

**Reakce adamantylderivátu
N,N'-methylendiimidazolium dibromidu
s vybranými solemi mědi**

Bc. Věra Kašpárková

Diplomová práce
2011



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

nascannované zadání s. 1

nascannované zadání s. 2

Příjmení a jméno: Věra Kašpárková

Obor: Chemie potravin a bioaktivních látek

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 13. 5. 2011

.....

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevýdělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce požít na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Komplexy derivátů imidazolu a mědi tvoří sloučeniny, které se využívají jako katalyzátory v organické syntéze. Nově připravované sloučeniny byly syntetizovány z 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolium dibromidu a jako zdroj mědi byly použity CuCl, CuCl₂, Cu(CH₃COO)₂, CuBr₂. Syntéza probíhala v suchých rozpouštědlech, aby se zabránilo hydrolyze imidazolu a v inertní atmosféře, aby bylo u reaktantů a produktů zabráněno oxidaci. Reakce probíhaly za zvýšených teplot (kolem 50 °C). Průběh reakce byl sledován pomocí ¹H NMR spektroskopie. Z metod strukturní analýzy byla dále uplatněna hmotnostní spektrometrie, NMR spektroskopie a rentgenová strukturní analýza.

Klíčová slova: měďný komplex imidazolu, *N*-heterocyklický karben, iontové sloučeniny imidazolu a mědi

ABSTRACT

The copper complexes of derivate imidazole are compounds which are used as catalysts in the organic synthesis. The new prepared compounds were formed by 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolium and as the sources of copper were used CuCl, CuCl₂, CuBr₂ and Cu(CH₃COO)₂. Synthesis carried out in dry solvents to avoid hydrolysis of imidazole and in inert atmosphere because of preventing oxidation of reactants and products. The reactions were performed in higher temperature (around 50°C). The reaction was monitored by ¹H NMR spectroscopy. Mass spectrometry, NMR spectroscopy and X-ray structure analysis were applied.

Keywords: copper complexes of imidazole, *N*-heterocyclic carben, ionic compounds of imidazole and copper

Poděkování

Ráda bych poděkovala RNDr. Lence Dastykové, Ph.D za odborné vedení při práci a předání cenných zkušeností. Dále můj dík patří Ing. J. Černochové za přípravu výchozí látky a Ing. M. Rouchalovi za měření vzorků na ESI-MS a RNDr. D. Dastychovi za měření NMR.

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 VLASTNOSTI KOMPLEXŮ DERIVÁTŮ IMIDAZOLU S KOVY PŘECHODNÝCH PRVKŮ	12
1.1 VAZBA KOVU NA IMIDAZOLOVÝ KRUH	12
1.2 VÝPOČET GEOMETRICKÝCH PARAMETRŮ PRO DERIVÁTY IMIDAZOLU	12
1.3 STABILITA IMIDAZOLOVÝCH KOMPLEXŮ.....	16
2 REAKCE IMIDAZOLU SE SOLEMI MĚDI	18
2.1 MOŽNOSTI SYNTÉZY MĚDNÝCH KOMPLEXŮ Z DERIVÁTŮ IMIDAZOLU.....	18
2.2 SYNTÉZY MĚDNÝCH KOMPLEXŮ DERIVÁTŮ IMIDAZOLU.....	19
2.2.1 Komplexy s vazbou Cu-C derivátů imidazolu s CuCl nebo CuCl ₂	19
2.2.2 Komplexy s vazbou Cu-C derivátů imidazolu s Cu ₂ O.....	22
2.2.3 Dimerní sloučeniny imidazolu a mědi	24
2.2.4 Měďné komplexy derivátů imidazolu s vazbou Cu-N	27
2.3 TRANSMETALACE STŘÍBRNÝCH KOMPLEXŮ.....	28
2.3.1 Měďné komplexy	28
2.3.2 Měďné komplexy methylenbis(imidazolu)	30
2.4 SLOUČENINY IMIDAZOLIOVÝCH SOLÍ A CuCl ₂ ⁻	31
II PRAKTICKÁ ČÁST	33
3 FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÉ METODY A PŘÍSTROJOVÁ TECHNIKA	34
3.1 ESI-MS	34
3.2 RTG.....	34
3.3 TEPLOTA TÁNÍ	34
3.4 NMR.....	34
4 PŘÍPRAVA CHEMIKÁLIÍ	35
4.1 PŘÍPRAVA 1,1'-BIS(1-ADAMANTYLMETHYL)-3,3'-METHYLENDIIMIDAZOLIUM DIBROMIDU	35
4.2 PŘÍPRAVA CuCl	36
4.3 SUŠENÍ Cu(CH ₃ COO) ₂	36
4.4 SUŠENÍ CuCl ₂	36
4.5 SUŠENÍ MOLEKULOVÉHO SÍTA	37
4.6 AKTIVACE BTS KATALYZÁTORU	37
5 PŘÍPRAVA ROZPOUŠTĚDEL	38

5.1	SUŠENÍ DMSO	38
5.2	PŘÍPRAVA BEZVODÉHO CH ₃ OH	38
5.3	PŘÍPRAVA BEZVODÉHO CH ₃ CN	38
5.4	PŘÍPRAVA BEZVODÉHO CH ₂ Cl ₂	38
5.5	PŘÍPRAVA BEZVODÉHO CHCl ₃	39
5.6	PŘÍPRAVA BEZVODÉHO THF	39
5.7	ODKYSLIČENÍ BEZVODÉHO CH ₃ CN.....	39
6	LABORATORNÍ PŘÍPRAVA NOVÝCH SLOUČENIN	40
6.1	REAKCE 1,1'-BIS(1-ADAMANTYLMETHYL)-3,3'-METHYLENDIIMIDAZOLIUM DIBROMIDU S CuBr ₂	40
6.2	REAKCE 1,1'-BIS(1-ADAMANTYLMETHYL)-3,3'-METHYLENDIIMIDAZOLIUM DIBROMIDU S CuCl ₂	46
6.3	REAKCE 1,1'-BIS(1-ADAMANTYLMETHYL)-3,3'-METHYLENDIIMIDAZOLIUM DIBROMIDU S CuCl ₂ A <i>t</i> -BuOK.....	51
6.4	REAKCE 1,1'-BIS(1-ADAMANTYLMETHYL)-3,3'-METHYLENDIIMIDAZOLIUM DIBROMIDU S CuBr ₂ A <i>t</i> -BuOK	55
6.5	REAKCE 1,1'-BIS(1-ADAMANTYLMETHYL)-3,3'-METHYLENDIIMIDAZOLIUM DIBROMIDU S Cu(CH ₃ COO) ₂	57
6.5.1	Reakce při pokojové teplotě.....	57
6.5.2	Reakce za zvýšené teploty.....	59
6.6	REAKCE 1,1'-BIS(1-ADAMANTYLMETHYL)-3,3'-METHYLENDIIMIDAZOLIUM DIBROMIDU S O ₂ A <i>t</i> -BuOK	66
6.7	REAKCE 1,1'-BIS(1-ADAMANTYLMETHYL)-3,3'-METHYLENDIIMIDAZOLIUM DIBROMIDU S CuBr ₂ , O ₂ A <i>t</i> -BuOK	72
6.8	REAKCE 1,1'-BIS(1-ADAMANTYLMETHYL)-3,3'-METHYLENDIIMIDAZOLIUM DIBROMIDU S CuCl.....	76
6.8.1	Strukturní analýza vzniklé bílé látky.....	77
6.8.2	Strukturní analýza žlutozeleného roztoku.....	80
6.9	REAKCE 1,1'-BIS(1-ADAMANTYLMETHYL)-3,3'-METHYLENDIIMIDAZOLIUM DIBROMIDU S CuCl A <i>t</i> -BUOK.....	83
	ZÁVĚR	89
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	92
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	95

ÚVOD

Imidazoliové ligandy snadno reagují s přechodnými kovy σ -vazbou C-Cu, C-Pd, C-Pt, C-Ag [1]. Stabilizaci této vazby také napomáhá konjugace mezi p_{π} orbitalem uhlíku v karbenu a volným elektronovým párem na dusíku v heterocyklu [2]. Většina studií komplexů přechodných kovů s NHC (*N*-heterocyklické karbenové) ligandy jsou zaměřeny na platinové kovy [1, 2, 3], zatím co využití mědi zůstává relativně vzácné [1, 2, 4].

Většina NHC jsou extrémně citlivé na vzdušný kyslík a vlhkost, proto je nutno používat inertní atmosféru a 100% suchá rozpouštědla. To samé platí pro výsledné komplexy. U komplexů záleží na použití centrálního kovového atomu. Například Cu je náchylnější k oxidaci než Ag [1]. Některé komplexy kov-NHC mohou mít luminiscenční vlastnosti [37]. Jsou to například komplexy obsahující Ir(III), Ru(II), Ag(I), Au(I) [6, 7] a nebo Cu [37].

N-heterocyklické karbeny (NHC) jsou hojně využívané jako katalyzátory v organické syntéze. Například hydrosilylace karbonylů pomocí *t*-BuONa [8, 9, 10, 11, 12], redukce alkenů za mírných teplotních podmínek pomocí poly(methylsilanu) [13], 3+2 cykloadiční reakce [4, 9, 12, 14] a redukční aldolové kondenzace [15]. Také se využívají jako prekurzory, ze kterých *in situ* vznikají katalyzátory [16].

Atom mědi a imidazolový kruh je také součástí některých metaloproteinů. Aktivní místo těchto proteinů obsahuje měď vázanou na minimálně dva atomy dusíku z imidazolových kruhů a na dva kyslíky z karboxylových skupiny. Těmto komplexům je přisuzována protinádorová aktivita pokud jsou v konfiguraci *trans*. Předpokládá se, že tyto komplexy by mohly být využity při léčbě nádorových onemocnění [9, 17].

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 VLASTNOSTI KOMPLEXŮ DERIVÁTŮ IMIDAZOLU S KOVY PŘECHODNÝCH PRVKŮ

1.1 Vazba kovu na imidazolový kruh

Imidazolové heterocykly mohou tvořit s kovy přechodných prvků komplexy. Komplexy vznikají tak, že se z imidazolu odštěpí vodík a na imidazolu zůstanou volné elektrony. Následně se vytvoří koordinační vazba mezi kovem a jedním z dusíků nebo uhlíkem C(2) imidazolu. Komplexy, které mají kov navázaný na dusík imidazolu, mají zcela odlišné vlastnosti než komplexy obsahující kov vázaný na uhlík imidazolu. Existují případy, kdy komplexy, které mají kov navázaný na dusík, jsou v rovnováze s komplexy, které mají kov vázaný na uhlík. Vznikají tak tautomerní formy, které se mohou vzájemně přesmykovat (Schéma 1). Příkladem jsou komplexy imidazolu obsahující jako ML např. $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]^+$, $[\text{PtCl}_3]^-$, $[\text{PdCl}_3]^-$, AuCl , CuCl [18].

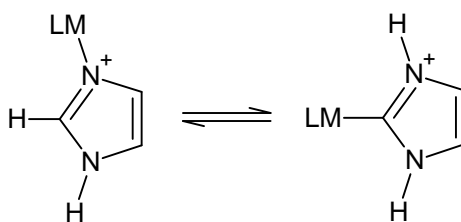


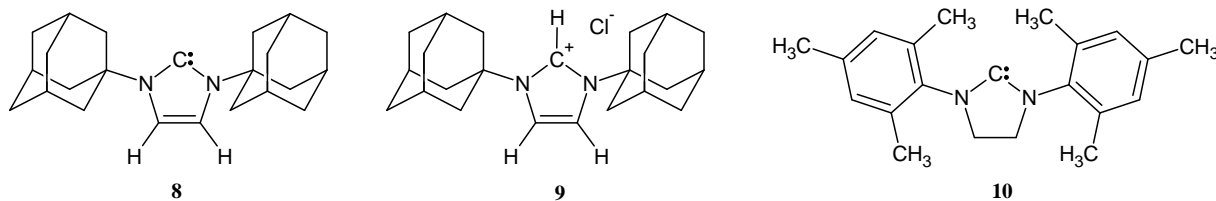
Schéma 1. Tautomerní formy vzniklého komplexu ($L = \text{ligand}$, $M = \text{kov}$)

1.2 Výpočet geometrických parametrů pro deriváty imidazolu

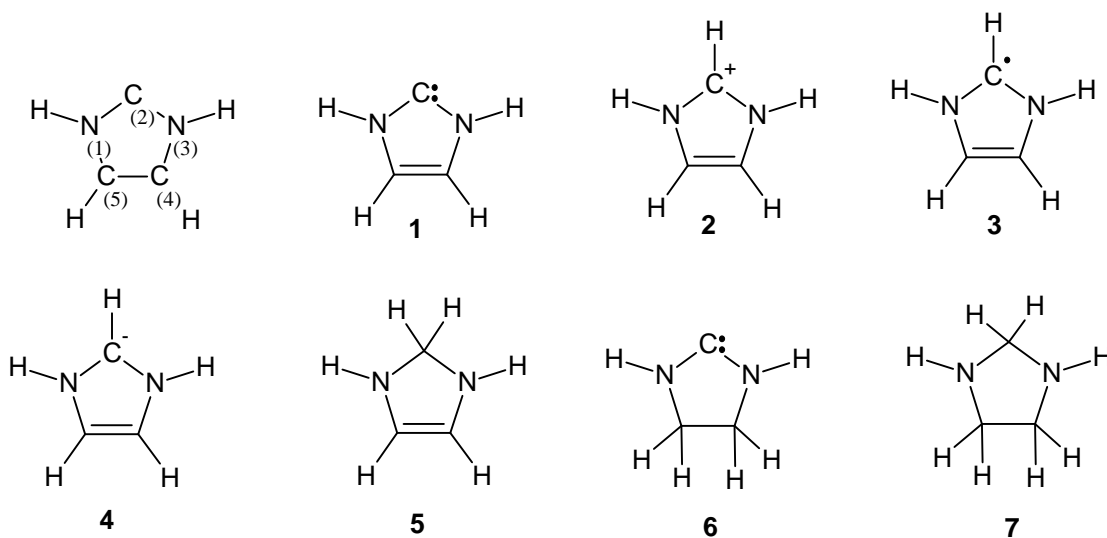
Byly provedeny kvantově-chemické výpočty pro délku vazby (Å) a velikosti úhlu ($^\circ$) mezi jednotlivými atomy pro různé druhy 1,3-diazolů (Obrázek 1, Tabulka 1) [2]. Tyto teoretické údaje byly následně porovnány se stejnými údaji, které ukázaly rentgenové strukturální analýzy známých sloučenin připravených Anthonym J. Arduengem III. (Obrázek 2, Tabulka 1), které jsou dostupné online [19]. Stejně výpočty byly provedeny i pro komplexy imidazolu s kovem (Obrázek 3, Tabulka 2) [20] a tyto výpočty byly porovnány se strukturami dále popsány v teoretické části této práce.

Byly vzájemně porovnávány sloučeniny **1 a 8**, **2 a 9**, **6 a 10**, **15 a 37**, **16 a 18**, **16 a 19**, **16 a 40**, **17 a 38**. Vypočítané délky vazeb pro různé 1,3-diazoly a komplexy

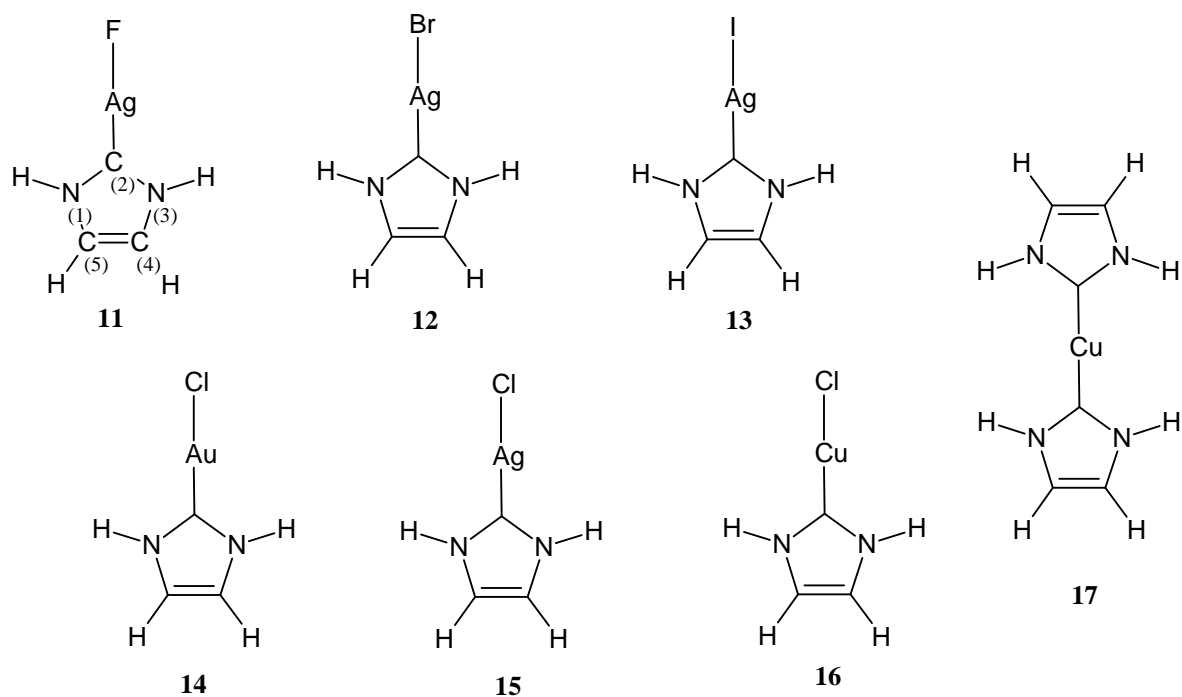
imidazolu s kovem přechodných prvků jsou téměř identické se skutečnými délkami vazeb známých struktur. Lze říci, že substituenty na imidazolu mírně ovlivňují vzdálenost mezi jednotlivými atomy v cyklu. Skutečné velikosti úhlů mezi jednotlivými atomy známých sloučenin jsou velmi podobné jejich teoretické hodnotě. Velikost úhlu se liší maximálně o 17,5 °. Z toho vyplývá, že substituenty na imidazolu mírně deformují cyklus.



Obrázek 1. 1,3-diazoly, u kterých byly teoreticky vypočítány délky vazeb (Å) a velikosti úhlů (°) mezi jednotlivými atomy.



Obrázek 2. 1,3-diazoly, jejichž struktura je potvrzena rentgenovou strukturální analýzou.



Obrázek 3. Komplexy imidazolu s kovem přechodných prvků, u kterých byly teoreticky vypočítány délky vazeb (Å) a velikosti úhlů (°) mezi jednotlivými atomy.

Tabulka 1. Vypočítané délky vazeb (Å) a velikosti úhlů (°) mezi jednotlivými atomy v derivátech imidazolu 1-7. Skutečné délky vazeb (Å) a velikosti úhlů (°) pro jednotlivé atomy v derivátech imidazolu 8-10 zjištěné z rentgenové struktury.

Jednotlivé atomy	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C(2)-N(1) (Å)	1,366	1,335	1,418	1,523	1,468	1,348	1,464	1,37	1,33	1,35
C(5)-N(1) (Å)	1,380	1,372	1,394	1,425	1,423	1,469	1,472	1,38	1,38	1,47
C(5)=C(4) (Å)	1,362	1,368	1,351	1,346	1,340	1,528	1,561	1,34	1,33	1,5
C(4)-H(1) (Å)	1,074	1,074	1,075	1,086	1,076	1,086	1,089	0,96	0,96	0,97
C(4)-H(2) (Å)						1,092	1,087			1,08
C(2)-H(1) (Å)	-	1,075	1,086	1,107	1,087	-	1,091	-	0,92	-
C(2)-H(2) (Å)	-				1,105	-	1,087	-		-
N(1)-C(5)-C(5) (°)	105,3	106,4	108,3	111,6	109,3	100,3	106,1	107,2	107,9	101,6
C(5)-N(1)-C(2) (°)	114,7	110,3	108,1	105,1	103,4	114,8	102,6	112,1	107,6	115,1
N(1)-C(2)-N(3) (°)	99,9	106,7	103,5	103,7	102,0	104,1	108,4	102,2	109,7	104,7
H(1)-C(5)-C(4) (°)	130,8	131,0	129,4	126,0	128,6	112,8	110,2	128,8	131,4	127,7
H(2)-C(5)-C(4) (°)						111,3	113,1			112,9
H(1)-C(2)-N(1) (°)	123,9	122,7	122,1	122,4	121,3	112,2	109,1	123,9	120,7	111,3
H(2)-C(2)-N(1) (°)						110,9	110,4			105

Tabulka 2. Vypočítané délky vazeb (Å) a velikosti úhlů (°) mezi jednotlivými atomy v komplexech imidazolu s kovem přechodných prvků 11-16. Skutečné délky vazeb (Å) a velikosti úhlů (°) mezi jednotlivými atomy v komplexech imidazolu a kovu 17, 18, 25, 36, 39 zjištěné z rentgenové struktury. (X = halogen, M = kov)

Jednotlivé atomy	X-M (Å)	M-C(2) (Å)	C(2)-N(1) (Å)	N(1)-C(5) (Å)	C(4)-C(5) (Å)	N(1)-C(2)-N(3) (°)
11	1,971	2,020	1,362	1,387	1,360	102,4
12	2,417	2,067	1,361	1,387	1,360	102,4
13	2,582	2,082	1,360	1,387	1,361	102,4
14	2,275	2,056	1,363	1,387	1,360	102,8
15	2,290	2,056	1,361	1,387	1,360	102,4
16	2,077	1,843	1,366	1,387	1,361	102,2
17	-	1,885	1,361	1,384	1,361	102,6
18	2,095	1,897	1,344	-	-	-
19	-	1,8	1,363	1,39	1,345	103,4
37	2,335	2,074	1,263	1,262	1,326	104,2
38	-	1,937	1,379	1,401	1,329	102,9
40	2,096	1,862	1,323	1,371	1,359	103,1

1.3 Stabilita imidazolových komplexů

Reakcí imidazolových derivátů s kovy přechodných prvků vznikají komplexy. Prvním krokem této reakce je odštěpení vodíku z imidazolu a tudíž vznik karbenu. Karbeny jsou náchylné na vzdušnou vlhkost. Při kontaktu karbenových imidazolových derivátů s vodou, podléhá karben hydrolyze (Schéma 2) [21]. Proto se tyto komplexy připravují pod inertní atmosférou za použití bezvodých rozpouštědel. Syntetizované

komplexy se uchovávají pod inertní atmosférou. V inertní atmosféře vydrží jen nějakou dobu, než se začnou rozpadat. Proto je nelze takto uchovávat neomezeně dlouho. Také záleží na tom, zda je komplex v roztoku nebo jako pevná látka. Komplex v pevné fázi je stabilnější než komplex v roztoku. Dalším faktorem, na kterém závisí stabilita komplexu je, který kov je zakomponovaný v komplexu. V přítomnosti kyslíku dochází k oxidaci kovu v komplexu. Každý kov v komplexu podléhá oxidaci za jinak dlouhou dobu. Jako inertní atmosféra je využíván Ar nebo N₂. Rozpouštědla se uchovávají pod inertní atmosférou a při práci se využívá Schlenkovy techniky nebo se pracuje v suchém boxu. [1, 17, 22].

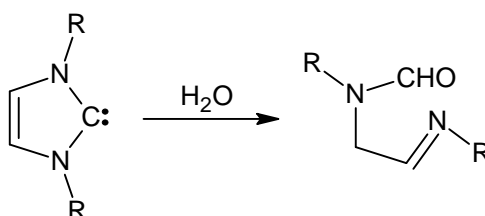


Schéma 2. *Hydrolýza karbenových imidazolových derivátů.*

2 REAKCE IMIDAZOLU SE SOLEMI MĚDI

2.1 Možnosti syntézy měďných komplexů z derivátů imidazolu

Komplexy imidazolu a mědi lze syntetizovat několika způsoby. Prvním a nejčastějším způsobem je přidání deprotonačního činidla (např. *t*-BuOK, *t*-BuONa, BuLi, atd.) k imidazoliové soli. Z imidazolového kruhu deprotonační činidlo odtrhne atom vodíku a naváže jej na sebe. Vytvoří se karben a jako vedlejší produkt vznikne naprotonované deprotonační činidlo. Kation z deprotonačního činidla reaguje s halogenem. Následně se do reakční směsi přidá halogen mědi a vznikne měďný komplex tak, že měď vytvoří vazbu s volnými elektrony na karbenu (Schéma 3) [1, 22, 23, 24, 25]. Druhá možnost je přidání Ag₂O k imidazoliové soli. Ag₂O slouží jako deprotonační činidlo a odštěpí vodík z uhlíku C(2). Vytvoří se stříbrný komplex. Následně se provede transmetalace halogenem mědi, kdy proběhne redoxní reakce mezi Cu a Ag. Vznikne měďný komplex imidazolu a halogen stříbra (Schéma 3) [23, 25, 34, 37]. Třetí způsob je reakce imidazoliové soli s Cu₂O sloužící jako deprotonační činidlo a zároveň jako zdroj mědi. Odštěpí se vodík, vznikne karben a navázáním mědi na uhlík C(2) vznikne měďný komplex (Schéma 3). Reakce probíhá stejně jako s Ag₂O [1, 8, 9, 23, 25].

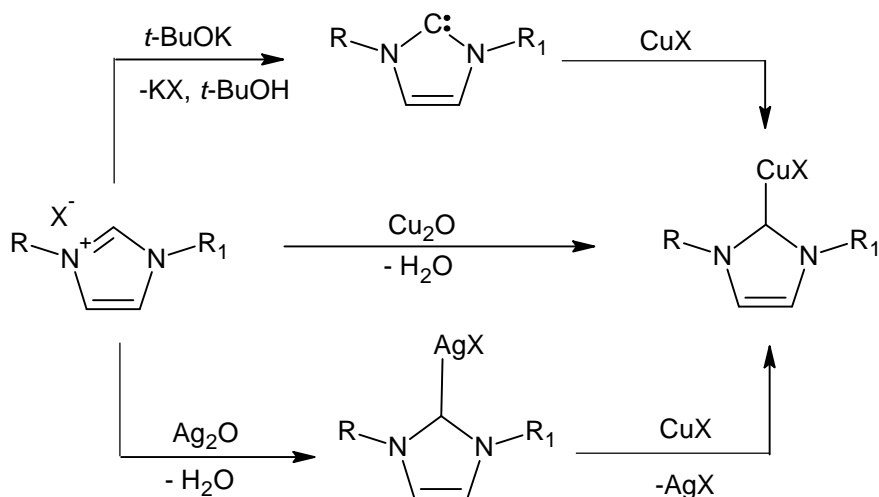


Schéma 3. Schéma možných reakčních cest jak syntetizovat měďný komplex imidazolu.

2.2 Syntézy měďných komplexů derivátů imidazolu

2.2.1 Komplexy s vazbou Cu-C derivátů imidazolu s CuCl nebo CuCl₂

Přípravou komplexů derivátů imidazolu s halogenem mědi se zabývá spousta autorů [1, 24, 27, 28, 29, 30, 36, 42].

Jedním z příkladů takto připravovaných komplexů je chloro-(1,3-bis(2,4,6-trimethylfenyl)imidazol-2-yliden)měďný komplex (Schéma 4) [1]. V reakční směsi spolu reaguje 1,3-bis(2,4,6-trimethylfenyl)imidazolium chlorid s CuCl a *t*-BuOK. Tato reakce probíhá v molárním poměru 1:1:1 [1].

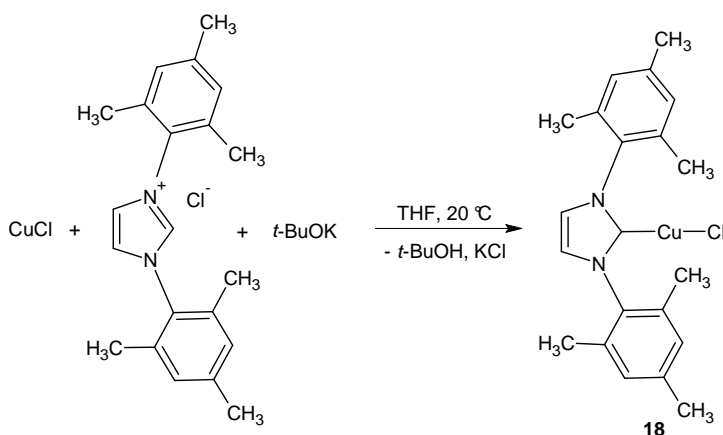


Schéma 4. Příprava chloro-(1,3-bis(2,4,6-trimethylfenyl)imidazol-2-yliden)měďného komplexu.

Rentgenová strukturní analýza tohoto komplexu odhalila lineární koordinaci atomu mědi (úhel mezi C-Cu-Cl je 180 °). Délka vazby mezi Cu-Cl je 2,095 Å, Cu-C je 1,897 Å a C-N je 1,344 Å. Také bylo zjištěno lineární řetězení molekul díky slabým intermolekulárním vazebným interakcím C-H \cdots Cl (Schéma 5). Vzdálenost C-H \cdots Cl je 2,88 Å [1].

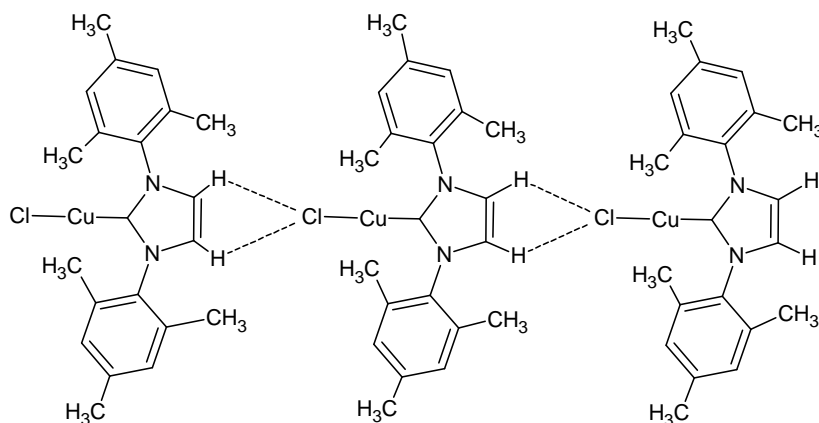


Schéma 5. Prostorové uspořádání jednotlivých molekul sloučeniny 18.

Měď může reagovat s více různými ligandy za vzniku komplexu. Například s imidazoliovým ligandem a cyklopentadienovým ligandem za vzniku měďného komplexu imidazolu spojeného s cyklopentadienovým kruhem pěti koordinačními vazbami [22]. Takovýto komplex byl připraven rozpuštěním BuLi v hexanu, který byl přikapán do suspenze příslušné imidazoliové soli v THF při 0 °C. Molární poměr BuLi : imidazoliové soli byl 1:1. Reakční směs byla pomalu zahřívána až na laboratorní teplotu. Následně byl přidán CuCl a poté cyklopentadienyllithium v THF (Schéma 6) v molárním poměru 1:1. Celá směs byla míchána přes noc. Vznikla žlutá pevná látka ve vysokém výtěžku (90 - 95 %) [22].

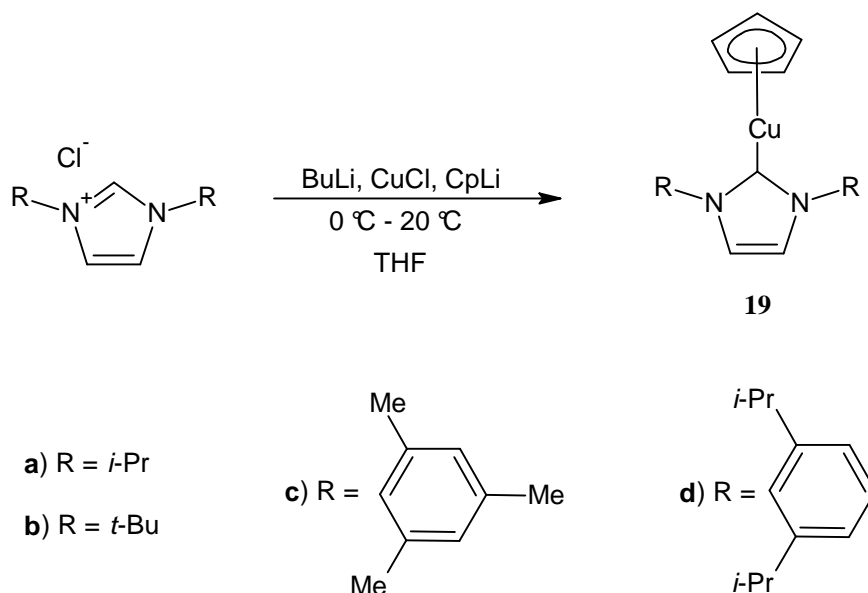


Schéma 6. Schéma reakce derivátů imidazoliové soli s CuCl, deprotonačním činidlem a cyklopentadienyllithiem.

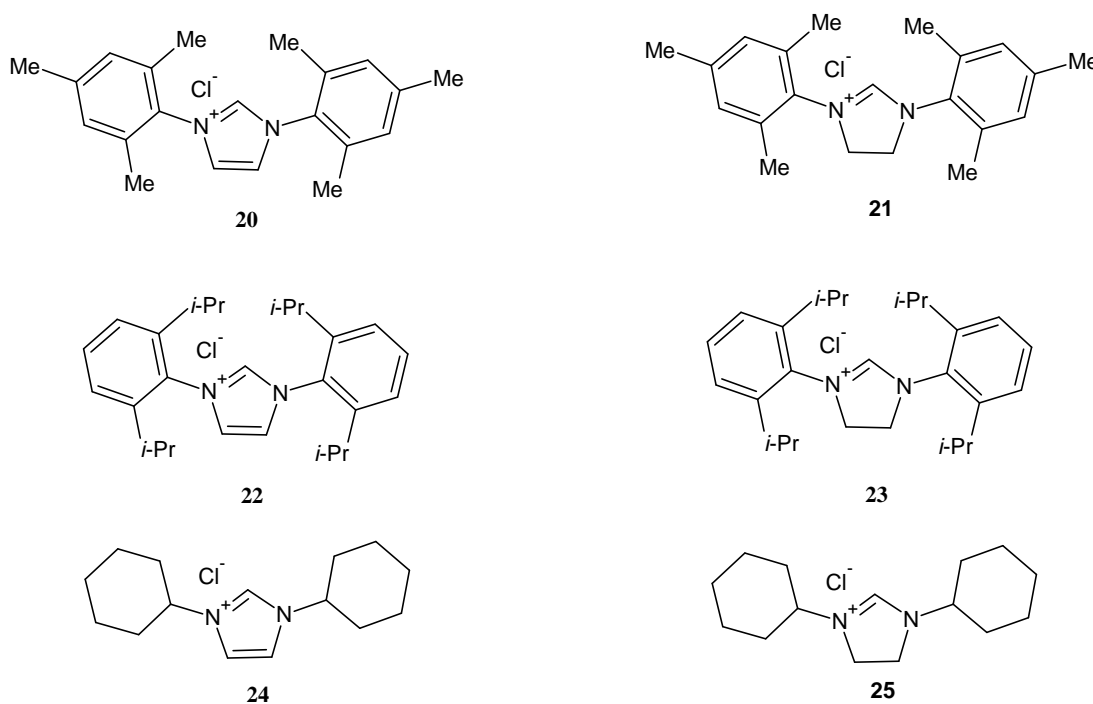
Tyto struktury jsou prokázány RTG strukturní analýzou. Díky této analýze bylo zjištěno, že atom Cu je navázán na každý atom uhlíku cyklopentadienového kruhu koordinační vazbou. Délky těchto vazeb jsou v rozmezí mezi 2,1 – 2,3 Å. Vzdálenost mezi Cu a centrem (těžištěm) cyklopentadienového kruhu roste s rostoucím sterickým objemem substituentů na atomech dusíku. Délka vazby Cu-C(2) komplexů **19a** - **19d** je mezi 1,831 a 1,886 Å. Úhel mezi centrem cyklopentenu-Cu-C(2) je pro komplexy **19b** a **19c** mezi 172-177°. Pro komplex **19a** a **19d** je tento úhel menší, mezi 165,3-168,5°. Cyklopentadienové kruhy svírají s imidazolovými kruhy úhel 82-89,8° [22].

Při studiu těchto reakcí (Schéma 6) bylo zjištěno, že vzniklé komplexy jsou citlivé na vzduch, jsou-li v roztoku a snadno se rozkládají. V pevné fázi jsou stabilnější a rozpadají se až po několika dnech a pod argonem mohou být uchovány několik měsíců beze změny. Teplota, při které se komplexy **19a** – **19d** začínají rozpad klesá v pořadí **19a** (>250 °C) > **19c** (175 °C) > **19d** (120 °C) > **19b** (95 °C) a sterické překážky rostou

v pořadí **19a** < **19c** < **19d** < **19b**. Podle těchto závěrů lze říct, že substituenty na imidazolu hrají důležitou roli v termostabilitě komplexů [22].

2.2.2 Komplexy s vazbou Cu-C derivátů imidazolu s Cu₂O

Další možnou reakční cestou syntézy měďných imidazolových komplexů je reakce imidazoliové soli s Cu₂O. V těchto případech není potřeba deprotonačního činidla. Cu₂O je dostatečně silná báze, aby odtrhla atom vodíku z uhlíku C(2) imidazoliového kruhu [1, 8, 9, 23, 25]. Jako příklad takovéto syntézy jsou reakce Cu₂O s šesti různými imidazoliovými ligandy (Obrázek 1) [9].



Obrázek 4. Ligandy, které byly použity k přípravě měďných komplexů imidazolu.

Reakční směs obsahovala Cu₂O a imidazoliovou sůl (Obrázek 4). Jako rozpouštědlo byl použit CH₂Cl₂, toluen nebo H₂O. Reakční směs byla míchána při laboratorní teplotě 24 h, dokud nevznikla ve směsi barevná pevná látka. Pokud se tak

nestalo, byla směs pomalu zahřívána na teplotu varu rozpouštědla (Schéma 7) [9]. Bylo zjištěno, že při reakci ligandu **20** (Obrázek 4) a Cu_2O kdy reakce probíhala v THF, nebyla tato reakce citlivá na kyslík ani vzdušnou vlhkost. I výsledný měďný komplex byl na vzduchu stabilní. Tuto reakci je možno provádět na vzduchu a není třeba suchých rozpouštědel. Což ulehčí i zlevní práci. [1].

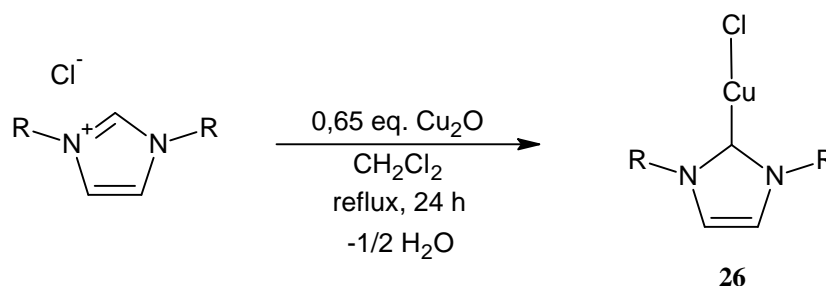


Schéma 7. Syntéza $[\text{CuCl}(\text{NHC})]$ komplexu v CH_2Cl_2

Pokud byl v reakční směsi ligand **20** a **23** (Obrázek 4), nebylo třeba vyšších teplot a reakce probíhala při laboratorní teplotě. Pro ostatní ligandy bylo potřeba zvyšovat teplotu až na bod varu rozpouštědla (CH_2Cl_2) - 40°C . Výtěžek z těchto reakcí byl poměrně malý. Proto byla snaha vystavit reakce vyšším teplotám, aby se reakce urychlila a výtěžek byl vyšší. Byla vyzkoušena další rozpouštědla - toluen a voda. Voda byla zvažována hlavně z důvodu, že imidazolové soli jsou ve vodě zcela rozpustné, což vede k vyššímu výtěžku komplexu. Vyšší výtěžnost byla prokázána u všech ligandů. Nejmenší výtěžky byly při reakci v CH_2Cl_2 , vyšší výtěžky byly v toluenu a nejvyšší výtěžky byly ve vodě [9].

Při reakci ligandu **25** v H_2O a CH_2Cl_2 nevznikl žádný produkt, kdežto v toluenu ano. Pravděpodobný důvod byl ten, že reakce potřebuje vyšší teploty než bod varu CH_2Cl_2 - 40°C . Produkt vzniklý v toluenu byl analyzován pomocí ^1H NMR a ^{13}C NMR spektroskopie. Bylo zjištěno, že nevzniká komplex. V ^{13}C NMR spektru chyběl signál typický pro karboonyl uhlík (chemický posun 200 ppm), ale byl zde signál s menším chemickým posunem (160 ppm). IR spektroskopie odhalila (vibrační pás v oblasti 1670 cm^{-1}), že při této reakci vzniká keton, kdy kyslík je navázán dvojnou vazbou na uhlík C(2) (Schéma 8). Tato struktura byla potvrzena i rentgenovou strukturní analýzou. Délka vazby $\text{C}=\text{O}$ je $1,244 \text{ \AA}$, což odpovídá karbonylové skupině. Příčina, proč se na imidazol navázal

kyslík místo mědi jen v jednom případě, je zatím nejasná a probíhají další studie, aby ji objasnily. Může to být zapojením do transferu kyslíku z Cu_2O po deprotonaci imidazolu [9].

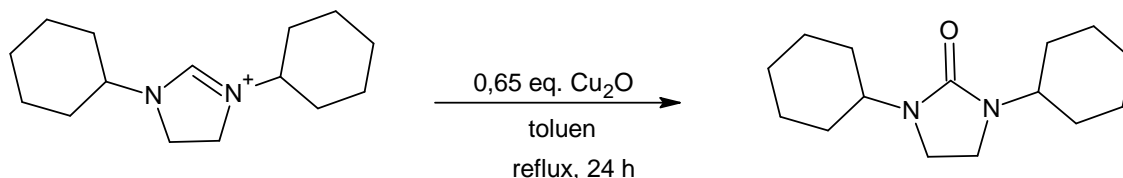
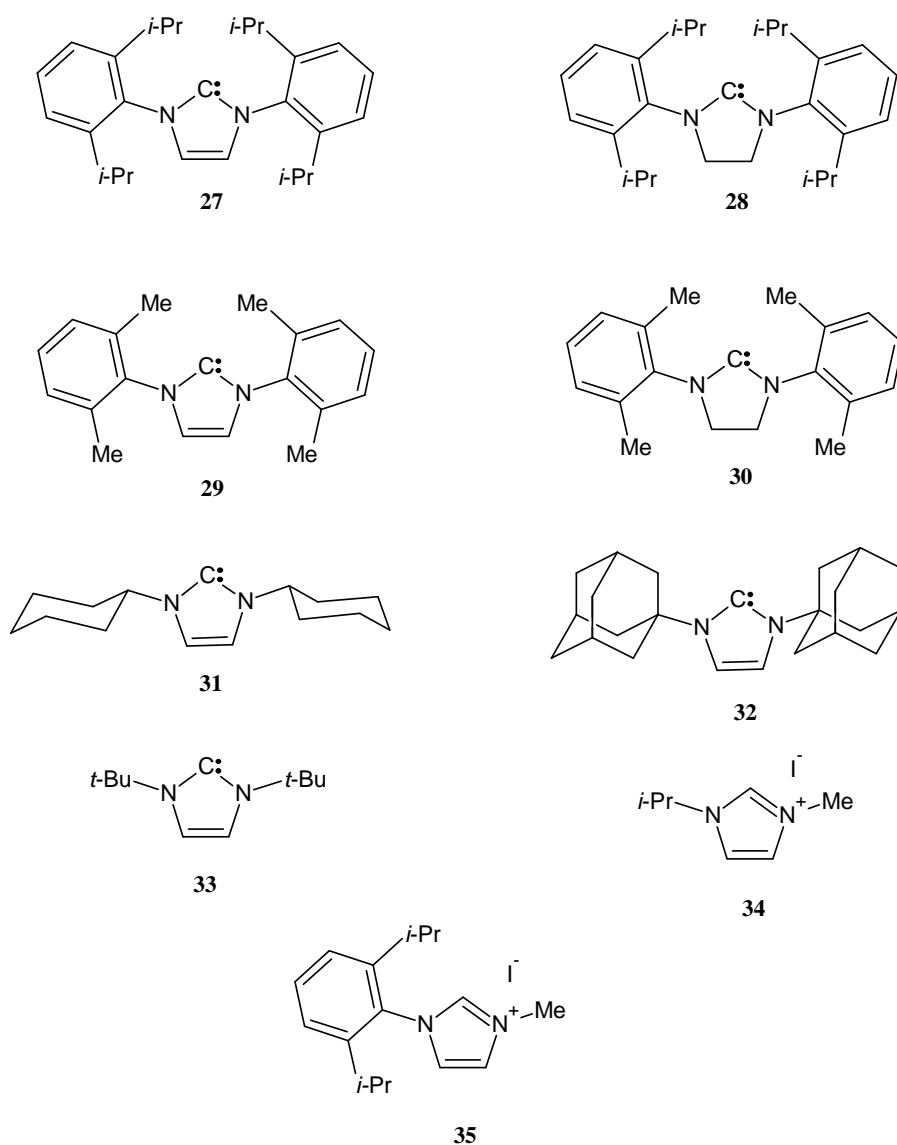


Schéma 8. Reakce ligandu **25** s Cu_2O .

2.2.3 Dimerní sloučeniny imidazolu a mědi

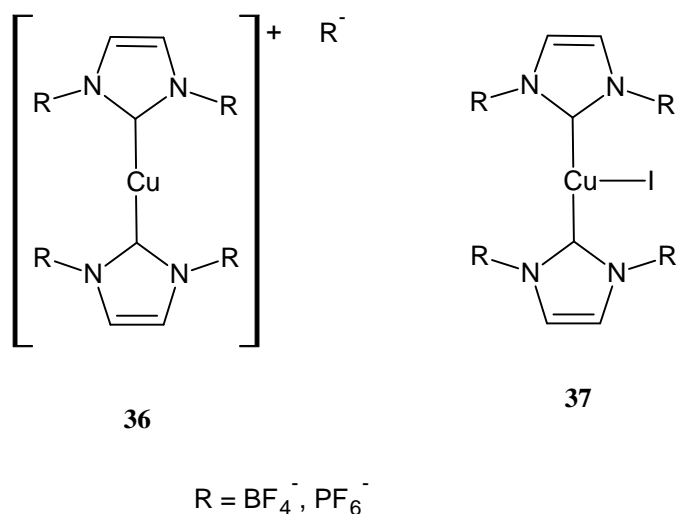
Dimerní komplexy vznikají reakcí imidazoliové soli s deprotonačním činidlem a následnou metalací mědi. Molární poměr imidazolu, báze a mědi je 2:2:1. Nejčastějším zdrojem mědi jsou halogenidy mědi (CuCl , CuCl_2 , $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{Cl}$, atd). Tyto reakce probíhají *in situ*. [10, 31, 32, 33, 34].

Dimerní sloučeniny byly připraveny reakcí chloridu tetra(acetonitril)měďného s imidazoliovou solí a *t*-BuONa v molárním poměru 1:2:2 [10]. Jako rozpouštědlo byl použit THF. Reakce probíhala za laboratorní teploty. Imidazoliová sůl obsahovala jako anion PF_6^- , BF_4^- nebo Γ^- . Přehled použitých ligandů je na Obrázku 5 [10].



Obrázek 5. Deriváty imidazolu, které byly použity k přípravě dimerních sloučenin imidazolu a mědi.

Reakce byly připravovány v nadbytku silné báze, aby došlo k deprotonaci imidazolu na karben. Výsledné komplexy (Obrázek 6) byly stabilní na vzduchu a nebyly náchylné na vlhkost. Výjimkou byly komplexy kdy $R = t\text{-Bu}$, které se začaly rozkládat po několika týdnech [10].



Obrázek 6. *Struktury nově vzniklých dimerních sloučenin.*

Dimerní sloučeniny byly podrobeny rentgenové strukturní analýze. Všechny vzniklé komplexy obsahují centrální atom mědi, na který jsou navázány dva stejné deriváty imidazolu na uhlíky C(2) a C(2') [10, 31]. Výsledné komplexy z ligandů **27-33**, **35** jsou iontové sloučeniny, kdy komplex je kation a anionem je PF_6^- nebo BF_4^- (sloučenina **36**, Obrázek 6) [10]. Tyto anionty jsou spojeny s komplexem slabými intermolekulárními vazebnými interakcemi, kdy fluor interaguje s různými vodíky z komplexu. Vzdálenost nejbližšího $\text{H}\cdots\text{F}$ je kolem 3 Å. Vzdálenost mezi $\text{Cu}\cdots\text{F}$ je 8,338 Å [10]. Úhel mezi C(2)-Cu-C(2') je téměř 180°. Komplexy, které obsahují arylové substituenty na atomech dusíku imidazolu, mají arylovou skupinu natočenou téměř kolmo k rovině imidazolu. Vzdálenost Cu-C(2) je mezi 1,87 a 2,00 Å. Komplexy s objemnými substituenty vzniklých z ligandů **32 a 33** (Obrázek 5) mají vazbu Cu-C delší a imidazoly jsou vůči sobě natočené o téměř 90°. Ostatní komplexy mají imidazoly navzájem natočené o 27 – 67° vůči sobě [10, 31]. Komplex vzniklý z ligandu **34** má na Cu navázaný I (sloučenina **37**, Obrázek 6). Délka vazby Cu-I je 2,762 Å [31]. Délka vazby Cu-I je větší než délka vazby Cu-Cl v ostatních zmíněných komplexech.

2.2.4 Měďné komplexy derivátů imidazolu s vazbou Cu-N

V některých případech se může kov vázat na dusík imidazolového kruhu [4, 17, 35, 36]. V případě měďných komplexů se tak stává, když jsou dva imidazoly navzájem spojená methylenovým můstkem přes uhlíky C(2) nebo když je na uhlíku C(2) navázán jakýkoliv substituent nebo pokud imidazol nemá na sobě navázaný žádný substituent.

Příkladem je komplex připravený reakcí 2,2'-methylendiimidazolu s chloridem měďnatým v methanolu za laboratorní teploty (Schéma 9) [35]. Reakce byla připravována v molárním poměru 1:2 [35].

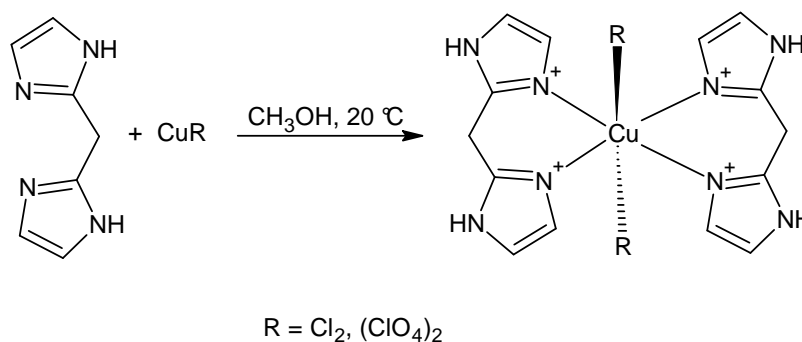


Schéma 9. Příprava komplexu methylen bis(imidazolu) s vazbou Cu-N.

Místo CuCl₂ lze také jako reaktant použít Cu(ClO₄)₂. V obou případech se měď naváže na dusíky imidazolů za vzniku komplexu. Rentgenová strukturní analýza ukázala, že všechny čtyři dusíky, na kterých je navázána měď, jsou v jedné rovině. Chlory (popřípadě chloristany) navázané na atomu mědi jsou v apikálních polohách. Měď je v centru symetrie molekuly a leží v rovině, která je definována čtyřmi dusíky z imidazolů. Délka vazby mezi dusíkem a mědí zůstává stejná při použití chloridu i chloristanu. Rozdíl je pouze v délce vazby Cu-Cl a Cu-O, kdy vazba Cu-Cl je kratší o 0,12 Å než Cu-O [35].

Příkladem komplexu vázaného na dusík imidazolu, kdy imidazol nemá žádný substituent, je komplex vzniklý reakcí CuCl₂, imidazolu a 9,10-dihydro-9-oxo-akridin-N-2,2-dihydroxyethylu v molárním poměru 1:2:2 (Schéma 10) [4]. Reakce byla připravována v ethanolu nebo ve vodě za laboratorní teploty. Po dvou dnech se vytvořily šedofialové krystaly [17].

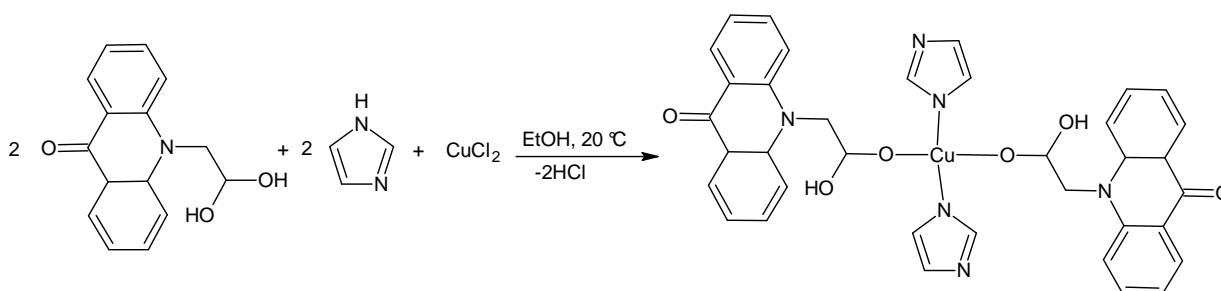


Schéma 10. Příprava komplexu imidazolu a mědi bez přítomnosti deprotonačního činidla.

Vzniklý krystal je složen z komplexní sloučeniny a molekul vody. Jednotlivé komplexy jsou spolu spojeny vodíkovými vazbami O-H \cdots O a N-H \cdots O pocházející z molekul vody a imidazolu. Atom mědi je lokalizován ve středu symetrie a je napojen na dva dusíky dvou imidazolových kruhů a na dva kyslíky karboxylových skupin pocházejících ze dvou 9,10-dihydro-9-oxo-akridin-*N*-2,2-dihydroxyethylů. Délka vazby Cu-N je 1,953 Å a délka vazby Cu-O je 1,977 Å [17].

2.3 Transmetalace stříbrných komplexů

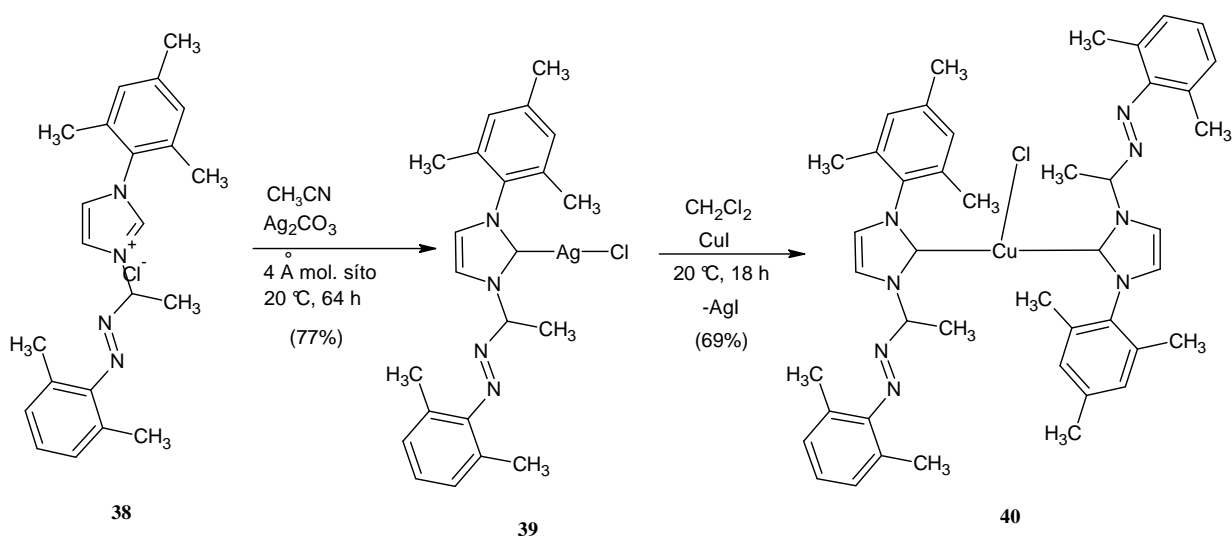
Další velmi používanou cestou přípravy měďných komplexů je transmetalace stříbrných komplexů [37, 10, 34, 31, 38, 39, 40, 41, 47, 48]. Nevýhodou této cesty je to, že stříbrné komplexy se musí připravovat bez přístupu světla.

K příslušné imidazoliové soli se přidá Ag₂O, který slouží jako deprotonační činidlo a odštěpí vodík z uhlíku C(2). Vznikne tak stříbrný komplex imidazolu. Následně se provede transmetalace halogenidem mědi (nejčastěji CuI), kdy proběhne redoxní reakce mezi Cu a Ag. Vznikne měďný komplex imidazolu. Výsledným produktem jsou nejčastěji dimery obsahující dva imidazolové kruhy a jede atom mědi. Tyto reakce také probíhají v inertní atmosféře stejně jako všechny předešlé reakce.

2.3.1 Měďné komplexy

Příkladem měďných komplexů vzniklých transmetalací je komplex **40** (Schéma 11) [34]. Byla připravena výchozí imidazoliová sůl **38** u níž bylo pomocí 1D NOESY

experimentu zjištěno, že tato látka je převážně *E*-izomer. Poměr *E*-izomeru : *Z*-izomeru je 15:1. Pomocí rentgenové strukturní analýzy bylo také zjištěno, že 2,6-dimethylphenylový kruh a imidazolový kruh svírají úhel $99,37^\circ$ a 2,4,6-trimethylphenyl je otočený od imidazolového kruhu o $71,23^\circ$. Následně proběhla komplexace výchozí imidazolové soli **38** a Ag_2CO_3 v acetonitrilu za laboratorní teploty. Reakce trvala 64 h a vznikl stříbrný komplex **39** (Schéma 11). Komplex **39** vznikl v 77% výtěžku a podle 1D NOESY



experimentu vznikl pouze *E*-izomer [34].

Schéma 11. Vznik měďného komplexu transmetalací stříbrného komplexu.

Stříbrný komplex **39** reagoval s jedním ekvivalentem CuI v dichlormethanu za vzniku měďného komplexu **40** v 69% výtěžku (Schéma 11) [34]. Oba karbeny jsou vůči sobě v *trans* konfiguraci. Rentgenovou strukturní analýzou komplexu **40** bylo zjištěno, že délka vazby $\text{Cu}-\text{Cl}$ je $2,4313 \text{ \AA}$. Úhel mezi $\text{C}(1)-\text{Cu}-\text{C}(23)$ je $155,34^\circ$, mezi $\text{C}(1)-\text{Cu}-\text{Cl}$ je $105,35^\circ$ a mezi $\text{C}(23)-\text{Cu}-\text{Cl}$ je $99,29^\circ$. Atom mědi tedy leží v planární rovině komplexu [34].

2.3.2 Měďné komplexy methylenbis(imidazolu)

Příkladem těchto komplexů je komplex **43** [37]. Ten vznikl rozpuštěním imidazoliové soli **41** ($R = \text{CH}_3$) v deionizované vodě s dvojnásobným molárním množstvím Ag_2O a následně s 2,5 molárním množstvím NH_4PF_6 za vzniku stříbrného komplexu **42**. Ten reagoval s CuI za vzniku měďného komplexu **43**, kde dva atomy stříbra byly nahrazeny dvěma atomy mědi (Schéma 12), a žluté sraženiny AgI , která byla následně

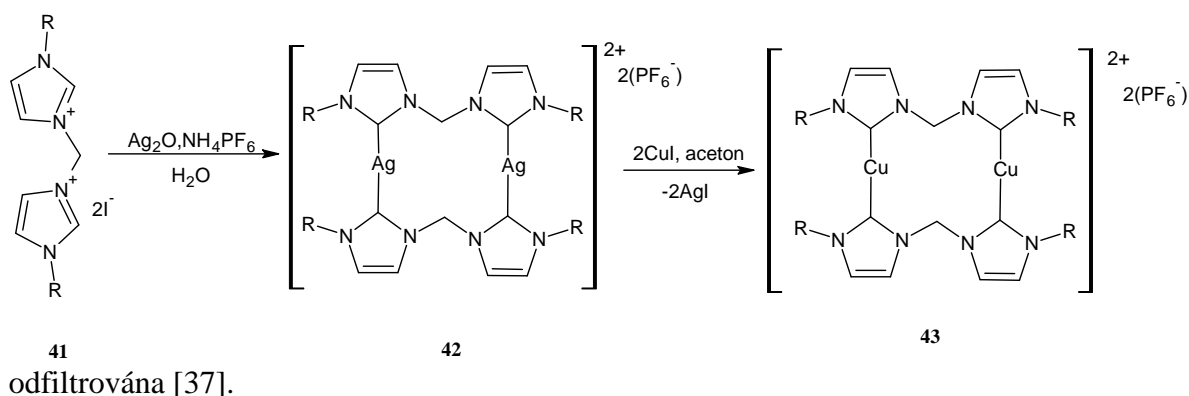


Schéma 12. Reakční schéma transmetalace methylenbis(imidazolového) komplexu.

Pomocí rentgenové strukturní analýzy bylo zjištěno, že komplex **43** obsahuje dva methylen bis(imidazoly) a dva atomy mědi (schéma 12). Atomy mědi jsou navázány na C(2) a C(7) jednoho methylenbis(imidazolu) a na C(2') a C(7') druhého methylenbis(imidazolu). Vzdálenost mezi Cu-Cu je 2,9031 Å a tyto atomy jsou propojeny slabými vazebnými interakcemi. Vzdálenost Ag-Ag je 3,23. Tato vzdálenost je sice větší, ale pro stříbro je to ještě vazebná interakce. Délka vazby Cu-C(2) je 1,918 Å a mezi Cu-C(2') je 1,927 Å. Úhel mezi C(2)-Cu-C(2') je 169,7°. Přilehlý PF_6^- je od centrální mědi vzdálen 3,26 Å [37].

Komplex **43** lze připravit také reakcí imidazoliové soli **41** ($R = i\text{-Pr}$) s AgBF_4 . Molární poměr imidazoliové soli : AgBF_4 je 1 : 2. Reakční směs byla míchána při laboratorní teplotě 16 hod. Vznikl stříbrný komplex **42**, do kterého byl přidán $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ a $t\text{-BuOK}$ v dvojnásobném molárním množství (Schéma 12). Reakční směs byla míchána při

laboratorní teplotě po dobu 16 hod. Vznikla šedá pevná látka – komplex **43**. Pomocí rentgenové strukturní analýzy bylo zjištěno, že délka vazby Cu-C(2) je 2,112 Å. Vzdálenost mezi dvěma centrálními atomy mědi Cu-Cu je 3,2268 Å. Úhel mezi C(2)-Cu-C(2') je 171,5 °. Dva imidazolové kruhy naproti sobě jsou vzájemně pootočený o 44,9 ° [31].

2.4 Sloučeniny imidazoliových solí a CuCl_2^-

Pokud reaguje imidazoliová sůl s halogenem mědi bez přítomnosti deprotončního činidla, mohou namísto komplexů vznikat iontové sloučeniny. Iontové sloučeniny nejsou časté produkty reakcí imidazoliových solí s mědí, jsou spíše výjimkou [43].

Iontová sloučenina imidazolu a mědi byla připravena z imidazoliové soli **45** s CuCl v CHCl_3 v molárním poměru 1:1 (Schéma 14). Reakční směs byla míchána 2 hod při laboratorní teplotě. Alternativou této reakce je reakce měďného komplexu imidazolu **47** s HCl (Schéma 15). Reakční směs byla míchána 48 hod při laboratorní teplotě [43].

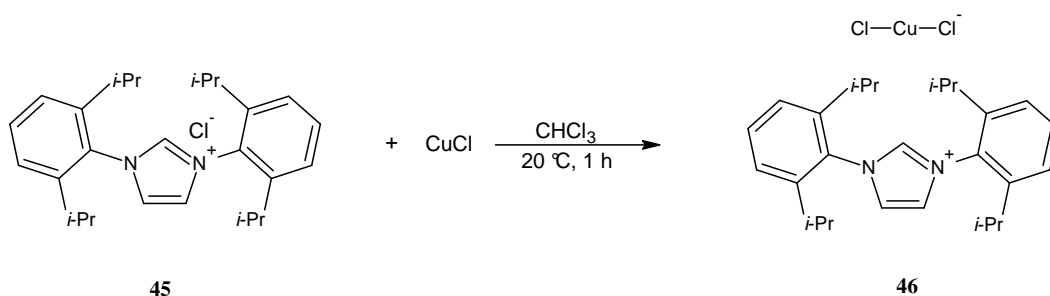


Schéma 13. Syntéza iontové sloučeniny imidazolu a mědi z imidazoliové soli

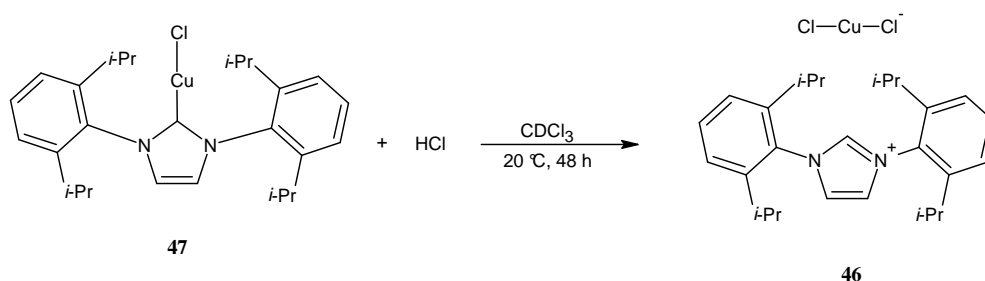


Schéma 14. Syntéza iontové sloučeniny imidazolu a mědi z měďného komplexu imidazolu.

Bylo zjištěno, že bez přítomnosti deprotonačního činidla sloučeniny mědi reagují s imidazoliiovými solemi odlišně na rozdíl od sloučeniny jiných kovů přechodných prvků. Například sloučeniny Pd nepotřebují při reakci s imidazoliiovou solí ke vzniku komplexu deprotonační činidlo. Bylo zjištěno, že lze připravit z komplexu imidazolu a mědi iontovou sloučeninu imidazolia a dihalogenu mědi.

Rentgenová strukturní analýza odhalila, že vznikla iontová sloučenina **46**, kde kationtem je imidazoliiová sůl anion CuCl_2^- . Úhel Cl-Cu-Cl je $171,4^\circ$ a to znamená, že CuCl_2^- je téměř lineární koordinace. Vzdálenost mezi H na C(2) imidazolu a Cl je $2,52 \text{ \AA}$, což naznačuje spojení těchto komponent vodíkovými můstky. Délka vazby mezi Cu a Cl je $2,1 \text{ \AA}$ [43].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

3 FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÉ METODY A PŘÍSTROJOVÁ TECHNIKA

3.1 ESI-MS

Hmotnostní spektra byla měřena na přístroji amaZon X s elektrosprejovým ionizačním zdrojem a iontovou pastí. 1 mg vzorku byl rozpuštěn v 1 ml rozpouštědla (CH_3CN nebo CH_3OH). Z takto naředěného vzorku bylo odebráno 10 μl a toto množství vzorku bylo vpraveno do 990 μl směsi CH_3OH a vody v poměru 1:1. 10-20 $\mu\text{l}/\text{ml}$ takto naředěného vzorku bylo vpraveno kovovou jehlou do přístroje. Průtok vzorku byl 3-5 $\mu\text{l}/\text{min}$. Průtok sušícího plynu (N_2) byl 6 l/min, který měl teplotu 300 °C.

3.2 RTG

Rentgenová strukturní analýza byla prováděna čtyřkruhovým difraktometru KUMA KM-4. K měření difrakce bylo použito rtg. záření s vlnovou délkou 0,71069 Å (Mo, linie K α), měřilo se při teplotě 120 K.

3.3 Teplota tání

Teplota tání byla měřena na přístroji podle Köflera PolyTherm A. Měrný rozsah teplot přístroje je v rozmezí 20 °C – 350 °C.

3.4 NMR

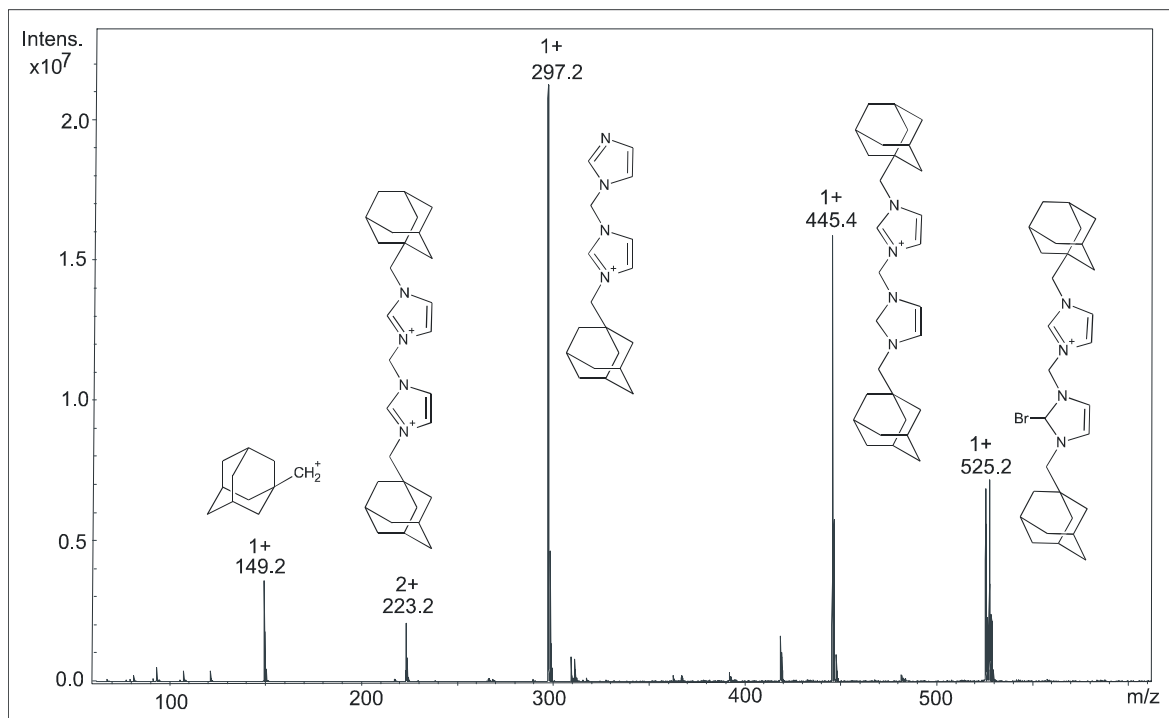
Spektra byla měřena na přístroji AVANCEDRX 300 od firmy Bruker. Vzorky v nedeuterovaném rozpouštědle byly nachystány do kyvet o průměru 4,0 mm, které byly vkládány do originálních NMR kyvet značky Wilmod s vnějším průměrem 5,0 mm. Prostor mezi kyvetami byl vyplněn D_2O . Vzorky v pevném stavu byly nachystány do kyvet o průměru 5,0 mm a rozpuštěny deuterovaným rozpouštědlem. Pro měření ^1H a ^{13}C byl jako vnější standard použit TMS.

4 PŘÍPRAVA CHEMIKÁLIÍ

4.1 Příprava 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolium dibromidu

1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolium dibromid byl vyroben Jarmilou Černochovou z laboratoře 433.

Do 1-adamantylmethyl imidazolu se přidal CH_2Br_2 . Směs se zahřívala nad chlorkalciovým nádstavcem při 80°C olejové lázně. Poměr 1-adamantylmethyl imidazolu : CH_2Br_2 byla (1:11,7). Reakce se vařila cca 7 dnů. V reakční směsi se vytvořila bílá suspenze, která se následně zfiltrovala přes fritu a promyla THF a vysušila. Produkt reakce byl analyzován ESI-MS spektrometrií. Pokud byl na ESI-MS zjištěn meziproduct reakce, reakce byla znovu nasazeno s 1-adamantylmethyl imidazolem. Jako rozpouštědlo byl použit suchý toluen.



Obrázek 7. ESI-MS spektrum 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolium dibromidu, přiřazení fragnentů k jejich strukturním vzorcům.

4.2 Příprava CuCl

CuCl se připravil redukcí síranu měďnatého disířičitanem disodným za přítomnosti chloridu sodného. Rovnice této reakce je níže.



V 125 ml vody se rozpustilo 0,14 molů (34,958 g) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a 0,157 molů NaCl (9,1688 g), směs se zahřála na 60 °C a přidalo se 0,044 molů (8,3644 g) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ v 90 ml vody, a to během 5 minut za stálého míchání. Směs se ochladila, dekantovala se od CuCl, který 2x se promyla vodou, která byla nasycena SO_2 . Roztok se odsál a zbylá pevná látka se promyla CH_3COOH . Poté se produkt dosušil argonem, který byl vháněn do baňky. Vznikl bílý až mírně nazelenalý produkt, který je nutno uchovávat pod argonem aby nedošlo k oxidaci [44].

4.3 Sušení $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

Je použit průmyslově vyráběný $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Lachema n. p. Brno). Sušení probíhá při 100 °C za vakua olejové vývěvy, kdy je voda odpařována do vymrazovačky, která je chlazená tekutým dusíkem. Se ztrátou vody je spojena změna barvy ze zelené na modrozelenou. Tento produkt je nutno uchovávat pod argonem aby se zabránilo oxidaci [45].

4.4 Sušení CuCl_2

Průmyslově vyráběný $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Lachema n. p. Brno) se smíchá s NH_4Cl v molárním poměru 1:2. Suší se při 280 °C za vakua olejové vývěvy, kdy je voda odpařována do vymrazovačky. Se ztrátou vody je spojena se změnou barvy z modré na hnědou. Následně je nutno oddělit CuCl_2 od NH_4Cl . To se provede rozpuštěním směsi v THF, kdy se vytvoří adukt $\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{THF}$. Ten se zfiltruje a vakuově se THF odpaří při 120 °C - 140 °C do vymrazovačky. Zůstane hnědavý CuCl_2 , který je nutno uchovávat pod argonem [45].

4.5 Sušení molekulového síta

Molekulové síto o velikosti 4 Å se přesypalo do baňky s teflonovým ventilem. Takto připravené molekulové síto bylo sušeno v olejové lázni při teplotě 300 °C - 350 °C po dobu 4 hodin za vakua olejové vývěvy. Ve vymrazovačkách, které byly ponořeny v kapalném dusíku se zachytávala veškerá vlhkost z molekulového síta [46].

4.6 Aktivace BTS katalyzátoru

BTS katalyzátor se používá na odstranění kyslíku z plynu, který jím prochází.

500 g BTS katalyzátoru, který má zelenočernou barvu, byl dán do kolony, která se zahřívala elektrickým proudem (kolona obmotaná drátem). Do kolony byl vháněn plyn (H_2). Vodík byl zahříván na teplotu 130 °C a svým tlakem vytlačel H_2O , kterou naabsorboval BTS katalyzátor ze vzduchu. Voda byla odebírána pomocí spodního kohoutu. Aktivace trvala 16 hod. Aktivovaný BTS katalyzátor má černou barvu.

5 PŘÍPRAVA ROZPOUŠTĚDEL

5.1 Sušení DMSO

DMSO byl převeden do vysušeného molekulového síta o velikosti 4 Å. Tady byl 3 týdny ponechán. Celý proces se třikrát opakoval [46].

5.2 Příprava bezvodého CH₃OH

Čistý CH₃OH ze zásobní lahve se přelije do destilační baňky kde se přidají Mg hobliny a připojí se k destilační aparatuře, která je vyfoukaná argonem. Poté se nechá obsah baňky hodinu povařit ($t_v = 65\text{ °C}$) a následně se pomalu destiluje na vpichové koloně do zásobní baňky, která je vyfoukaná argonem. Celá destilace probíhá bez přístupu vzduchu. Suchý CH₃OH se uchovává pod argonem [46].

5.3 Příprava bezvodého CH₃CN

Čistý CH₃CN ze zásobní lahve se přelije do destilační baňky kde se přidá P₄O₁₀ a připojí se k destilační aparatuře, která je vyfoukaná argonem. Poté se nechá obsah baňky půl hodiny povařit ($t_v = 82\text{ °C}$) a následně se pomalu destiluje na vpichové koloně do zásobní baňky, která je vyfoukaná argonem. Celá destilace probíhá bez přístupu vzduchu. Suchý CH₃CN se uchovává pod argonem [46].

5.4 Příprava bezvodého CH₂Cl₂

Čistý CH₂Cl₂ (důkaz čistoty pomocí H₂SO₄ – ve zkumavce se smíchá malé množství H₂SO₄ a CH₂Cl₂. Pokud se roztok zbarví, je CH₂Cl₂ znečištěný a musí se protřepávat s H₂SO₄. Pokud se nezabarví, je CH₂Cl₂ čistý) ze zásobní lahve se přelije do destilační baňky kde se přidá P₄O₁₀ a připojí se k destilační aparatuře, která je vyfoukaná argonem. Poté se nechá obsah baňky půl hodiny povařit ($t_v = 39\text{ °C}$) a následně se pomalu destiluje na vpichové koloně do zásobní baňky, která je vyfoukaná argonem. Celá destilace probíhá bez přístupu vzduchu. Suchý CH₂Cl₂ se uchovává pod argonem. Po destilaci je nutno zjistit, zda je CH₂Cl₂ zcela bezvodý. Z predestilovaného CH₂Cl₂ se odebere několik

mililitrů do malé baňky a přidá se malé množství CaH_2 . Ten reaguje s H_2O za vzniku H_2 , který odchází z roztoku v podobě plynu [46].

5.5 Příprava bezvodého CHCl_3

Čistý CHCl_3 ze zásobní lahve se přelije do destilační baňky kde se přidá P_4O_{10} a připojí se k destilační aparatuře, která je vyfoukaná argonem. Poté se nechá obsah baňky půl hodiny povařit ($t_v = 71\text{ }^\circ\text{C}$) a následně se pomalu destiluje na vpichové koloně do zásobní baňky, která je vyfoukaná argonem. Celá destilace probíhá bez přístupu vzduchu. Suchý CHCl_3 se uchovává pod argonem. Po destilaci je nutno zjistit, zda je CHCl_3 zcela bezvodý. Z předestilovaného CHCl_3 se odebere několik mililitrů do malé baňky a přidá se malé množství CaH_2 . Ten reaguje s H_2O za vzniku H_2 , který odchází z roztoku v podobě plynu [46].

5.6 Příprava bezvodého THF

Čistý THF ze zásobní lahve se přelije do destilační baňky kde se přidá naklepaný Na a připojí se k destilační aparatuře, která je vyfoukaná argonem. Poté se nechá obsah baňky povařit ($t_v = 66\text{ }^\circ\text{C}$) dokud obsah baňky neztmavne až na tmavě modrou a následně se pomalu destiluje na vpichové koloně do zásobní baňky, která je vyfoukaná argonem. Celá destilace probíhá bez přístupu vzduchu. Suchý THF se uchovává pod argonem. Po destilaci je nutno zjistit, zda je THF zcela bezvodý. Z předestilovaného THF se odebere několik mililitrů do baňky a přidá se malé množství CaH_2 . Ten reaguje s H_2O za vzniku H_2 , který odchází z roztoku v podobě plynu [46].

5.7 Odkysličení bezvodého CH_3CN

Bezvodý CH_3CN byl odpipetován do schlenkovy baňky. Baňka s CH_3CN byla vystavena ultrazvuku po dobu 10 min a poté byla 10 min probublávána argonem. Tento proces se opakoval třikrát.

6 LABORATORNÍ PŘÍPRAVA NOVÝCH SLOUČENIN

Celá praktická část této práce se soustředila na syntézu nových sloučenin připravovaných z 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolium dibromidu se solemi mědi. Reakční podmínky byly převzaty z literatury, ve které autoři používali podobné výchozí látky [3]. Všechny dále popisované reakce byly připravovány stejným způsobem a to přidáním měďné nebo měďnaté soli k imidazolovému prekurzoru s postupným zahříváním (na cca 50 °C), dokud nedošlo ke změně barvy roztoku. Reakce byly vedeny v inertní atmosféře (Ar, N₂) a byla používána bezvodá rozpouštědla.

6.1 Reakce 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazoliu dibromidu s CuBr₂

Bylo provedeno několik reakcí CuBr₂ s 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolium dibromidem v molárním poměru 1:1. Příprava nové sloučeniny probíhala tak, že do 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolium dibromidu - sloučenina **1** rozpuštěného ve 20 ml CH₃CN byl pomalu přikapán CuBr₂ rozpuštěný v 5 ml CH₃CN (1-2 hod) (Schéma 15) a reakční směs byla míchána při laboratorní teplotě 24 hod. Po této době nevznikla pevná látka a roztok měl fialovočernou barvu. Poté byla reakční směs zahřáta na teplotu 50 °C pod zpětným chladičem a při této teplotě byla ponechána 5-6 hod dokud nenastala změna barvy roztoku z fialovočerné na černozelelou. Následně se nechala reakční směs samovolně vychladnout na laboratorní teplotu. Při ochlazení začaly vznikat fialové krystaly – iontová sloučenina **2**. Krystaly byly podrobeny RTG analýze (Obrázek 8 a 9), hmotnostní spektrometrii ESI-MS (Obrázek 10) aby se zjistila jejich struktura. U krystalů byla změřena teplota tání $t_f = 250\text{ °C} - 252\text{ °C}$.

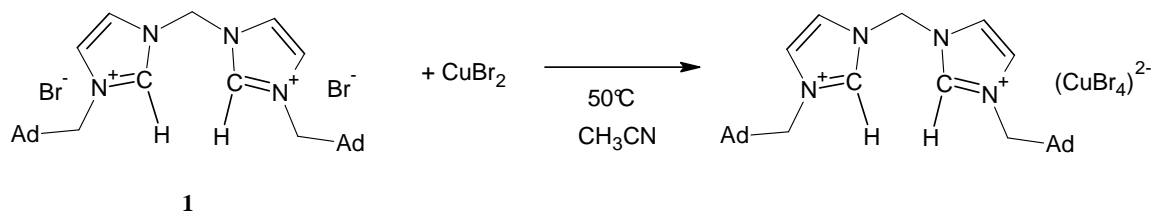
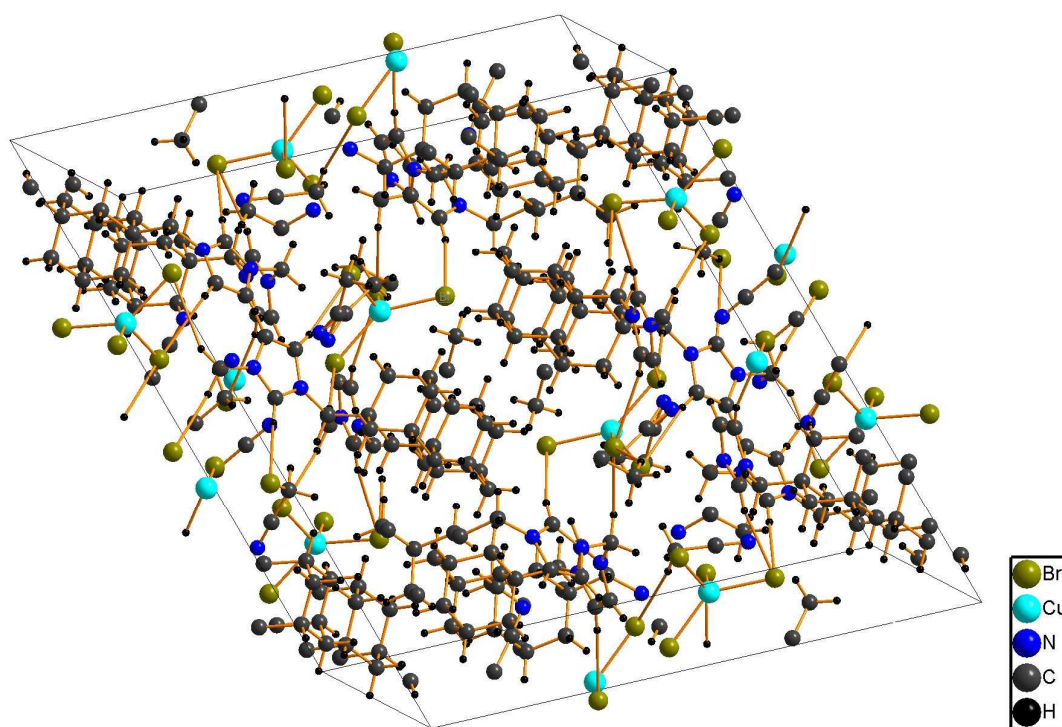
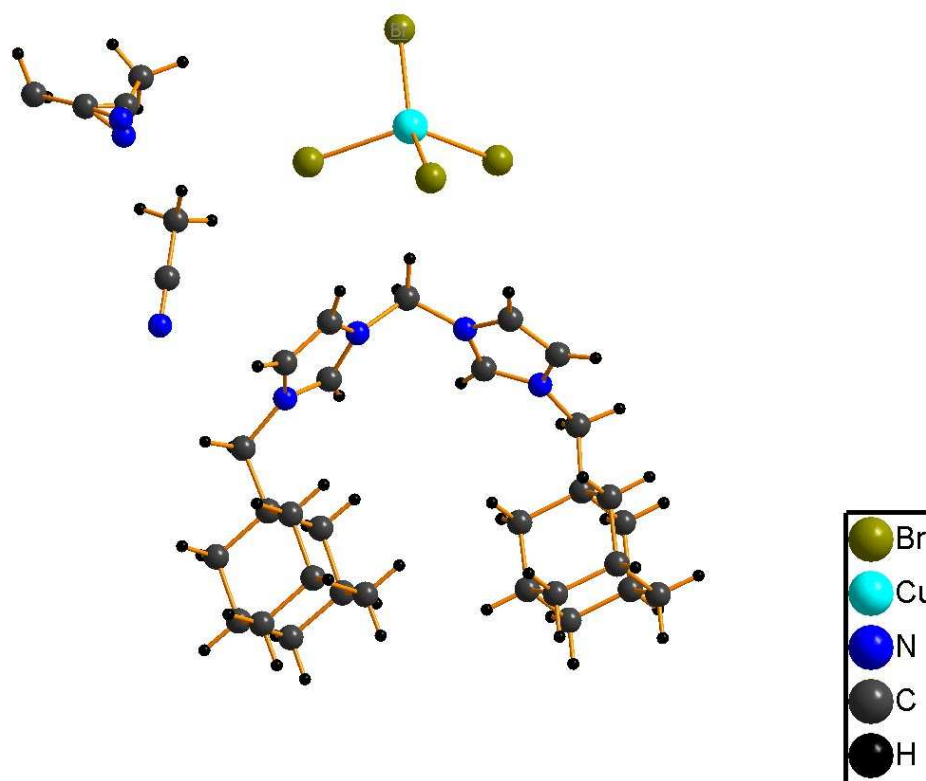


Schéma 15. Schéma předpokládané reakce 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolium dibromidu s CuBr_2 .

Rentgenová strukturní analýza prokázala vznik iontové sloučeniny **2** (Obrázek 8 a 9). Krystalografická třída je triklinická. Molekula obsahuje rovinu symetrie, která prochází uhlíkem methylenového můstku mezi dvěma imidazoliiovými kruhy a obsahuje oba vodíky na atomu uhlíku. Struktura krystalu obsahuje i molekuly rozpouštědla (CH_3CN). Úhel mezi $\text{N}(1)\text{-C}(\text{methylenového můstku})\text{-N}(1')$ je $112,7^\circ$. Další krystalografická data sloučeniny **2** jsou uvedeny v Příloze 1.



Obrázek 8. Vyplněná buňka sloučeniny **2**.



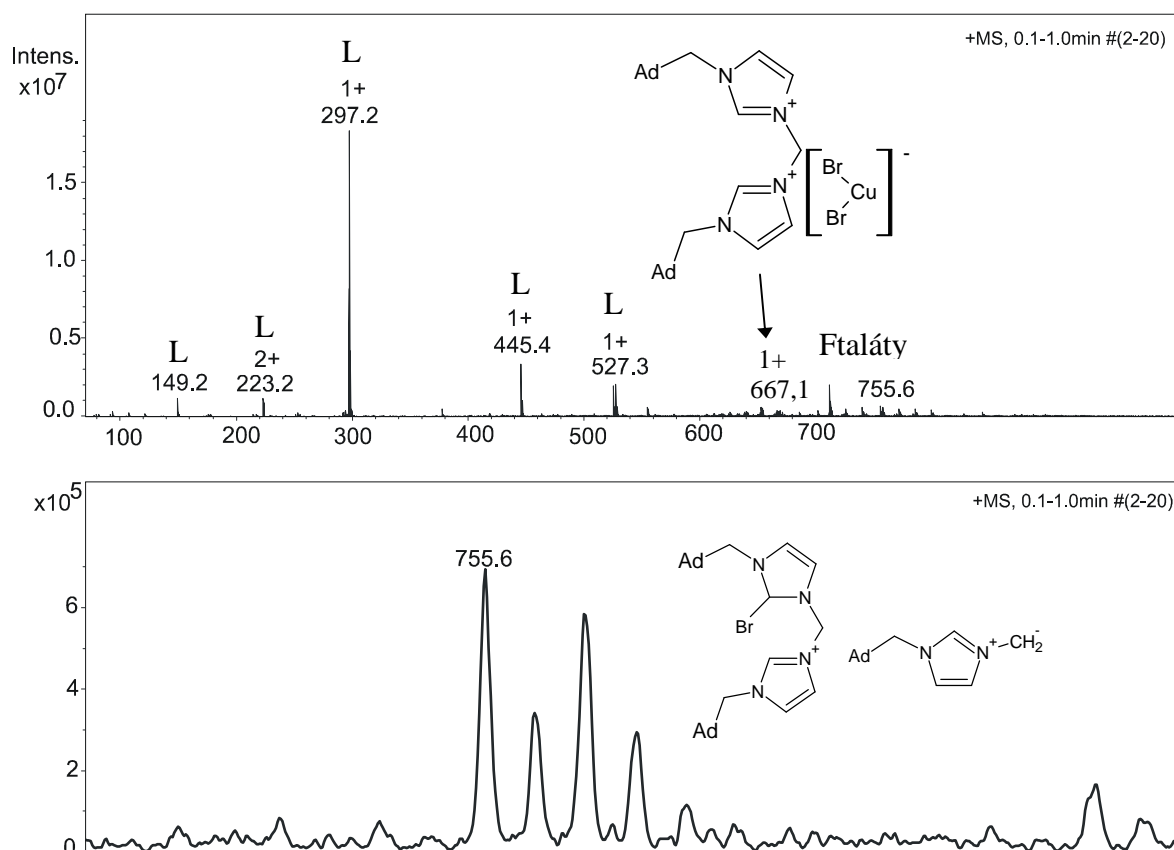
Obrázek 9. Rentgenová struktura iontové sloučeniny 2.

Sloučeninu 2 lze srovnat se sloučeninou známou z literatury 3,3'-dimethyl-1,1'-methylendiimidazolium tetrachlorocobaltátem (Tabulka 3) [26]. Tyto sloučeniny mají odlišnou krystalografickou třídu. Úhly mezi jednotlivými atomy jsou si velmi podobné a délky vazeb v imidazoliovém kruhu se liší o setiny.

Tabulka 3. Délky vazeb (Å) a velikosti úhlů (°) pro jednotlivé atomy ve sloučenině 2 a ve známé sloučenině 3,3'-dimethyl-1,1'-methylendiimidazolium tetrachlorocobaltátu.

Sumární vzorec	$C_{33}H_{48}Br_4CuN_6$	$C_9H_{14}Cl_4CoN_4$
Krystalografická třída	triklinická	monoklinická
N(1)-C(6)-N(1') (°)	112,7	111,4
N(1)-C(2)-N(3) (°)	108,2	108,8
C(2)-N(3) -C(4) (°)	108,9	108,8
N(3)-C(4)-C(5) (°)	106,7	107,3
C(4)-C(5)-N(1) (°)	106,6	107,1
C(5)-N(1)-C(2) (°)	109,7	108,1
C(6)-N(1) (Å)	1,459	1,461
N(1)-C(2) (Å)	1,324	1,327
C(2)-N(3) (Å)	1,323	1,313
N(3)-C(4) (Å)	1,387	1,365
C(4)-C(5) (Å)	1,358	1,336
C(5)-N(1) (Å)	1,370	1,374

V ESI-MS (Obrázek 10) byly naměřeny fragmenty, které ukazují na vznik sloučeniny methylenbis(imidazolu) s mědí a bromem. Klastru ($m/z = 667,1$) odpovídá sumární vzorec $C_{29}H_{42}Br_2CuN_4^+$ a klastru ($m/z = 755,6$) odpovídá sumární vzorec $C_{44}H_{64}BrN_6^+$. Fragmenty nad ($m/z = 711,5$) patří ftalátům, které se dostaly do vzorku ze zásobní nádoby ligandu. Zbylé fragmenty ve spektru patří výchozí imidazoliové soli na kterou se rozpadá produkt reakce. Fragmenty jsou přiřazeny k sumárním vzorcům v Tabulce 4.

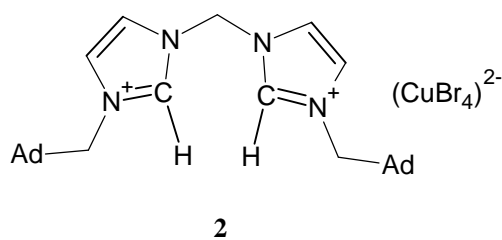


Obrázek 10. Hmotnostní spektrum vzniklé sloučeniny **2** s přiřazenými fragmenty k strukturálním vzorcům, měřené v CH_3CN a H_2O v poměru 1:1 (L = fragmenty shodné s fragmenty výchozí látky).

Tabulka 4. Přiřazené hodnoty m/z fragmentů z hmotnostního spektra sloučeniny **2** k jejich sumárním vzorcům.

m/z	Monoizotopická hmotnost (Da)	Sumární vzorec	Relativní intenzita (%)
755,6	775,437027	$C_{44}H_{64}BrN_6^+$	4
667,1	667,107208	$C_{29}H_{42}Br_2CuN_4$ +	2,4
525,3	525,258729	$C_{29}H_{42}BrN_4^+$	11,2
445,4	445,332574	$C_{29}H_{41}N_4^+$	18,3
297,3	297,207373	$C_{18}H_{25}N_4^+$	100
223,2	446,33985	$C_{29}H_{42}N_4^{2+}$	4,6
149,2	149,132477	$C_{11}H_{17}^+$	5,9

Výsledná struktura produktu reakce 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolium dibromidu s $CuBr_2$ byla objasněna pomocí RTG spektroskopie a ESI-MS spektrometrie. Produkt této reakce je sloučenina **2** na obrázku 11.



Obrázek 11. Struktura sloučeniny **2**.

6.2 Reakce 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolium dibromidu s CuCl_2

Bylo provedeno několik reakcí CuCl_2 s 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolium dibromidem v molárním poměru 1:1. Příprava nové sloučeniny probíhala tak, že do 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolium dibromidu - sloučenina **1** rozpuštěného ve 20 ml CH_3CN byl pomalu přikapán CuCl_2 rozpuštěný v 5 ml CH_3CN (1-2 hod) (Schéma 16) a reakční směs byla míchána při laboratorní teplotě 24 hod. Po této době nevznikla pevná látka a roztok měl hnědočervenou barvu. Poté byla reakční směs zahřáta na teplotu $50\text{ }^\circ\text{C}$ pod zpětným chladičem a při této teplotě byla ponechána 5-6 hod dokud nenastala změna barvy roztoku z hnědočervené na hnědou. Následně se nechala reakční směs samovolně vychladnout na laboratorní teplotu. Po 24 hod při laboratorní teplotě z roztoku samovolně vykristalizovaly hnědé krystaly – sloučenina **3**. Krystaly byly podrobeny hmotnostní spektrometrii ESI-MS (Obrázek 12 a 13) a NMR spektroskopii (Obrázek 14) aby se zjistila jejich struktura. U krystalů byla změřena teplota tání $t_f = 210\text{ }^\circ\text{C} - 214\text{ }^\circ\text{C}$.

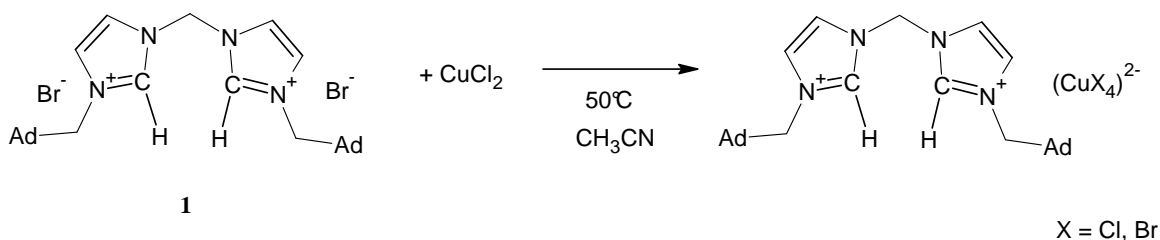
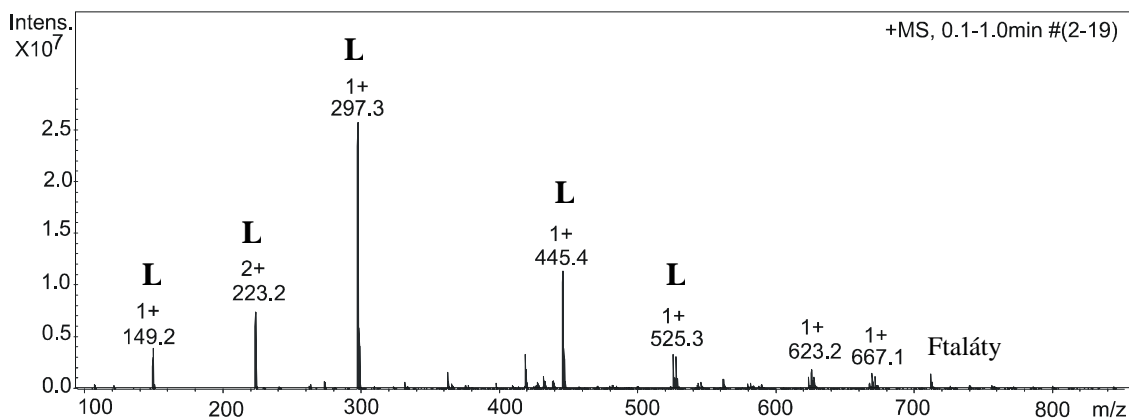


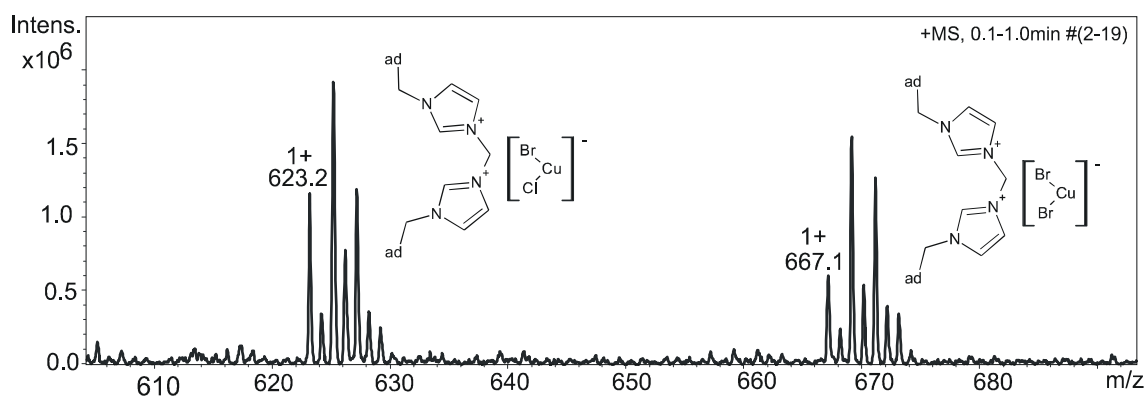
Schéma 16. Schéma předpokládané reakce 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolium dibromidu s CuCl_2 .

Vzniklé hnědé krystaly – sloučenina **3** byly podrobeny ESI-MS spektrometrii, kde byla vzniklá sloučenina rozbita na fragmenty, které ukázalo hmotnostní spektrum. V naměřeném hmotnostním spektru (Obrázek 12 a 13, Tabulka 5) byly zjištěny dva fragmenty, které ukazují na vznik sloučeniny methylenbis(imidazolu) s mědí a halogenem. Klastru ($m/z = 667,1$) odpovídá sumární vzorec $\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{Br}_2\text{CuN}_4^+$ a klastru ($m/z = 625,2$) odpovídá sumární vzorec $\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{BrClCuN}_4^+$. Zbylé fragmenty ve spektru patří výchozí

imidazoliové soli na kterou se rozpadá produkt reakce. Fragmenty nad ($m/z = 711,5$) patří fthalátům, které se dostaly do vzorku ze zásobní nádoby ligandu. Fragmenty jsou přiřazeny k sumárním vzorcům v tabulce 5.



Obrázek 12. Celé ESI-MS spektrum vzniklé hnědé látky – sloučeniny 2. Jako rozpouštědlo byl použit CH_3CN a H_2O v poměru 1:1 (L = fragmenty shodné s fragmenty výchozí látky).

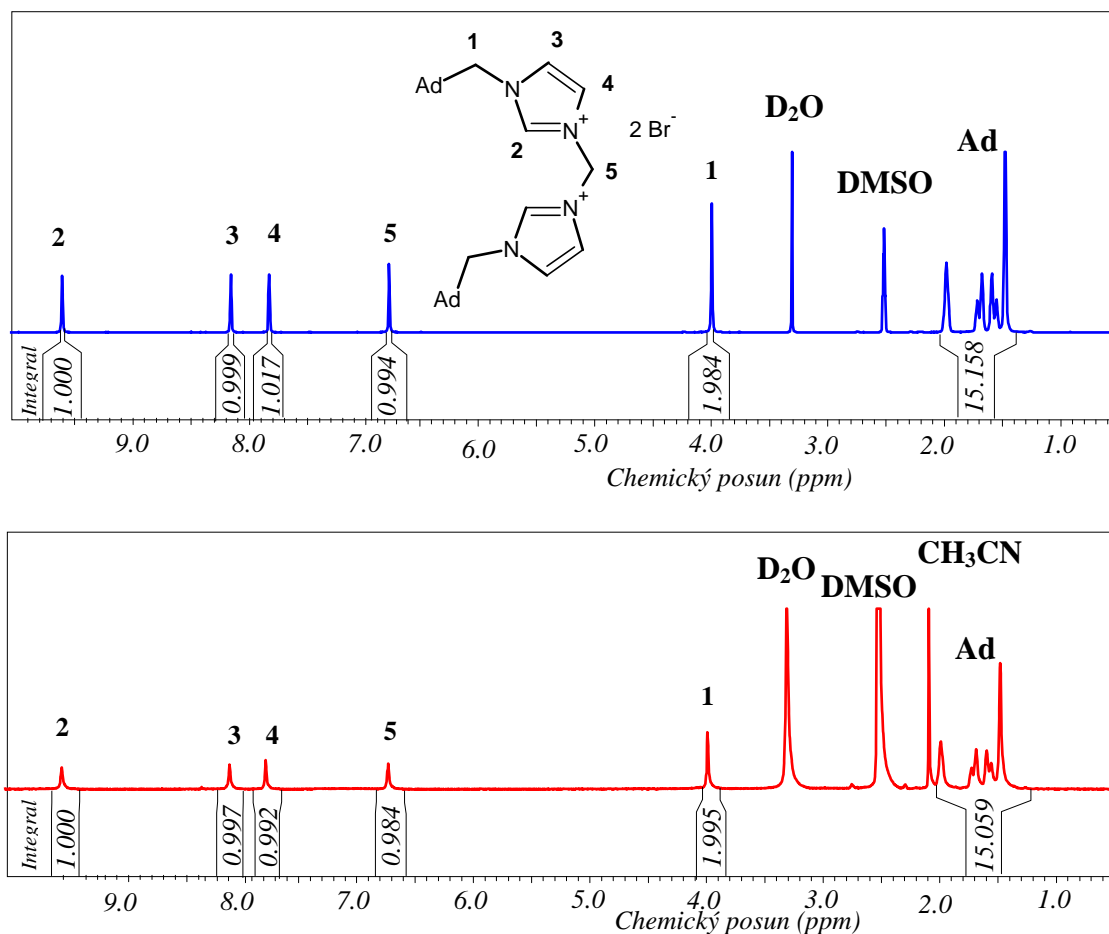


Obrázek 13. Výřez z hmotnostního spektra sloučeniny 2.

Tabulka 5. Přiřazené hodnoty m/z fragmentů z hmotnostního spektra sloučeniny **3** k jejich sumárním vzorcům.

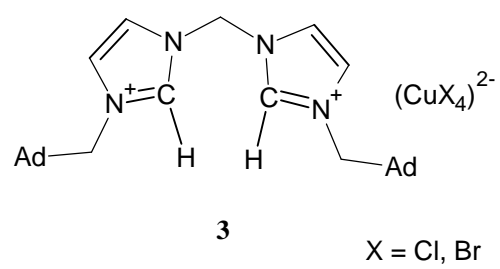
m/z	Monoizotopická hmotnost (Da)	Sumární vzorec	Relativní intenzita (%)
667,1	667,107208	$C_{29}H_{42}Br_2CuN_4^+$	6,0
623,2	623,157731	$C_{29}H_{42}BrClCuN_4$ +	7,5
525,3	525,258729	$C_{29}H_{42}BrN_4^+$	12,9
445,4	445,332574	$C_{29}H_{41}N_4^+$	44,3
297,3	297,207373	$C_{18}H_{25}N_4^+$	100,0
223,2	446,33985	$C_{29}H_{42}N_4^{2+}$	29,1
149,2	149,132477	$C_{11}H_{17}^+$	15,4

Porovnáním 1H NMR spektra výchozí látky a vzniklých krystalů (Obrázek 14) bylo zjištěno, že výchozí imidazoliová sůl je součástí nově vzniklé sloučeniny **3**. V obou spektrech byly nalezeny píky pro adamantanové vodíky (chemický posun 1,5 – 2 ppm). Podle integrálu bylo zjištěno, že tyto píky patří 15 vodíkům. H_2C -Ad mají chemický posun kolem 3,9 ppm. Pomocí integrálu bylo zjištěno, že tento signál odpovídá dvěma vodíkům. Vodíky methylenového můstku mezi dvěma imidazoly jsou zobrazeny v oblasti 6,7 ppm a jsou způsobeny dvěma vodíky. Vodíky na imidazoliovém kruhu mají chemický posun 7,7; 8,1 a pro $HC(2)$ 9,5 ppm. Tyto signály odpovídají vždy jednomu vodíku. Signály výchozí látky a sloučeniny **3** mají rozdíl chemického posunu $\pm 0,1$ ppm. Jinak jsou tato spektra téměř identická. Dále byly ve spektrech zobrazeny píky rozpouštědel. D_2O má chemický posun 3,29 ppm, DMSO leží v oblasti s chemickým posunem 2,5 a CH_3CN se vyskytuje v oblasti s chemickým posunem 2,07.



Obrázek 14. Porovnání ¹H NMR spektra výchozí látky (1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolium dibromidu) v d₆-DMSO (modré spektrum) a sloučeniny **2** připravené v CH₃CN a měřené v d₆-DMSO (červené spektrum).

Spojením informací, které byly získány z ESI-MS spektra a ¹H NMR spektra, lze objasnit strukturu připravené látky. Jedná se o iontovou sloučeninu **3**, kde kation je methylenbis(imidazolium) a anion je tetrahalogen mědi. Poměr atomů Br a Cl na atomu Cu není znám, protože v hmotnostním spektru se objevují pouze fragmenty analyzované látky. K přesnému zjištění struktury by bylo třeba RTG spektroskopie, ale vzniklé krystaly nebyly k této analýze vhodné. Produkt reakce je na Obrázku 15. Tato látka vznikla pravděpodobně tak, že CuCl₂ na sebe navázal bromidy snadněji, než aby odtrhl vodík z uhlíku C(2) a navázal se místo něj.



Obrázek 15. *Struktura produktu 3.*

6.3 Reakce 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolium dibromidu s CuCl_2 a $t\text{-BuOK}$

Protože při první reakci 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolium dibromidu s CuCl_2 vznikla iontová sloučenina a ne komplex, bylo do další reakce přidáno deprotonačního činidla ($t\text{-BuOK}$), které by mělo napomoci vzniku komplexu. Přidání $t\text{-BuOK}$ k imidazoliové soli by mělo odtrhnout vodík na uhlíku C(2) a následným přidáním CuCl_2 by mělo dojít k vytvoření komplexu.

V 20 ml CH_3CN bylo rozpuštěno $7,7 \cdot 10^{-5}$ molů ($46,6 \cdot 10^{-3}$ g) (1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolium dibromidu - sloučenina **1**, do kterého bylo pomalu (1 hodinu) přikapáno $14,2 \cdot 10^{-5}$ molů ($17,4 \cdot 10^{-3}$ g) $t\text{-BuOK}$ rozpuštěného v 5 ml CH_3CN . Ihned po přikapání měl roztok žlutooranžovou barvu. Reakce byla míchána 3 h při laboratorní teplotě. Poté bylo do reakční směsi pomalu přikapáno $7,6 \cdot 10^{-5}$ molů ($10,3 \cdot 10^{-3}$ g) CuCl_2 rozpuštěného v 5 ml CH_3CN (Schéma 17). Dále byla reakce míchána při laboratorní teplotě 24 hodin. Po 24 hodinách měl roztok zelenohnědou barvu. Poté byla směs pomalu zahřívána až na teplotu 50°C po dobu 5,5 h pod zpětným chladičem. Vznikl hnědozelený roztok s hnědozelenou pevnou látkou. Z roztoku bylo odpařeno rozpouštědlo a pevná látka – sloučenina **4** byla podrobena hmotnostní spektrometrii ESI-MS a ^1H NMR.

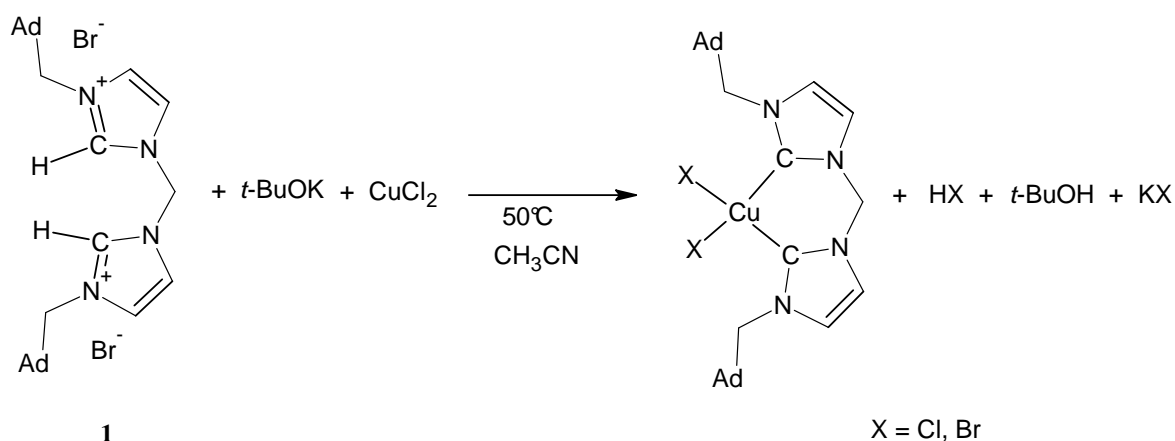
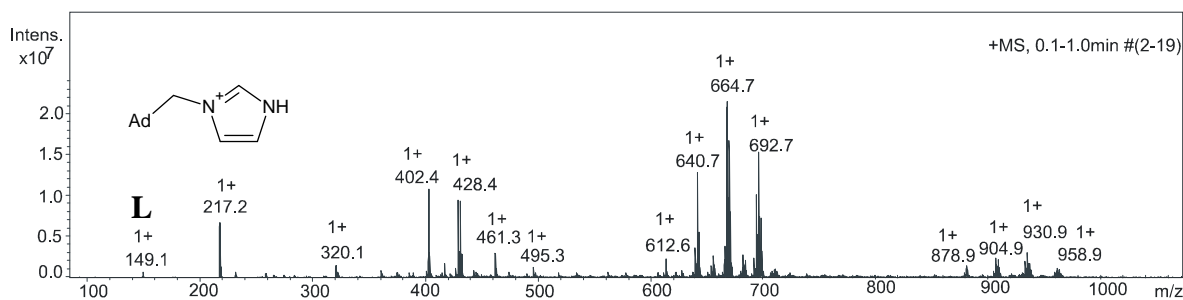


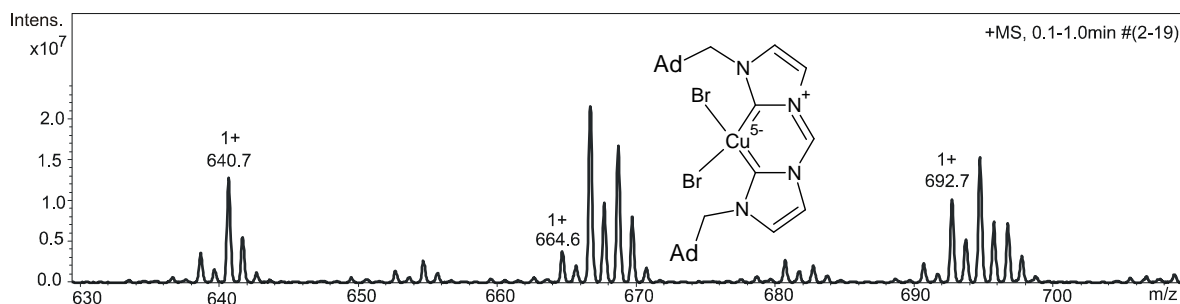
Schéma 17. Předpokládané schéma reakce 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolium dibromidu s CuCl_2 a $t\text{-BuOK}$ za vzniku komplexu.

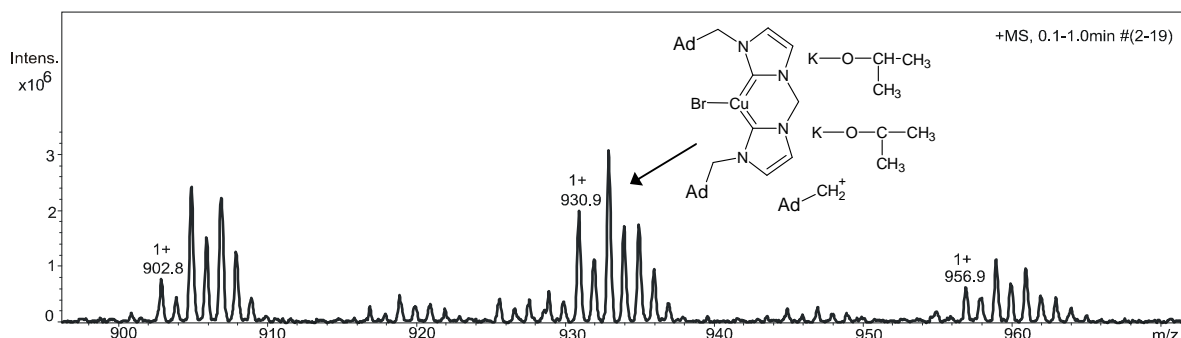
V naměřeném hmotnostním spektru sloučeniny **4** (Obrázek 16 a 17, Tabulka 6) byl zjištěn klastr ($m/z = 664,6$), který odpovídá sumární vzorec $C_{29}H_{41}Br_2CuN_4^+$. Lze tedy usuzovat, že vznikl komplex, kdy Cu je navázaná na oba uhlíky C(2) obou imidazoliových kruhů. Na mědi jsou navázány dva atomy bromu. Ve spektru je spousta fragmentů, které jsou si velmi podobné. Pravděpodobně vzniklo více produktů. Fragmenty ($m/z = 692,7$) a ($m/z = 930,9$) obsahují ve své struktuře jeden atom bromu a jeden atom mědi. Klustry ($m/z = 664,6$), ($m/z = 956,9$) a ($m/z = 902,9$) obsahují ve své struktuře jeden atom mědi a dva atomy bromu. Tyto fragmenty se nepovedlo přesněji určit. Jedním z více produktů reakce

1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolium dibromidu s $CuCl_2$ a $t-BuOK$ je měďnatý komplex methylenbis(imidazolu). Další naměřené klustry obsahují vedlejší produkty reakce (zreagované deprotonační činidlo) (Tabulka 6).



Obrázek 16. Celé hmotnostní spektrum sloučeniny **4** měřené v $CH_3CH : H_2O$ v poměru 1 : 1. ($L =$ fragmenty shodné s fragmenty výchozí látky).





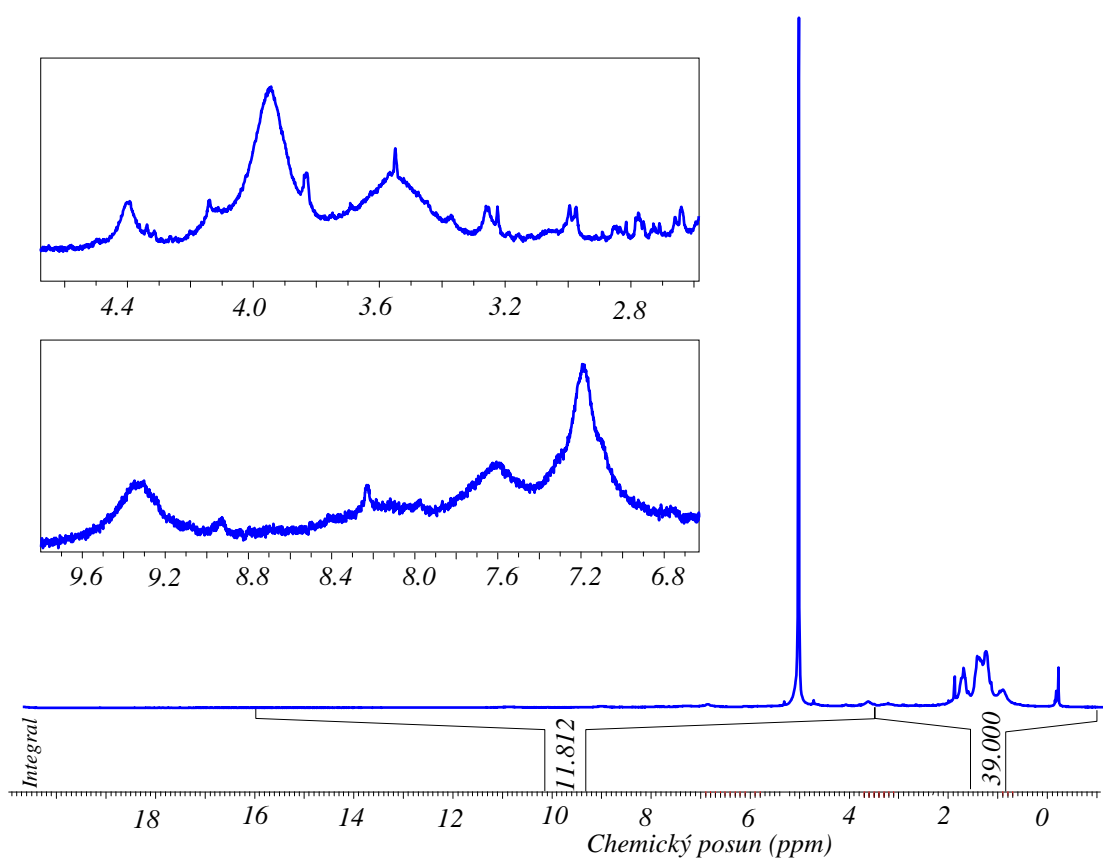
Obrázek 17. Výřezy z hmotnostního spektra sloučeniny 4.

Tabulka 6. Přiřazené hodnoty m/z fragmentů z hmotnostního spektra sloučeniny 4 k jejich sumárním vzorcům.

m/z	Monoizotopická hmotnost (Da)	Sumární vzorec	Relativní intenzita (%)
956,9	Struktura obsahuje Cu a 2Br		
930,9	930,3257771	$C_{46}H_{70}BrCuK_2N_4O_2$ +	14,3
902,4	Struktura obsahuje Cu a 2Br		
692,7	Struktura obsahuje Cu a Br		
664,6	664,085928	$C_{29}H_{39}Br_2CuN_4^+$	100
217,2	217, 69925	$C_{14}H_{21}N_2^+$	31,4
149,2	149,132477	$C_{11}H_{17}^+$	2,8

V 1H NMR spektru (Obrázek 18) měřeném v CH_2Cl_2 bylo zjištěno velké množství signálů, které se vzájemně překrývají. Podle tvaru signálů v oblasti 6 - 8,6 ppm lze usuzovat, že při reakci vznikl polymer. Další typický tvar signálů polymeru je v oblasti 3,5 ppm. Signál rozpouštědla (CH_2Cl_2) je v oblasti s chemickým posunem 5,3 ppm. Teoreticky

je v adamantanové části 30 vodíků a v bis(imidazoliové) části 12 vodíků. Dále je ve sloučenině 10 vodíků pocházejících z *t*-BuOH. Ve spektru je poměr integrálu imidazolové části (18 – 3,5 ppm) : adamantanové a methylové části (3,5 - (-1) ppm) je 11,812: 39,000. To odpovídá počtu vodíků v imidazolové části a počtu vodíků v adamantanech sečtené s vodíky tercbutanolátu.



Obrázek 18. ^1H NMR spektrum sloučeniny 4 měřené v $d_2\text{-CH}_2\text{Cl}_2$.

Spojením informací, které byly získány z ESI-MS spektra a ^1H NMR spektra lze přiblížit strukturu sloučeniny 4. Pravděpodobně se jedná o polymerní sloučeninu obsahující v molekule různé deriváty 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolu obsahující měď a halogen (Br, Cl).

6.4 Reakce 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolium dibromidu s CuBr_2 a $t\text{-BuOK}$

V 20 ml CH_3CN bylo rozpuštěno $7,8 \cdot 10^{-5}$ molů ($47,9 \cdot 10^{-3}$ g) (1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolium dibromidu - sloučenina **1**, do kterého bylo pomalu (2 hodiny) přikapáno $16,2 \cdot 10^{-5}$ molů ($29,4 \cdot 10^{-3}$ g) $t\text{-BuOK}$ rozpuštěného v 5 ml CH_3CN . Ihned po přikapání měl roztok žlutooranžovou barvu. Reakce byla míchána 2 h při laboratorní teplotě. Poté bylo do reakční směsi pomalu přikapáno $8,1 \cdot 10^{-5}$ molů ($17,9 \cdot 10^{-3}$ g) CuBr_2 rozpuštěného v 5 ml CH_3CN (Schéma 18). Dále byla reakce míchána při laboratorní teplotě 24 hodin. Po 24 hodinách měl roztok zelenohnědou barvu. Poté byla směs pomalu zahřívána až na teplotu $50\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 6 h pod zpětným chladičem. Vznikl hnědozelený roztok s hnědozelenou pevnou látkou. Z roztoku bylo odpařeno rozpouštědlo a pevná látka – sloučenina **5** byla podrobena ^1H NMR spektroskopii. U vzniklé látky byla změřena teplota tání $t_f = 86\text{ }^\circ\text{C} - 101\text{ }^\circ\text{C}$.

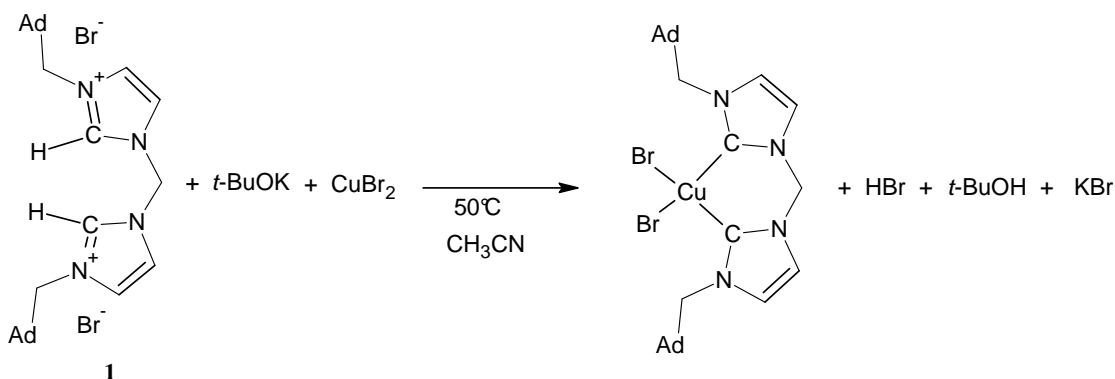
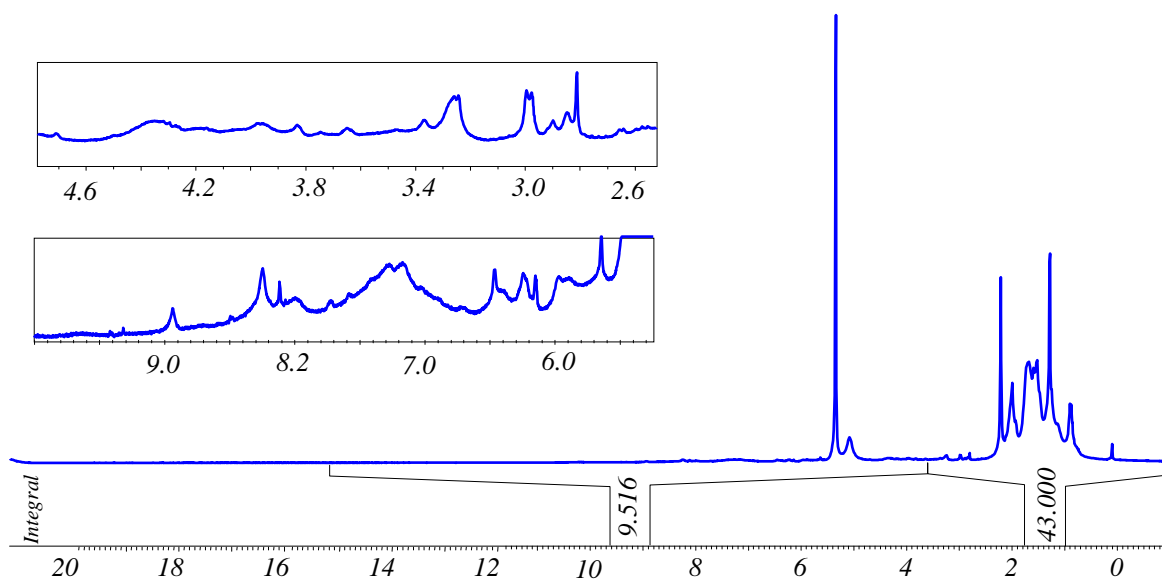


Schéma 18. Předpokládané schéma reakce 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolium dibromidu s CuCl_2 a $t\text{-BuOK}$ za vznik sloučeniny **5**.

V ^1H NMR spektru (Obrázek 19) měřeném v CH_2Cl_2 bylo zjištěno velké množství signálů, které se vzájemně překrývají. Podle tvaru signálů v oblasti 6,5 - 8 ppm lze usuzovat, že při reakci vznikl polymer. Signál rozpouštědla (CH_2Cl_2) je v oblasti s chemickým posunem 5,3 ppm a překrývá signály vzniklé látky. Teoreticky je v adamantanové části 30 vodíků a v bis(imidazolové) části 12 vodíků. Dále je ve

sloučenině 10 vodíků pocházejících z *t*-BuOH. Poměr integrálu imidazolové části (18 – 3,5 ppm) : adamantanové a methylové části (3,5 – (-1) ppm) je 9,516 : 43. To odpovídá počtu vodíků v imidazolové části a počtu vodíků v adamantanech sečtené s vodíky tercbutanolátu a methylenovými můstky mezi imidazolem a adamantanem. Vodíky methylenových můstků mezi adamantany a imidazoly by měly být v oblasti s chemickým posunem kolem 4 ppm. Vlivem interakcí v molekule je možné, že v tomto případě mají



vodíky methylenových můstků menší chemický posun a signály jsou v oblasti pod 3,5 ppm.

Obrázek 19. ^1H NMR spektrum sloučeniny **5** měřené v $d_2\text{-CH}_2\text{Cl}_2$.

Z dosažených informací ^1H NMR spektra lze přiblížit strukturu sloučeniny **5**. Produktem reakce 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolu s CuBr_2 a *t*-BuOK je pravděpodobně polymerní sloučeninu obsahující v molekule různé deriváty 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolu obsahující ve struktuře Cu a Br.

6.5 Reakce 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolium dibromidu s $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

6.5.1 Reakce při pokojové teplotě

Byla vyzkoušena další reakce s $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, který podle literatury ochotně komplexuje i za pokojové teploty.

V 20 ml CH_3CN se rozpustilo $8,1 \cdot 10^{-5}$ molů ($1,48 \cdot 10^{-2}$ g) 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolium bromidu, do kterého bylo pomalu (1 hodinu) přikapáno $8,1 \cdot 10^{-5}$ molů ($4,95 \cdot 10^{-2}$ g) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ rozpuštěného v 5 ml CH_3CN (Schéma 19). Poté se reakce míchala při pokojové teplotě 19 hodin. Po 19 hodinovém míchání měl roztok modrou barvu. Po 1 měsíci nastala samovolná změna barvy roztoku z modré na zelenou. Tento zelený roztok se pomalu ochlazoval až na teplotu -18°C kdy se vytvořily malé zelené krystaly – sloučenina **6**. Vzniklé krystaly byly podrobeny hmotnostní spektrometrii.

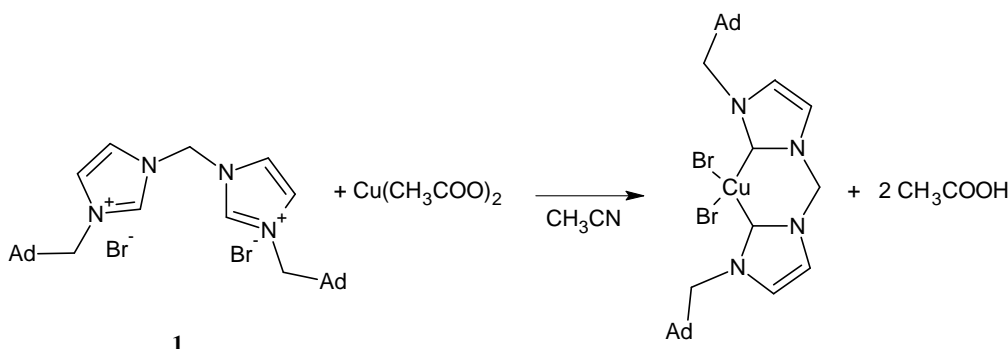
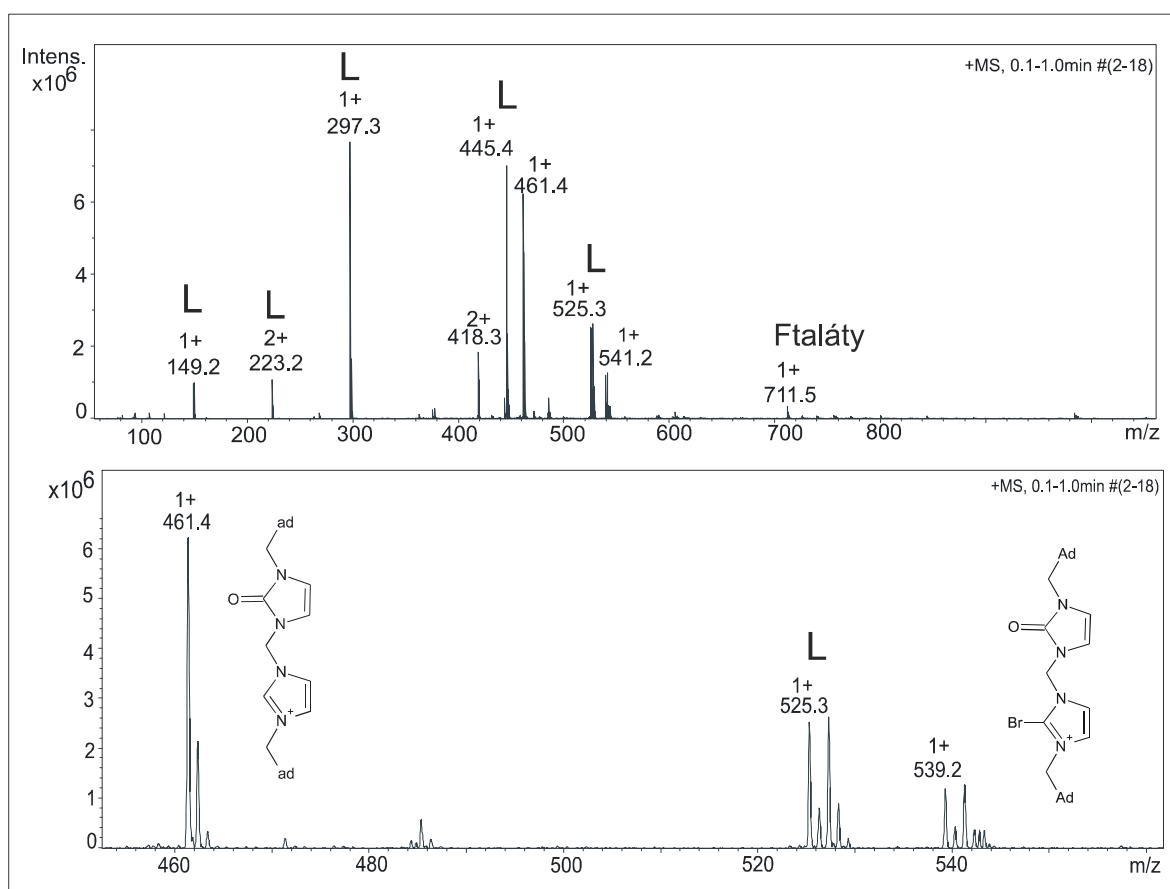


Schéma 19. Předpokládaný průběh reakce 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolium dibromidu s $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ za vzniku komplexu.

Podle ESI-MS spektrometrie (Obrázek 20) nebyl zjištěn vznik komplexu mědi a methylenbis(imidazolu). Ve spektru byly objeveny klastry, kdy se na uhlík C(2) z jednoho imidazoliového kruhu se navázal kyslík $\text{C}_{29}\text{H}_{41}\text{N}_4\text{O}^+$ ($m/z = 461,4$). Další klaster ($m/z = 539,2$) odpovídá sumárnímu vzorci $\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{BrN}_4\text{O}^+$ kdy na jednom imidazolovém

kruhu navázán bróm a na druhém kyslík. Fragменты jsou přiřazeny k sumárním vzorcům v Tabulce 7.

Původ těchto kyslíků může být z $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ nebo ze vzduchu, z inertního plynu, z rozpouštědla. Tato skutečnost není zatím objasněna. Pokud by kyslík pocházel z argonu, lze jej odstranit pomocí BTS katalyzátoru. Tento katalyzátor byl později napojen na používanou aparaturu. Pokud z rozpouštědla, lze rozpuštěný kyslík odstranit vystavením rozpouštědla ultrazvuku.



Obrázek 20. Celé hmotnostní spektrum a výřez z hmotnostního spektra sloučeniny **6** měřené v CH_3CH . (L = fragменты shodné s fragменты výchozí látky).

Tabulka 7. Přiřazené hodnoty m/z fragmentů z hmotnostního spektra sloučeniny **6** k jejich sumárním vzorcům.

m/z	Monoizotopická hmotnost (Da)	Sumární vzorec	Relativní intenzita (%)
539,2	539,237993	$C_{29}H_{40}BrN_4O^+$	0,7
525,3	525,258729	$C_{29}H_{42}BrN_4^+$	26,3
461,4	461,327488	$C_{29}H_{41}N_4O^+$	31,5
445,4	445,332574	$C_{29}H_{41}N_4^+$	44,3
297,3	297,207373	$C_{18}H_{25}N_4^+$	100,0
223,2	446,33985	$C_{29}H_{42}N_4^{2+}$	29,1
149,2	149,132477	$C_{11}H_{17}^+$	15,4

Výslednou strukturu této reakce nelze přesně určit, protože v ESI-MS spektru se zobrazují pouze fragmenty. Ve struktuře fragmentů byl nalezen kyslík. Původ kyslíku není znám. Může být z $Cu(CH_3COO)_2$ nebo ze vzduchu, z inertního plynu, z rozpouštědla.

6.5.2 Reakce za zvýšené teploty

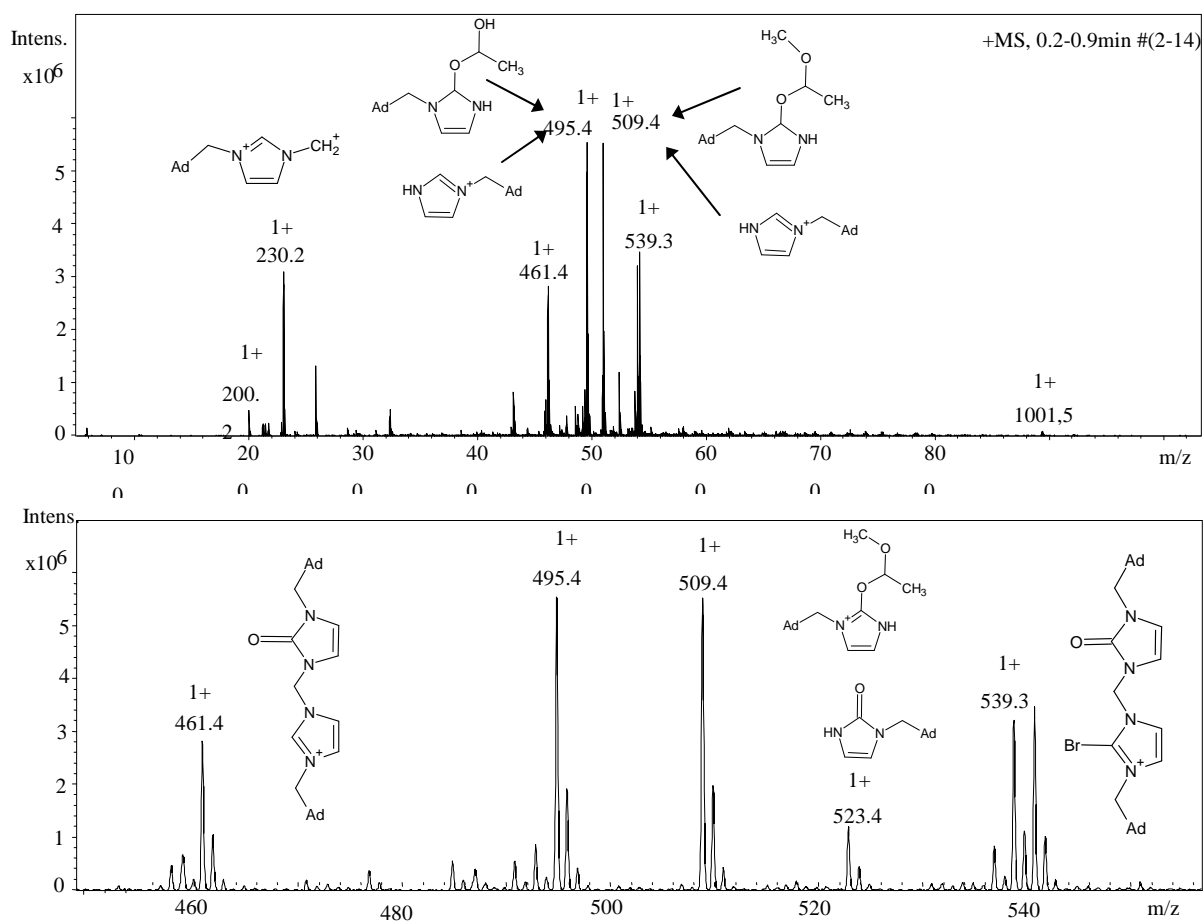
Jelikož se při reakci ligandu s $Cu(CH_3COO)_2$ bez zahřívání nevytvořil komplex, další reakce byly postupně zahřívány. Také bylo zkoumáno, zda postupné zahřívání změní produkt reakce.

Bylo provedeno několik reakcí $Cu(CH_3COO)_2$ s 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolium dibromidem v molárním poměru 1:1. Příprava nové sloučeniny probíhala tak, že do 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolium dibromidu - sloučenina **1** rozpuštěného ve 20 ml CH_3CN byl pomalu přikapán $Cu(CH_3COO)_2$ rozpuštěný v 5 ml CH_3CN (1-2 hod) (Schéma 19) a reakční směs byla míchána při laboratorní teplotě 24 hod. Po této době nevznikla pevná látka a roztok měl modrou barvu.

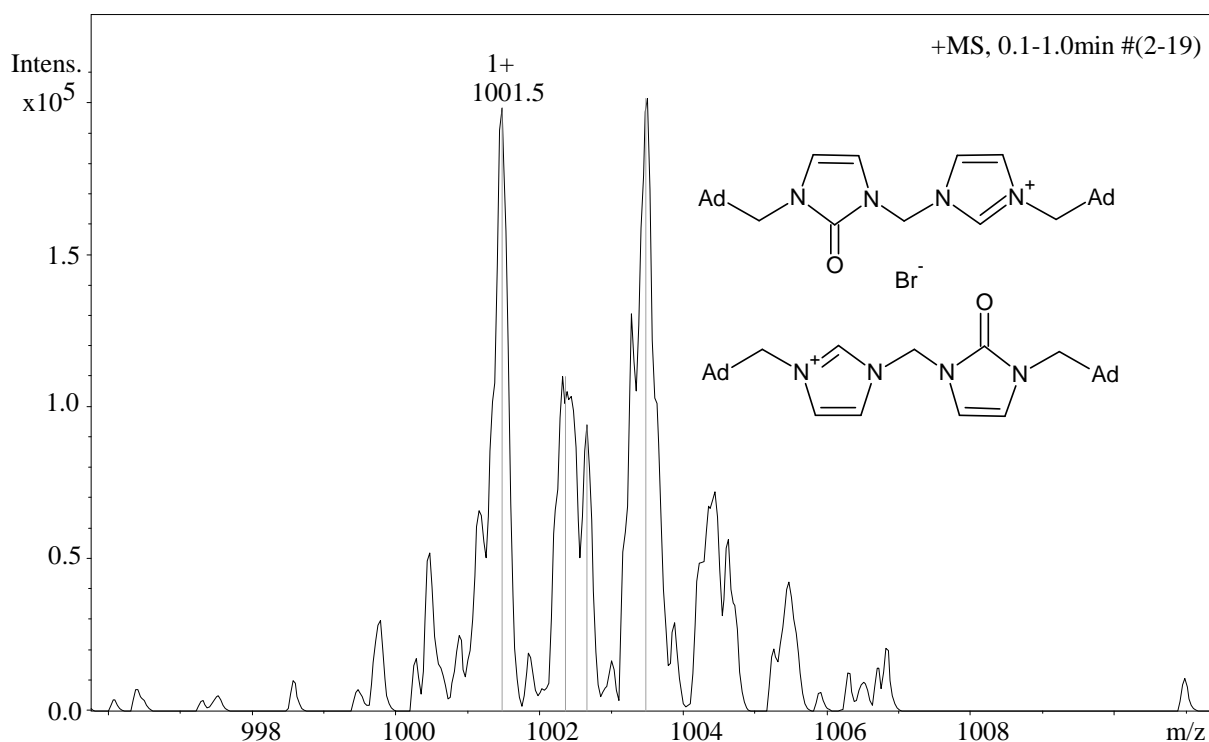
Poté byl roztok pomalu zahříván na teplotu 50 °C pod zpětným chladičem a při této teplotě byl ponechán 4-6 hod dokud nenastala změna barvy roztoku z modré na světle zelenou. Tento roztok byl pomalu ochlazován až na teplotu -18 °C. Nevytvořily se krystaly a tak bylo z roztoku odpařeno rozpouštědlo a pevná látka - sloučenina **7** byla podrobena hmotnostní spektrometrii ESI-MS (Obrázek 21 a 22) a NMR spektroskopii (Obrázek 23) aby se zjistila jejich struktura. Pod mikroskopem bylo zjištěno, že odpařený roztok obsahuje dva druhy krystalů. Jedny krystaly jsou zelenohnědé barvy a jejich teplota tání je $t_f = 126\text{ °C} - 129\text{ °C}$ a druhé krystaly jsou hnědé s teplotou tání $t_f = 220\text{ °C} - 232\text{ °C}$.

V ESI-MS (Obrázek 21) byly naměřeny klastry, které ukazují na to, že na methylenbis(imidazol) se navázal kyslík. Klastru ($m/z = 461,4$) odpovídá sumární vzorec $C_{29}H_{41}N_4O^+$ kdy je na jednom imidazolovém uhlíku C(2) navázán kyslík. Klastry ($m/z = 495,4$) sumární vzorec $C_{30}H_{47}N_4O_2^+$ a ($m/z = 509,4$) sumární vzorec $C_{31}H_{49}N_4O_2^+$ ukazují na to, že na imidazolový uhlík C(2) se navázal anhydrid kyseliny octové. A klastru ($m/z = 539,2$) odpovídá sumární vzorec $C_{29}H_{40}BrN_4O^+$ kdy je na jednom imidazoliovém C(2) navázán bróm a na druhé kyslík. Také byl nalezen fragment ($m/z = 1001,5$), který naznačuje vznik dimerní sloučeniny (Obrázek 22). Fragmenty jsou přiřazeny k sumárním vzorcům v Tabulce 8.

Původ kyslíků ve spektru může být z $Cu(CH_3COO)_2$ nebo ze vzduchu nebo z inertního plynu nebo z rozpouštědla. Tato skutečnost není zatím objasněna. Pokud by kyslík pocházel z argonu, lze jej odstranit pomocí BTS katalyzátoru. Tento katalyzátor byl později napojen na používanou aparaturu.



Obrázek 21. Celé hmotnostní spektrum a výřez z hmotnostního spektra sloučeniny 7 měřené v CH_3CH . (L = fragmenty shodné s fragmenty výchozí látky).



Obrázek 22. Výřez z hmotnostního spektra sloučeniny 7 měřené v CH₃CH.

Tabulka 8. Přiřazené hodnoty m/z, fragmentů z hmotnostního spektra sloučeniny 7 k jejich sumárním vzorcům.

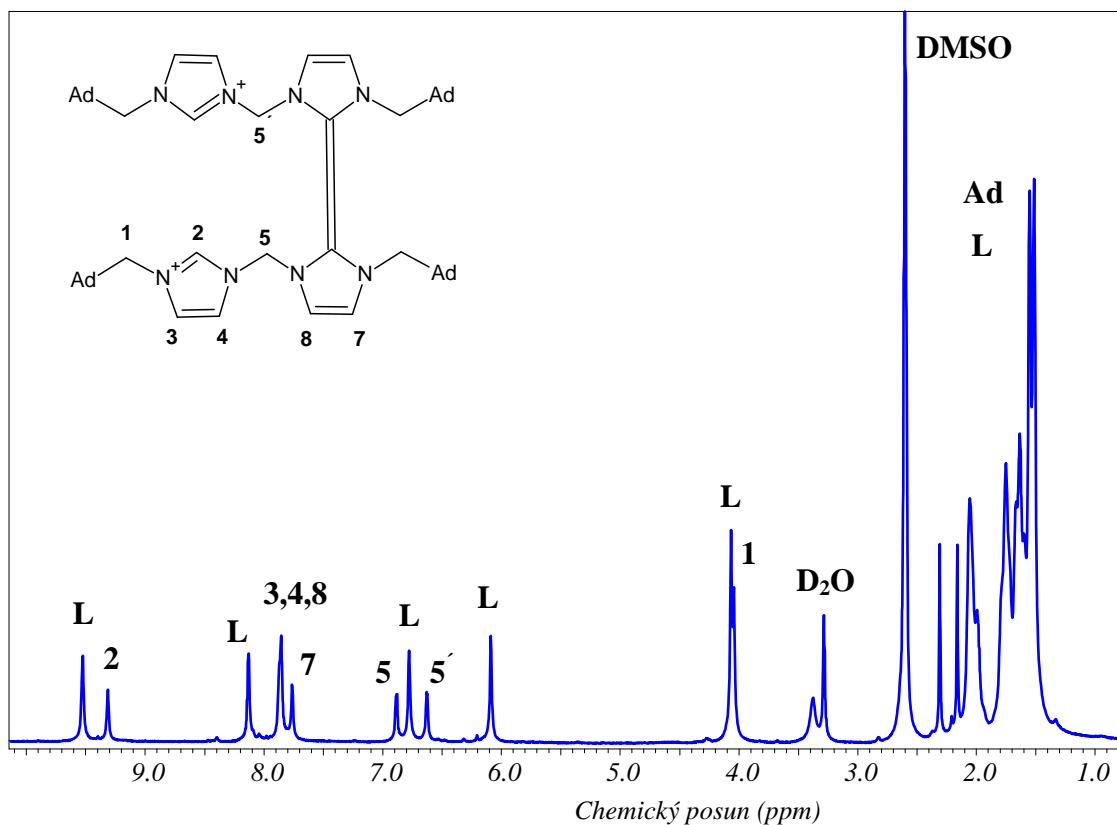
m/z	Monoizotopická hmotnost (Da)	Sumární vzorec	Relativní intenzita (%)
1001,5	1001,573855	C ₅₈ H ₈₂ BrN ₈ O ₂ ⁺	1,2
539,2	539,237993	C ₂₉ H ₄₀ BrN ₄ O ⁺	61,8
523,4	523,364268	C ₃₁ H ₄₇ N ₄ O ₃ ⁺	22,3
509,4	509,385003	C ₃₀ H ₄₅ N ₄ O ₃ ⁺	98,6
495,4	495,369353	C ₃₀ H ₄₇ N ₄ O ₂ ⁺	100
461,4	461,327488	C ₂₉ H ₄₁ N ₄ O ⁺	51,3
230,2	230,177202	C ₁₅ H ₂₂ N ₂ ⁺	55,3

V ^1H NMR spektru vzniklých krystalů (Obrázek 23) bylo zjištěno, že ve spektru je více signálů než se očekávalo a produkt je nejspíše směs více sloučenin. Zvětšením signálů ^1H NMR spektra produktu vyšlo najevo, že ve spektru dochází k překrytí jednotlivých signálů. Proto bylo nutno provést dekonvoluci (vlození nových signálů na místa, kde dochází k překrytí signálů) všech signálů, aby bylo možné určit vzniklou látku.

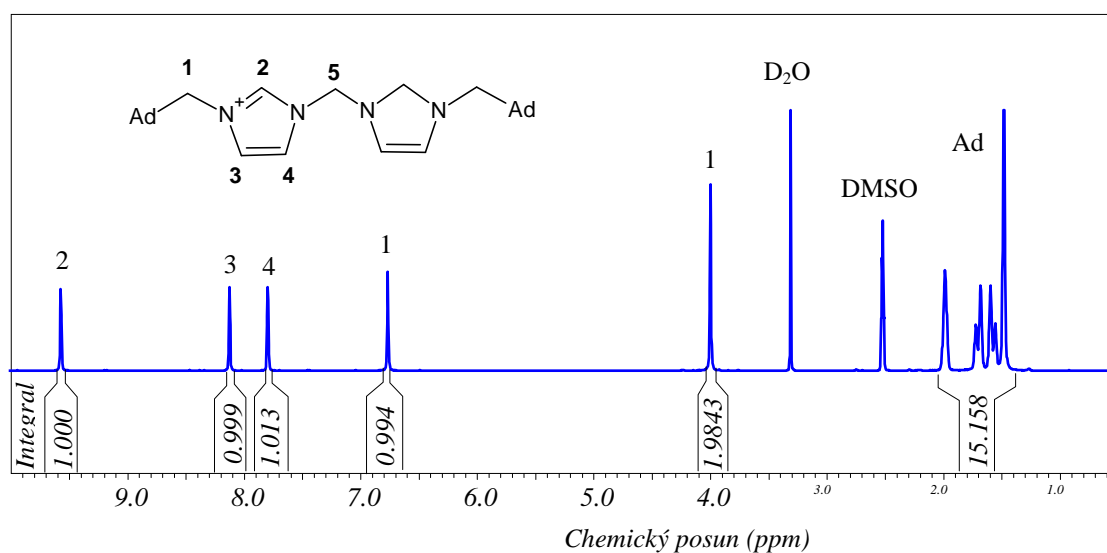
Díky dekonvoluci bylo zjištěno, že výsledná sloučenina je směs výchozí imidazoliové soli (hledaly se signály stejné intenzity v oblastech s chemickým posunem typickým pro imidazol) a nově vzniklé dimerní sloučeniny. Nejdříve od sebe byly odděleny signály nově vzniklé látky a výchozí imidazoliové soli.

Signály výchozí methylenbis(imidazoliové) soli jsou označeny jako L v Obrázku 23. Celé spektrum výchozí látky je na Obrázku 24. V pravé části spektra sloučeniny **7** jsou signály dvou různých adamantanů. Jeden z nich patří výchozí látce a druhý nově vzniklé sloučenině. Poměry integrace signálů v pravé imidazolové části $\text{H}_2\text{C}(1) : \text{HC}(2) : \text{HC}(3) : \text{HC}(4) : \text{HC}(5)$ jsou $1,86 : 1 : 0,9 : 0,93 : 0,92$. Počet vodíků odpovídá výchozí imidazoliové soli.

Zbylé signály ve spektru byly přiřazeny nově vzniklé látce. Z poměrů integrálů signálů nově vzniklé látky lze usuzovat na vznik dimeru obsahující dva methylenbis(imidazoly) navzájem spojené přes jeden imidazol. Vodíků na uhlíku C(2) je poloviční množství než zbylých vodíků přiřazených k imidazolu. Z toho lze usuzovat na vznik dimeru, kdy z jednoho imidazoliového kruhu methylenbis(imidazolu) se odtrhl vodík a z druhého imidazoliového kruhu nikoli. Nově vzniklá dimerní sloučenina je symetrická a proto se ve spektru zobrazují signály vodíků jen jedné půlky. Výjimkou jsou vodíky na methylenových můstcích mezi imidazoliovými kruhy. Tyto vodíky jsou stejné, ale mají jiné chemické okolí. Proto mají ve spektru odlišné signály. Poměry integrace signálů pro $\text{HC}(2) : \text{HC}(5) : \text{H}_2\text{C}(4,12) : \text{HC}(11) : \text{HC}(6) : \text{H}_2\text{C}(7) : \text{H}_2\text{C}(7')$ jsou $1 : 1,17 : 1,98 : 1,17 : 2,38 : 1,11 : 1,11$. Oba methylenbis(imidazoly) mohou být propojeny buď kyslíkem nebo mědí.



Obrázek 23. ^1H NMR spektrum vzniklé látky a přiřazení signálů ke struktuře dimerní sloučeniny. Spektrum bylo měřeno v d_6 -DMSO. (L = signály patřící výchozí látce 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolium dibromidu)



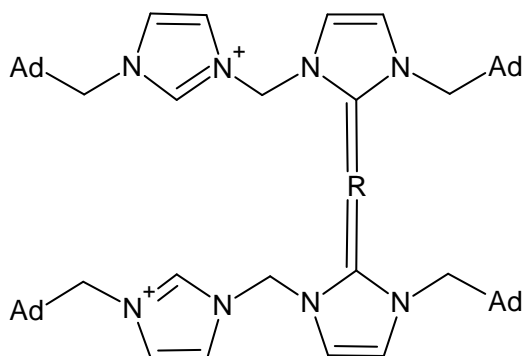
Obrázek 24. ^1H NMR spektrum výchozí látky a přiřazení signálů ke struktuře. Spektrum bylo měřeno v d_6 -DMSO.

Tabulka 9. *Strukturní vzorec vzniklých sloučenin a přiřazení signálů vodíků ke struktuře a porovnání jejich integrálů.*

struktura				
	Chemický posun	Integrál	Chemický posun	Integrál
$H_2C(1)$ $H_2C(9)$	4,0651	1,86	4,0415	2,38
$HC(2)$	9,5	1	9,3	1
$HC(3)$ $HC(7)$	8,1294	0,9	7,8698 7,7627	1,18 1,17
$HC(4)$ $HC(8)$	7,853	0,93	7,853	1,98
$H_2C(5)$ $H_2C(5')$	6,4444	0,92	6,88 6,62	1,11 1,06

Spojením informací, které byly získány z ESI-MS spektra a 1H NMR spektra lze objasnit strukturu připravené látky. Pravděpodobně vznikla dimerní sloučenina (Obrázek 25) dvou methylenbis(imidazolů), které jsou navzájem spojené přes uhlík C(2) jednoho imidazolu methylenbis(imidazolu). Atom, popřípadě atomy, které propojují oba

methylenbis(imidazoly) nejsou známy, ale pravděpodobně to bude buď kyslík nebo měď nebo také zde žádný spojovací atom být nemusí.



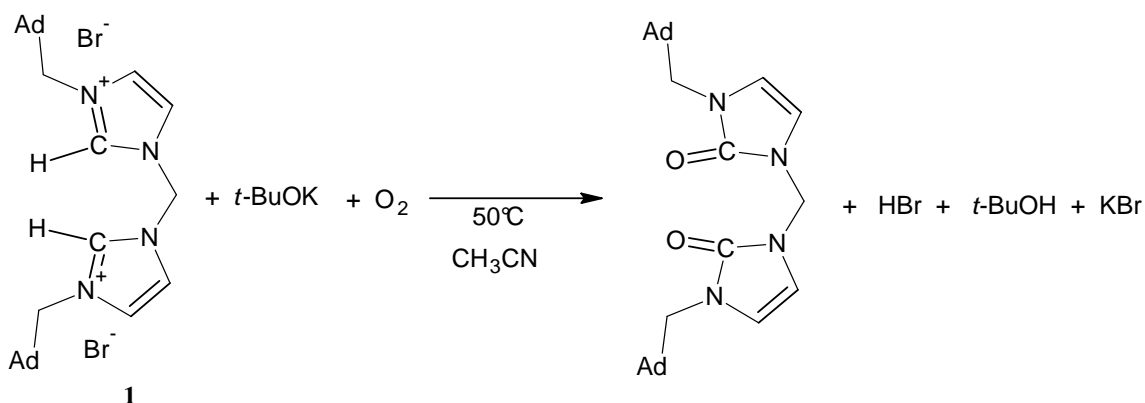
Obrázek 25. Pravděpodobné schéma dimerní sloučeniny **7**. ($R = \text{Cu}$ nebo O nebo nic).

Srovnáním zahřívané a nezahřívané reakce lze říci, že výsledný produkt je velmi podobný. V ESI-MS obou látek byly objeveny stejné fragmenty. Spektra však nebyla totožná. Je velmi pravděpodobné, že nezahřívaná reakce potřebuje větší reakční čas a po delší době by vznikla stejná látka jako u zahřívané reakce.

6.6 Reakce 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolium dibromidu s O_2 a $t\text{-BuOK}$

Jelikož se v ESI-MS spektrech sloučeniny **7** objevil kyslík, byla snaha zjistit, zda je methylenbis(imidazol) schopen na sebe navázat kyslík stejným způsobem, jakým na sebe váže kov. Proto byla provedena reakce 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolium dibromidu s O_2 a $t\text{-BuOK}$. Předpokládalo se, že deprotonační činidlo odtrhne vodík z uhlíku C(2) a na volné elektrony uhlíku C(2) se naváže kyslík. Při této reakci byl použit jako deprotonační činidlo $t\text{-BuOK}$ a reakční směs se probublávala plynným kyslíkem.

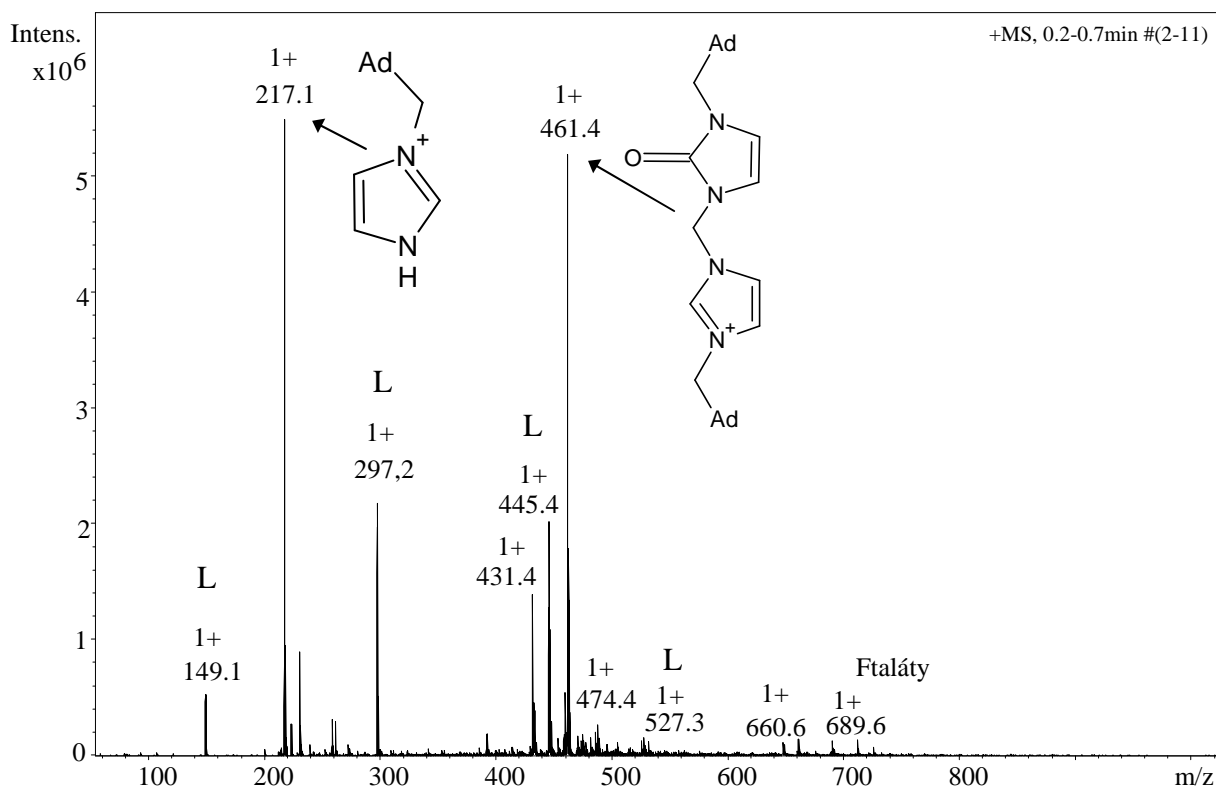
V 20 ml CH₃CN bylo rozpuštěno 3,5·10⁻⁵ molů (21,4·10⁻³ g) (1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolium dibromidu - sloučenina **1**, do kterého bylo pomalu (2 hod) přikapáno 7·10⁻⁵ molů (8,6·10⁻³ g) *t*-BuOK rozpuštěného v 5 ml CH₃CN (Schéma 20). Během přikapávání byla reakce probublávána kyslíkem. Ihned po přikapání měl roztok žlutooranžovou barvu. Reakce byla míchána 1 hod při laboratorní teplotě. Po tuto dobu byla reakční směs stále probublávána kyslíkem. Dále byla reakce míchána při laboratorní teplotě 20 hod bez přítomnosti plynného kyslíku. Po 20 hodinách měl roztok žlutou barvu. Poté byla směs pomalu zahřívána až na teplotu 50 °C po dobu 6 h pod



zpětným chladičem a byla probublávána kyslíkem. V roztoku nevznikla pevná látka a tak bylo z roztoku odpařeno rozpouštědlo. Vznikl žlutý olej – sloučenina **8**, který byl podroben ESI-MS spektrometrii a ¹H NMR spektroskopii.

Schéma 20. Předpokládané schéma reakce 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolium dibromidu s CuCl₂ a *t*-BuOK.

Bylo změřeno ESI-MS (Obrázek 26) sloučeniny **8**, kde byly nalezeny fragmenty obsahující ve své struktuře kyslík. Klastru (*m/z* = 461,4) odpovídá sumární vzorec C₂₉H₄₁N₄O⁺ kdy je na jednom imidazoliovém uhlíku C(2) navázán kyslík. Fragmenty nad (*m/z* = 711,5) patří ftalátům, které se dostaly do vzorku ze zásobní nádoby ligandu. Zbylé fragmenty ve spektru patří výchozí imidazoliové soli, na kterou se rozpadá produkt reakce. Fragmenty jsou přiřazeny k sumárním vzorcům v Tabulce 10.



Obrázek 26. Celé hmotnostní spektrum sloučeniny **8** měřené v CH₃CN. (L = fragmenty shodné s fragmenty výchozí látky).

Tabulka 10. Přřazené hodnoty *m/z* fragmentů z hmotnostního spektra sloučeniny **8** k jejich sumárním vzorcům.

m/z	Monoizotopická hmotnost (Da)	Sumární vzorec	Relativní intenzita (%)
525,3	525,258729	C ₂₉ H ₄₂ BrN ₄ ⁺	2,5
461,4	461,327488	C ₂₉ H ₄₁ N ₄ O ⁺	96,2
445,4	445,332574	C ₂₉ H ₄₁ N ₄ ⁺	45,6
297,3	297,207373	C ₁₈ H ₂₅ N ₄ ⁺	48,1
217	217, 69925	C ₁₄ H ₂₁ N ₂ ⁺	100
149,2	149,132477	C ₁₁ H ₁₇ ⁺	8,9

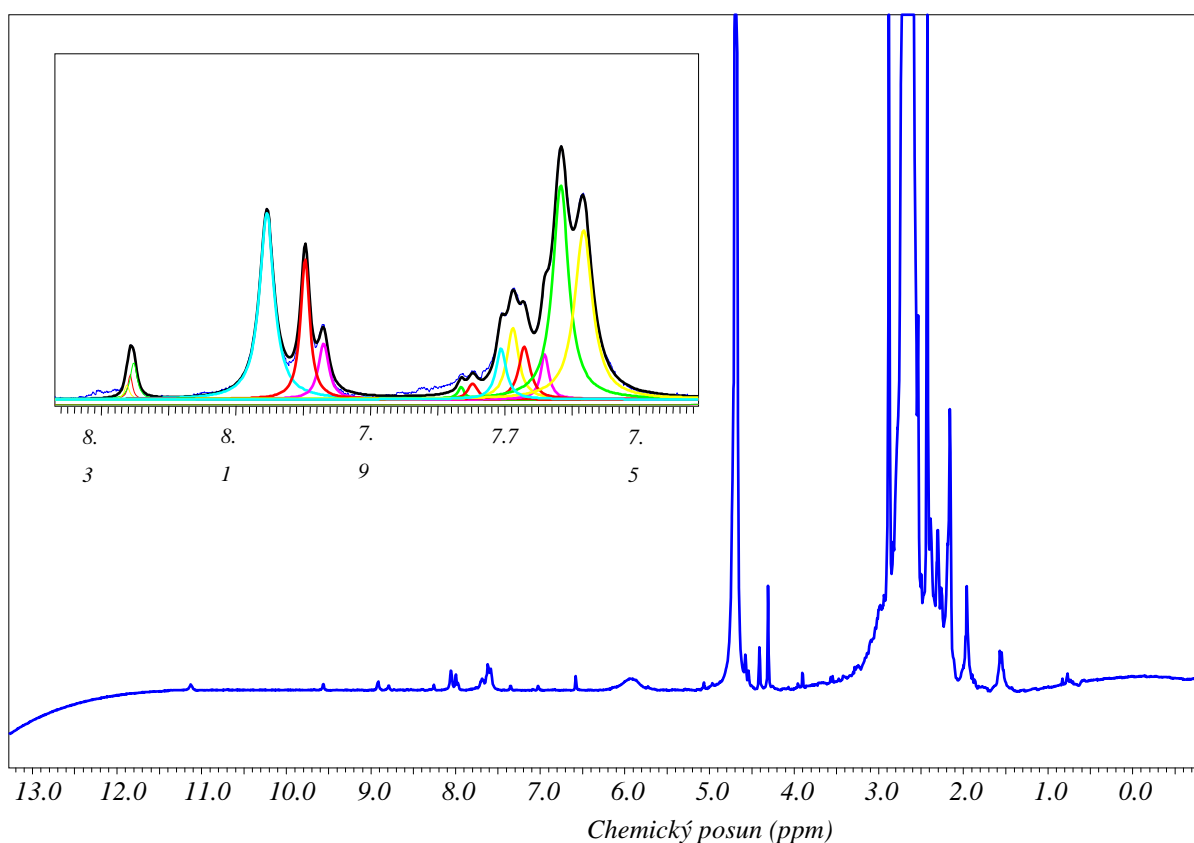
V ^1H NMR spektru vzniklých krystalů (Obrázek 27) bylo zjištěno, že ve spektru je více signálů než se očekávalo a produkt je nejspíše směs více sloučenin. Některé signály ve spektru se překrývaly a proto bylo nutno provést dekonvoluci (vlození nových signálů na místa, kde dochází k překrytí signálů) všech signálů. Signály patřící vodíkům adamantanu a methylům z *t*-BuOH jsou v oblasti, kde je signál rozpouštědla (CH_3CN)- chemický posun 2 ppm. Velmi intenzivní signál rozpouštědla překrývá signály produktů a nelze tedy s touto oblastí dále pracovat. Vzniklé látky lze určit pouze z oblasti, kde jsou signály vodíků patřící imidazolu – chemický posun nad 5 ppm.

V ^1H NMR spektru byl nalezen signál kyselého vodíku v oblasti s chemickým posunem 6 ppm.

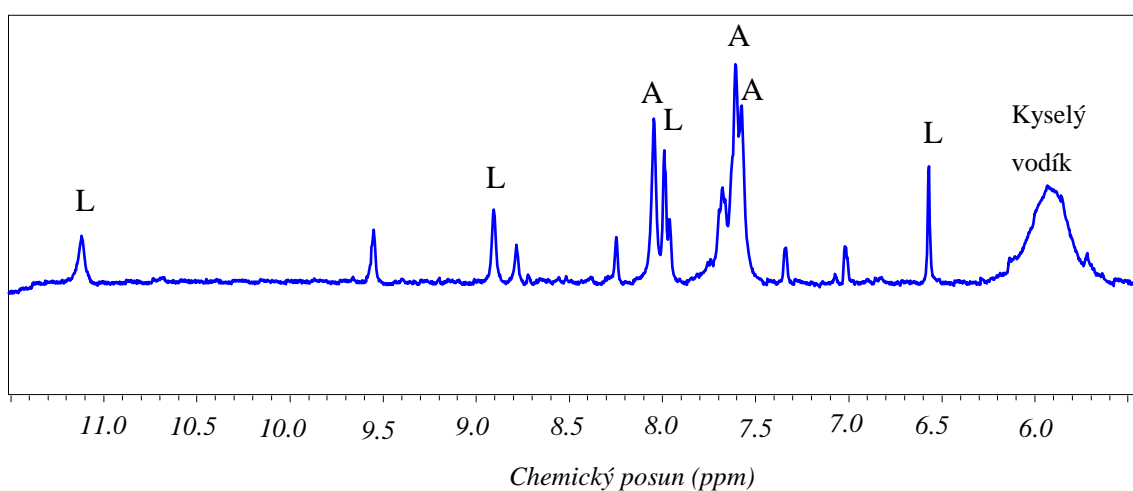
Ve spektru byly nalezeny signály vodíků z výchozí methylenbis(imidazoliové) soli označené jako L v Obrázku 28. Poměry integrace signálů $HC(2) : HC(3) : HC(4) : HC(5)$ jsou 1 : 0,96 : 1,25 : 0,9. Počet vodíků odpovídá výchozí imidazoliové soli (Tabulka 11). Zbylé signály patří více látkám.

Jeden z produktů je pravděpodobně methylenbis(imidazol), ze kterého se odtrhly dva vodíky ze dvou uhlíků C(2) obou imidazoliových kruhů - sloučenina **8a**. Signály vodíků jsou označené jako A v Obrázku 28. Na tyto uhlíky se nejspíše navázaly kyslíky. Poměry integrace signálů $HC(3) : HC(4) : HC(5)$ jsou 0,91 : 1,09 : 1 (Tabulka 11).

Další signály nejsou přesně určeny, protože jsou ve spektru signály ještě minimálně dalších tří látek. Byl nalezen triplet v oblasti s chemickým posunem kolem 7,7 ppm, který by mohl naznačovat, že se produkt rozpadl až na samostatný imidazol. Interakční konstanta tohoto tripletu je 4,6 Hz. Ve spektru však nebyl nalezen dublet se stejnou interakční konstantou. Pokud by tento signál nebyl triplet, ale tři různé signály, byly by ve spektru nalezeny signály dalších dvou látek. Integrály zbylých signálů jsou přibližně 1 : 1 : 1 : 1 : 1 : 2 : 2 : 2 : 2 : 2. Mohly by to být dva methylenbis(imidazoly) se substituentem na jednom imidazoliovém kruhu. Tyto látky by se měly lišit. S jistotou však další signály nelze určit.



Obrázek 27. Celé ^1H NMR spektrum sloučeniny **8** připravované v CH_3CN s výřezem oblasti chemického posunu 7,5 – 8,3.

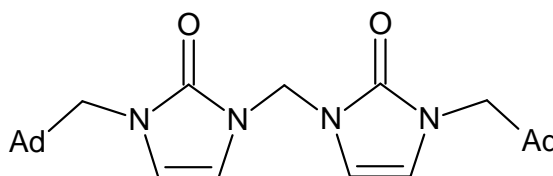


Obrázek 28. Výřez ^1H NMR spektra sloučeniny **8** připravované v CH_3CN s přiřazením signálů vzniklým sloučeninám. (L = signály výchozí látky, A = signály nově vzniklé sloučeniny)

Tabulka 11. *Strukturní vzorec vzniklých sloučenin a přiřazení signálů vodíků ke struktuře a porovnání jejich integrálů.*

struktura				
	Chemický posun	Integrál	Chemický posun	Integrál
<i>HC(2)</i>	11,12	1	-	-
<i>HC(3)</i>	8,91	0,96	8,05	0,91
<i>HC(4)</i>	7,99	1,25	7,61	1,09
<i>H₂C(5)</i>	6,57	0,9	7,58	1

Spojením informací, které byly získány z ESI-MS spektra a ^1H NMR spektra lze přiblížit strukturu připravené látky. S jistotou se dá říci, že na methylenbis(imidazoliový) kruh se navázal kyslík. Kolik přesně vzniklo látek a jaká je jejich přesná struktura nebylo objasněno. Také je možné, že se vzniklá látka rozpadla až na samostatný imidazol. Ale tato skutečnost nebyla jednoznačně prokázána.



8a

Obrázek 29. *Struktura produktu 8a.*

6.7 Reakce 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolium dibromidu s CuBr_2 , O_2 a $t\text{-BuOK}$

Jelikož bylo dokázáno, že na imidazol se může navázat kyslík místo kovu, byla snaha zjistit, co se naváže přednostněji bude-li v reakční směsi jak kov tak kyslík. Proto byla provedena reakce 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolium dibromidu s O_2 a $t\text{-BuOK}$.

V 20 ml CH_3CN bylo rozpuštěno $3,7 \cdot 10^{-5}$ molů ($22,3 \cdot 10^{-3}$ g) (1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolium dibromidu - sloučenina **1**, do kterého bylo pomalu (1,5 hod) přikapáno $7,3 \cdot 10^{-5}$ molů ($8,9 \cdot 10^{-3}$ g) $t\text{-BuOK}$ rozpuštěného v 5 ml CH_3CN . Během přikapávání byla reakce probublávána kyslíkem. Ihned po přikapání měl roztok žlutooranžovou barvu. Reakce byla míchána 3 h při laboratorní teplotě. Poté bylo do reakční směsi pomalu přikapáno $3,7 \cdot 10^{-5}$ molů ($8,2 \cdot 10^{-3}$ g) CuBr_2 rozpuštěného v 5 ml CH_3CN (Schéma 21). Reakční směs byla stále probublávána kyslíkem. Dále byla reakce míchána při laboratorní teplotě 24 hod bez přítomnosti plynného kyslíku. Po 24 hodinách měl roztok zelenohnědou barvu. Poté byla směs pomalu zahřívána až na teplotu 50°C po dobu 6 h pod zpětným chladičem a byla probublávána kyslíkem. Vznikl zelenohnědý roztok. Z roztoku bylo odpařeno rozpouštědlo a pevná látka sloučenina **9** byla podrobena ^1H NMR spektroskopii.

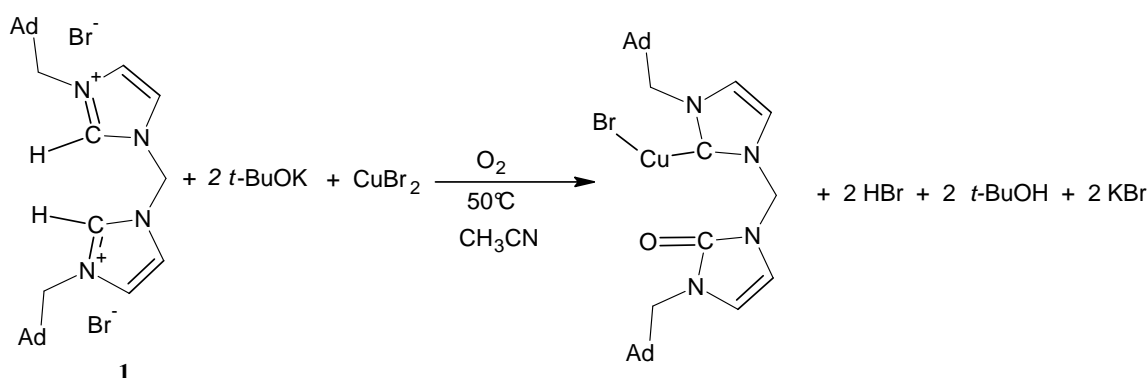


Schéma 21. Předpokládané schéma reakce 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolium dibromidu s CuCl_2 a $t\text{-BuOK}$.

V ^1H NMR spektru (Obrázek 30 a 31) bylo zjištěno velké množství signálů, které mají velmi odlišné integrály. Z toho vyplývá, že vzniklá látka je směsí více produktů. Jednotlivé signály byly navzájem porovnávány podle integrálu a byly nalezeny tři různé látky.

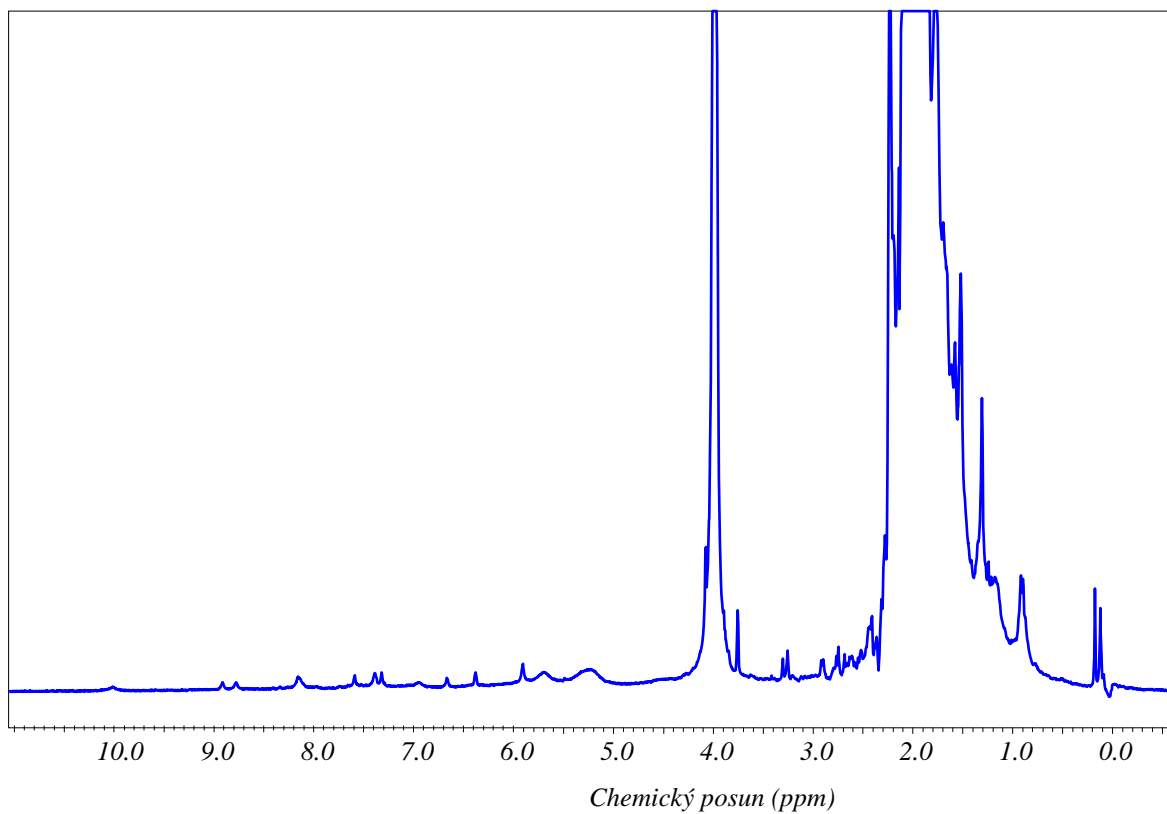
Ve spektru byly nalezeny signály vodíků z výchozí methylenbis(imidazoliové) soli označené jako L v Obrázku 31. Poměry integrace signálů $HC(2) : HC(3) : HC(4) : HC(5)$ jsou $0,95 : 1 : 1,07 : 1,22$. Počet vodíků odpovídá výchozí imidazoliové soli (Tabulka 12).

Druhou látkou je methylenbis(imidazol), který nemá vodík jen na jednom C(2) jednoho imidazolu – sloučenina **9a**. Je označen jako A v Obrázku 31. Poměry integrace signálů $HC(2) : HC(3) : HC(4) : HC(7) : HC(8) : H_2C(5)$ jsou $1 : 0,87 : 0,91 : 0,89 : 0,94 : 2,31$ (Tabulka 12).

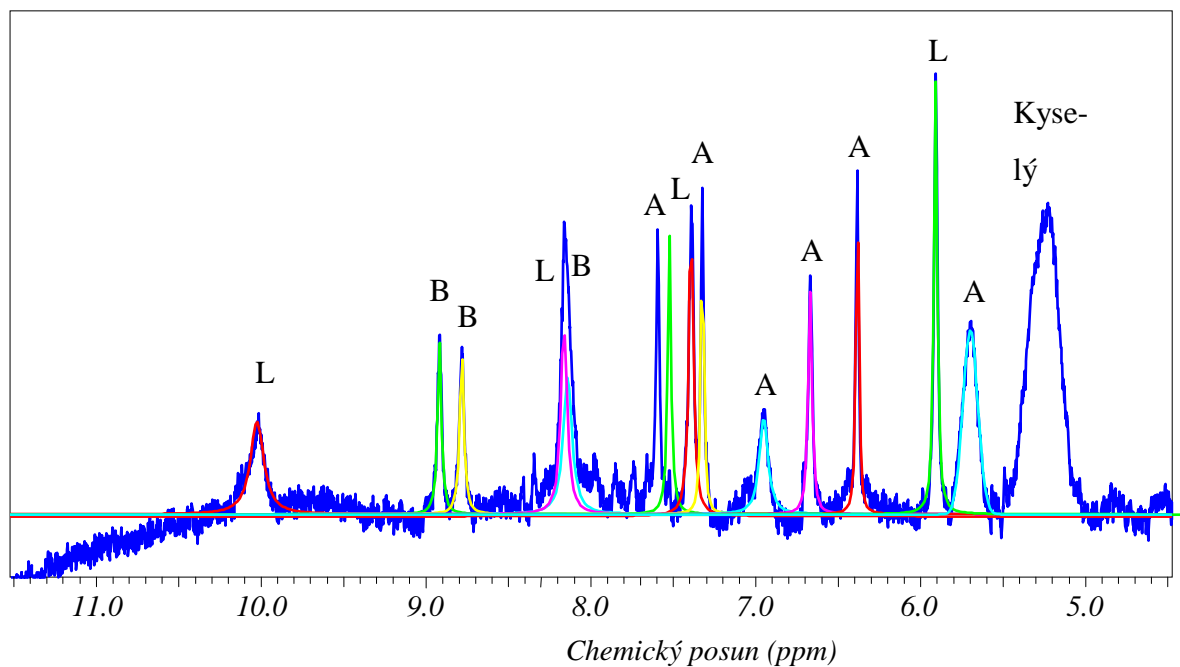
V ^1H NMR spektru byl nalezen signál kyselého vodíku v oblasti s chemickým posunem 5,3 ppm.

Další látkou nalezenou ve spektru je methylenbis(imidazol), který nemá vodíky na uhlících C(2) obou imidazolů – sloučenina **9b**. Je označen jako B v Obrázku 30. Poměry integrace signálů $HC(3) : HC(4) : HC(5)$ jsou $1,02 : 1 : 0,97$ (Tabulka 12).

Pokud se ve výsledné sloučenině nevyskytuje vodík na uhlíku C(2), je pravděpodobně na tomto uhlíku navázána Cu nebo O. Je také pravděpodobné, že sloučenina **9b** by neobsahovala dva substituenty, ale jen jeden navázaný na oba uhlíky C(2) methylenbis(imidazolu) a vznikl by tak komplex. Pokud by tak bylo, dá se předpokládat, že na Cu by byl ještě navázán jeden nebo dva atomy bromu.



Obrázek 30. ^1H NMR spektrum sloučeniny **9** připravované v CH_3CN .

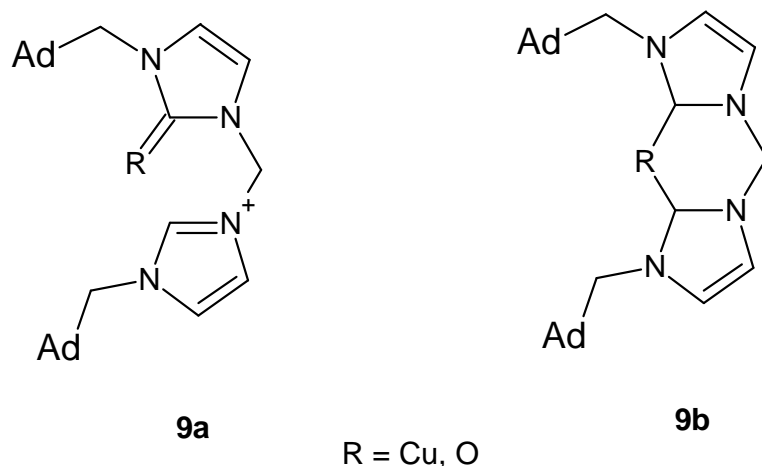


Obrázek 31. Výřez ^1H NMR spektra sloučeniny **9** připravované v CH_3CN a přiřazení signálů ke struktuře.

Tabulka 12. *Strukturní vzorec vzniklých sloučenin a přiřazení signálů vodíků ke struktuře a porovnání jejich integrálů.*

	Chemický posun	Absolutní integrál	Chemický posun	Absolutní integrál	Chemický posun	Absolutní integrál
HC(2)	10,024	0,95	-	-	-	-
HC(6)			7,5926	1		
HC(3)	8,1396	1	7,3235	0,87	8,9174	1,02
HC(7)			6,9506	0,89		
HC(4)	7,3913	1,07	6,67	0,91	8,7819	1
HC(8)			6,3827	0,94		
H ₂ C(5)	5,9079	1,22	5,6971	2,31	8,162	0,97

Z dosažených informací ¹H NMR spektra lze přiblížit strukturu připravené látky (Obrázek 32). Produktem reakce 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolu s CuBr₂, *t*-BuOK, O₂ je více produktů. Jedním z nich je sloučenina **9a** - methylenbis(imidazol), u kterého se odtrhl vodík jen z jednoho uhlíku C(2) jednoho imidazolu a místo něj se navázal substituent. Sloučenina **9b** - methylenbis(imidazol), u kterého jsou navázány dva substituenty na uhlících C(2) obou imidazolů a na těchto uhlících již není vodík. Popřípadě jeden substituent navázaný na obou C(2) obou imidazolů. Substituent může být buď měď nebo kyslík. Pokud je substituent měď je pravděpodobné, že na mědi je ještě navázán jeden nebo dva atomy bromu.



Obrázek 32. Struktura sloučenin **9a** a **9b**.

6.8 Reakce 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolium dibromidu s CuCl

Bylo provedeno několik reakcí CuCl s 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolium dibromidem v molárním poměru 1:1. Příprava nové sloučeniny probíhala tak, že do 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolium dibromidu - sloučenina **1** rozpuštěného ve 20 ml CH₃CN byl pomalu (1,5 - 2 hod) přikapán CuCl rozpuštěný v 5 ml CH₃CN (Schéma 22). Poté se reakce míchala při laboratorní teplotě 20-24 hod. Po této době byl roztok mírně zabarven do zelena a v roztoku byla bílá pevná látka. Poté se směs pomalu zahřívala na teplotu 50 °C pod zpětným chladičem a při této teplotě byla ponechána 4-6 hod dokud nenastala změna barvy roztoku ze světle zelené na zelenožlutou. Poté se nechala reakční směs pomalu vychladnou až na teplotu -18 °C. Vznikaly malé bílé krystaly – sloučenina **10** v zelenožlutém roztoku – sloučenina **11**. Krystaly byly odebrány zvlášť a z roztoku bylo odpařeno rozpouštědlo. Obě látky byly podrobeny hmotnostní spektrometrii ESI-MS a ¹H NMR aby se zjistila jejich struktura.

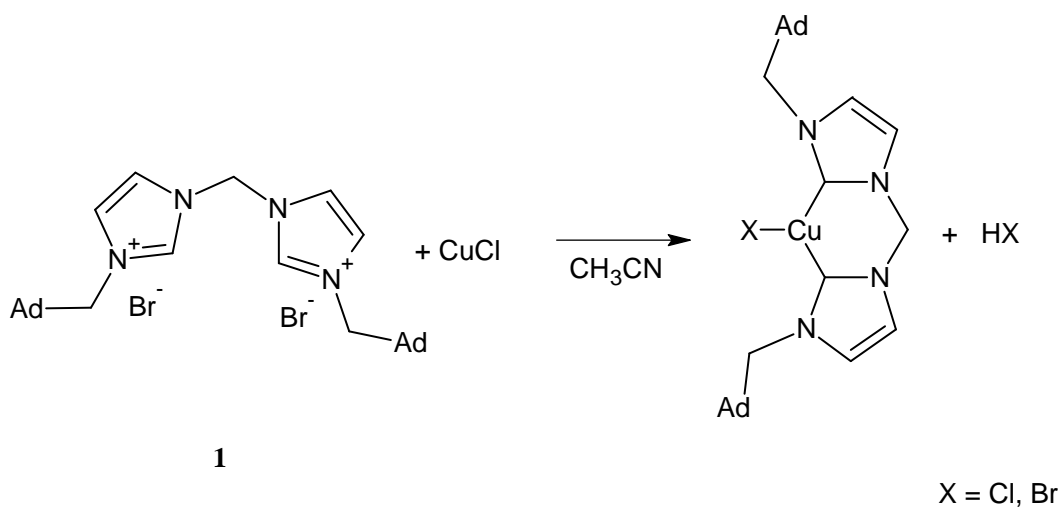


Schéma 22. Předpokládaný průběh reakce 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolium dibromidu s CuCl za vzniku komplexu 7.

Byly změřeny teploty tání pro bílé krystaly – sloučenina **10** a zelenožluté pevné látky – sloučenina **11**, která vznikla odpařením roztoku. Při měření teploty tání bílých krystalů se tyto krystaly neroztavily. Jejich teplota tání je nad 350 °C. Proto lze předpokládat, že tato látka je nezreagovaný ligand (ligand má teplotu tání $t_f > 350$ °C). Teplota tání zelenohnědé látky je $t_f = 126$ °C – 130 °C.

6.8.1 Strukturní analýza vzniklé bílé látky

Bylo změřeno ESI-MS bílé látky které dokazují, že bílá látka je výchozí 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolium dibromid. V ESI-MS byly zjištěny stejné fragmenty jako u výchozí imidazoliové soli a jeden nový fragment obsahující kyslík. V molekule je přítomen kyslík navázaný na jeden imidazolový kruh ($m/z = 461,4$). Fragmenty nad ($m/z = 711,5$) patří ftalátům, které se dostaly do vzorku ze zásobní nádoby ligandu. Vypsání fragmenty a k nim přiřazené sumární vzorce jsou v Tabulce 12.

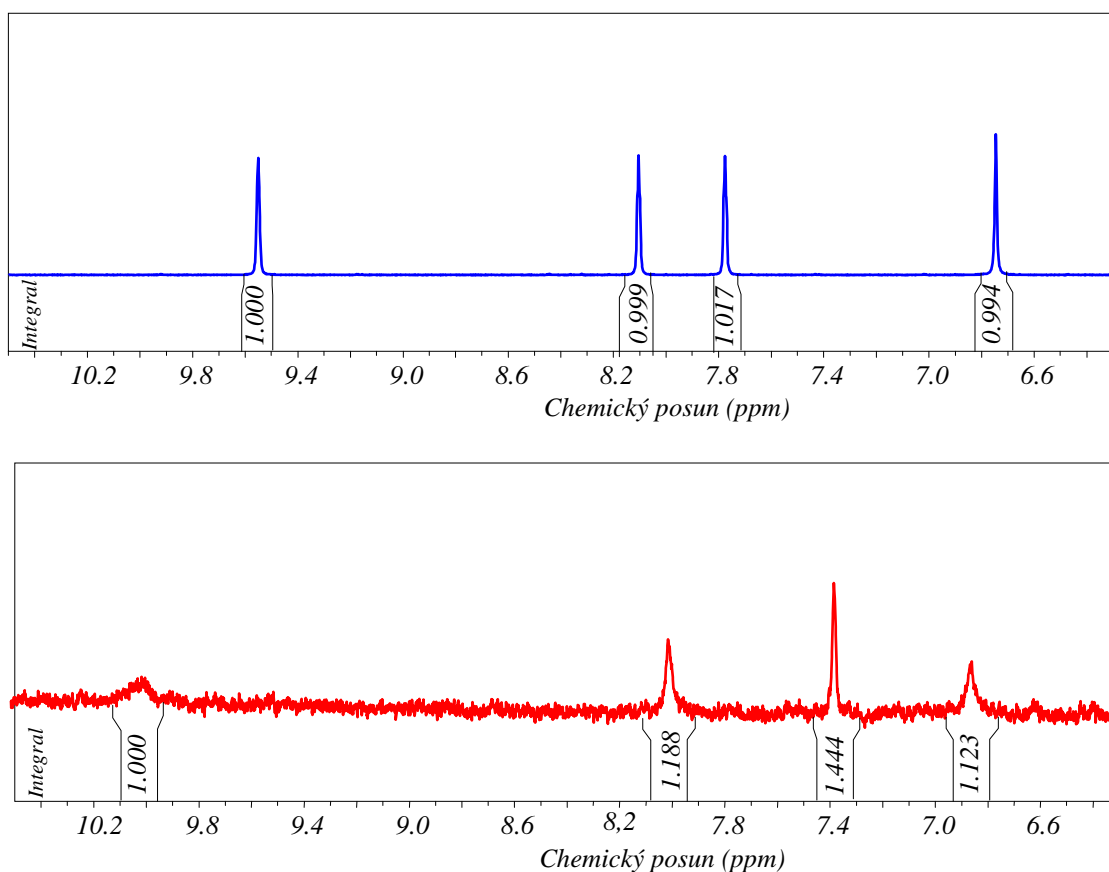
Původ tohoto kyslíku může být ze vzduchu nebo z inertního plynu nebo z rozpouštědla. Tato skutečnost není zatím objasněna. Pokud by kyslík pocházel z argonu,

Lze jej odstranit pomocí BTS katalyzátoru. Tento katalyzátor byl později napojen na používanou aparaturu a reakce byla provedena znovu. Také bylo použito odkysličené rozpouštědlo. Poté bylo opět změřeno ESI-MS a klastry s kyslíkem byly opět nalezeny ve spektru. Lze tedy předpokládat, že kyslík se do vzorku dostal ze vzduchu během doby, kdy byl nachystán vzorek na měření a než se skutečně změřil.

Tabulka 13. Přiřazené hodnoty m/z fragmentů z hmotnostního spektra sloučeniny **10** k jejich sumárním vzorcům.

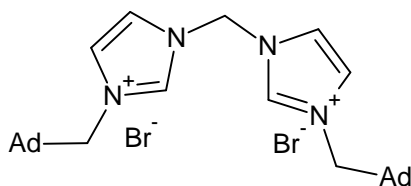
m/z	Monoizotopická hmotnost (Da)	Sumární vzorec	Relativní intenzita (%)
525,3	525,258729	$C_{29}H_{42}BrN_4^+$	8,6
461,4	461,327488	$C_{29}H_{41}N_4O^+$	20,3
445,4	445,332574	$C_{29}H_{41}N_4^+$	61,4
297,3	297,207373	$C_{18}H_{25}N_4^+$	100
223,2	446,33985	$C_{29}H_{42}N_4^{2+}$	10,1
149,2	149,132477	$C_{11}H_{17}^+$	8,6

Porovnáním 1H NMR spektra imidazolové části výchozí látky a vzniklé bílé látky (Obrázek 33) bylo zjištěno, že spektra jsou téměř identická. To potvrzuje domněnku, že bílá látka je nezreagovaný 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolium dibromid. Porovnávaly se pouze imidazolové části, protože bílá látka byla rozpuštěna v CH_3CN , který má chemický posun 2 ppm. Tudiž signály adamantanové části byly překryty rozpouštědlem.



Obrázek 33. Porovnání ^1H NMR spektra imidazolové části výchozí látky (1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolium dibromidu) měřené v d_6 -DMSO (modré spektrum) a vzniklé bílé látky vzniklé z reakce ligandu a CuCl rozpuštěné v CH_3CN (červené spektrum).

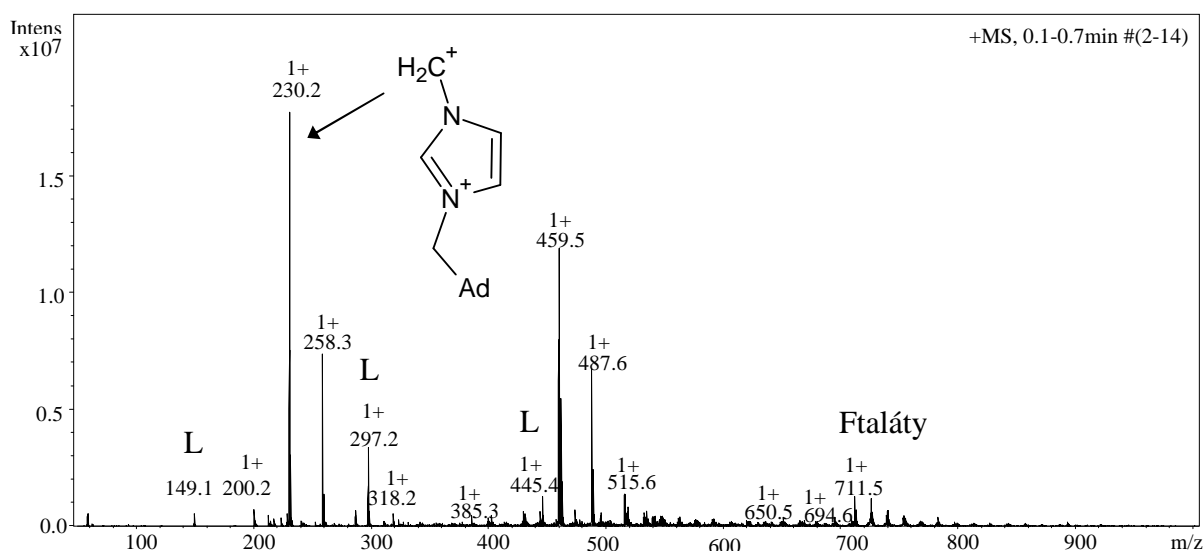
Spojením informací, které byly získány z ESI-MS spektra a ^1H NMR spektra lze objasnit strukturu připravené látky. Vzniklá bílá látka je výchozí 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolium bromid (Obrázek 34).



Obrázek 34. Struktura sloučeniny 10.

6.8.2 Strukturní analýza žlutozeleného roztoku.

Bylo změřeno ESI-MS (Obrázek 35) sloučeniny **11**, kde byly nalezeny fragmenty stejné jako u výchozí látky. Také spousta nových blíže neurčených klastrů. Klastry obsahující kyslík nebyly nalezeny. Fragmenty nad ($m/z = 711,5$) patří ftalátům, které se dostaly do vzorku ze zásobní nádoby ligandu. Známé fragmenty jsou přiřazeny k sumárním vzorcům v Tabulce 14. Dle hmotnostního spektra nelze určit vzniklou látku.



Obrázek 35. ESI-MS spektrum sloučeniny **11** měřené v CH₃CN. (L = fragmenty shodné s fragmenty výchozí látky).

Tabulka 14. Přiřazené hodnoty m/z fragmentů z hmotnostního spektra sloučeniny **10** k jejich sumárním vzorcům.

m/z	Monoizotopická hmotnost (Da)	Sumární vzorec	Relativní intenzita (%)
445,4	445,332574	$C_{29}H_{41}N_4^+$	7,4
297,3	297,207373	$C_{18}H_{25}N_4^+$	18,5
230,2	230,177202	$C_{15}H_{22}N_2^+$	100
149,2	149,132477	$C_{11}H_{17}^+$	3,7

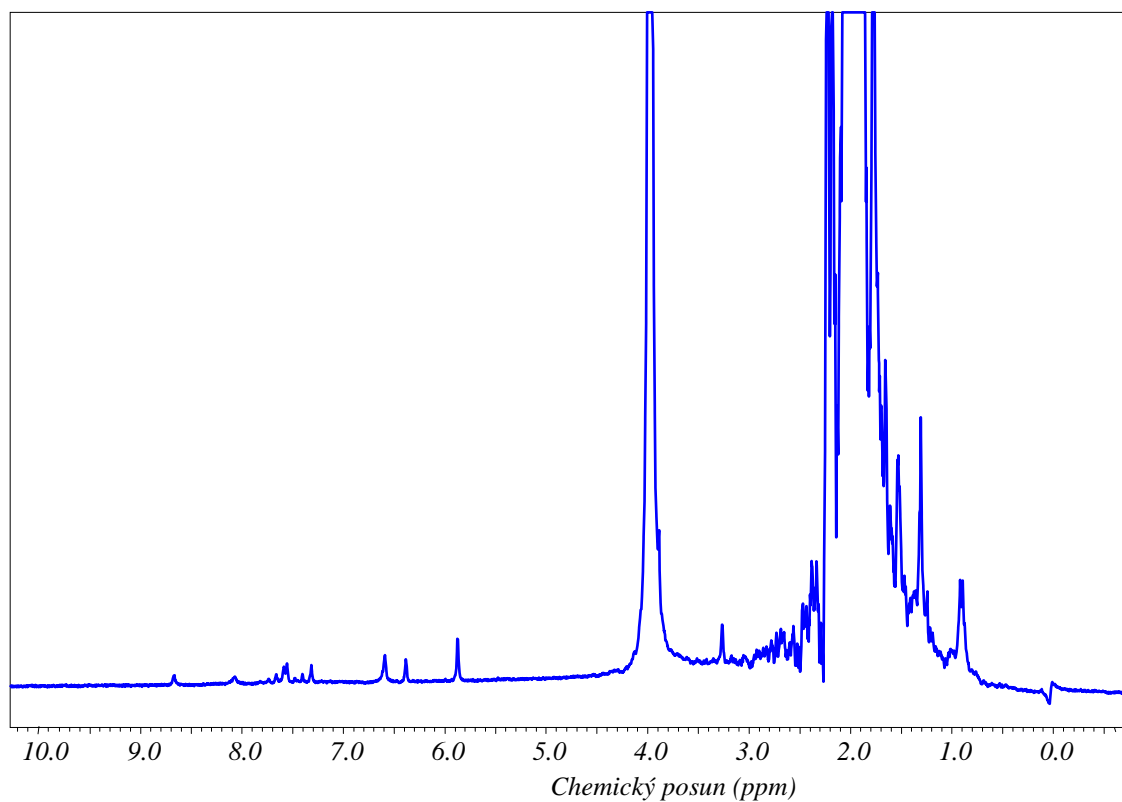
V 1H NMR spektru (Obrázek 36 a 37) bylo zjištěno velké množství signálů, které mají velmi odlišné integrály. Z toho vyplývá, že vzniklá látka je směsí více produktů. Podle integrálu nebo podle tvaru nelze přesněji určit o jakou látku se jedná. Spektrum skýtá více možností výkladu.

Jedna z možností je, že byla nalezena výchozí methylenbis(imidazoliová) sůl. $HC(2)$ má chemický posun 8,1 ppm, $HC(3)$ $\delta = 7,59$; $HC(4)$ $\delta = 7,55$; $HC(5)$ má chemický posun 7,35. Tyto vodíky jsou vzájemném poměru 1 : 1,55 : 1,08 : 0,98. Zbylé fragmenty by patřily minimálně dvě dalším látkám.

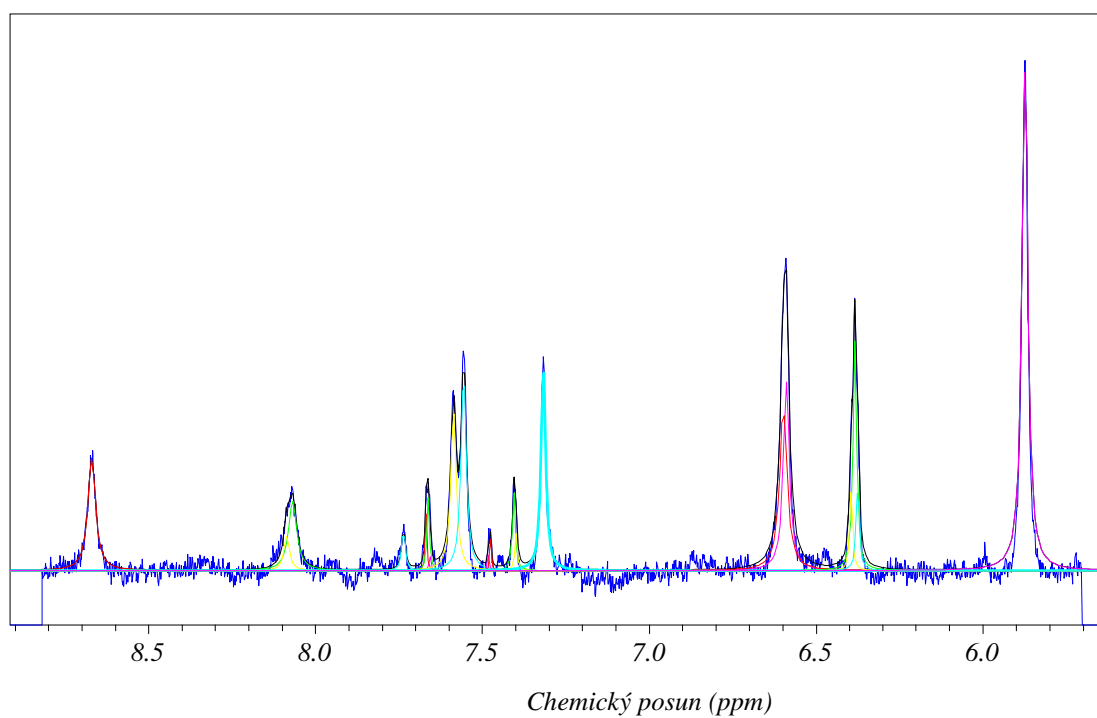
Další možnost je, že by se produkt rozpadl až na samostatný imidazol. Ve spektru byl objeven triplet v oblasti 6,37 ppm. K tomuto tripletu byl nalezen dublet s chemickým posunem 5,88. Poměr integrálů tripletu : dubletu je 1 : 2. Interakční konstanta je však odlišná.

Další možnost je, že byly nalezeny tři dvojice signálů, které jsou si vzájemně velice podobné. Jedna skupina jsou signály s chemickým posunem 7,73; 7,66; 7,54 vzájemném poměru 1 : 2,7 : 7,6. Druhá skupina je v oblasti s chemickým posunem 7,46; 7,4; 7,3 a jsou v poměru 1 : 2,7 : 7,8. Tyto skupiny mohou patřit k sobě, ale také nemusí. Kdyby patřily k sobě, tak by to vyžadovalo velké množství vodíků na imidazolech.

Z naměřených 1H NMR a ESI-MS spekter se nepodařilo určit struktura sloučeniny **11**. U lepšímu určení by byly potřeba další analýzy jako TRG, IR a další.



Obrázek 36. ^1H NMR spektrum sloučeniny **11** připravované v CH_3CN .



Obrázek 37. Výřez ^1H NMR spektra sloučeniny **11** připravované v CH_3CN .

6.9 Reakce 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolium dibromidu s CuCl a *t*-BuOK

V 20 ml CH₃CN se rozpustilo 8,5·10⁻⁵ molů (51,7·10⁻³ g) 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolium bromidu, do kterého bylo pomalu (1,5 hodin) přikapáno 16,2·10⁻⁵ molů (18,2·10⁻³ g) *t*-BuOK rozpuštěný v 5 ml CH₃CN. Roztok byl žlutý. Reakce se nechala míchat 2 h při laboratorní teplotě. Reakční směs měla žlutooranžovou barvu. Poté byl do reakční směsi pomalu přikapán 8,4·10⁻⁵ molů (8,3·10⁻³ g) CuCl rozpuštěného v 5 ml CH₃CN (Schéma 23). Roztok měl oranžovohnědou barvu. Poté se reakce míchala při pokojové teplotě 24 hodin. Po 24 hodinách míchání změnil roztok barvu na hnědozelenou. Poté byl roztok pomalu zahříván na teplotu 50 °C po dobu 5 hod. V roztoku nebyla žádná pevná látka tak bylo z roztoku odpařeno rozpouštědlo. U vzniklé látky – sloučenina **12** byla změřena teplota tání je $t_f = 127\text{ °C} - 147\text{ °C}$.

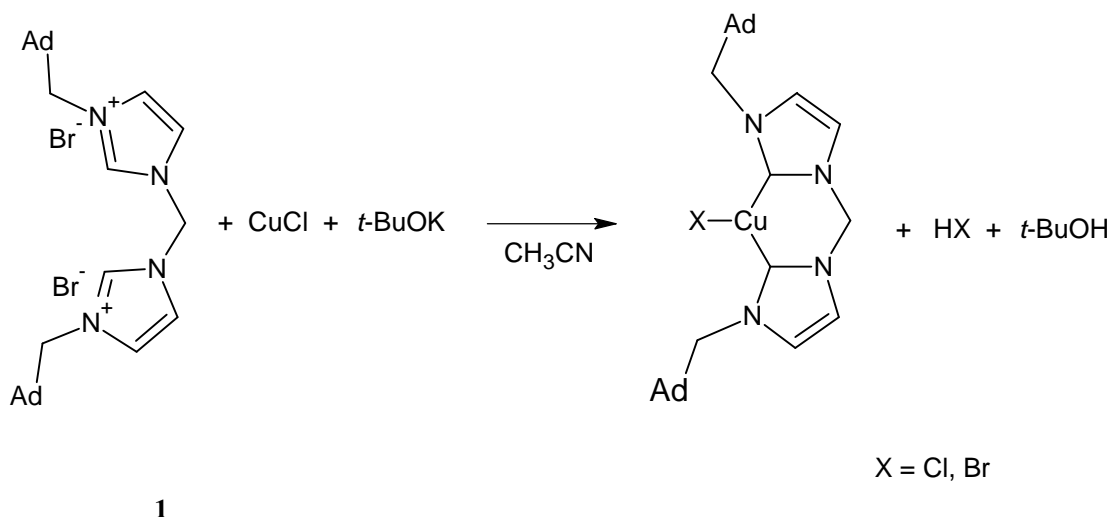
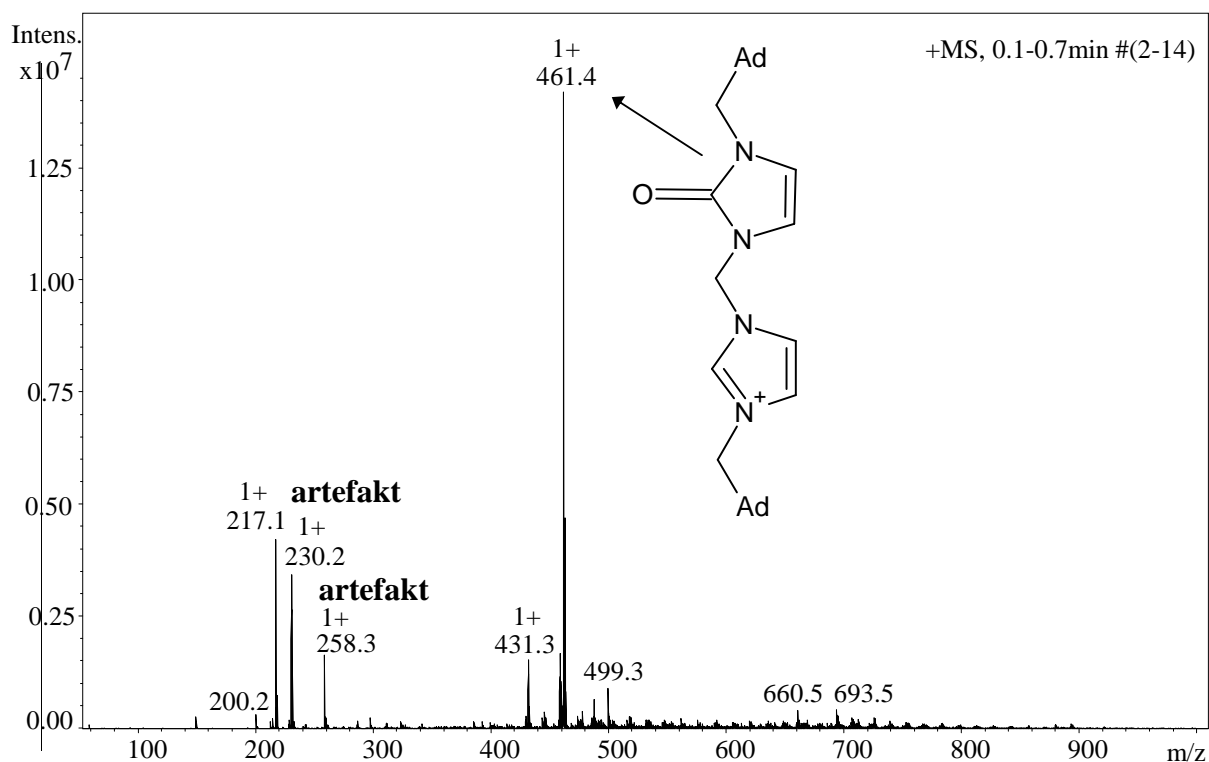


Schéma 23. Předpokládaný průběh reakce 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolium dibromidu s CuCl v přítomnosti deprotonačního činidla za vzniku komplexu.

Bylo měřeno ESI-MS (Obrázek 38) sloučeniny 12. Ve spektru byly nalezeny fragmenty nad ($m/z = 600$), které obsahují měď. Na přítomnost mědi ukazuje tvar klastru. Tyto fragmenty nebyly přiřazeny ke strukturnímu vzorci. Ve spektru byl také fragment s kyslíkem na imidazolu ($m/z = 461,4$), kterému odpovídá sumární vzorec $C_{29}H_{41}N_4O^+$. Původ kyslíku je pravděpodobně ze vzduchu. Zbylé fragmenty nebyly určeny. Fragmenty ($m/z = 230$ a 258) jsou artefakty nějaké látky, které znečistila přístroj.



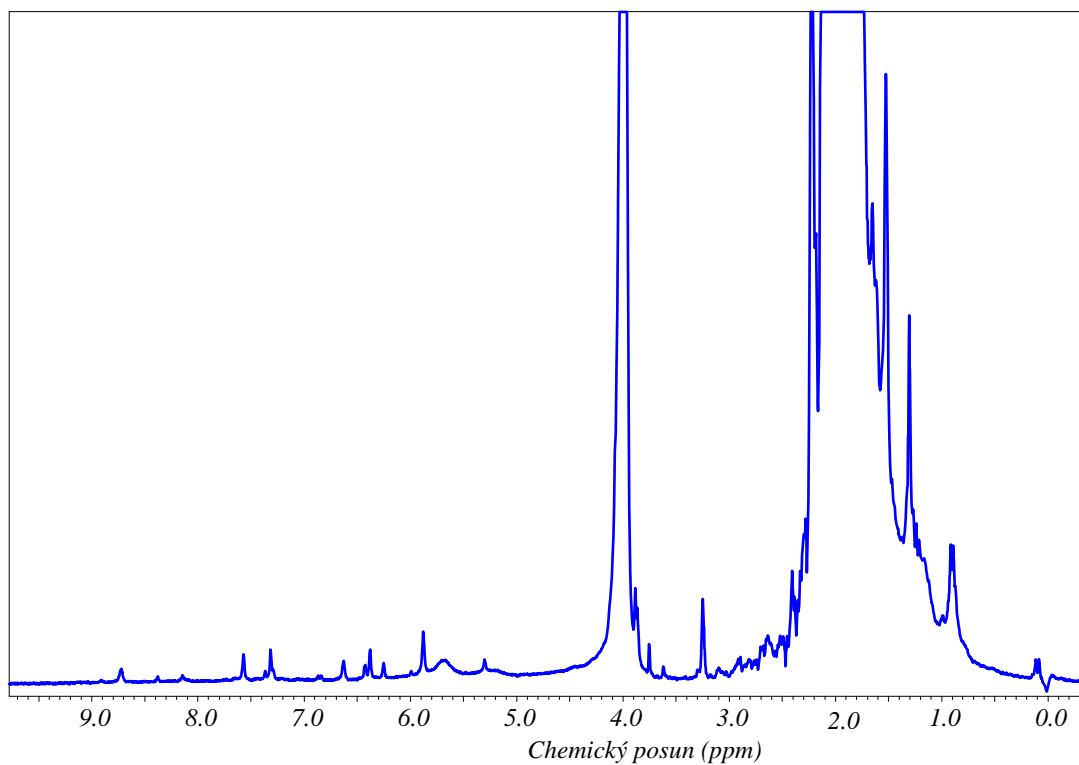
Obrázek 38. ESI-MS spektrum sloučeniny 11 měřené v CH_3CN . (L = fragmenty shodné s fragmenty výchozí látky).

V ^1H NMR spektru vzniklé látky (Obrázek 39 a 40) bylo zjištěno, že ve spektru je více signálů než se očekávalo a produkt je nejspíše směs více sloučenin. Se spektrem se dalo pracovat pouze v imidazolové oblasti (oblast s chemickým posunem nad 5 ppm) protože zbylé signály adamantanu a methylových vodíků byly překryty signály rozpouštědel (D_2O , CH_3CN). Zvětšením signálů ^1H NMR spektra produktu vyšlo najevo, že ve spektru dochází k překrytí jednotlivých signálů. Proto bylo nutno provést dekonvoluci (vlození nových signálů na místa, kde dochází k překrytí signálů) všech signálů, aby bylo možné určit vzniklou látku. Aby bylo možné přiřadit signály k určitým vodíkům, je nejprve potřeba zjistit kolik signálů ve spektru je. Díky dekonvoluci bylo zjištěno, že výsledná sloučenina je směs více sloučenin. Byly od sebe odděleny signály dvou různých sloučenin (Obrázek 40, Tabulka 15).

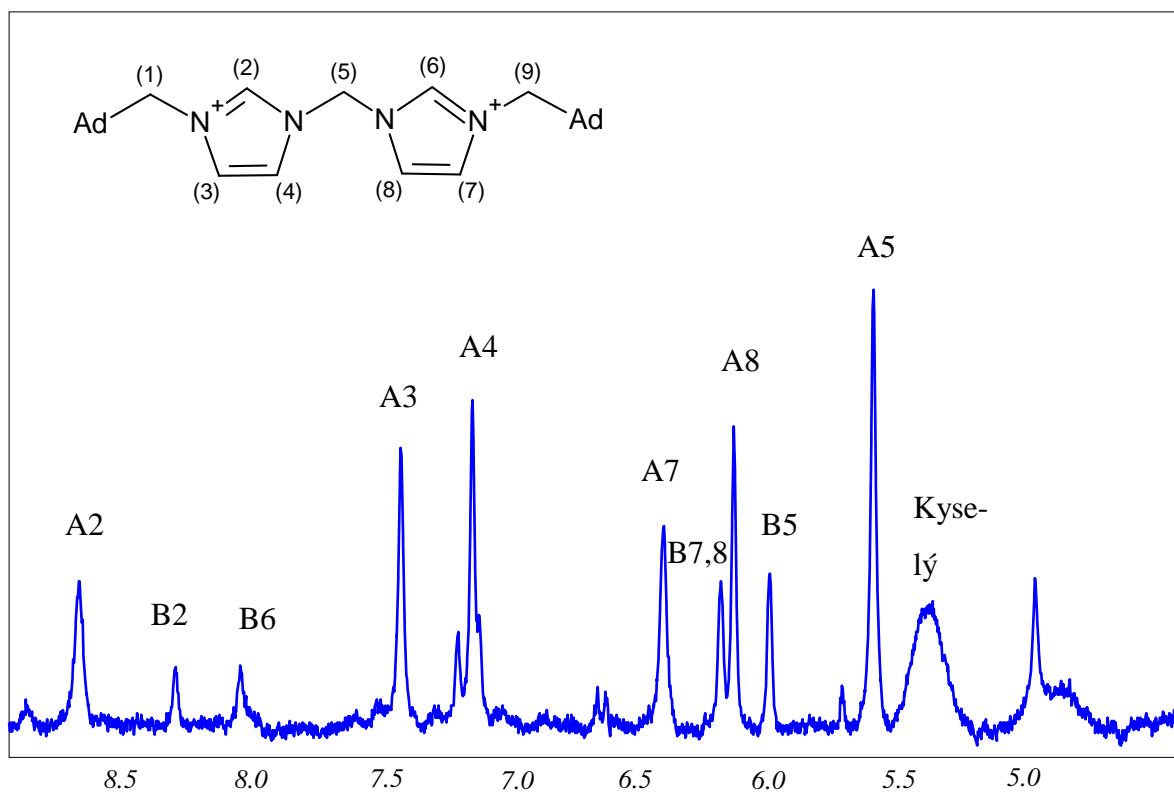
Sloučenina **12a** vznikla z 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolium dibromidu, ze kterého se odtrhl jeden vodík na uhlíku C(2) jednoho imidazolu. Místo něj se navázal nějaký substituent, pravděpodobně Cu. Poměry integrace signálů sloučeniny **12a** C(2) : C(3) : C(4) : C(7) : C(8) : C(5) jsou 1 : 1,08 : 1,19 : 1,06 : 1,08 : 1,86.

Sloučenina **12b** - 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazol, na kterém je pravděpodobně navázána měď na uhlík C(2) jednoho imidazolu. Vodík na atomu uhlíku C(2) však zůstává. Jelikož ve spektru jsou zobrazeny všechny vodíky methylen bis(imidazolu), lze soudit, že molekula není symetrická. Poměry integrace signálů sloučeniny **12b** C(2) : C(6) : C(3) : C(4) : C(7) : C(8) : C(5) jsou 0,8 : 1,04 : 1,14 : 1,26 : 1,25 : 0,88 : 2,24.

Ve spektru jsou ještě další signály patřící další sloučenině. Tu však nelze určit, protože tyto signály jsou velmi malé a splývají se šumem nebo jsou překryty intenzivnějšími signály.

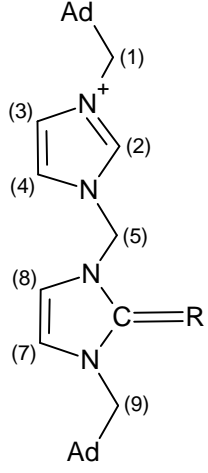
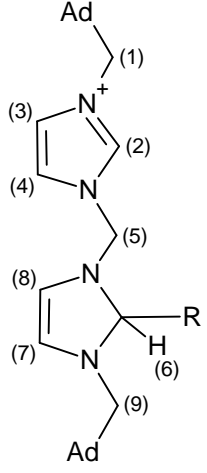


Obrázek 39. ^1H NMR spektrum sloučeniny **12** připravované v CH_3CN .



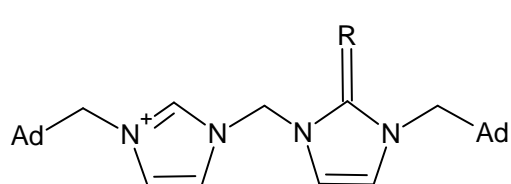
Obrázek 40. Výřez ^1H NMR spektra sloučeniny **12** připravované v CH_3CN . (A = signály patřící jedné sloučenině, B = signály patřící druhé sloučenině.)

Tabulka 15. *Strukturní vzorec vzniklých sloučenin a přiřazení signálů vodíků ke struktuře a porovnání jejich integrálů.*

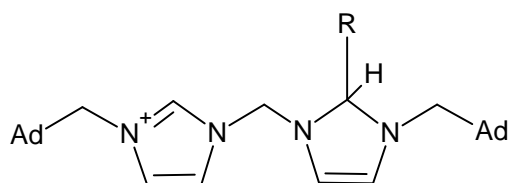
struktura				
	Chemický posun	Integrál	Chemický posun	Integrál
HC(2)	8,7224	1	8,3777	0,8
HC(4)	7,5707	1,08	7,3668	1,14
HC(5)	7,3148	1,19	7,2881	1
H ₂ C(7)	5,8807	1,89	6,25	2,24
HC(9)	-	-	8,1450	1,04
HC(11)	6,6304	1,06	6,4226	1,25
HC(12)	6,3788	1,08	6,4304	0,88

Spojením informací, které byly získány z ESI-MS spektra a ¹H NMR spektra lze přiblížit strukturu připravené látky. Výsledky ukazují na vznik dvou sloučenin **12a** a **12b** (Obrázek 40). Sloučenina **12a** vznikla tak, že se z původního methylenbis(imidazolu) odtrhl jeden vodík na uhlíku C(2) jednoho imidazolu. Místo něj se navázal nějaký substituent, nejpravděpodobněji Cu. Sloučenina **12b** vznikla z původního methylenbis(imidazolu), u kterého se na jeden imidazol na uhlík C(2) navázal substituent. Vodík, který původně na uhlíku C(2) byl se neodtrhl a zůstal na svém místě. Substituent

v případě obou sloučenin není znám, ale předpokládá se, že je to meď, na které je ještě navázán halogen. Počet halogenů na mědi nelze určit.



12a



12b

Obrázek 41. Dva produkty, které byly identifikovány v ^1H NMR spektru. (nejspíše $R = \text{Cu}$)

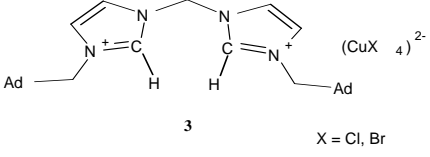
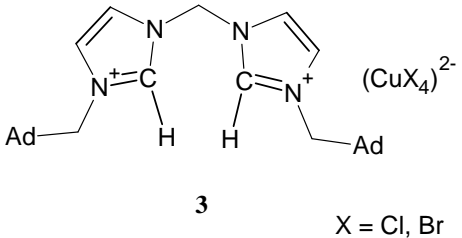
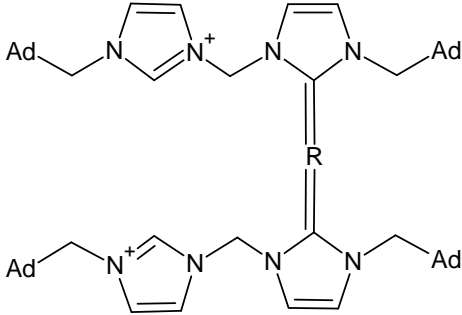
ZÁVĚR

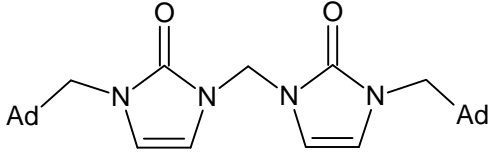
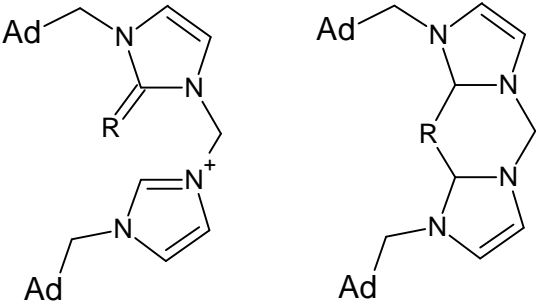
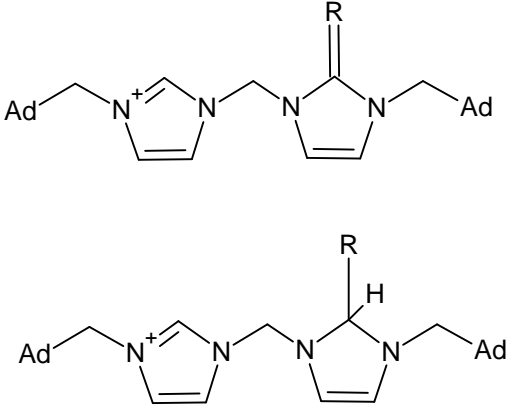
Cílem této práce bylo vytvořit zcela nové sloučeniny 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolium dibromidu s mědí nebo s kyslíkem. Reakce byly připravovány v inertní atmosféře a byla použita bezvodá rozpouštědla. Reakce probíhaly za zvýšených teplot aby se urychlil průběh reakce.

Nově vzniklé sloučeniny byly buď komplexy iontové sloučeniny (sloučenina **2**, **3**), polymery (sloučenina **4**, **5**), dimer (sloučenina **7**) a komplex (sloučenina **8**, **9**, **12**). Pokud byli v reakční směsi jen imidazoliová sůl a měď, vznikala iontová sloučenina. Komplexní sloučenina vznikla až po reakci s deprotonačním činidlem. Polymery vznikly v některých reakcích s deprotonačním činidlem. Vzniklé sloučeniny na sebe snadno váží vzdušný kyslík. Fragmenty s kyslíkem byly pozorovány v některých ESI-MS spektrech. Přehled nově vzniklých sloučenin je v Tabulce 16.

Byly používány analytické metody k objasnění strukturního vzorce vzniklých sloučenin. Ze spektrálních analýz bylo využito ESI-MS, ^1H NMR a RTG.

Tabulka 16. Přehled nově připravených sloučenin.

Reakce	Produkt reakce	Barva produktu	Strukturní analýzy produktů
L + CuBr ₂	 <p style="text-align: center;">3 X = Cl, Br</p>	fialová	RTG ESI-MS
L + CuCl ₂	 <p style="text-align: center;">3 X = Cl, Br</p>	hnědá	ESI-MS ¹ H NMR
L + CuCl ₂ + <i>t</i> -BuOK	polymerní sloučeninu obsahující v molekule různé deriváty 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolu s mědí a halogenem.	hnědozelená	ESI-MS ¹ H NMR
L + CuBr ₂ + <i>t</i> -BuOK	polymerní sloučeninu obsahující v molekule různé deriváty 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolu s mědí a Br	zelenohnědá	¹ H NMR
L + Cu(CH ₃ COO) ₂		zelená	ESI-MS ¹ H NMR

L + O ₂ + <i>t</i> -BuOK		žlutá	ESI-MS ¹ H NMR
L + CuBr ₂ + <i>t</i> -BuOK + O ₂		zelenohnědá	¹ H NMR
L + CuCl	Produkt neurčen	žlutozelená	ESI-MS ¹ H NMR
L + CuCl + <i>t</i> -BuOK		hnědozelená	ESI-MS ¹ H NMR

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] McLean A. P., Neuhardt E.A, John J.P.St., Findlater M., Abernethy C.D. *Trans. Met. Chem.* **2010**, 35, 415-418.
- [2] Dixon D. A, Arduengo A. J. III *J. Phys. Chem. A.* **2006**, 110, 1968-1974.
- [3] Schneider S. K., Schwarz J., Frey G. D., Herdtweck E., Herrmann W. A. *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 4560-4568.
- [4] Díez-González S., Escudero-Adán E. C., Benet-Buchholz J., Stevens E. D., Slawin A. M. Z. and Nolan S. P. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 7595-7606.
- [6] Barnard P. J., Wedlock L. E., Baker M. V., Berners-Price S. J., Joyce D. A., Skelton B. W. a Steer J. H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 5966-5970.
- [7] Sajato T., Djurovich P. I., Tamayo A., Yousufuddin M., Bau R., Thompson M. E., Holmes R. J. a Forrest S. R. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 7992-8003.
- [8] Kaur H., Zinn F.K., Stevens E.D., Nolan S.P. *Organometallics* **2004**, 23, 1157-1160.
- [9] Citadella C. A., Nouy E. L., Bisaro F., Slawin A. M. Z., Cazin C. S. J. *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 4489-4491.
- [10] Díez-González S., Stevens E. D., Scott N. M., Petersen J. L., Nolan S. P. *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 158-168.
- [11] Díez-González S. and Nolan S. P. *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 349-358.
- [12] Díez-González S. and Nolan S. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 8881-8884.
- [13] Jurkauskas V., Sadighi J. P., Buchwald S.L. *Org. Lett.* **2003**, 5, 2417-2420.
- [14] Díez-González S. , Stevens E. D. and Nolan S. P. *Chem. Commun.* **2008**, 4747-4749.
- [15] Welle A., Díez-González S., Tinant B., Nolan S.P. and Riant O. *Org. Lett.* **2006**, 8, 6059-6062.
- [16] Md A. B., Suzuki Y., Sato M. *Chem. Pharm. Bull.* **2008**, 57—59.

- [17] Dobrzyńska D., Duczmal M., Jezierska J., Jerzyskiewicz L.B *Polyhedron* **2002**, 21, 2381-2385.
- [18] Sini G., Eisenstein O., Crabtree R. H. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 602-604.
- [19] <http://ajarduengo.net/>
- [20] Nemcsok D., Wichmann K., Frenking G. *Organometallics* **2004**, 23, 3640-3646.
- [21] Hollóczki O., Terleczy P., Szieberth D., Mourgas G., Gudat D., Nyulászi L. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 780-789.
- [22] Ren H., Zhao X., Xu S., Song H., Wang B. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 4109-4113.
- [23] Cisnetti F., Lemoine P., El.Ghozzi M., Avignand D., Gautier A. *Tetrahed. Lett.* **2010**, 51, 526-529.
- [24] Okamoto S., Tominaga S., Saino N., Kase K., Shimoda K. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 6001-6007.
- [25] Chun J., Lee H. S., Jung I. G, Lee S. W., Kim H. J., Son S. U. *Organometallics* **2010**, 29, 1518-1521.
- [26] Zeller A., Herdtweck E., Strassner T. *Acta Cryst.* **2005**, C61, m46-m47.
- [27] Pugh J., Danopoulos A. A. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 610-641.
- [28] Okamoto S., Tominaga S., Saino N., Kase K., Shimoda K. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 6001-6007.
- [29] Li P., Wang L., Zhang Y. *Tetrahedron* **2008**, 64, 10825-10830.
- [30] Bull J. A., Hutchings M. G., Luján C., Quayle P. *Tetrahed. Lett.* **2008**, 49, 1352-1356.
- [31] Venkatachalam G., Heckenroth M., Neels A., Albrecht M. *Helvet Chim. Acta* **2009**, 92, 1034-1045
- [32] Schneider N., César V., Bellemin-Laponnaz S., Gade L. H *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5556-5561.

- [33] Arduengo A. J. III, Dias H. V. R., Calabrese J. C., Davidson F. *Organometallics* **1993**, 12, 3405-3409.
- [34] Badaj A.C., Dastgir S., Lough A. J., Lavoie G. G. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 3361-3365.
- [35] Materazzi S., Aquili S., Kurdziel K., Vecchio S. *Thermochim. Acta* **2007**, 457, 7-10. [36] Jeong D. H., Park W. J., Jeong J. H., Churchill D. G., Lee H. *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, 11, 1170-1173.
- [37] Matsumoto K., Matsumoto N., Ashii A., Tsukuda T., Hasegawa M., Tsubomura T. *Dalton Trans.*, **2009**, 6795 - 6801.
- [38] Hu X., Mayer K. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5474-5484.
- [39] Wan X.-J., Xu F.-B., Li Q.-S., Song H.-B., Zhang Z.-Z. *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, 8, 1053-1055.
- [40] Lin I. J. B., Vasam C. S. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 642-670.
- [41] Winkelmann O., Näther Ch., Lüning U. *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 923-932.
- [42] Liu Q.-X., Shi M.-Ch., Wang Z.-Q., Liu S.-W., Ge S.-S., Zang Y., Wang X.-G., Guo J.-H. *Polyhedron* **2010**, 29, 2121-2126.
- [43] Blue E. D., Gunnoe T. B., Petersen J. L., Boyle P. D. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 5988-5993.
- [44] Večeřa M., Panchartek J. *Laboratorní příručka organické chemie, organická syntéza v otázkách a odpovědích* **1987** SNTL/alfa, Praha.
- [45] Jan Taraba ústní sdělení
- [46] Perrin P.P., Armarego W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals* **1988**, Pergamon Press, Oxford.
- [47] Mata J. A., Macarena P., Peris E. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 841-859.
- [48] Liu B., Liu B., Zhou Y., Chen W. *Organometallics* **2010**, 29, 1457-1464.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

NHC *N*-heterocyklický karben

DMSO dimethylsulfoxid

THF tetrahydrofuran

NMR Nukleární magnetická rezonance

ESI-MS Hmotnostní spektrometrie – ionizace elektrosprejem

TMS tetramethylsilan

RTG rentgenová strukturní analýza

DMF dimethylsulfoxid

IR infračervená spektroskopie

t-Bu terciální butyl

n. p. národní podnik

PŘÍLOHA 1.

Sumární vzorec	$C_{33}H_{48}Br_4CuN_6$
Molekulová hmotnost	911.95
Krystalografická třída	Triklinická
Prostorová grupa	P-1
Teplota buňky	120
Parametry buňky	
a (Å)	13.7765(2)
b (Å)	21.1744(3)
c (Å)	21.4949(3)
α (°)	108.3340(10)
β (°)	99.6260(10)
γ (°)	98.4100(10)
Z	6
V (Å ³)	5734.17 (14)
Velikost krystalu	
	0,40 x 0,30 x 0,30
F 000	2742
R faktor all	0,0643
R faktor gt	0,0319
wR faktor ref	0,0697
wR faktor gt	0,0673