -14.63, 20.78, 23.73, 26.56, 30.35, 309.49, 30.79, 30.80, 30.83, 30.85, 30.86, 35.15, 121.07, (q, $J_{\text{CF}} = 319.1\text{Hz}$)	- 75.16	
5b	172.31		(499.8 MHz): δ 0.88 (t, $J = 7.0$ Hz, 9H), 1.20 - 1.36 (m, 90H), 1.40 (m, 6H), 1.67 (m, 6H)	(125.7 MHz): δ 14.11, 17.71, 22.70, 25.36, 29.14, 29.39, 29.52, 29.65, 29.68, 29.72, 29.73, 31.94, 33.99, 115.18, (q, J_{C} = $F = 288.1$), 161.33, (q, $J_{\text{CF}} = 39.9$).	- 71.02	
5c	b		(499.8 MHz) δ 0.89 (t, $J = 6.8$ Hz, 9Hz), 1.10 - 1.35 (m, 96H), 1.49 (bm, 6H), 2.36 (s, 3H), 7.16 (m, 2H), 7.60 (m, 2H).	(125.7 MHz): δ 14.11, 20.55, 21.37, 22.70, 25.53, 29.41, 29.70, 29.71, 29.78, 29.79, 29.82, 29.84, 29.86, 29.89, 31.95, 34.12, 126.06, 128.98, 139.46, 141.61	-	
6a	160.74		(600.1 MHz): δ 0.70 (s, 3H), 0.88 t, $J = 7.0$ Hz, 6H), 1.22 - 1.38 (m, 60H), 1.41 (m, 4H), 1.68 (m, 4H)	(150.9 MHz): δ - 0.20, 14.12, 21.39, 22.70, 25.14, 29.22, 29.39, 29.65, 29.69, 29.75, 29.76, 29.77, 29.78, 31.94, 33.72, 118.80, (q, $J_{\text{CF}} = 317.8$).	- 78.25	
6b	183.89		(499.8 MHz): δ 0.62 (s, 3H), 0.88 t, $J = 7.1$ Hz, 6H), 1.21 - 1.35 (m, 60H), 1.42 (m, 4H), 1.67 (m, 4H).	(125.7 MHz): δ - 3.98, 14.11, 18.17, 22.70, 25.23, 29.11, 29.37, 29.49, 29.63, 29.65, 29.67, 29.71, 31.93, 33.79, 115.12, 161.24	- 71.05	

6c	b	(499.8 MHz): δ 0.56 (s, 3H), 0.89 (t, $J = 6.9$ Hz, 6H), 1.10-1.35 (m, 64H), 1.48 (m, 4H), 2.37 (s, 3H), 7.17 (m, 2H), 7.56 (m, 2H).	(125.7 MHz) δ -0.32, 14.11, 21.10, 21.38, 22.70, 25.43, 29.39, 29.70, 29.76, 29.78, 29.80, 29.82, 29.84, 29.86, 31.94, 33.91, 125.95, 129.05, 139.38, 141.77.	-
7a	b	(499.8 MHz): δ 0.75 (s, 6H), 0.88 (t, $J = 7$ Hz, 3H), 1.21-1.38 (m, 30H), 1.42 (m, 2H), 1.68 (m, 2H)	(125.7 MHz): δ 0.82, 14.11, 21.56, 22.69, 24.99, 29.15, 29.37, 29.58, 29.67, 29.70, 29.72, 29.73, 31.93, 33.47, 118.67 ($qJ_{CF} = 317.5$)	- 74.04
7b	192.57	(499.8 MHz): δ 0.63 (s, 6H), 0.84 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H), 1.20-1.30 (m, 30H), 1.41 (m, 2H), 1.65 (m, 2H).	(125.7 MHz): δ - 2.69, 14.12, 18.52, 22.69, 25.14, 29.08, 29.36, 29.46, 29.60, 29.63, 29.66, 29.69, 31.92, 33.63, 115.04, 161.18.	-71.09
7c	83.08	(499.8 MHz): δ 0.56 (s, 6H), 0.88 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H), 1.10-1.33 (m, 32H), 1.46 (bm, 2H), 2.38 (s, 3H), 7.19 (m, 2H), 7.55 (m, 2H).	125.7 MHz) δ 0.77, 14.10, 21.24, 21.39, 22.68, 25.29, 29.31, 29.37, 29.64, 29.68, 29.73, 29.75, 29.76, 29.78, 31.92, 33.67, 125.30, 129.14, 139.09, 142.00.	-

a) V rozpouštědle $CDCl_3$ ve všech případech kromě 5a, kdy byl použit THF- d_6 .

b) NMR signál pro ^{119}Sn nebyl nalezen

ppm = díly z milionu

Příklad 3

Vytvoření adsorbované monomolekulární vrstvy

5 Skleněné substráty pokryté vrstvou zlata v tloušťce 200 nm byly získány od firmy Platypus Technologies. Před použitím byly čištěny v roztoku tvořeném kyselinou sírovou a peroxidem vodíku v poměru 3:1 při teplotě 90 °C, poté byly bohatě promyty vodou (18,2 MΩ) a absolutním etanolem a osušeny v proudu dusíku. Trialkylcíničitě monomolekulární vrstvy byly vytvořeny ponořením týchž zlacených substrátů do roztoku trialkylcíničitých solí v koncentraci $1 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ ve vysušeném CH_2Cl_2 po dobu přibližně dvou hodin. Po vyjmutí z tohoto roztoku byly zlacené substráty důkladně promyty buď absolutním etanolem, nebo CH_2Cl_2 a před analyzováním vysušeny v proudu dusíku.

15 Monomolekulární vrstvy 1-oktadekanthiolu (1) byly na zlacených substrátech vytvořeny ponořením substrátů do roztoku oktadekanthiolu v koncentraci $1 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ v absolutním ethanolu po dobu přibližně 2 hodin. Po vyjmutí z tohoto roztoku byly zlacené substráty důkladně promyty buď absolutním etanolem, nebo CH_2Cl_2 a před analyzováním vysušeny v proudu dusíku.

20 Příklad 4

Stálost monomolekulární vrstvy

25 Samoorganizující se monomolekulární vrstvy (SAM, self-assembled monolayers) vzniklé ze solí 5 až 7 byly připraveny tak, jak je popsáno v Příkladu 2. Pro měření jejich stálosti byl skleněný substrát se SAM navázanou na tenké vrstvě zlata ponořen na 15 až 18 hodin při teplotě místnosti alternativně do vysušeného CH_2Cl_2 , zvlhčeného CH_2Cl_2 , *n*-hexanu, ethanolu, vody, $0,1 \text{ mol.l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, $0,1 \text{ mol.l}^{-1} \text{ NaOH}$, $1 \text{ mmol.l}^{-1} \text{ KMnO}_4$, 30% (obj./obj.) H_2O_2 , nebo $10 \text{ mmol.l}^{-1} \text{ NaBH}_4$, poté byl z roztoku vyjmut, důkladně opláchnut buď příslušným rozpouštědlem (CH_2Cl_2 , hexan, ethanol), nebo v případě vodných roztoků většími množstvími vody (18,2 MΩ) a absolutního ethanolu a před měřením IR spektra vysušen v proudu dusíku.

35 Vzorky byly rovněž vystaveny působení okolní laboratorní atmosféry po dobu 7 dnů. Pak byly omyty absolutním etanolem a před měřením IR spekter vysušeny. Měřena byla ztráta IR absorpance vrstev v oblasti mezi 2800 a 3000 cm^{-1} jako funkce času po vystavení buď laboratorní atmosféře (1 týden), nebo různým reagensím (rozpuštědlům) po dobu 15 až 18 hodin po promytí a vysušení.

40 Výsledky získané pro monomolekulární vrstvy trialkylcínu byly srovnány s výsledkem získaným pro SAM, tvořenou 1-oktadekanthiolem (1). Početná stanovení provedená za použití všech tří odstranitelných skupin poskytla identické výsledky a Obr. 2 znázorňuje výsledky získané pro tosylátové sloučeniny jako průměry nejméně tří měření.

45 Rovněž v případech, kdy byly monomolekulární vrstvy částečně nebo i plně desorbovány, nepodařilo se nalézt známky nových adsorpčních pásů. Obr. 3 dokládá časovou závislost IR intenzity pro adsorbovanou vrstvu soli 7 ve vodě, etanolu, methylenchloridu a peroxidu vodíku.

50 Příklad 5

Teplotní desorpce

Pro stanovení teplotní desorpce monomolekulárních vrstev trialkylcínu byly tyto vrstvy udržovány pod dusíkovou atmosférou po dobu 1 hodiny při teplotě vždy 80, 140 a nakonec 200 °C. Před

měření IR spektra byly pozlacené substráty omyty absolutním alkoholem a vysušeny v proudu dusíku.

5 Pozorovaná snížení celkové intenzity IR signálu jsou znázorněna na Obr. 4. Žádné změny tvaru IR spekter nebyly nalezeny u monomolekulárních vrstev vzniklých ze solí 5 až 7, ovšem spektrum SAM, vzniklé z 1-oktadekanthiolu 1, se změnilo po zahřátí na 80 °C a stalo se v podstatě shodným se spektry SAM, vzniklých ze solí 5 až 7.

10 Příklad 6

Elipsometrické stanovení tloušťky vrstvy

15 Veškerá měření byla provedena za použití přístroje Variable Angle Stokes Ellipsometer (Firmy Gaertner Scientific) s 633 nm HeNe laserem při nastavení výchozího úhlu na 70 °C. Optické konstanty zlacených substrátů byly změřeny pro všechny čerstvě vyčištěné substráty. Pro filmy byl předpokládán index lomu v hodnotě 1,47. Elipsometrická měření byla provedena vždy nejméně v pěti různých oblastech každého vzorku.

20 Obrázek 5 znázorňuje postupný nárůst elipsometrické tloušťky povrchové vrstvy při ponoření zlaceného substrátu do roztoku trialkylcínitých solí 5 až 7. Adsorpce byla sama se omezující a nárůst adsorbované vrstvy se zastavil v použitých podmínkách přibližně po 1 hodině. Tosyláty zřejmě vytvářejí adsorbovanou vrstvu nejrychleji, ovšem významný rozdíl nebyl nalezen ani v konečné tloušťce, ani jiných vlastnostech vrstev, vzniklých z triflátů, trifluoracetátů a tosylátů (viz obr. 5A).

I když sloučeniny, nesoucí pouze jeden dlouhý alkylový řetězec na atomu cínu, se zřejmě adsorbují nejrychleji, počet dlouhých řetězců na atomu cínu má jen malý nebo nulový vliv na konečnou tloušťku vrstvy, stanovenou elipsometricky (obr. 5B).

30 Mezní elipsometricky zjištěné tloušťky adsorbovaných monomolekulárních vrstev alkylicínitých derivátů 5 až 7 o hodnotě 0,6 až 0,7 nm a 1-oktadekanthiolu 1 o hodnotě přibližně 2,2 nm, znázorněné na obr. 6A, mají jen relativní význam, neboť nebyly známé optické konstanty trialkylcínitých struktur. Uvedené hodnoty byly stanoveny za použití indexu lomu v hodnotě 1,47, která je typická pro tetraalkylcínitany s kratšími alkylovými řetězci (cit. Mulcahy a spol., přijato ke zveřejnění).

40 Příklad 7

Kontaktní úhel

45 Statický kontaktní úhel H₂O (18,2 MΩ) byl stanoven za pomoci přístroje CAM101 (firmy KSV Instruments) za použití kapky vody o objemu 1 až 2 μl. Měření byla provedena nejméně v pěti různých oblastech každého vzorku.

50 Kontaktní úhly vody na monomolekulárních vrstvách trialkylcínu, vzniklých ze solí 5 až 7, se pohybovaly v rozmezí od 92 do 97°, což jsou zřetelně nižší hodnoty než hodnota 113°, pozorovaná v případě 1-oktadekanthiolové monomolekulární vrstvy (Obr. 2B). Opět nebyla nalezena žádná významná závislost na povaze odstranitelné skupiny nebo na počtu dlouhých alkylových řetězců na atomu cínu.

Příklad 8

Infračervená spektroskopie

5 FITR-ATR spektra (1000 skenů, rozlišení 4 cm^{-1}) byla zaznamenána za použití spektrometru Nicolet 6700 FT-IR (firmy Thermo Electron Corporations) s MCT detektorem v rozmezí 650 až 4000 cm^{-1} , chlazeným kapalným dusíkem. Údaje byly získány na doplňkovém zařízení Seagull variable-angle (firmy Harrick Scientific Inc.) a Ge hemisféry o průměru $12,5\text{ mm}$. Před každým měřením byl Ge krystal vyčištěn etanolem a změřeno referenční spektrum krystalu na styku se
10 vzduchem.

K potvrzení přítomnosti monomolekulárních vrstev na povrchu substrátu pokrytého zlatem bylo použito Fourierovy transformace infračervené spektroskopie metodou totální reflexe (Single reflection attenuated total reflectance, ATR). Získaná infračervená spektra vrstev vzniklých ze
15 solí **5** až **7** na zlaceném povrchu vykazala pouze vibrace přiřaditelné skupinám CH_3 a CH_2 (valenční vibrace při 2855 , 2926 , 2961 cm^{-1} a deformační vibrace při 1378 , 1418 a 1468 cm^{-1}) a nebyly nalezeny žádné důkazy typických maxim triflátových, trifluoroacetátových nebo tosylátových zbytků.

20 Zvláště informativní je oblast C-H valenčních vibrací mezi 2800 a 3000 cm^{-1} a Obr. 7 proto ukazuje srovnání spekter vrstev vzniklých ze solí **5** až **7** na zlaceném substrátu se spektrem srovnávací monomolekulární vrstvy 1-oktadekanthiolu (**1**).

U solí **5** až **7** byly pásy $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, a $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, pozorovány při 2926 , 2855 , 2961 ,
25 a 2871 cm^{-1} , nezávisle na typu odstranitelné skupiny. Pás $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, byl slabý ve spektru 1-oktadekanthiolu **1** a přítomný pouze jako nevýrazný nákrůžek ve spektrech vrstev vzniklých ze solí **5** až **7**.

30 Příklad 9

Elektrochemické stanovení

K získání údajů o prostupnosti adsorbovaných vrstev byla měřena jejich schopnost blokovat pře-
35 nos elektronů pomocí cyklické voltametrie (CV), využívající jako redoxní sondu systém $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Elektrochemická měření byla prováděna na potenciostatu AutoLab PGSTAT302N (Metrohm Autolab) za použití běžné tříelektrodové skleněné cely při teplotě místnosti. Jako pomocná a referenční elektroda byly použity zlatá elektroda (v holé formě nebo nesoucí adsorbovanou vrstvu), platinový drát a elektroda Ag/AgCl (nasyčená KCl). Pokusy týka-
40 jící se blokování přenosu elektronů byly prováděny za použití $0,1\text{ mol.l}^{-1}$ roztoku KCl, obsahujícího 2 mmol.l^{-1} $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, pročištěný před měřením prostřednictvím argonu. Při všech měřeních byla používána rychlost skenování 100 mV/s .

Obr. 1 srovnává odpovědi vůči $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ v $0,1\text{ mol.l}^{-1}$ roztoku KCl, pozorované na zlaté elek-
45 trodě, jež byla ponořena po dobu 2 hodin do roztoku tosylátu trialkylcínu. Adsorbovaná vrstva redukovala proudovou odpověď vzhledem k holé elektrodě, zejména v případech, kdy atom cínu nesl tři dlouhé alkylové řetězce, ale blokování přenosu elektronů nebylo úplné ani při ponoření elektrody na celou noc.

50 Na rozdíl od těchto výsledků SAM, vzniklá z 1-oktadekanthiolu **1**, potlačila elektrochemickou odpověď v podstatě úplně, přetrval pouze nabíjecí proud.

Průmyslová využitelnost

5 Samoorganizující se monomolekulární vrstvy trialkylcínu, adsorbované na kovem pokrytý substrát prostřednictvím atomu cínu, jsou použitelné například jako aktivní složky elektronických součástek.

Přehled použité literatury:

- 10 1. Love, J. C.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M. *Chem Rev.* **2005**, *105*, 1103.
2. Ulman, A. *Chem Rev.* **1996**, *96*, 1533.
3. Ulman, A., *Ultrathin Organic Films*, Academic Press: San Diego, 1991.
4. Joseph, Y.; Guse, B.; Nelles, G. *Chem Mater.* **2009**, *21*, 1670.
- 15 5. Willey, T. M.; Vance, A. L.; Van Buuren, T.; Bostedt, C.; Terminello, L. J.; Fadley, C. S. *Surface Science*, **2005**, *576*, 188.
6. Huang, F. K.; Horton, R. C.; Myles, Jr, D. C.; Garrel, R. L. *Langmuir* **1998**, *14*, 4802.
7. Ciszek, J. W.; Stewart, M. P.; Tour, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13172.
8. Shaporenko, A.; Ulman, A.; Terfort, A.; Zharnikov, M. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 3898.
- 20 9. Monnell, J. D.; Stapleton, J. J.; Jackiw, J. J.; Dunbar, T.; Reinerth, W. A.; Dirk, S. M.; Tour, J. M.; Allara, D. L.; Weiss, P. S. *J. Phys. Chem. B.* **2004**, *108*, 9834.
10. Clark, B. K.; Standard, J. M.; Gregory, B. W.; Hall, A. D. *Surface Science*, **2002**, *498*, 285.
11. Samant, M. G.; Brown C. A.; Gordon, J. G. II *Langmuir* **1992**, *8*, 1615.
12. Protsailo, L. V.; Fawcett, W. R.; Russell, D.; Meyer, R. L. *Langmuir* **2002**, *18*, 9342.
13. Han, S. W.; Kim, K. J. *Colloid Interface Sci.* **2001**, *240*, 492.
- 25 14. Weidner, T.; Shaporenko, A.; Mueller, J.; Hoeltig M.; Terfort, A.; Zharnikov, M. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 11627.
15. Owens, T. M.; Suezzer, S.; Banaszak Holl, M. M. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 3177.
16. Owens, T. M.; Nicholson, K. T.; Banaszak Holl, M. M.; Suezzer, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6800.
- 30 17. Katsonis, N.; Marchenko, A.; Taillemite, S.; Fichou, D.; Chauraquí, D.; Aubert, C.; Malacria, M. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2574.
18. Zhang, S.; Chandra, K. L.; Gorman, C. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4876.
19. Schewchuk, D. M.; McDermott, M. T. *Langmuir* **2009**, *25*, 4556.
20. Laforgue, A.; Addou, T.; Belanger, D. *Langmuir* **2005**, *21*, 6855.
- 35 21. Stapleton, J. J.; Daniel, T. A.; Uppili, S.; Cabarcos, O. M.; Naciri, J.; Shashidhar, R.; Allara, D. L. *Langmuir* **2005**, *21*, 11061.
22. Zheng, X.; Mulcahy, M. E.; Horinek, D.; Galeotti, F.; Magnera, T. F.; Michl, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4540.
23. Mulcahy, M. E.; Magnera, T. F.; Michl, J. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 20698.
- 40 24. Mulcahy, M. E.; Bastl, Z.; Stensrud, K. F.; Magnera, T. F.; Michl, J., přijato ke zveřejnění
25. Meals, R. N. *J. Org. Chem.* **1994**, *9*, 211.
26. Sasin, G. S.; Borrer, A. L.; Sasin, R. *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 1366.

27. Kapoor, a spol., *Polyhedron* **1995**, *14*, 489.

28. Chandrasekhar a Thirumoorthi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4578

5

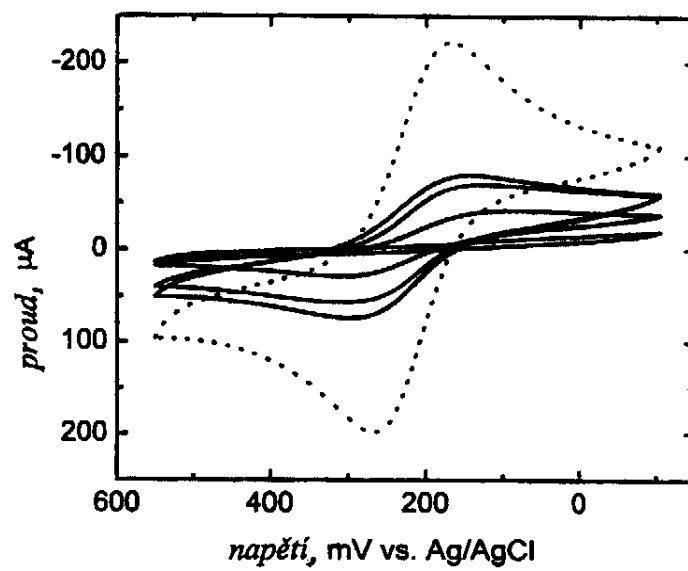
PATENTOVÉ NÁROKY

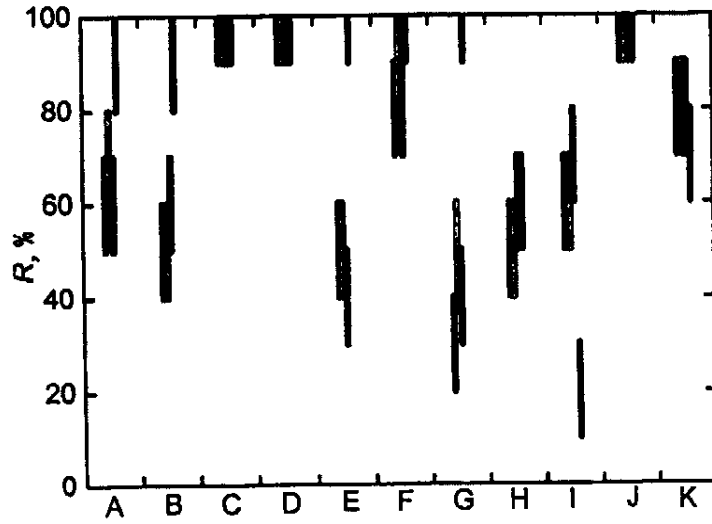
- 10 1. Uspořádaná samoorganizující se monomolekulární vrstva na substrátu, jehož povrch je pokrytý zlatem, **v y z n a ě n á t í m**, že uvedená monomolekulární vrstva je tvořena molekulami trialkylcínů, které odpovídají obecnému vzorci $(C_nH_{2n+1})_3Sn$, kde n je v rozmezí 1 až 36, přičemž atom cínu je přilehlý směrem k substrátu a alkylové řetězce jsou orientovány směrem od substrátu.
- 15 2. Uspořádaná samoorganizující se monomolekulární vrstva podle nároku 1, **v y z n a ě n á t í m**, že trialkylcín výhodně odpovídá obecnému vzorci $(CH_3)_xSn(C_{18}H_{37})_y$, kde x je v rozmezí 0 až 2, y je v rozmezí 1 až 3, přičemž $x + y = 3$.
- 20 3. Uspořádaná samoorganizující se monomolekulární vrstva podle nároku 1 nebo 2, **v y z n a ě n á t í m**, že má tloušťku 0,1 až 5 nm.
4. Způsob přípravy uspořádané samoorganizující se monomolekulární vrstvy uvedené v nárocích 1 až 3, **v y z n a ě n ý t í m**, že se na povrch substrátu pokrytý kovem adsorbuje trialkylcínčitá sůl, mající počet atomů uhlíku v alkylu v rozmezí od 1 do 36.
- 25 5. Způsob přípravy podle nároku 4, **v y z n a ě n ý t í m**, že trialkylcínčitá sůl odpovídá obecnému vzorci $(C_nH_{2n+1})_3Sn-Y$, kde n je v rozmezí 1 až 36 a Y se zvolí ze skupiny, zahrnující triflát jako sůl kyseliny trifluormethansulfonové, trifluoracetát jako sůl kyseliny trifluoroctové a tosylát jako sůl kyseliny *p*-toluensulfonové.
- 30 6. Způsob přípravy podle nároku 4 nebo 5, **v y z n a ě n ý t í m**, že trialkylcínčitá sůl s výhodou odpovídá obecnému vzorci $(CH_3)_x(C_{18}H_{37})_ySn-Y$, kde x je v rozmezí 0 až 2, y je v rozmezí 1 až 3, přičemž $x + y = 3$, a Y se zvolí ze skupiny, zahrnující triflát jako sůl kyseliny trifluormethansulfonové, trifluoracetát jako sůl kyseliny trifluoroctové a tosylát jako sůl kyseliny *p*-toluensulfonové.
- 35 7. Způsob přípravy podle nároků 4 až 6, **v y z n a ě n ý t í m**, že zahrnuje kroky, v nichž se
- 40 a) substrát ponoří do roztoku, tvořeného organickým rozpouštědlem a trialkylcínčitou solí, jejíž počet atomů uhlíku v alkylu je v rozmezí od 1 do 36,
- b) substrát následně omyje organickým rozpouštědlem a poté se substrát s adsorbovanou vrstvou molekul trialkylcínů vysuší.
- 45 8. Způsob přípravy podle nároku 7, **v y z n a ě n ý t í m**, že se v kroku a) použije roztok trialkylcínčité soli kyseliny trifluormethansulfonové, trifluoroctové a/nebo paratoluensulfonové v rozmezí koncentrace 1 mol.l^{-1} až $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$, přičemž počet atomů uhlíku v alkylu použité soli je v rozmezí od 1 do 36.

5 9. Způsob přípravy podle nároku 7, **v y z n a ě n ý t í m**, že použité organické rozpouštědlo v kroku a) se zvolí ze skupiny, zahrnující rozpouštědla na bázi uhlovodíku, etheru, halogenalkanového derivátu, nitrilu karboxylové kyseliny či nitrolátky a rozpouštědlo zvolené ze stejné skupiny látek se použije i k omytí v kroku b).

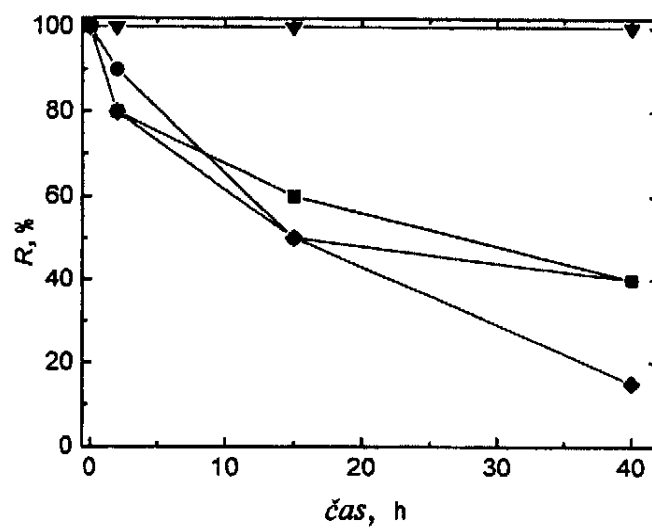
10 10. Způsob přípravy podle nároku 9, **v y z n a ě n ý t í m**, že se jako organické rozpouštědlo použije s výhodou dichlormethan.

7 výkresů

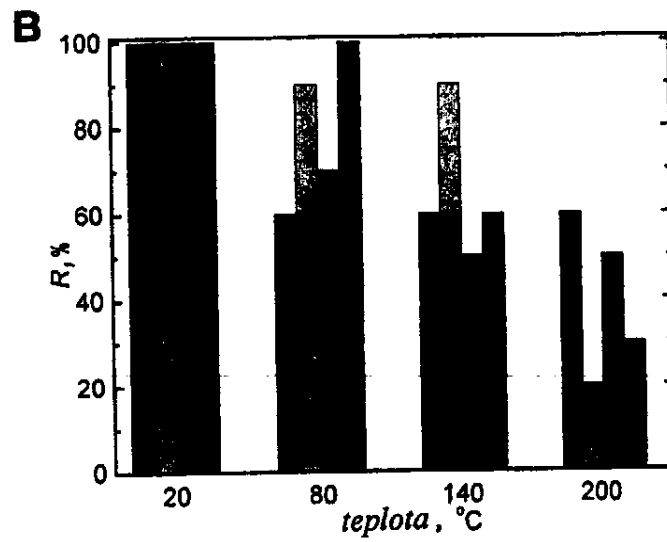
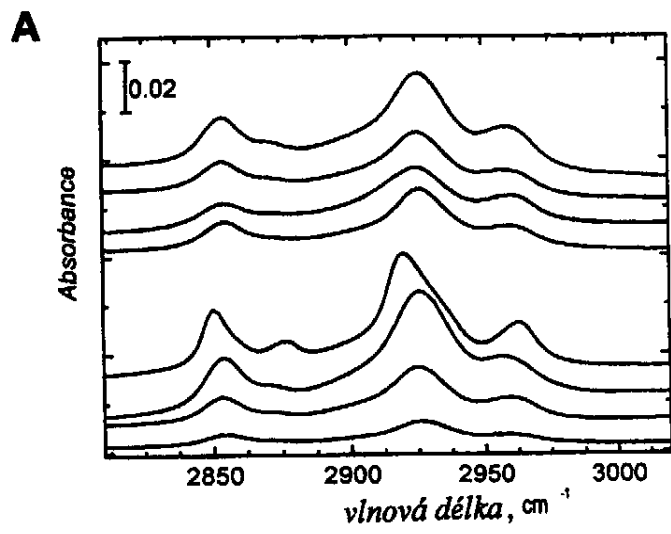
**Obr. 1**



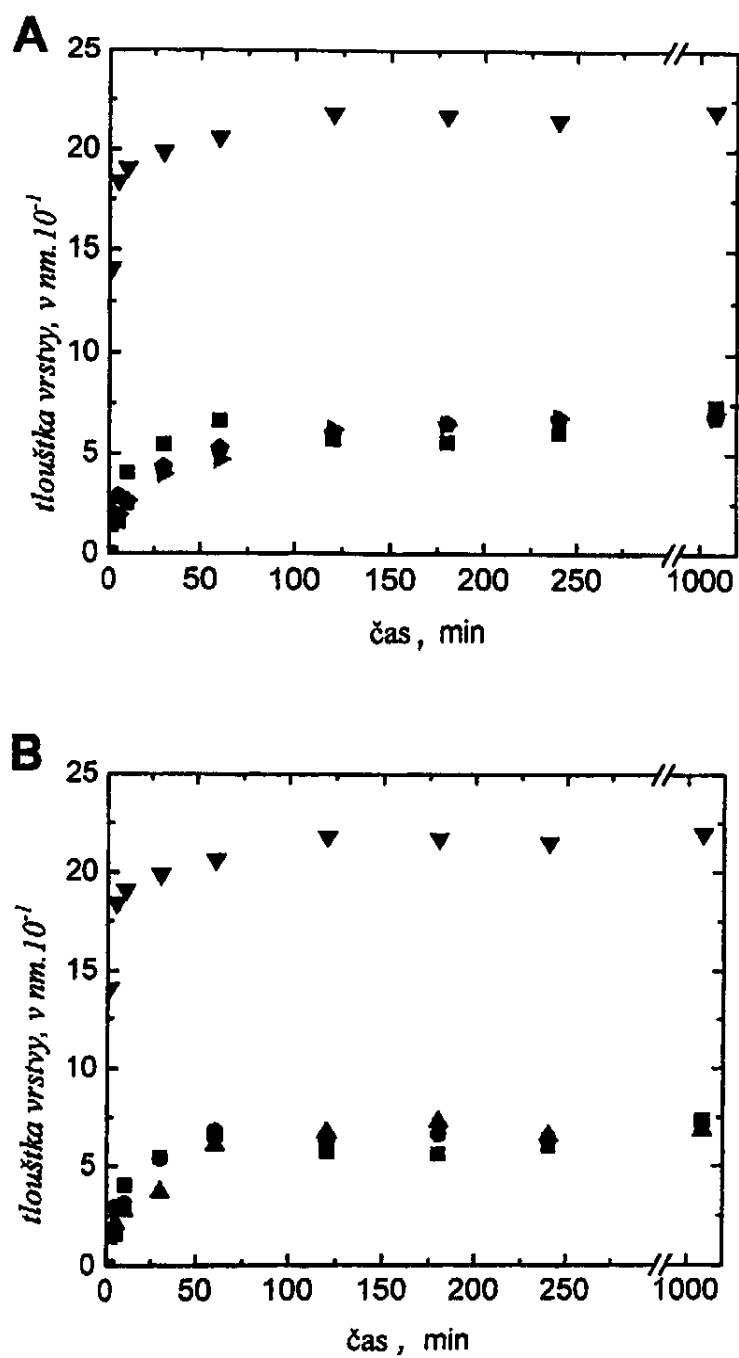
Obr. 2



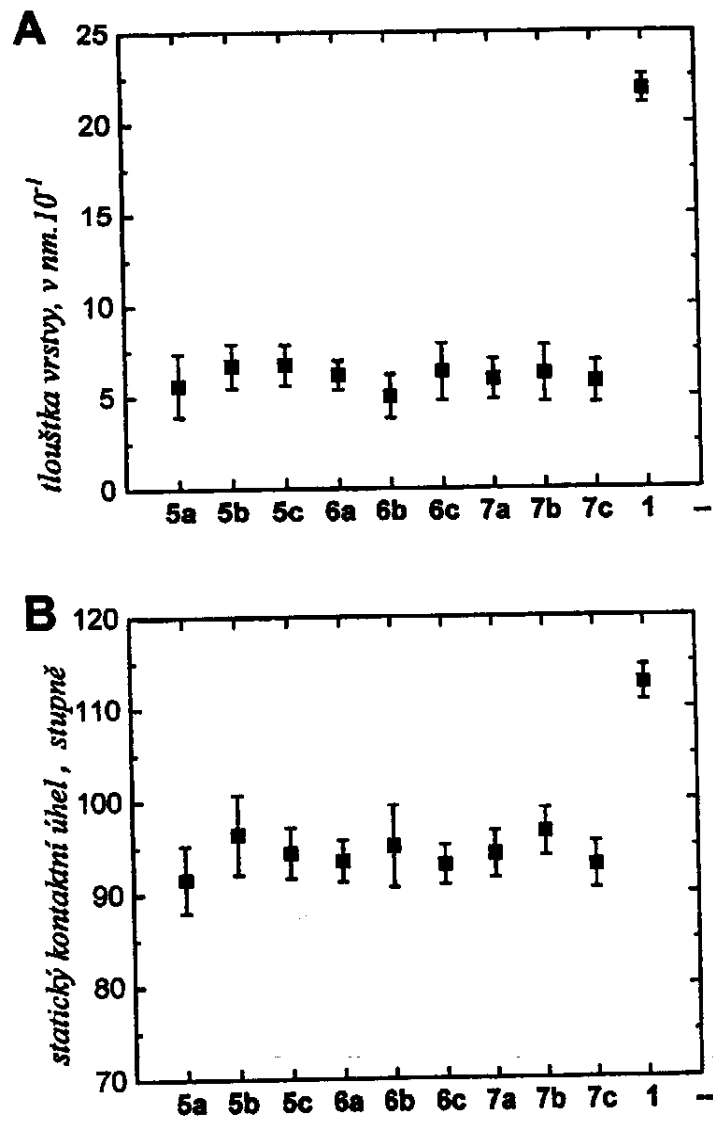
Obr. 3



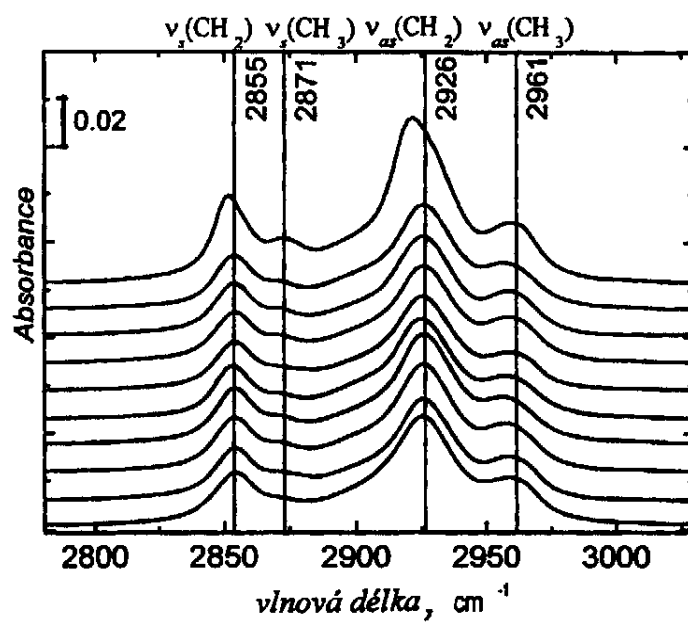
Obr. 4



Obr. 5



Obr. 6



Obr. 7

Konec dokumentu
