

# **Příprava sloučenin mědi s 1,1'-bis(adamantylmethyl)-3,3'- methylen dibenzimidazolem**

Bc. Markéta Lipárová

---

Diplomová práce  
2011



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav chemie

akademický rok: 2010/2011

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Markéta LIPÁROVÁ**  
Osobní číslo: **T09640**  
Studijní program: **N 2901 Chemie a technologie potravin**  
Studijní obor: **Chemie potravin a bioaktivních látek**

Téma práce: **Příprava sloučenin mědi s 1,1'-bis(adamantylmethyl)-  
3,3'-methylendibenzimidazolium  
dibromidem**

Zásady pro vypracování:

### I. TEORETICKÁ ČÁST:

1. Vytvořit přehled známých reakcí methylen-bis(imidazoliových) solí se solemi kovů přechodných prvků 3. - 12. skupiny

### II. PRAKTICKÁ ČÁST:

1. Příprava výchozích látek
2. Studium reakcí sloučenin mědi s 1,1'-bis(adamantylmethyl)-3,3'-methylendibenzimidazolium dibromidem
3. Sledování reakcí pomocí fyzikálně-chemických metod
4. Vyhodnocení výsledků a závěr

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

- [1] elektronický zdroj ScienceDirect
- [2] elektronický zdroj Web of Science
- [3] elektronický zdroj Reaxys
- [4] elektronický zdroj Wiley Online Library
- [5] elektronický zdroj SciFinder Scholar

Vedoucí diplomové práce: **RNDr. Lenka Dastychová, Ph.D.**

Ústav chemie

Datum zadání diplomové práce: **14. února 2011**

Termín odevzdání diplomové práce: **9. května 2011**

Ve Zlíně dne 14. února 2011



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.  
*děkan*



prof. Ing. Antonín Klásek, DrSc.  
*ředitel ústavu*

## ABSTRAKT

Sloučeniny mědi s imidazoliiovými solemi často tvoří komplexní sloučeniny, které se v organické syntéze využívají jako katalyzátory. Studované reakce byly prováděny s 1,1'-bis(adamantylmethyl)-3,3'-metlylendibenzimidazolium dibromidem, který má v reakční směsi funkci ligandu. Další reaktanty vstupující do těchto reakcí jsou: CuCl, Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub> a CuBr<sub>2</sub>. Sloučeniny mědi snadno podléhají oxidaci např. vzdušnou vlhkostí, proto byly všechny studované reakce prováděny v předem vysušených rozpouštědlech a pod inertní atmosférou (N<sub>2</sub>, Ar). Ze strukturních analýz byla použita: hmotnostní spektrometrie (ESI-MS), elementární analýza, NMR a infračervená spektroskopie.

Klíčová slova: *N*-heterocyklické karbeny (NHC), komplexní sloučenina, kovy přechodných prvků

## ABSTRACT

The Compounds of copper salts imidazolyledene often form complex compounds in organic synthesis are used as catalysts. Studied reactions were made with 1,1'-bis (adamantylmethyl) -3,3'-metlylendibenzimidazolium dibromide, which is in the reaction mixture ligand function. Other reactants entering in these reactions: CuCl, Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub> and CuBr<sub>2</sub>. Copper compounds are susceptible to oxidation, such as humidity, so they were all studied reactions made in pre-dried solvent-stock and under inert atmosphere (N<sub>2</sub>, Ar). The structural analysis was used mass spectrometry (ESI-MS), elemental analysis, NMR and infrared spectroscopy.

Keywords: *N*-Heterocyclic carbenes (NHC), complex compound, transition metal elements

Příjmení a jméno: .....

Obor: .....

## 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 <sup>1)</sup>;
- 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 <sup>2)</sup>;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> 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 <sup>3)</sup> 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 .....

.....

---

<sup>1)</sup> 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 nevydělečně 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 pořizovat 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.

<sup>2)</sup> 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).

<sup>3)</sup> 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). Odpirá-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.

## Poděkování

Ráda bych poděkovala RNDr. Lence Dastykové, Ph.D za odborné vedení a předání cenných zkušeností. Dále bych ráda poděkovala Ing. Michalu Rouchalovi za měření hmotnostních spekter a také celé laboratoři 433. Děkuji

## OBSAH

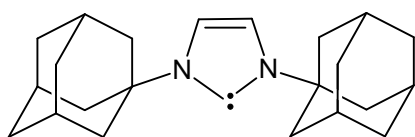
ÚVOD.....	10
<b>I</b> <b>TEORETICKÁ ČÁST .....</b>	<b>11</b>
<b>1</b> <b>STABILITA DUSÍKATÝCH HETEROCYKlickÝCH KARBENŮ A JEJICH KOMPLEXNÍCH SLOUČENIN S KOVY PŘECHODNÝCH PRVKŮ.....</b>	<b>12</b>
<b>2</b> <b>MEDODY SYNTÉZY KOMPLEXNÍCH SLOUČENIN S KOVY.....</b>	<b>13</b>
2.1    IZOLACÍ VOLNÉHO KARBENU.....	13
2.1    INZERCE KOVU NA OLEFINY.....	14
2.2 <i>IN SITU</i> DEPROTONACÍ LIGANDU.....	14
2.3    TRANSMETALACE STŘÍBRNÉHO KOMPLEXU.....	16
2.4    ADICÍ NA C-X .....	17
<b>3</b> <b>PŘÍPRAVA KOMPLEXNÍCH SLOUČENIN IMIDAZOLIOVÝCH SOLÍ S KOVY PŘECHODNÝCH PRVKŮ.....</b>	<b>18</b>
3.1    KOMPLEXNÍ SLOUČENINY S JEDNÍM CENTRÁLNÍM ATOMEM .....	18
3.2    VÍCEJADERNÉ KOMPLEXNÍ SLOUČENINY .....	28
3.3    KOMPLEX RHODIA S FOSFINOVÝM SUBSTITUENTEM .....	34
3.4    KOMPLEXNÍ SLOUČENINY SE DVĚMA ODLIŠNÝMI CENTRÁLNÍMI ATOMY .....	35
<b>II</b> <b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....</b>	<b>36</b>
<b>III</b> <b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....</b>	<b>37</b>
<b>4</b> <b>FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÉ METODY A PŘÍSTROJOVÁ TECHNIKA.....</b>	<b>38</b>
4.1    ESI-MS.....	38
4.2    RTG.....	38
4.3    BOD TÁNÍ.....	38
4.4    NMR.....	38
4.5    IČ 38	
4.6    ELEMENTÁRNÍ ANALÝZA.....	39
<b>5</b> <b>PŘÍPRAVA CHEMIKÁLIÍ A ROZPOUŠTĚDEL.....</b>	<b>40</b>



5.1	PŘÍPRAVA $\text{CuCl}$ .....	40
5.2	SUŠENÍ $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ .....	40
5.3	SUŠENÍ $\text{CuCl}_2$ .....	40
5.1	PŘÍPRAVA VÝCHOZÍ LÁTKY 1,1'-BIS(1-ADAMANTYLMETHYL)-3,3'- METHYLENDIBENZIMIDAZOLIUM DIBROMIDU .....	40
5.2	PŘÍPRAVA BEZVODÉHO $\text{CH}_3\text{CN}$ .....	41
5.3	PŘÍPRAVA BEZVODÉHO $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .....	41
5.4	PŘÍPRAVA BEZVODÉHO $\text{CH}_3\text{OH}$ .....	41
5.5	SUŠENÍ DMSO .....	41
5.6	SUŠENÍ MOLEKULOVÉHO SÍTA .....	42
5.7	SUŠENÍ CHLOROFORMU .....	42
5.8	SUŠENÍ TETRAHYDROFURANU .....	42
5.9	AKTIVACE BTS KATALYZÁTORU .....	42
<b>6</b>	<b>SYNTÉZA DERIVATŮ 1,1'-BIS(1-ADAMANTYLMETHYL)-3,3'- METHYLENDIBENZIMIDAZOLIUM DIBROMIDU SE SOLEMI MĚDI .....</b>	<b>43</b>
6.1	REAKCE 1,1'-BIS(1-ADAMANTYLMETHYL)-3,3'- METHYLENDIBENZIMIDAZOLIUM DIBROMIDU S $\text{CuCl}$ .....	43
6.2	REAKCE 1,1'-BIS(ADAMANTYLMETHYL)-3,3'-METHYLENDIIMIDAZOLIUM DIBROMIDU S $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ .....	56
6.2.1	Reakce při laboratorní teplotě .....	56
<b>7</b>	<b>REAKCE 1,1'-BIS(ADAMANTYLMETHYL)-3,3'- METHYLENDIIMIDAZOLIUM DIBROMIDU S <math>\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2</math> .....</b>	<b>64</b>
7.1.1	Zahřívání reakce .....	64
7.2	REAKCE 1,1'-BIS(ADAMANTYLMETHYL)-3,3'-METHYLENDIIMIDAZOLIUM DIBROMIDU S $\text{CuCl}_2$ .....	71
7.3	REAKCE 1,1'-BIS(ADAMANTYLMETHYL)-3,3'-METHYLENDIIMIDAZOLIUM DIBROMIDU S $\text{CuBr}_2$ .....	79
7.1	REAKCE 1,1'-BIS(ADAMANTYLMETHYL)-3,3'-METHYLENDIIMIDAZOLIUM DIBROMIDU S $\text{CuBr}_2$ S T-BUOK .....	86
	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>93</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>	<b>95</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....</b>	<b>99</b>
	<b>SEZNAM PŘÍLOH.....</b>	<b>100</b>

## ÚVOD

V současné době jsou *N*-heterocyklické karbeny (NHC) často využívány jako ligandy pro syntézu komplexních sloučenin kovů přechodných prvků. Poprvé byly tyto sloučeniny popsány již před 36 lety.<sup>1, 2</sup> Této oblasti organokovové chemie, při níž jsou syntetizovány komplexní sloučeniny s kovy přechodných prvků, byla věnována větší pozornost až po studii, kterou vypracoval Arduengo a spol. v roce 1991, kdy popsal izolaci a krystalizaci volných karbenů, příkladem je sloučenina.<sup>3</sup>



Využitím NHC jako ligandů k syntéze komplexních sloučenin s kovy přechodných prvků se otevřely i nové možnosti využití. Předností těchto látek jsou bezpochyby jejich všestranné katalytické vlastnosti.<sup>4</sup> Tyto komplexní sloučeniny začaly nacházet uplatnění jako katalyzátory Heckových reakcí C-C, nebo Suzukiho reakcí,<sup>5, 6</sup> nebo při hydrosilylaci terminálních alkynů.<sup>7, 8</sup>

NHC se nabízejí jako alternativa fosfinových ligandů, a to především z toho důvodu, že se výrazně odlišují sterickými vlastnostmi.<sup>9</sup> Dalším velmi důležitým faktorem je, že výsledná komplexní sloučenina, u níž je ligand tvořen NHC, je stabilnější vůči oxidaci i teplotě. Což již neplatí u analogické sloučeniny, u níž je NHC nahrazen fosfinem.<sup>10</sup>

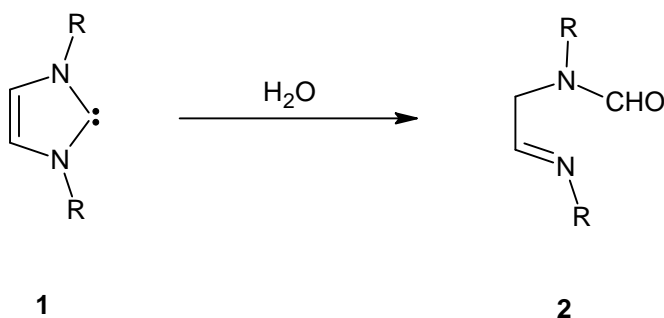
Časté využití NHC s přechodnými kovy např. (Fe, Ni, Co, a Cu) je také z důvodu jejich cenové dostupnosti a relativně nízké toxicity.<sup>11</sup> Při syntézách komplexních sloučenin přechodných kovů s NHC je důležité, aby reakce probíhaly v inertní atmosféře a vysušených rozpouštědlech, protože soli kovů a především volné karbeny jsou náchylné na vzdušnou vlhkost, a také na teplotu.<sup>11, 12</sup>

Kovovým komplexům (Ir) je nyní věnována velká pozornost také proto, že představují alternativní zdroje pro výrobu luminiscenčních materiálů do přístrojů, např. světelných displejů pro mobilní telefony, PC a TV.<sup>13</sup>

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

# 1 STABILITA DUSÍKATÝCH HETEROCYKlickÝCH KARBENŮ A JEJICH KOMPLEXNÍCH SLOUČENIN S KOVY PŘECHODNÝCH PRVKŮ

Volné karbeny dusíkatých heterocyklických sloučenin vznikající při syntéze komplexních sloučenin jsou velmi náchylné nejen na vzdušnou vlhkost, ale také na teplotu.<sup>12</sup> Obecně lze říci, že dikarbenové ligandy jsou méně stabilnější než jejich monokarbenové analogy, a to především díky extrémní citlivosti na vzduchu.<sup>14</sup> Přesto některé vzniklé komplexní sloučeniny NHC s deriváty imidazol-2-ylidenů mohou být rezistentní vůči vzdušné vlhkosti (příkladem takto odolného komplexu může být sloučenina manganu (**8**)). Některé reakce jsou dokonce připravovány ve vodném prostředí. Volné karbeny jsou obecně považované za citlivé vůči hydrolyze (**Schéma 5**), což velmi ztěžuje samotnou manipulaci.<sup>15, 16 17, 18</sup>



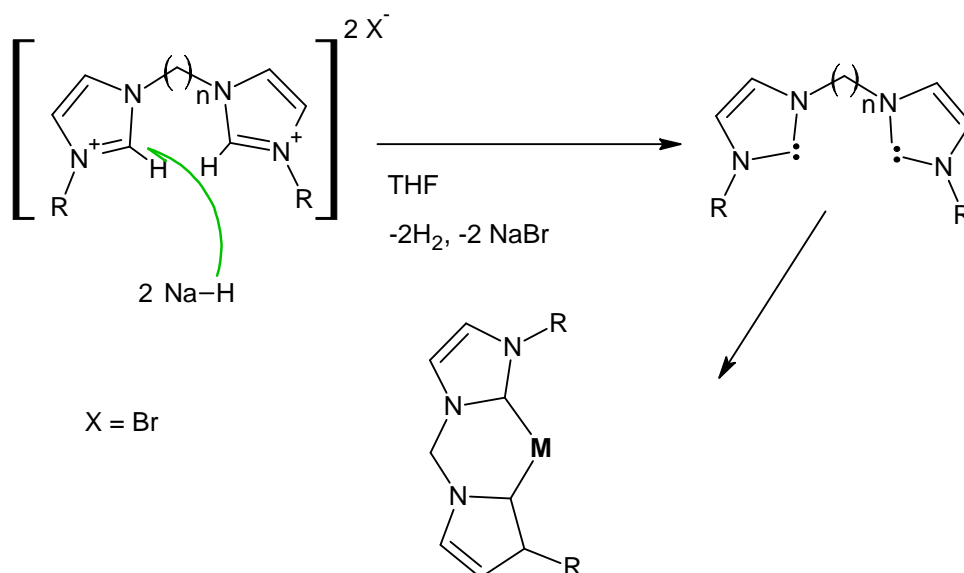
**Schéma 1.** Rozkladná reakce sloučeniny (**1**) v přítomnosti vody.

## 2 METODY SYNTÉZY KOMPLEXNÍCH SLOUČENIN S KOVY

### 2.1 Izolací volného karbenu

Chelátové komplexní sloučeniny, u nichž je ligand tvořen NHC se nejčastěji syntetizují čtyřmi hlavními metodami. Velmi často využívanou metodou je izolace přes volný karben, který je před samotnou komplexací s kovy přechodných prvků izolován. Tuto metodu jako první provedl Herrmann a spol. (**Schéma 1**). Princip této metody spočívá v tom, že imidazoliová sůl je rozpuštěná v rozpouštědle a následně je deprotonována silnou, bází např. NaH, BuLi, *t*-BuOK atd. Veškerá manipulace s reaktanty probíhá v přítomnosti inertní atmosféry. Kyselý vodík na imidazolovém kruhu je NaH odtržen za vzniku H<sub>2</sub>, NaX a volného karbenu. Rozpouštědlo je odstraněno odpařením na vakuové odparce a volný karben je extrahován hexanem. Vzniklý volný karben je k dispozici pro další reakce se solemi příslušných sloučeniny kovů.<sup>14, 12, 18, 20, 21,</sup>

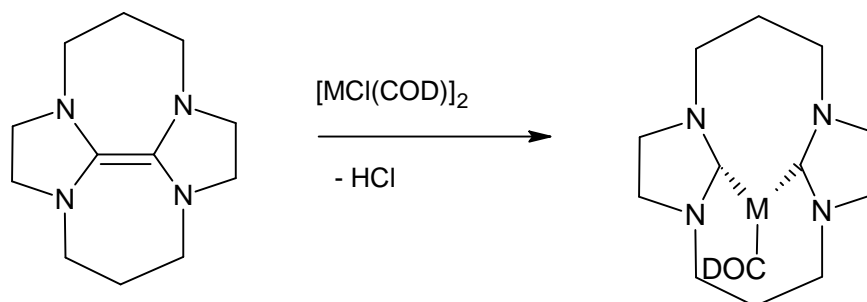
Tato metoda je vhodná především pro stericky chráněné cyklické karbeny, nasycené a nenasycené imidazoliové soli, dále také pro imidazoliové soli s ethylenovým a propylenovým můstkem mezi imidazolovými kruhy.<sup>21</sup>



*Schéma 2.*

## 2.1 Inzerce kovu na olefiny

Další používanou metodou přípravy komplexních sloučenin, kterou jako první popsal Lappert a spol. (**Schéma 3**), je adice kovu na dvojnou vazbu mezi dva uhlíkové atomy olefinu, které jsou bohaté na elektrony. Tato metoda syntézy je pro chelátové (bis)karbenové NHC ligandy poměrně vzácně využívána. Zdrojem elektronů může být NHC prekurzor. Reakcí elektron-bohatého olefinu s příslušným kovovým komplexem, může poskytovat mono, di, tri, ale také až tera karbenové komplexy. Veškeré komplexní sloučeniny syntetizovány touto metodou jsou nasycené.<sup>22</sup> Reakcí olefinu, který je zdrojem elektronů, s příslušnou sloučeninou kovu dochází k adici kovu na dvojnou vazbu mezi uhlíkovými atomy za vzniku příslušné komplexní sloučeniny.<sup>14, 23, 24, 22</sup>



**Schéma 3.**

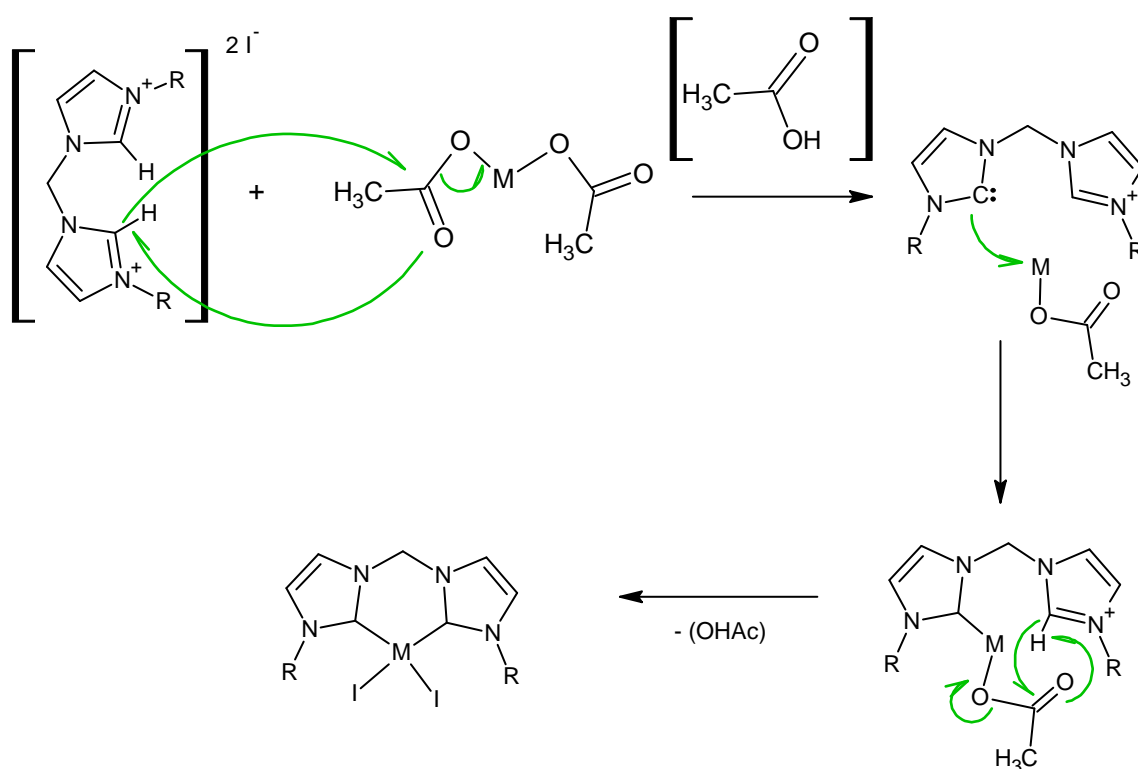
## 2.2 *In situ* deprotonací ligandu

Druhou možností, jak připravit dusíkatou heterocyklickou komplexní sloučeninu, je deprotonací imidazoliové soli bází, tak jako tomu bylo v případě první metody. Zásadní rozdíl je v tom, že reakce probíhá *in situ*. Velká výhoda příslušné syntézy spočívá v tom, že volný karben není izolován, ale vzniká přímo v reakční směsi, díky tomu je veškerá manipulace při reakci zjednodušena, protože se tím snižuje možnost oxidace vzniklého volného karbenu vzdušnou vlhkostí.<sup>14, 19</sup>

Nejčastěji se deprotonace provádí silnými vnějšími bázemi, tj. těmi, které nejsou součástí solí kovů, např. NaH, BuLi, *t*-BuOK aj., tak, jak je tomu při syntéze volného karbenu v předcházející kapitole (**Schéma 2**). Při použití silné báze se může jevit jako největ-

ším problémem to, že spolu s vodíkovými protony obsaženými na methylenovém můstku spojujícím dusíkové heteroatomy v imidazolovém kruhu mohou být deprotonovány i vodíkové atomy na methylenovém můstku spojující oba imidazoliové kruhy, který obsahuje kyselé vodíkové protony.<sup>14, 21</sup>

Tomuto problému je možno předejít použitím slabší báze např. NaOAc, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> aj. Existuje zde také možnost volby sloučeniny kovu, který tuto slabou bázi již obsahuje, např. acetáty nebo hydridy (**Schéma 4**). Slabě bazická skupina octanu z použité kovové soli deprotonuje silně kyselé vodíkový proton na druhém uhlíku imidazolového kruhu, čímž dochází ke vzniku volného karbenu a současně dojde ke vzniku jedné molekuly kyseliny octové ze soli použitého kovu. Volný elektronový pár na vzniklém karbenu ochotně reaguje s kovem. Tento proces se ještě jednou celý opakuje za vzniku šestičlenného cyklu a druhé molekuly kyseliny octové.<sup>14, 19, 21</sup>



**Schéma 4.**

### 2.3 Transmetalace stříbrného komplexu

Dalším možným způsobem přípravy komplexních sloučenin s NHC je transmetalací ze stříbrného komplexu. Stříbrného komplexu se využívá především proto, že je natolik stabilní, že může být i izolován, nebo může být reakce řízena *in situ* z odpovídajícího stříbrného NHC komplexu s následnou adicí kovové sloučeniny. Nejvíce jsou používány kovy 9. - 11. skupiny. Velkou měrou se na konečné geometrii výsledného komplexu podílí velikost substituentů, které jsou vázány na dusících imidazoliových kruhů. Výchozí látkou pro syntézu je bisimidazoliová sůl a jako zdroj stříbra je velmi často používán  $\text{Ag}_2\text{O}$ , halogen stříbra ( $\text{AgX}$ ). Oxid stříbrný slouží v této metodě jako deprotonační činidlo k odstranění vodíkových protonů na ( $\text{C}2, \text{C}2'$ ) uhlících imidazolových kruhů. Odštěpením vodíkových atomů z imidazolových kruhů vzniká  $\text{H}_2\text{O}$ , zatímco stříbro se váže na tyto uhlíky. Z takto vzniklé komplexní sloučeniny je transmetalací vyměněn atom stříbra za jiný kov, a stříbro je v podobě odpovídajícího halogenu z reakční směsi snadno odstraněno filtrací (Schéma 5).<sup>14, 25, 26, 27, 13</sup>

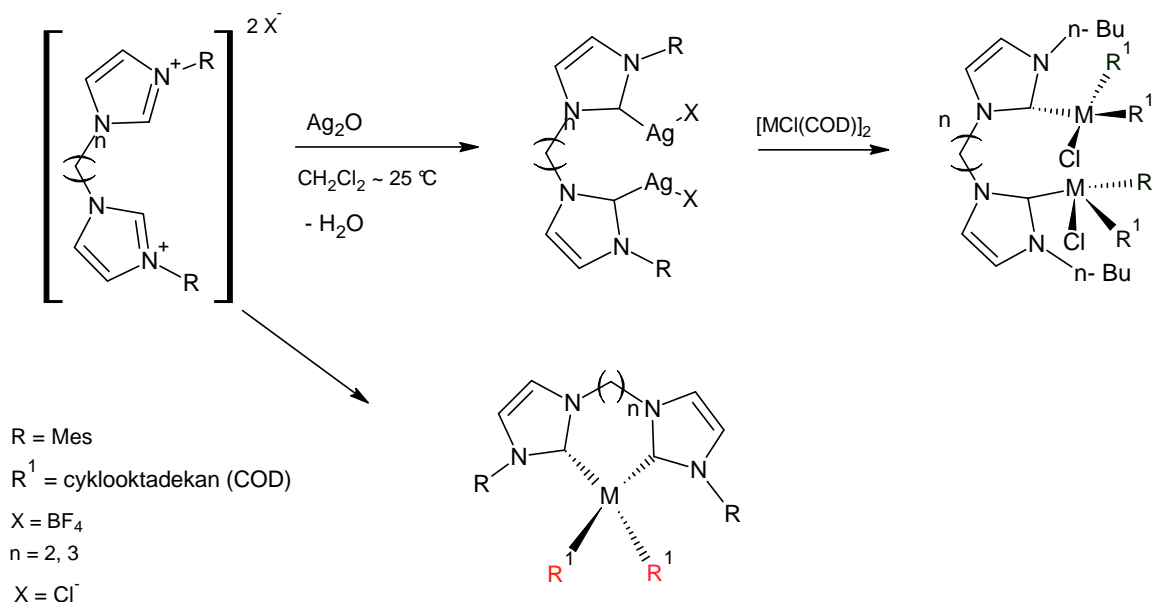
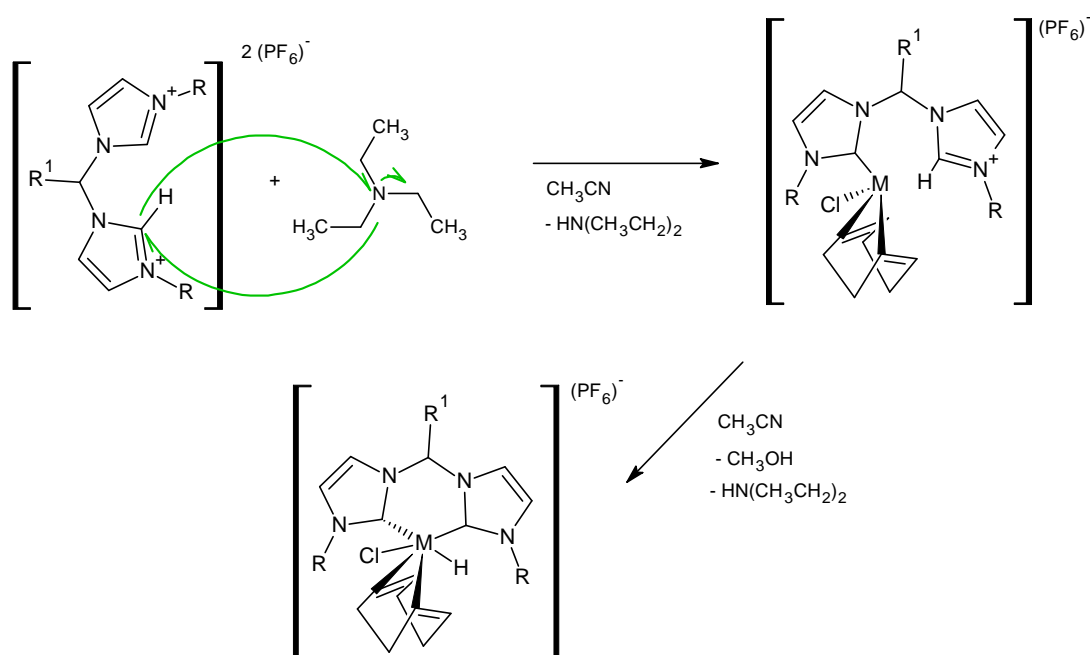


Schéma 5.



## 2.4 Adicí na C-X

Poslední využívanou metodou při syntéze NHC komplexů je oxidační adice přes volnou vazbu C2-H. Tento postup přípravy NHC komplexních sloučenin není tak využívaný jako předešlé syntetické postupy.<sup>23-24</sup> Mechanismus této syntézy spočívá ve dvou krocích, nejprve je oxidační adicí napaden H na C2 imidazolového kruhu a následným druhým krokem je redukční eliminace HX, které je dosaženo pomocí slabé báze (**Schéma 6**) v tomto případě je deprotonačním činidlem triethylamin. Ten odštěpí kyselý vodík na druhém uhlíkovém atomu imidazolového kruhu, přičemž dojde k opětovnému vzniku volného karbenu jako tomu bylo ostatně i v předcházejících případech, a zároveň se odštěpený vodík z imidazolového kruhu naváže na dusíkový atom deprotonačního činidla za vzniku diethylaminu (**Schéma 6**). Na volný elektronový pár karbenu je navázán kov. Vzniklá komplexní sloučenina je stabilní.<sup>17, 26</sup>



**Schéma 6.**

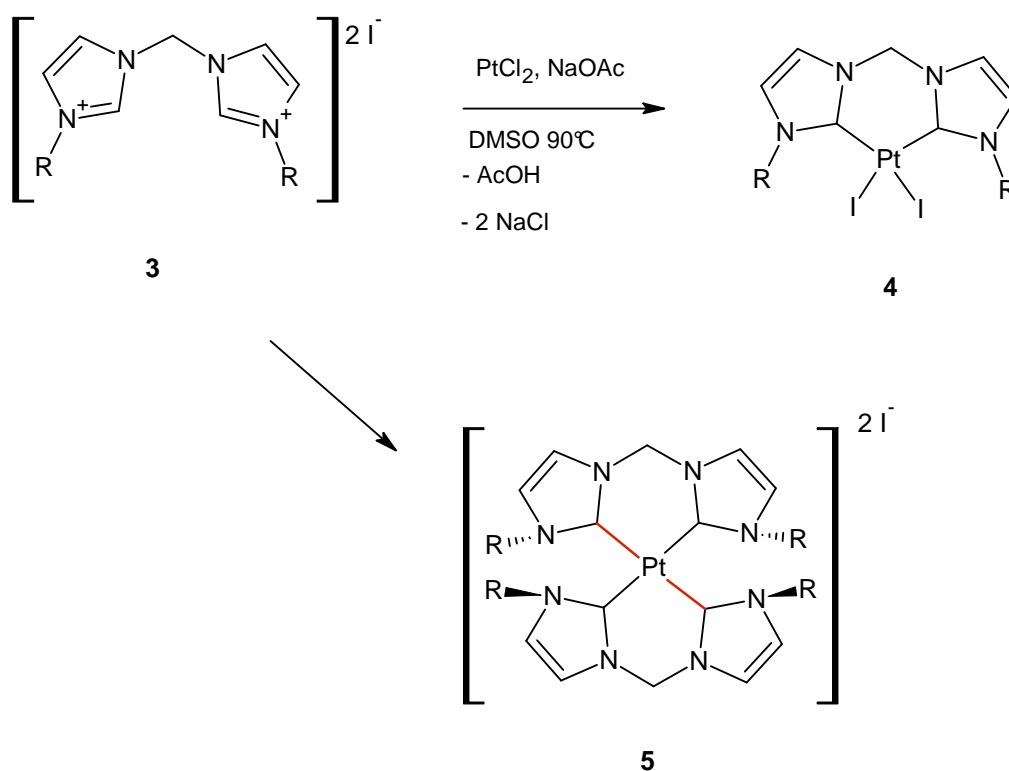
### 3 PŘÍPRAVA KOMPLEXNÍCH SLOUČENIN IMIDAZOLIOVÝCH SOLÍ S KOVY PŘECHODNÝCH PRVKŮ

#### 3.1 Komplexní sloučeniny s jedním centrálním atomem

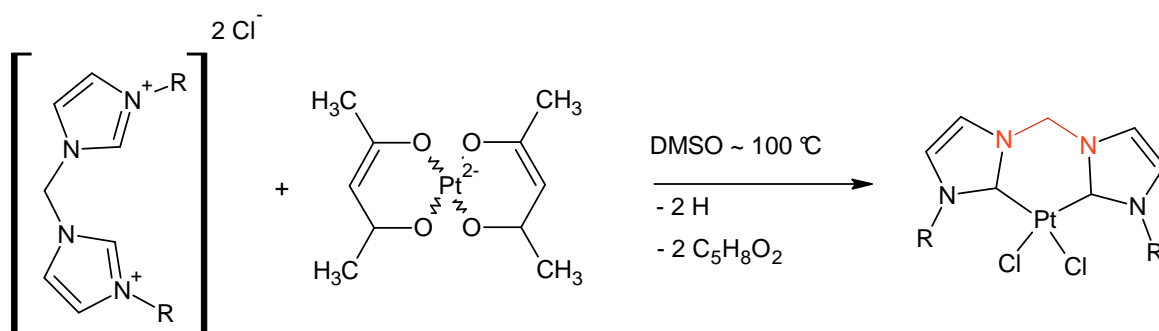
Všechny komplexní sloučeniny, zmíněné v následujícím textu mají centrální atom tvořen platinou, a jsou převážně syntetizovány přes izolovaný volný karben<sup>31</sup> nebo deprotonací *in situ*.<sup>32,33</sup>

V případě sloučeniny (4) se jedná o neutrální chelátový komplex, kde je centrální atom vázaný na methylenový můstek spojující oba dusíkové heteroatomy v každém imidazolovém kruhu ligandu. Tím dojde k uzavření nového šestičlenného cyklu, který obsahuje dva dusíkové heteroatomy z ligandu. Platina je dále koordinovaná s dvěma řetězci tvořenými jodidovými ligandy, pocházejícími z výchozí sloučeniny (3). Vazebné orbitály středového atomu zaujímají čtvercově rovinnou hybridizaci s oběma uhlíkovými i jodidovými atomy a jsou s nimi v *cis* konfiguraci. Centrálním atomem prochází rovina symetrie a dvojitá osa rotace.<sup>34</sup> Úhly, které svírají C2 imidazolových kruhů s centrálním atomem a jodidovými řetězci jsou 174,7(1) a 171,9(1)°. Vazebné délky mezi Pt a C2 imidazolových kruhů jsou 1,983(3) a 1,991(3) Å, zatímco mezi středovým atomem a jodidovými řetězci jsou tyto délky výrazně prodlouženy a to průměru o 0,6763 Å a 0,6731 Å. Úhel, který svírá Pt s uhlíkovými atomy na obou imidazolových kruzích je 84,2(1)°. Toto odchýlení je s velkou pravděpodobností způsobeno chelátovým ligandem výchozí sloučeniny (3).<sup>34</sup> Úhel mezi platinou a jodidovými řetězci je 89,89 (1)°.

U dimerní sloučeniny (5) je středový atom platiny vázán na čtyři uhlíkové atomy methylenových můstků spojujících dusíkové heteroatomy obou imidazoliových kruhů, a to u dvou NHC ligandů. Na rozdíl od (4) se jedná o iontovou sloučeninu se dvěma nekoordinovanými jodidovými anionty. Vazebné orbitály centrálního atomu (5) jsou stejně jako u sloučeniny (4) hybridizovány do čtvercově rovinné geometrie. Vazebný úhel, který svírá středový atom s protilehlými uhlíky methylenových skupin imidazolových kruhů na NHC ligandech je 180,0°. Vazebné délky mezi středovým atomem a těmito uhlíky jsou výrazně delší než u předcházející sloučeniny (4) a to 2,026(3) a 2,030(3) Å což činí rozdíl 0,043 Å a 0,039 Å. Alkylové řetězce z příslušných (bis)imidazolových ligandů jsou orientovány tak, aby mezi nimi bylo minimalizováno sterické pnutí.<sup>34</sup>



Komplexní sloučeniny **(6)** a **(7)** jsou na rozdíl od předcházejících sloučenin **(4)** a **(5)** připraveny ze stericky náročnějšího acetylacetonátu platnatého, u kterého není nutno dbát na striktní dodržení inertní atmosféry.<sup>35</sup> Přes podobnost obou vzniklých sloučenin **(6)** a **(7)** každá vykrytalizovala do jiné prostorové grupy, komplexní sloučenina **(6)** do *Pbca* a sloučenina **(7)** do  $P2_12_12_1$ . Největší rozdíl mezi sloučeninami **(6)** a **(7)** se nachází ve vazebném úhlu, který svírá methylenový můstek (spojující oba imidazolové kruhy) s dusíkovými heteroatomy. U sloučeniny **(6)** je tento úhel  $108,4(3)^\circ$  a u sloučeniny **(7)** je to  $109,2(7)^\circ$ . Následkem toho jsou imidazoliové kruhy u sloučeniny **(6)** mírně nakloněny a středový atom je spolu se dvěma chloridovými anionty a NHC ligandem v mírně zdeformovaném čtvercově rovinném uspořádání. Na rozdíl od sloučeniny **(6)** obsahuje krystalická struktura sloučeniny **(7)** dvě molekuly DMSO. Na centrálním atomu obou sloučenin **(6)** a **(7)** jsou vázány dva chloridové anionty, které leží v rovině symetrie.<sup>36</sup>

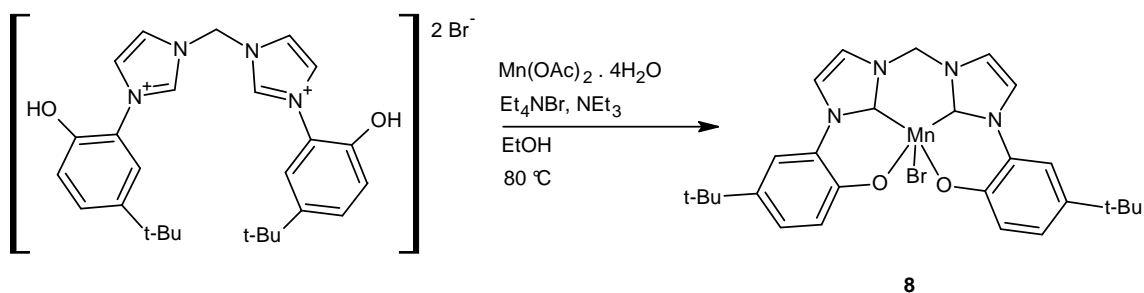


R = methyl (**6**)

R = 4-methylfenyl (**7**)

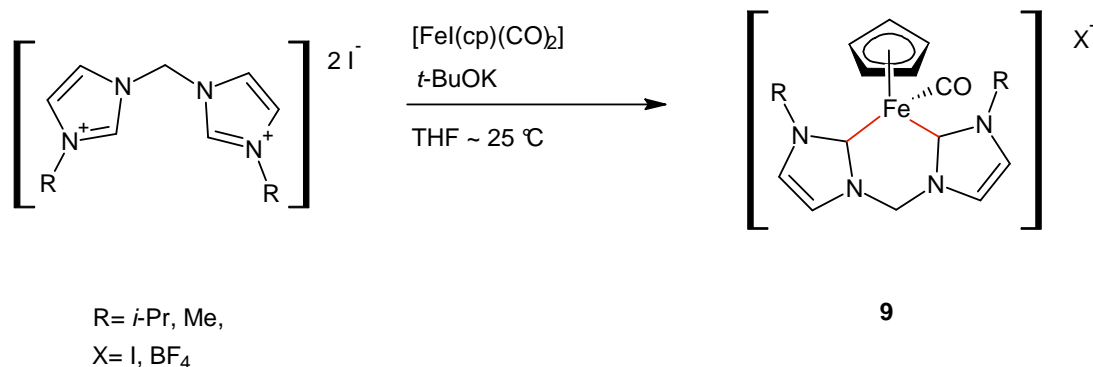
Reakce, jejímž výsledkem je komplexní sloučenina (**8**), je zvláštní tím, že jako většina zde popisovaných reakcí není vedena pod inertní atmosférou a ani reaktanty vstupující do reakce není nutno předem vysušovat.<sup>37</sup>

Komplexní sloučenina (**8**) je v pevném stavu na vzduchu stabilní po dobu měsíců, zatímco v roztoku (směs  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  – aceton nebo  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  – methanol) po dobu týdnů.<sup>45</sup> Stabilitu komplexu na vzduchu zřejmě způsobuje rigidní struktura NHC. Atomové orbitály centrálního atomu jsou ve zdeformované čtvercově pyramidální hybridizaci. Centrální atom je vázán na dva uhlíky methylenového můstku, spojující heteroatomy imidazolových kruhů. Kyslíkové atomy pocházející z hydroxylové skupiny substituentu zaujaly základní rovinu. Centrálním atomem prochází rovina i střed symetrie. Jeden atom bromu je koordinován v apikální poloze na středovém atomu. Mangan svírá spolu s uhlíkovými atomy na imidazolových kruzích úhel  $83,9^\circ$ . Vazebné délky mezi manganem a uhlíky imidazolového kruhu jsou  $1,983(9)$  a  $2,014(9)$  Å, zatímco s kyslíkovými atomy je to jen  $1,894(6)$  a  $1,905(6)$  Å.<sup>37</sup>



Chelátový komplex (**9**) je připraven deprotonací *in situ* silnou bází, v tomto případě *t*-BuOK.<sup>38, 39</sup>

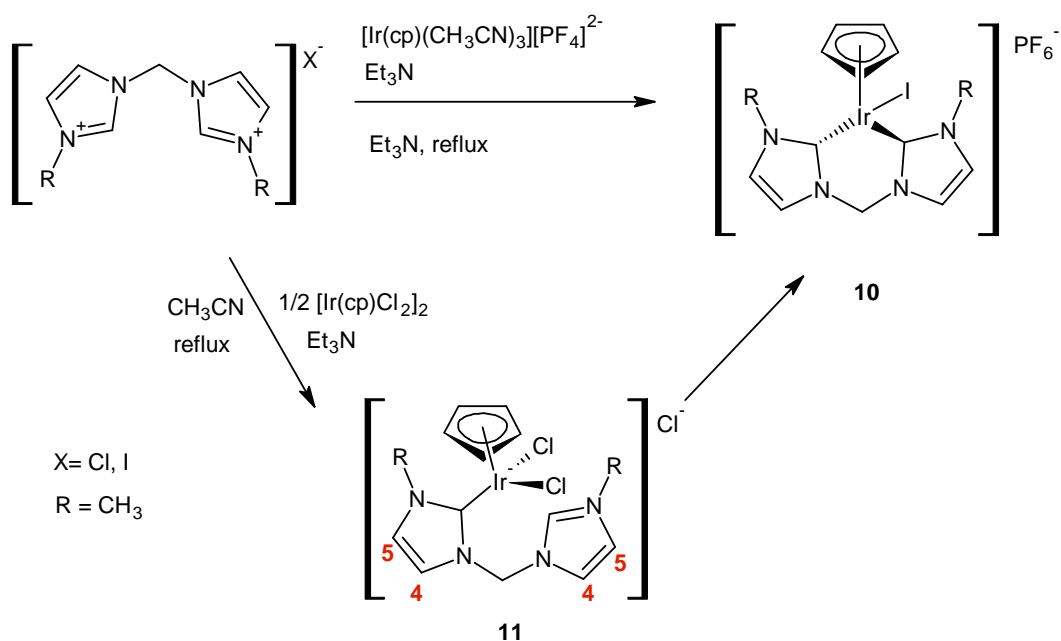
Chelátová komplexní sloučenina (**9**) je v pevném stavu po několik týdnů stabilní na vzduchu. Vzniklý šestičlenný cyklus obsahující dva dusíkové heteroatomy a uzavřený centrálním atomem železa zaujímá vaničkovou konfiguraci. Vazebný úhel, který svírá centrální atom železa s uhlíky imidazolových kruhů je 86,1°, vazebné délky mezi těmito uhlíkovými atomy a železem jsou 1,952(5) a 1,955(5) Å. Kratší vazebné délky mezi uhlíkovými atomy imidazolových kruhů a středovým atomem jsou pravděpodobně způsobeny chelátovým NHC ligandem.<sup>39</sup>



Obě sloučeniny (**10**) i (**11**) byly připraveny deprotonací imidazoliové soli triethylaminem.<sup>40</sup>

Centrální atom v komplexní sloučenině (**10**) svírá spolu s cyklopentadienem úhel 128,19°, což je s velkou pravděpodobností způsobeno sterickými nároky imidazolových kruhů, a to především díky methylovému substituentu na dusíkovém heteroatomu. Úhel, který svírají uhlíkové atomy imidazolových kruhů spolu s iridiem je 86,4(4)°. Vazebná vzdálenost jodidového řetězce se středovým atomem je 2,6962(8) Å, zatímco vazebná

vzdálenost uhlíkového atomu s iridiem je výrazně kratší a to o 0,6772 Å . U sloučeniny (**11**) došlo ke ztrátě symetrie. Tento fakt také podpořila NMR, při níž se zjistilo, že vodíkový proton na uhlíkovém atomu imidazolového kruhu v poloze 2 se ve spektru objevuje jako sigletový signál s chemickým posunem 8,33 ppm. Existence tohoto signálu proto potvrzuje to, že nedošlo k vytvoření šestičlenného cyklu, tak jako tomu bylo u předcházející sloučeniny (**10**). Zbylé hodnoty chemických posunů a k nim odpovídající protony jsou uvedeny v (**Tabulka 2**).<sup>40</sup>



**Tabulka 1.** Chemické posuny (ppm) sloučeniny (**11**) získané pomocí NMR. <sup>0017</sup>

chemický posun [ppm]	skupina
4,04	CH <sub>3</sub>
4,12	CH <sub>3</sub>
5,62	CH <sub>2</sub>
8,33	CH (Imidazolový kruh)
7,36	CH 4, 5
7,83	CH 4, 5
7,65	CH 4, 5
7,32	CH 4, 5

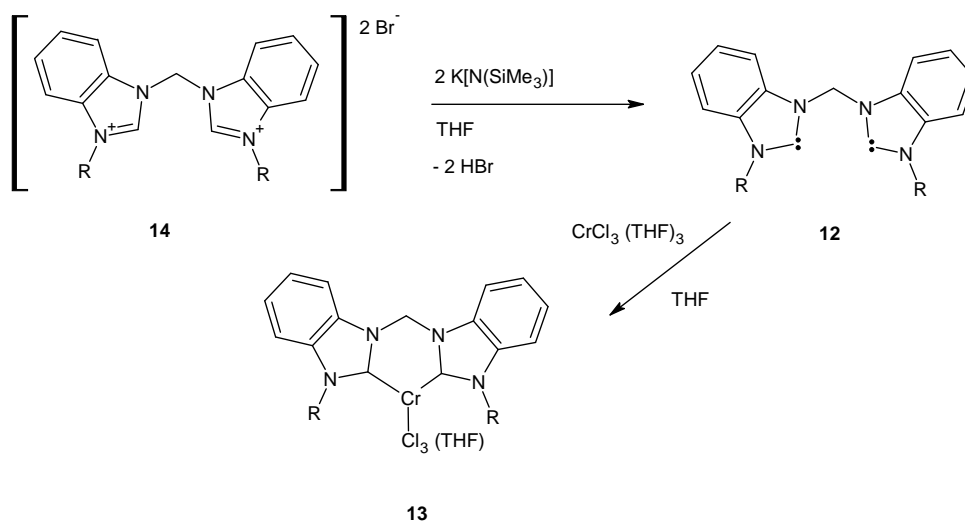
Kyselý vodíkové protony na uhlících imidazolových kruhů v polohách 2 a 2' byly deprotonovány K[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Což vedlo ke vzniku dikarbenové sloučeniny (**12**), ta umožnila vznik komplexní sloučenině (**13**).

Komplexní sloučenina (**13**) krystaluje do triklinické soustavy, s prostorovou grupou P1. V asymetrické jednotce elementární buňky jsou dvě navzájem krystalograficky odlišné, ale chemicky ekvivalentní molekuly.

Geometrie okolo centrálního atomu, která je v případě sloučeniny (**13**) tvořena chromem, je dokonale oktaedrická. Ligandy jsou v *cis* konfiguraci. Úhel, který svírá chrom s oběma uhlíkovými atomy z imidazolových kruhů je 85,9 °. Vazebné délky centrálního atomu s atomy uhlíku imidazolového kruhu se nijak neliší od již zmíněných vazebných délek tj. 2,109 (5)Å a 2,134(5). Srovnáním vazebných délek mezi uhlíkovými a dusíkovými atomy na imidazolových kruzích mezi výslednou komplexní sloučeninou (**13**) a výchozí (bis)imidazoliovou solí je patrné, že u nově vzniklé komplexní sloučeniny (**13**) došlo k prodloužení vazebných délek, což dokazuje přerušení delokalizovaného  $\pi$ -systému na imidazoliových kruzích (**Tabulka 4**). Zbývající atomy chloru z chloridu chromitého zaujímají s centrálním atomem *trans* konfiguraci. <sup>41</sup>

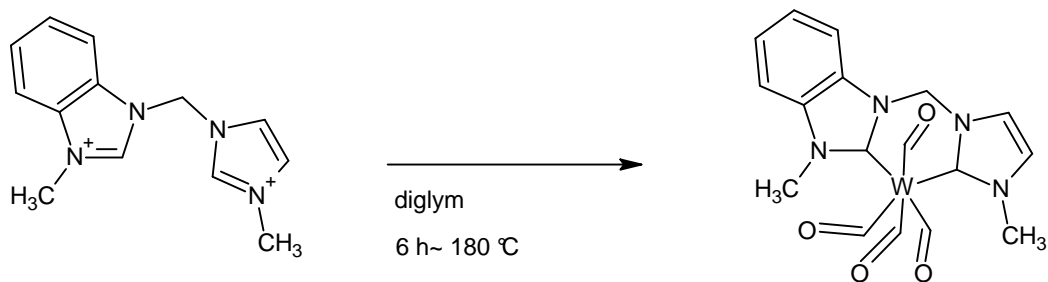
**Tabulka 2.** Srovnání vybraných vazebných délek a vazebných úhlů mezi sloučeninami (13) a (14)

Sloučenina	délka vazby		vazebný úhel	
14	N(1)-C(2)	1,328(5)	N(3)-C(6)-N(3A)	110,0(4)
	N(3)-C(2)	1,336(4)		
	N(1)-C(5)	1,387(5)		
	N(3)-C(4)	1,381(5)		
	C(4)-C(5)	1,349(5)		
13	N(1)-C(2)	1,367(6)	C(2)-Cr-C(2')	85,9(2)
	N(3)-C(2)	1,353(6)		
	N(1)-C(5)	1,390(6)		
	N(3)-C(4)	1,387(6)		
	C(4)-C(5)	1,342(7)		



Chelátová komplexní sloučenina (14) je zajímavá z hlediska použitého ligandu, přičemž se jedná o kombinaci benzimidazolu a 1,3-diazolového kruhu. Komplexní sloučenina (14) krystaluje do monoklinické krystalografické soustavy se dvěma krystalograficky nezávislými molekulami v asymetrické jednotce elementární buňky. Koordináční sféra wolframu je se šesti ligandy v důsledku rozdílných karbenových ligandů v deformovaném oktaedrickém uspořádání. Centrální atom svírá spolu s uhlíkovými atomy (C 2,2') na imidazolovém a benzimidazolovém kruhu úhel 80(6)°. <sup>42</sup>

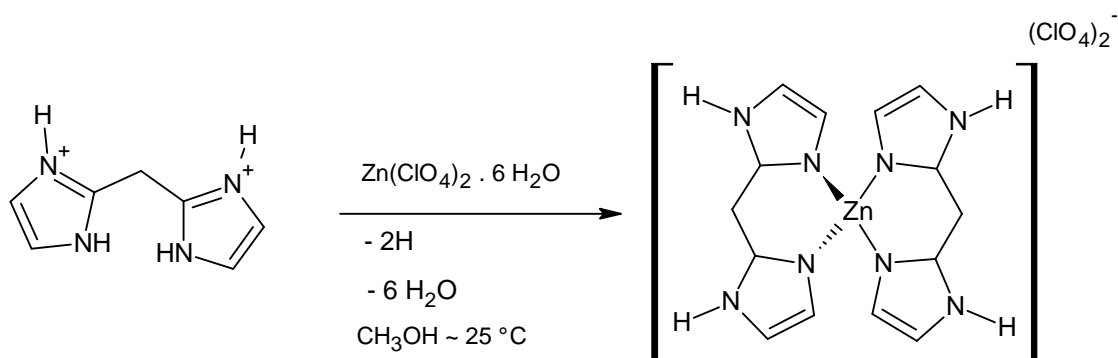




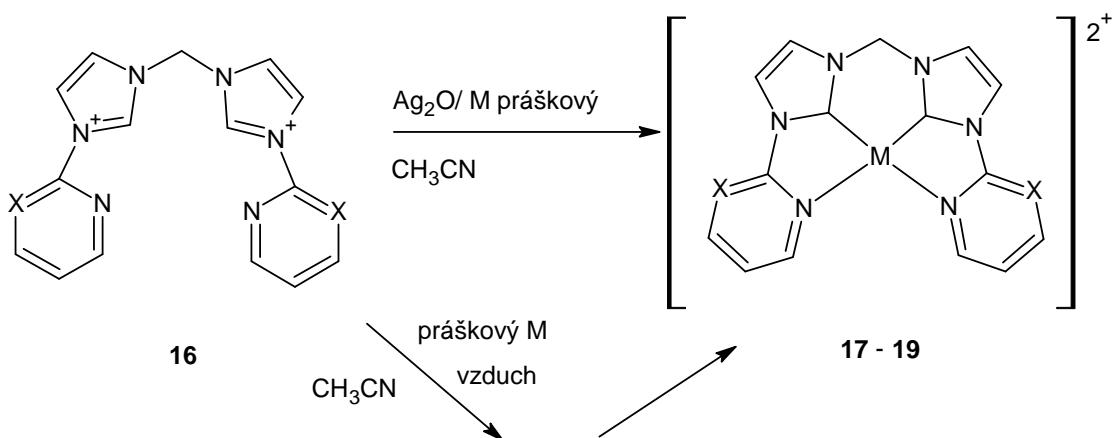
14

Dalším možným příkladem komplexních sloučenin s NHC ligandem je také varianta, kdy se centrální atom váže nikoli přes uhlíky, tak jak tomu bylo u všech výše uvedených sloučenin, ale přes dusíkové heteroatomy imidazolových kruhů. Komplexní sloučenina (**15**) je připravena reakcí (bis)imidazoliové soli s  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  v ekvimolárním poměru 2:1 nebo 3:1.

Centrálním atomem tvořeným zinkem prochází dvojčetná osa symetrie. Celkové uspořádání sloučeniny (**15**) je od pravidelného tetraedru významně narušeno, a to z důvodu pootočení jedné poloviny ligandu o  $66,50^\circ$ . Všechny čtyři pětičlenné imidazolové kruhy jsou k sobě mírně nakloněny a to v rámci každé z molekul NHC. Vazebné vzdálenosti mezi zinkem a dusíkovými atomy jednoho NHC jsou  $1,9911(13) \text{ \AA}$ , a vazebný úhel u těchto atomů je  $94,06(5)^\circ$ . Dusíkový heteroatom svírá se zinkem a druhým dusíkovým heteroatomem tentokrát s protilehlým NHC ligandem úhel  $105,39(8)^\circ$ .<sup>43</sup>



Všechny následující komplexní sloučeniny (**17- 19**) jsou připraveny transmetalací z příslušného stříbrného komplexu. Zdroj stříbra je  $\text{Ag}_2\text{O}$ , a ligandem je sloučenina (**16**). Centrálními atomy těchto látek jsou tyto kovy přechodných prvků: nikl, kobalt, železo (**17- 19**), všechny v práškové formě a do reakční směsi jsou vnášeny vzduchem. Nedoreagovaný přebytečný práškový kov je společně se stříbrem z reakční směsi snadno odstranitelný filtrací. Dalšími reakcemi bylo zjištěno, že nemusí být v reakční směsi přítomnost  $\text{Ag}_2\text{O}$ , ale je možná přímá syntéza pouze s práškovým kovem.<sup>44</sup>

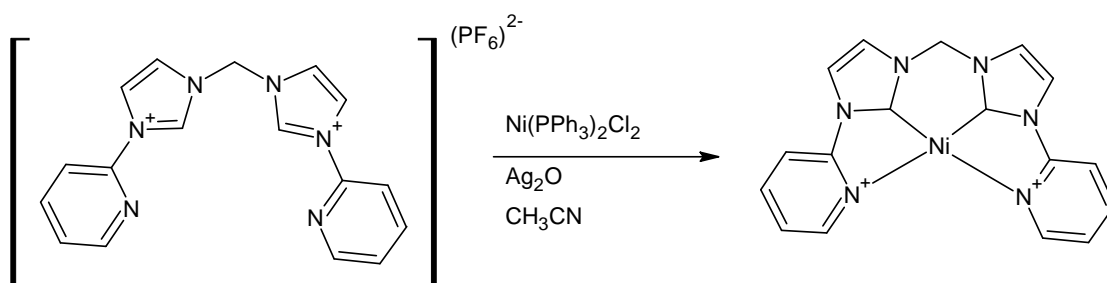


X = C nebo N

M = Fe, Co, Ni (**17- 19**)

Oba kyselé vodíkové protony z uhlíků (C2, C2') jsou z imidazolových kruhů NHC odtrženy a jejich vystavením v kyslíkové atmosféře dochází ke tvorbě vody. Centrální kovy (Fe, Co, Ni) jsou vždy tetrakoordinované s dusíkovými atomy pyridinů a s uhlíkovými atomy imidazolu ve čtvercově rovinném uspořádání. Komplexní sloučenina (**17**) jejíž středový atom je tvořen železem, je stabilní jak na vzduchu, tak vůči působení vlhkosti. Vazebný úhel, který svírá železo s uhlíky (C2 a C2') imidazolového kruhu je  $84,9(4)^\circ$ . S dusíkovým atomem pyridinu substituovaném na témže imidazolovém kruhu, z něhož je tento uhlík (C2) je vazebný úhel  $82,2(2)^\circ$ . Vazebné délky mezi centrálním atomem železa a uhlíkovým atomem imidazolů je  $1,801(6)$  Å a mezi dusíkovým atomem je tato délka  $1,983(5)$  Å.<sup>44</sup>

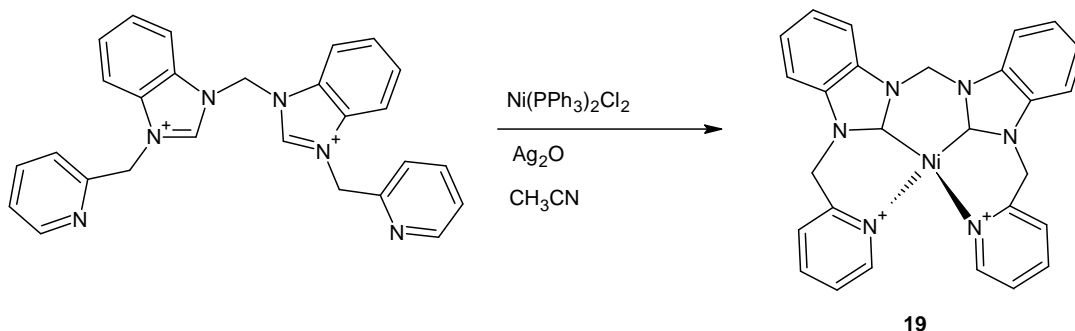
K syntéze komplexní sloučeniny (**20**), jsou použity stejné výchozí látky: ligand a oxid stříbrný, rozdíl proti předchozí reakci spočívá v použité nikelné soli. Nedoreagované stříbro je z reakční směsi odstraněno filtrací.<sup>44</sup> Nikl je vázán na dva dusíkové atomy pyridinů, se kterými svírá úhel  $111,16(13)^\circ$ , což je důsledek geometrie vazeb ligandu. Úhel mezi niklem a C2 a C2' imidazolových kruhů je  $85,01(17)^\circ$ . Celkové uspořádání atomových orbitalů centrálního atomu leží v čtvercově rovinné hybridizaci.<sup>45</sup>



20

Základní struktura sloučeniny (**21**) je velmi podobná struktuře (**20**). Centrální atom, je taktéž tetrakoordinovaný se dvěma uhlíky z benzimidazolových kruhů NHC a dvěma dusíky z pyridinu, jež zaujímají *cis* konfiguraci.<sup>44</sup> Pyridinové i benzimidazolové kruhy vázané na nikl neleží v rovině centrálního atomu, což je patrné z úhlů, které svírají s centrálním atomem. Centrální atom svírá s dusíkovým a uhlíkovým atomem na stejné polovině ligandu vazebný úhel  $93,8(3)^\circ$ , a s oběma dusíkovými atomy pyridinu je to  $93,1(3)^\circ$ .<sup>45</sup> Vazebné vzdálenosti mezi dusíky pyridinu a niklem jsou  $1,928(7)$  a  $1,927(7)$  Å,

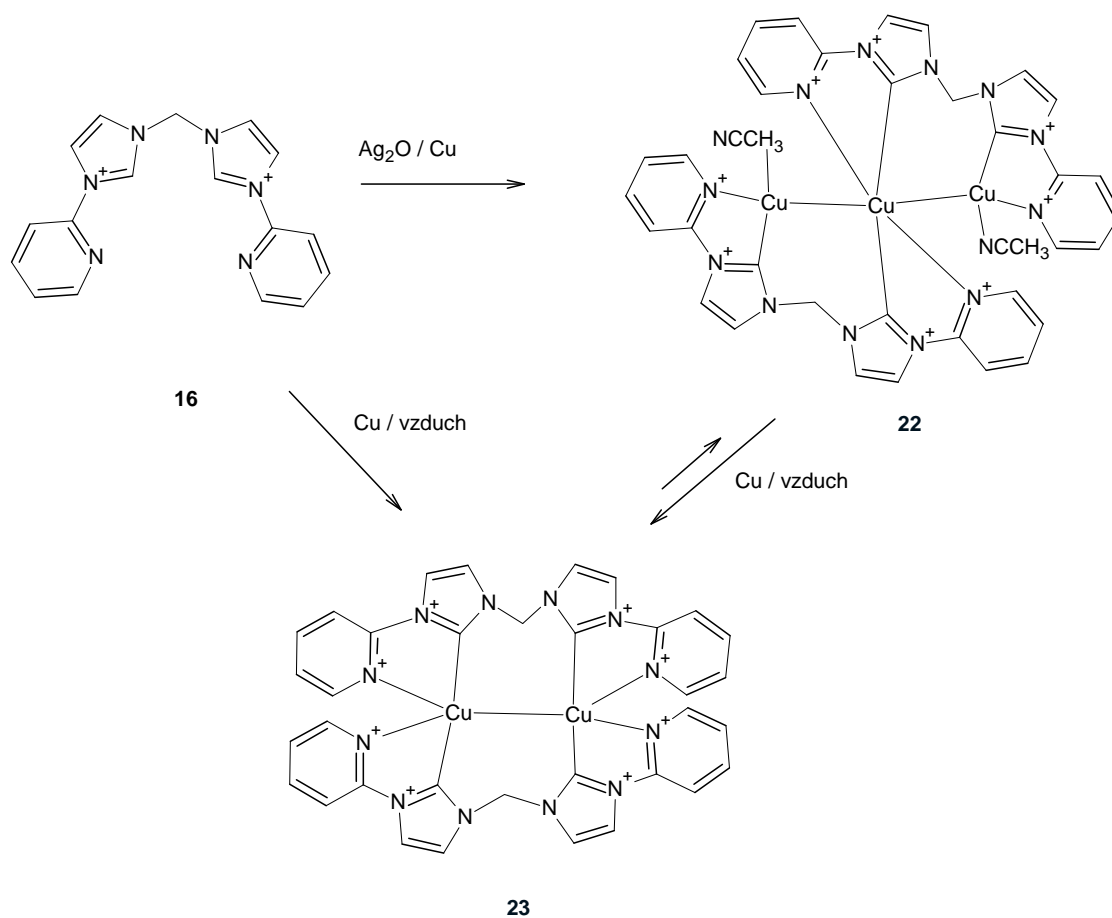
zatímco mezi uhlíkovými atomy imidazolu a středovým atomem jsou tyto vazebné vzdálenosti výrazně zkráceny a to na 1,836(8) a 1,848(9) Å.<sup>45</sup>



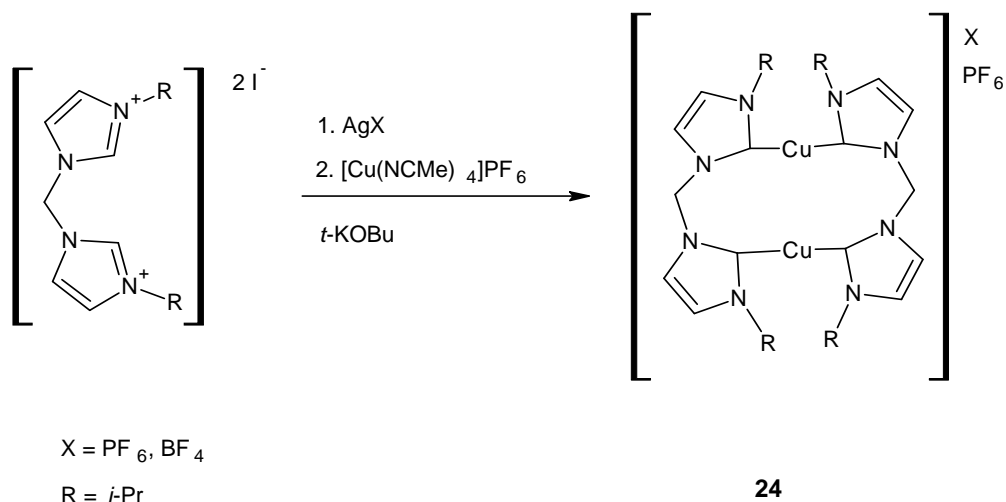
### 3.2 Vícejaderné komplexní sloučeniny

Pro syntézu komplexních sloučenin (**22**) a (**23**) je použita stejná výchozí látka (**16**) jako u sloučenin (**17- 19**), tak jako tomu bylo u předcházející reakce. I zde je měď v práškové formě a do reakční směsi je vnášena vzduchem.<sup>44</sup> Vzniklá dimerní komplexní sloučenina (**22**) obsahuje tři atomy mědi, které jsou obklopeny dvěma NHC ligandy. Každý je na postranní měďné centrum vázán dusíkovým atomem pyridinu a uhlíkovým atomem na imidazolovém kruhu. Prostřední atom mědi je tetrakoordinovaný se dvěma atomy uhlíků z karbenu, lineární vazbou, a dvěma dusíky z pyridinové skupiny dvou různých ligandů. Zbylé dva atomy mědi jsou na uhlíkovém atomu karbenu a pyridinové skupiny koordinovány do tvaru trojúhelníku.<sup>44</sup>

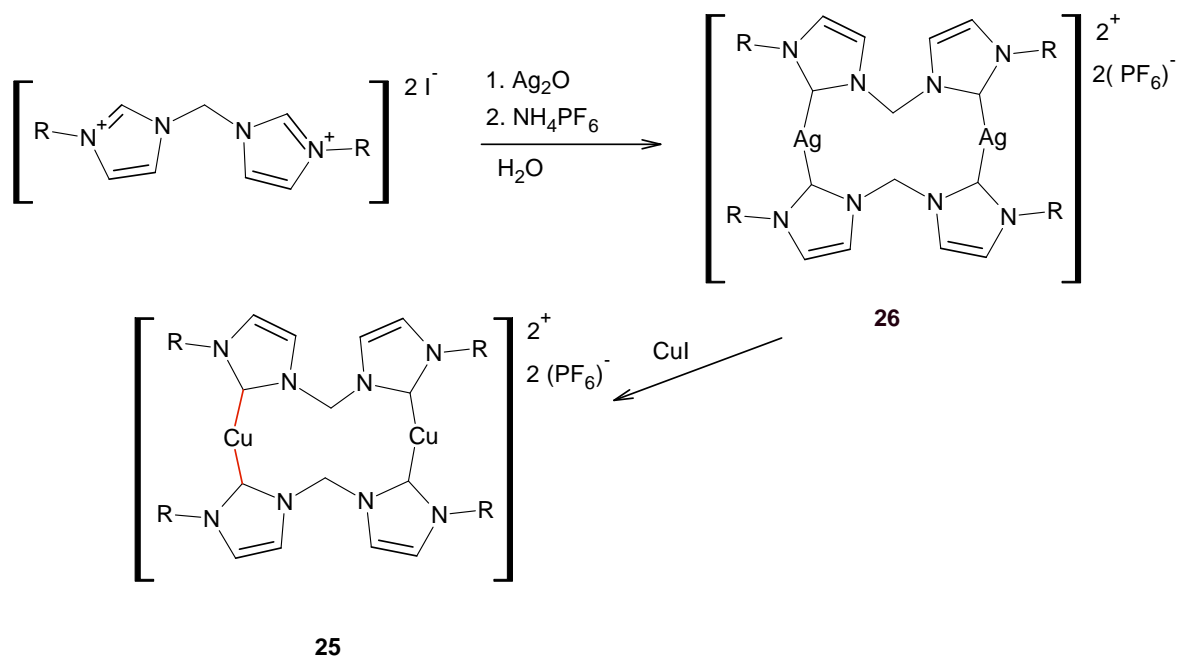
Obdobnou reakcí je vyroben komplex (**23**), který obsahuje dvě krystalograficky rovnocenná měďná centra, která jsou vázána na NHC. Krátká vazba mezi centrálními atomy naznačuje, že došlo ke vzniku kovalentní vazby, což vedlo ke vzniku zdeformovaného tetraedrického uspořádání.<sup>44</sup>



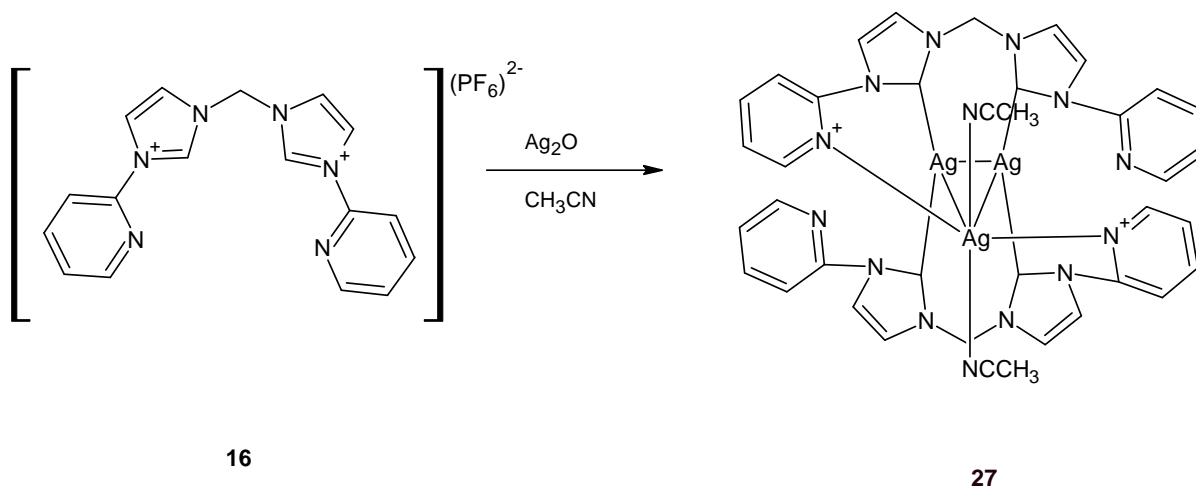
Komplexní sloučenina (**24**) je připravena *in situ* metalací s hexafluorofosfátem stříbrným.<sup>41</sup> Dimerní sloučenina (**24**) má téměř lineární koordinaci středových atomů mědi, vazebný úhel mezi mědí a uhlíky na imidazolových kruzích je  $171,5(3)^\circ$ . Vazebné vzdálenosti mezi uhlíkovými atomy na NHC a měďným centrem jsou  $2,076(9)$  a  $2,112(8)$  Å. Na každém NHC ligandu je jeden imidazolový kruh výrazně zkroucen a vazebný úhel mezi dusíkem a uhlíkem je  $44,9^\circ$ . U této komplexní sloučeniny (**24**) je pozorován postupný rozklad, a to díky přítomnosti alkylových skupin na dusících imidazolových kruzích. Jestliže se komplex (**24**) umístil mimo inertní atmosféru a je ponechán v roztoku, rozklad je  $\frac{1}{2}$  krát rychlejší než u sloučeniny v pevném stavu. Degradace komplexní sloučeniny (**24**) v pevném stavu trvá po dobu několika dní.<sup>41</sup> NMR potvrzuje, že převažujícím produktem rozkladu (**24**) je 1*H*-imidazoliová sůl.<sup>41</sup>



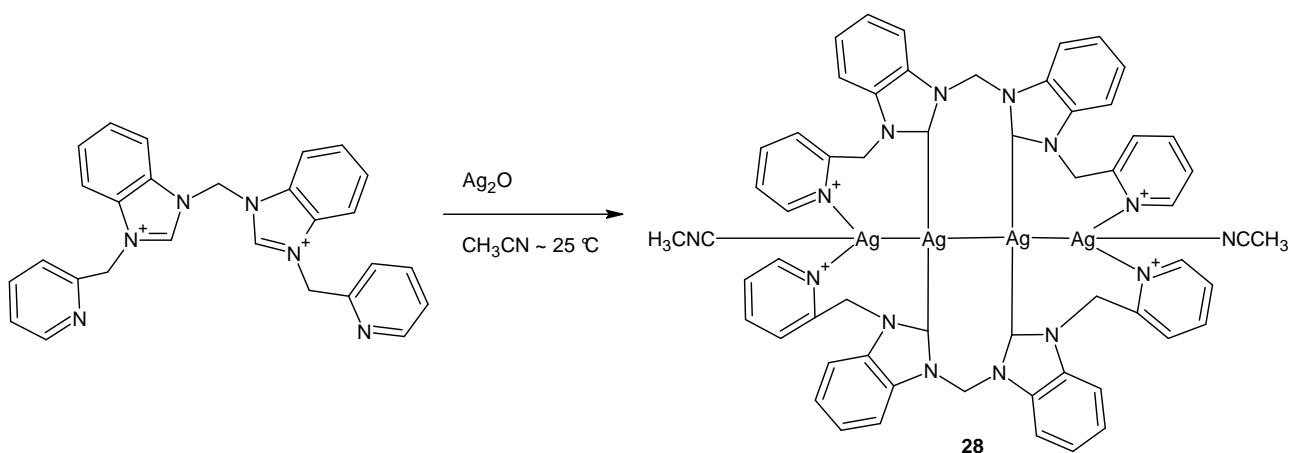
Komplexní sloučenina (**25**) byla připravena transmetalací z příslušné stříbrné komplexní sloučeniny (**26**).<sup>46</sup> Atomy stříbra jsou nahrazeny atomy mědi. Vazebné interakce mezi atomy kovu silně ovlivňují povahu komplexu. U komplexu (**26**) byly interakce mezi atomy stříbra pozorovány u sloučeniny v pevném stavu. Toto může být zdůvodněno tím, že vazby mezi jednotlivými atomy stříbra jsou zkrácené (3,23 Å) v porovnání s celkovou hodnotou Van der Waalsova poloměru (cca. 3,4 Å). Naproti tomu vzniklá komplexní sloučenina (**25**) má vazebnou vzdálenost mezi centrálními atomy 2,9031(17) Å, což naznačuje, že interakce mezi atomy mědi je slabší, protože vazebná vzdálenost je mírně delší, než je součet Van der Waalsova poloměru u dvou mědí (cca. 2,8 Å). Toto je důvodem, proč sloučenina (**25**) vykazuje slabší vazebné interakce než u předcházející sloučeniny (**26**).<sup>46</sup> Vazebné vzdálenosti mezi měďným centrem a uhlíkovými atomy na každém imidazolovém kruhu NHC ligandu jsou 1,918(9) a 1,927(9) Å. Také vazebný úhel mezi Cu a C není, jak by se dalo předpokládat 180 °, ale došlo k mírné deformaci a hodnota vazebného úhlu je pouze 169,7(4) °.<sup>46</sup>



Reakcí oxidu stříbrného s imidazoliovou solí (**16**) došlo ke vzniku komplexní sloučeniny (**27**), která je tvořena třemi samostatnými jádry stříbra, které jsou díky vzájemnému působení ligandů koordinovány do trojúhelníkového tvaru.<sup>27</sup> Dva atomy stříbra jsou vázány na uhlíkové atomy imidazolových kruhů dvou odlišných ligandů v téměř lineární koordinaci a svírají úhel 176,5(4)° a 170,5(4)°, zatímco třetí atom stříbra je tetrakoordinovaný se dvěma dusíky pyridinů na obou ligandech a současně nese dvě molekuly CH<sub>3</sub>CN. Uspořádání je zde v koordinaci *trans*. Vazebné délky mezi oběma atomy stříbra, které jsou vázány na oba uhlíkové atomy a to na obou NHC ligandech se pohybují v rozmezí od 2,099(10) do 2,121(10) Å.<sup>27</sup>



Dimerní sloučenina (**28**) obsahuje čtyři samostatné asymetrické atomy stříbra, které jsou drženy pohromadě molekulami ligandů.<sup>27</sup> Dva středové atomy stříbra pojí vazba s uhlíky na benzimidazolu, jež svírají vazebný úhel 173,0 (4) ° a 169,2 (4) °. Tím je způsobeno mírné ohnutí vazby. Tato mírná deformace je pravděpodobně způsobena methylenovou vazbou mezi jednotlivými benzimidazoly. Zbylé dva terminální atomy stříbra jsou čtyřvazné, přičemž dvě vazby jsou s dusíkovým atomem na pyridinových kruzích a jednou vazbou je vázaná molekula CH<sub>3</sub>CN.<sup>27</sup>

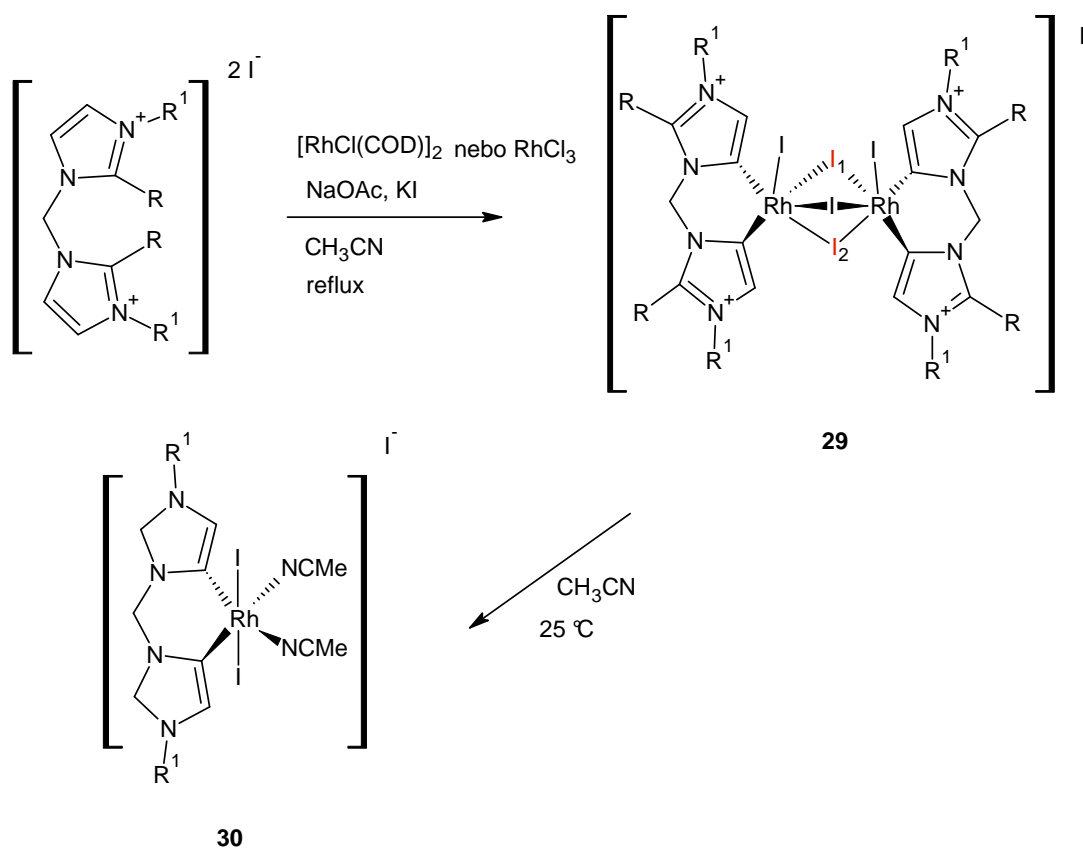


Na rozdíl od všech předcházejících komplexních sloučenin je dimer (**29**) specifický tím, že na uhlíkovém atomu mezi oběma heteroatomy imidazolu je substituent, a proto jsou atomy rhodia vázány na čtvrtý uhlík NHC. Vzniklá dimerní sloučenina (**29**) je stabilní na vzduchu i vůči vlhkosti.<sup>46</sup>



Dimerní sloučenina (**29**) má oba rhodné atomy, chelátově vázaný na NHC ligandy. Vazebné délky mezi centrálními atomy vázanými na C4 se nijak výrazně neliší od vazeb mezi C2 atomy jiných imidazoliových komplexních sloučenin.<sup>47</sup> Na každém atomu rhodia jsou navázány tři jodidové atomy, přičemž dva z nich I1 a I2 mají delší vazbu než I3. Jodidové atomy, které nejsou vázány na jiný atom, než na rhodium, jsou v konfiguraci *cis*. Tento dimer je odolný jak na vzduchu, tak vůči působení vlhkosti. Tato dimerní sloučenina (**29**) není stabilní v koordinačních rozpouštědlech (např. CH<sub>3</sub>CN) a ihned dochází ke štěpení a rozpadá se na monomerní komplexní sloučeninu (**30**).<sup>47</sup>

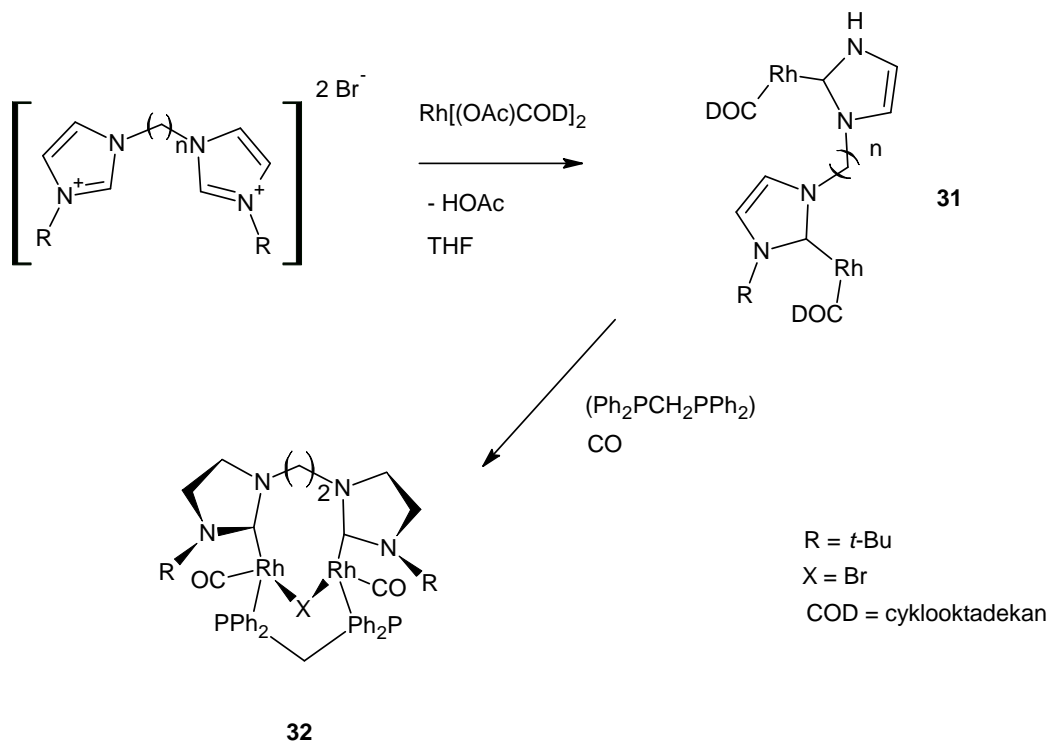
Atomové orbity v centrálním atomu chelátové sloučeniny (**30**) jsou v mírně zdeformované oktaedrické hybridizaci. Substituenty (CH<sub>3</sub>CN a dva jodidové atomy) jsou na centrálním atomu v *trans* konfiguraci. Toto uspořádání je zřejmě ze sterických důvodů díky vlivu ligandu. Vazebná délka mezi rhodiem a dusíkovým atomem acetonitrilu se pohybuje v rozmezí 2,10- 2,12 Å, zatímco mezi uhlíkovými atomy na imidazolových kruzích je tato délka výrazně kratší a to 1,985 Å.<sup>47</sup>



### 3.3 Komplex rhodia s fosfinovým substituentem

Komplexní sloučenina (**31**) se dvěma rhodnými centry je připravena deprotonací bázi obsaženou v soli kovu. Tato látka je dále použita pro syntézu komplexu (**32**).<sup>48</sup>

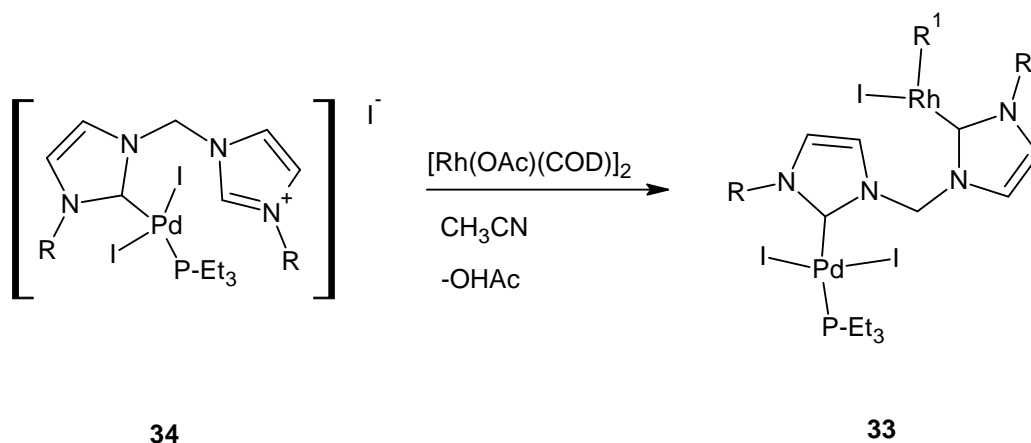
Oba dva fosfinové substituenty vázané na rhodných centrech sloučeniny (**32**) zaujímají *trans* konfiguraci. Vazebné délky rhodných center s uhlíkovými atomy na imidazolových kruzích jsou 2,057(4) a 2,083(3) Å, zatímco vazebná délka mezi kovovým centrem a karbonylovou skupinou je výrazně kratší (1,799(4) a 1,802(4) Å). Díky difosfinovému substituentu došlo k razantnímu stlačení kovových center k sobě v porovnání s výchozí sloučeninou, kde jsou rhodná centra ve vzdálenosti 6,66 Å. U výsledné komplexní sloučeniny je to jen 3,3022(5)Å. Taktéž v tomto případě je komplex v čtvercové rovině, jak je ostatně typické pro komplexy obsahující NHC ligandy. Dikarbenové uspořádání s jedním fenylem na každé straně fosfinového ligandu leží se substituenty na dusíkovém heteroatomu blízko horizontální rovině a tím jsou minimalizovány nevazebné kontakty mezi fenylem a *t*-Bu. Zatímco na druhé straně ligandu leží fenolová skupina blízko vertikálního uspořádání a míří mezi kovy.<sup>48</sup>



### 3.4 Komplexní sloučeniny se dvěma odlišnými centrálními atomy

Syntéza dvoujaderné komplexní sloučeniny (**33**) s odlišnými centrálními atomy kovů Pd/Rh probíhá obdobným způsobem, jako tomu bylo v předešlých případech, tzn. nejprve je vodíkový atom na imidazolovém kruhu sloučeniny (**34**) deprotonován acetátovou skupinou, která je součástí soli kovu. Navázání druhého kovového atomu probíhá na již předem připravený komplex (**34**), a proto je sůl kovu v polovičním ekvimolárním množství vůči komplexu (**34**).<sup>49</sup>

Oba centrální kovy sloučeniny (**33**) tj. jak Pd, tak Rh leží v podstatě kolmo s rovinnou NHC ligandu. Vazebná vzdálenost mezi oběma kovy a uhlíkem imidazolového kruhu NHC ligandu jsou: pro Pd (2,045(3)) a Rh (2,037(3)) Å. Delší vazba u Pd může být způsobena vyšším *trans* vlivem triethylfosfinového substituentu. Také zde je typické zkroucení můstkového NHC ligandu. Vzájemná vzdálenost Pd- Rh je 6,2054(5) Å.<sup>49</sup>



R = *t*-Bu

R<sup>1</sup> = cyklooktadekan (COD)

## **II. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST**

### **III. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST**

## 4 FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÉ METODY A PŘÍSTROJOVÁ TECHNIKA

### 4.1 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 ( $\text{CH}_3\text{CN}$  nebo  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Z takto naředěného vzorku bylo odebráno 10  $\mu\text{l}$  a toto množství vzorku bylo vpraveno do 990  $\mu\text{l}$  směsi  $\text{CH}_3\text{OH}$  a vody v poměru 1:1. 10-20  $\mu\text{l/ml}$  takto naředěného vzorku bylo vpraveno kovovou jehlou do přístroje. Průtok vzorku byl 3-5  $\mu\text{l/min}$ . Průtok sušícího plynu ( $\text{N}_2$ ) byl 6 l/min, který měl teplotu 300 °C.

### 4.2 RTG

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

### 4.3 Bod tání

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

### 4.4 NMR

Spektra NMR byla měřena na přístroji BRUCKER ADVANCE 300. Vzorky, které nebyly měřeny přímo v deuterovaných rozpouštědlech jsou měřeny v kyvetách o vnitřním průměru 4 mm. Tyto kyvety byly vkládány do originálních kyvet, ve kterých je deuterovaná voda, a ta slouží k naladění přístroje. Vzorky, které byly přímo měřeny v deuterovaném rozpouštědle byly v kyvetách o vnitřním průměru 5 mm.

### 4.5 IČ

Infračervené spektrum bylo měřeno na přístroji NICOLET AVATAR 380 technikou KBr tablety.

## 4.6 Elementární analýza

Elementární analýzy (C, H, N) byly měřeny na přístroji Flash EA 1112 Automatic Elementar Analyzer ( Thermo Fischer Scientific Inc.) Na změření elementární analýzy bylo potřeba 3-10 mg navážky vzorku.

## 5 PŘÍPRAVA CHEMIKÁLIÍ A ROZPOUŠTĚDEL

### 5.1 Příprava CuCl

CuCl se připravil redukcí síranu měďnatého disiřičitanem disodným za přítomnosti chloridu sodného.



V 125 ml vody se rozpustí 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 zahřeje a přidá 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 ochladí, dekantuje se od CuCl, který se 2x promyje vodou, která je nasycena  $\text{SO}_2$ . Roztok se odsaje a zbylá pevná látka se promyje  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Poté se produkt dosuší argonem, který je vháněn do baňky. Vznikne bílý až mírně nazelenalý produkt, který je nutno uchovávat pod argonem aby nedošlo k oxidaci [50].

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

Je použit průmyslově vyráběný  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , který má zelenou barvu. Sušení probíhá při 100 °C za vakua, 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 nedošlo k oxidaci.<sup>51</sup>

### 5.3 Sušení $\text{CuCl}_2$

Průmyslově vyráběný  $\text{CuCl}_2$  se smíchá s  $\text{NH}_4\text{Cl}$  v molárním poměru 1:2.  $\text{CuCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  má modrou barvu. Suší se při 280 °C, kdy je voda odpařována do vymrazovačky. Ztráta vody je spojena se změnou barvy z modré na hnědou. Následně je nutno oddělit  $\text{CuCl}_2$  od  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . 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  $\text{CuCl}_2$ , který je nutno uchovávat pod argonem.<sup>51</sup>

### 5.1 Příprava výchozí látky 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendibenzimidazolium dibromidu

Výchozí sloučenina byla syntetizována z 1-adamantylmethyl benziimidazolu do kterého se přidal  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  v poměru 1:11,7. Směs se zahřívala nad chlorkalciovým nád-



stavcem při 80 °C na olejové lázni. Reakce se vařila cca 7 dnů. V reakční směsi došlo k tvorbě bílé suspenze, která se zfiltrovala přes fritu a promyla se THF a následně byla vysušena. Jako rozpouštědlo byl použit suchý toluen.<sup>56</sup>

## 5.2 Příprava bezvodého CH<sub>3</sub>CN

Čistý CH<sub>3</sub>CN ze zásobní lahve se přelije do destilační baňky, kde se přidá P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> a připojí se k destilační aparatuře, která je vyfoukaná argonem. Poté se nechá obsah baňky půl hodiny povařit ( $t_v = 82$  °C) a následně se pomalu destiluje na vpichové koloně do zásobní baňky, která je vyfoukaná argonem. Celá destilace probíhá bez přístupu vzduchu. Suchý CH<sub>3</sub>CN se uchovává pod argonem.<sup>53</sup>

## 5.3 Příprava bezvodého CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Čistý CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (důkaz čistoty pomocí H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ze zásobní lahve se přelije do destilační baňky kde se přidá P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> a připojí se k destilační aparatuře, která je vyfoukaná argonem. Poté se nechá obsah baňky půl hodiny povařit ( $t_v = 39$  °C) a následně se pomalu destiluje na vpichové koloně do zásobní baňky, která je vyfoukaná argonem. Celá destilace probíhá bez přístupu vzduchu. Suchý CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se uchovává pod argonem. Po destilaci je nutno zjistit, zda je CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zcela bezvodý. Proto se přidá CaH<sub>2</sub>, který reaguje s H<sub>2</sub>O a vzniká plynný H<sub>2</sub>, který se projeví jak bubláni.<sup>53</sup>

## 5.4 Příprava bezvodého CH<sub>3</sub>OH

Čistý CH<sub>3</sub>OH se ze zásobní lahve přelije do destilační baňky, k CH<sub>3</sub>OH se přidají hořečnaté hobliny a připojí se na vpichovou kolonu, která je stejně tak jako zásobní baňka předem vyfoukaná argonem. Po cca 1 hodinovém varu ( $t_v = 64,7$  °C) je methanol destilován.<sup>53</sup>

## 5.5 Sušení DMSO

DMSO byl převeden do vysušeného molekulového síta o velikosti 4 Å. Tady byl 3 týdny ponechán. Celý proces se třikrát opakoval.<sup>53</sup>

## 5.6 Sušení molekulového síta

Molekulové síto o velikosti 4 Å se přesypalo do baňky s teflonovým těsněním. Takto připravené molekulové síto bylo sušeno v olejové lázni při teplotě 300 °C - 350 °C po dobu 4 hodin. Sušení probíhalo přes vakuovou vývěvu. Vymrazovačkách byly ponořeny v kapalném dusíku, kde se zachytávala přebytečná vlhkost z molekulového síta.<sup>53</sup>

## 5.7 Sušení chloroformu

Čistý  $\text{CHCl}_3$  ze zásobní lahve se přelije do destilační baňky, kde se přidá  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  a připojí se k destilační aparatuře, která je vyfoukaná argonem. Poté se nechá obsah baňky půl hodiny povařit ( $t_v = 71$  °C) a následně se pomalu destiluje na vpichové koloně do zásobní baňky, která je vyfoukaná argonem. Celá destilace probíhá bez přístupu vzduchu. Suchý  $\text{CHCl}_3$  se uchovává pod argonem. Po destilaci je nutno zjistit, zda je  $\text{CHCl}_3$  zcela bezvodý. Proto se přidá  $\text{CaH}_2$ , který reaguje s  $\text{H}_2\text{O}$  a vzniká plynný  $\text{H}_2$ , který se projeví jako bubláni<sup>53</sup>.

## 5.8 Sušení tetrahydrofuranu

Do čistého THF bylo před samotnou destilací vloženo několik plátků naklepaného sodíku. Po této době byl baňka s THF připevněna na destilační aparaturu, která byla předem vyfoukána argonem. Před samotnou destilací bylo nutné THF povařit a jako indikátor nepřítomnosti vody v THF byl použit benzofenon po přidání tohoto indikátoru má dojít ke změně barvy THF na modrou což se v našem případě nestalo, proto jsme THF vařily po dobu cca 17 hodin, než byl THF destilován.<sup>53</sup>

## 5.9 Aktivace BTS katalyzátoru

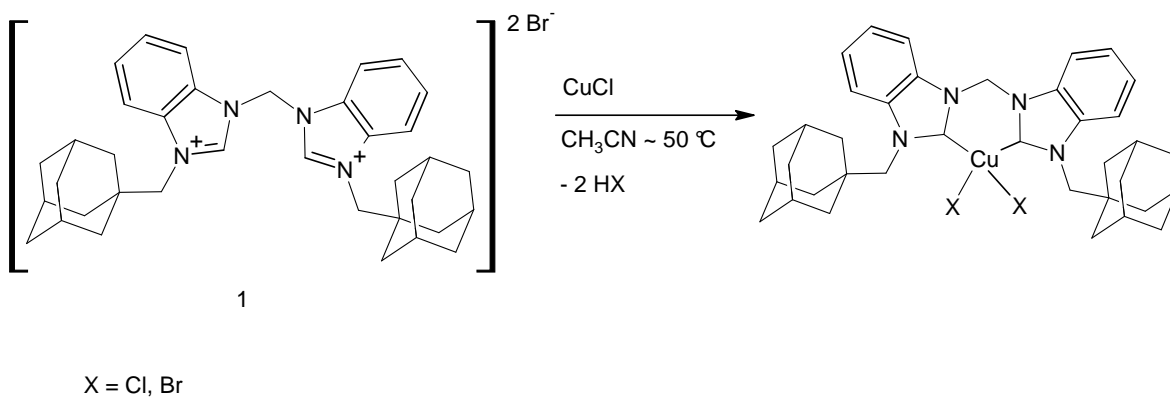
BTS katalyzátor byl aktivován proudem vodíku, který byl vháněn do kolony, kde se nacházelo 500 g BTS katalyzátoru. Tato kolona byla zahřívána na 130 °C po dobu cca 16 hodin. Zároveň byla část vody, kterou katalyzátor naabsorboval ze vzdušné vlhkosti odnímána spodním kohoutem kolony. Aktivace BTS katalyzátoru byla detekována změnou zabarvení z původní zelené barvy na černou.

## 6 SYNTÉZA DERIVATŮ 1,1'-BIS(1-ADAMANTYLMETHYL)-3,3'-METHYLEN-DIBENZIMIDAZOLIUM DIBROMIDU SE SOLEMI MĚDI

### 6.1 Reakce 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendibenzimidazolium dibromidu s CuCl

Syntetické postupy využitě při přípravě nových komplexních sloučenin mědi s 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendibenzimidazolium dibromidem jsou obdobou metody, která byla použita při syntéze paladnaté <sup>27</sup> komplexní sloučeniny. Naším cílem je vytvoření obdobné sloučeniny, avšak s jiným centrálním atomem.

V 20 cm<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>CN bylo rozpuštěno 5,10·10<sup>-2</sup> g (7,22·10<sup>-5</sup> mol) 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolium dibromidu (**1**), k tomuto množství bylo během 1 hodiny přikapáno ekvimolární množství CuCl, o hmotnosti 6,6·10<sup>-3</sup> g (6,7·10<sup>-5</sup> mol) rozpuštěného v 5 cm<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>CN. Tato reakční směs se míchala 4 hodiny při laboratorní teplotě, přičemž přibližně po 1 hodině od okamžiku dokapání rozpuštěného CuCl v CH<sub>3</sub>CN, do reakční směsi došlo ke vzniku oranžové sraženiny, po dalších 4 hodinách od dokapání CuCl a míchání reakční směsi při 25 °C, byla teplota zvýšena na 50 °C pod zpětným chladičem. Takto byla směs zahřívána dalších cca 16 hodin. Po této době byla teplota zvýšena z 50 °C na 70 °C (**Schéma 1**). Po 1 hodině stálého míchání a zahřívání při 70 °C došlo k rozpuštění vzniklé oranžové sraženiny (**2**) Toto bylo důležité zjištění, které bylo následně využito při pokusech o krystalizaci. V zahřívání se pokračovalo, zda nedojde k očekávané barevné změně, jako tomu bylo u sloučenin paladia. <sup>27</sup> Ale k další barevné změně již nedošlo.



**Schéma 1.** Předpokládaný průběh reakce CuCl s 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-

*mehtylendibenzimidazolium dibromidem.*

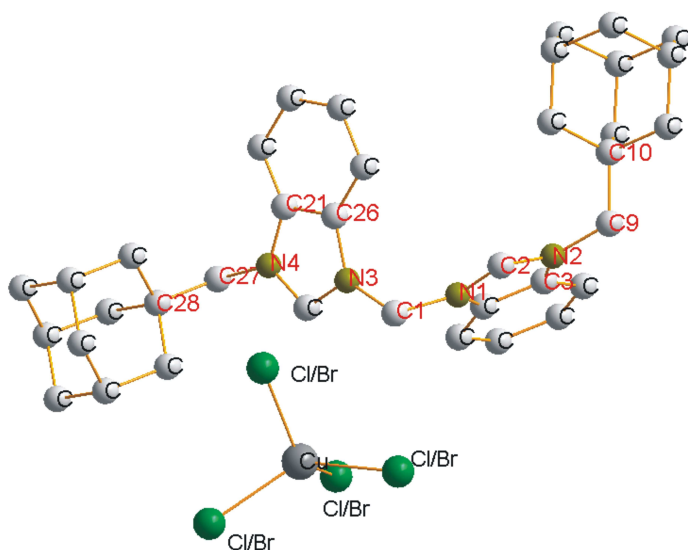
Krystalizace oranžových krystalů (2) probíhala v olejové lázni, protože termostat nebyl k dispozici. Krystalizace probíhala postupným snižováním teploty reakční směsi ze 70 °C o 1 °C za 1 hodinu. Po 5 dnech bylo dosaženo požadované laboratorní teploty. Po ukončení pomalého ochlazování došlo ke vzniku drobných hnědých jehličkovitých krystalů (3). Ty byly sice viditelné, ale přesto natolik malé, že nebyly použitelné pro rentgenovou strukturní analýzu. Je pravděpodobné, že nedostatečná velikost vzniklých krystalů mohla být způsobena kolísáním teploty o  $\pm 3$  °C za 1 hodinu. Přestože tento pokus o vytvoření dostatečně kvalitních a monokrystalů (3) nebyl úspěšný, po krystalizaci provedené v termostatu s nekolísavou teplotou bylo dosaženo vzniku monokrystalu (3) vhodného pro RTG, při níž byla detekována iontová sloučenina (3) (**Obrázek 1**).

Rentgenová strukturní analýza vzniklé iontové sloučeniny (3):

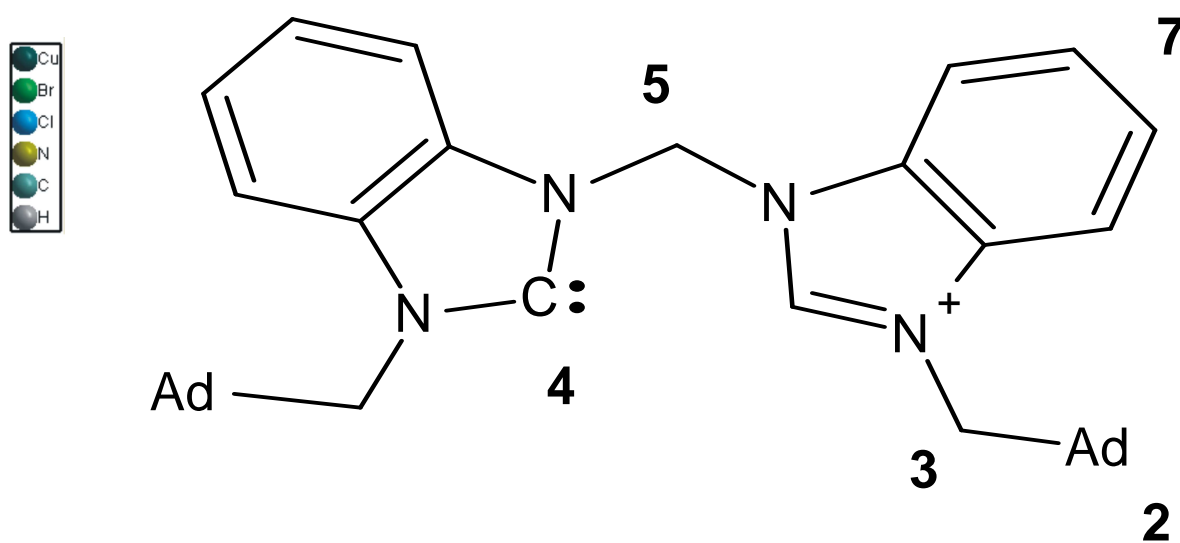
Vazebný úhel, který svírá uhlíkový atom C(2) se dvěma dusíkovými heteroatomy na benzimidazolovém kruhu je 109,965°. Zatímco úhel, který svírá uhlíkový atom C(1) methylenové skupiny spojující obě poloviny ligandu se dvěma dusíkovými atomy N(1) a N(3) imidazolových kruhů, je 110,047°. Vazebná vzdálenost mezi tímto uhlíkovým atomem C(1) s N(1) a C(1) s N(3) jsou 1,463 a 1,445 Å. Vazebné délky mezi dusíkovým heteroatomem s atomem uhlíku C(2) případně C(20) jsou na jednom imidazolovém kruhu 1,336 a 1,3319 Å a na druhém imidazolovém kruhu jsou tyto délky 1,328 Å a 1,331 Å.

**Tabulka 1.** Vybrané úhly [°] a vazebné délky [Å] iontové sloučeniny (3).

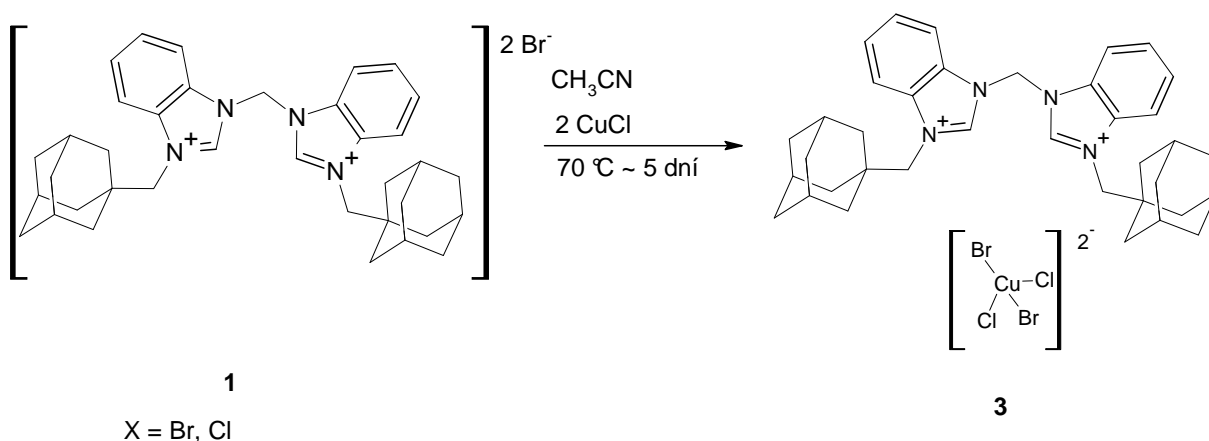
C(2)- N(2)- C(3)	108,548 °	C(10)- C(9)	1,5264	N(3)- C(20)	1,3348
C(2)- N(1)- C(8)	108,391 °	C(9)- N(2)	1,4756	N(4)- C(20)	1,3201
N(1)- C(2)- N(2)	109,965 °	N(2)- C(2)	1,3275	N(3)- C(26)	1,3984
N(3)- C(1)- N(1)	110,047 °	N(2)- C(3)	1,3923	N(4)- C(21)	1,3937
N(4)- C(20)- N(3)	110,428 °	C(2)- N(1)	1,3315	N(4)- C(27)	1,4778
C(20)- N(3)- C(26)	108,309 °	N(1)- C(8)	1,3885	C(28)- C(27)	1,5209
C(20)- N(4)- C(21)	108,436 °	N(1)- C(1)	1,4622		
C(28)- C(27)- N(4)	113,504 °	N(3)- C(1)	1,4453		



**Obrázek 1.** Rentgenová struktura sloučeniny (3). Vodíkové atomy byly pro zřehlednění vynechány.



**Obrázek 2.** Rentgenová struktura sloučeniny (3) v zaplněné elementární buňce.

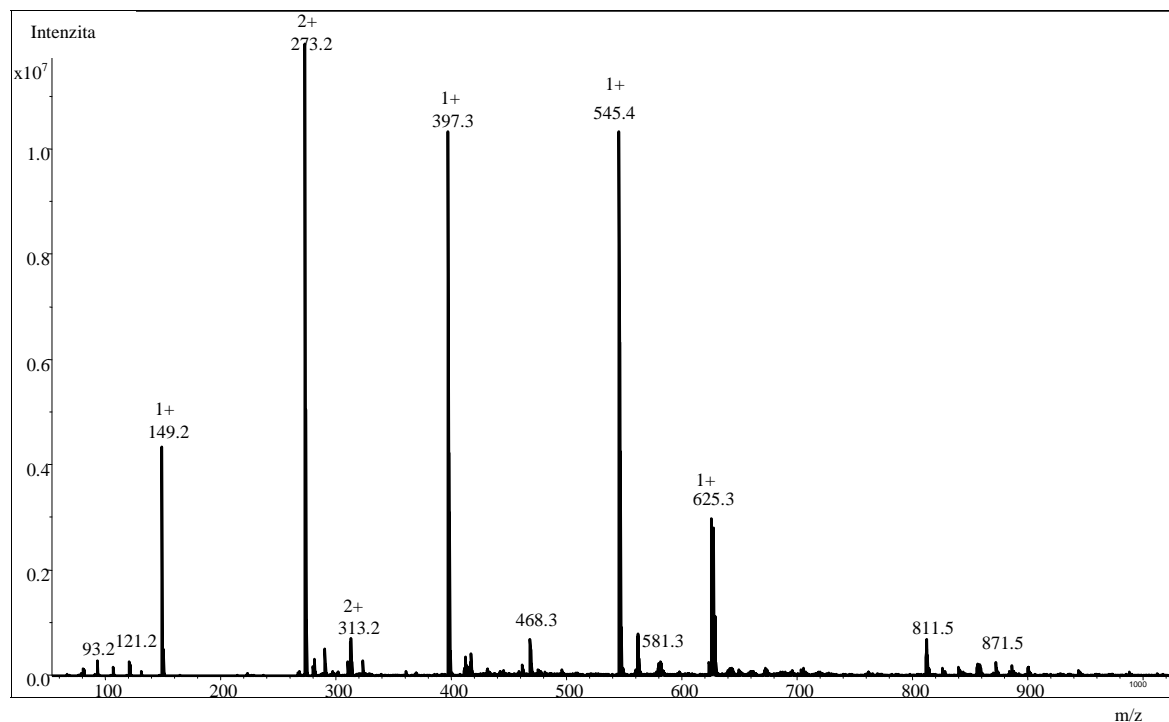


**Schéma 2.** Schéma reakce sloučeniny (**3**) s CuCl s 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-mehtylendibenzimidazolium dibromidem

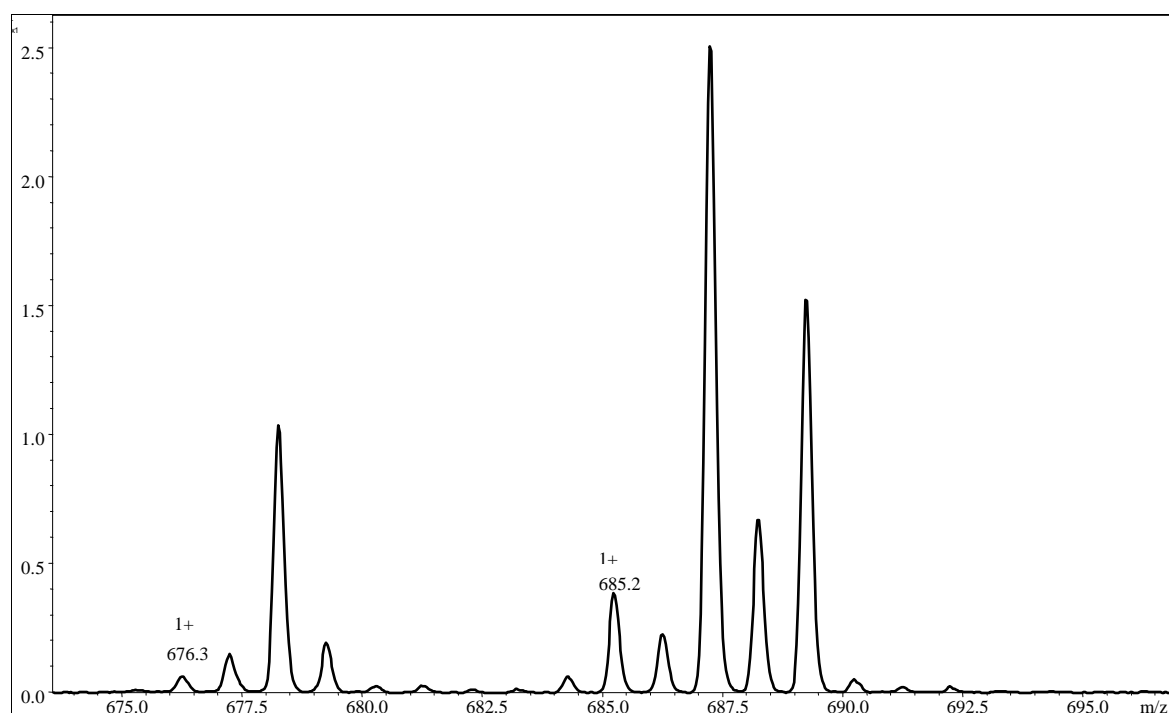
Hmotnostní spektrometrie iontové sloučeniny (**3**):

Všechny hodnoty (m/z) jsou uvedeny v (**Tabulce 2**).

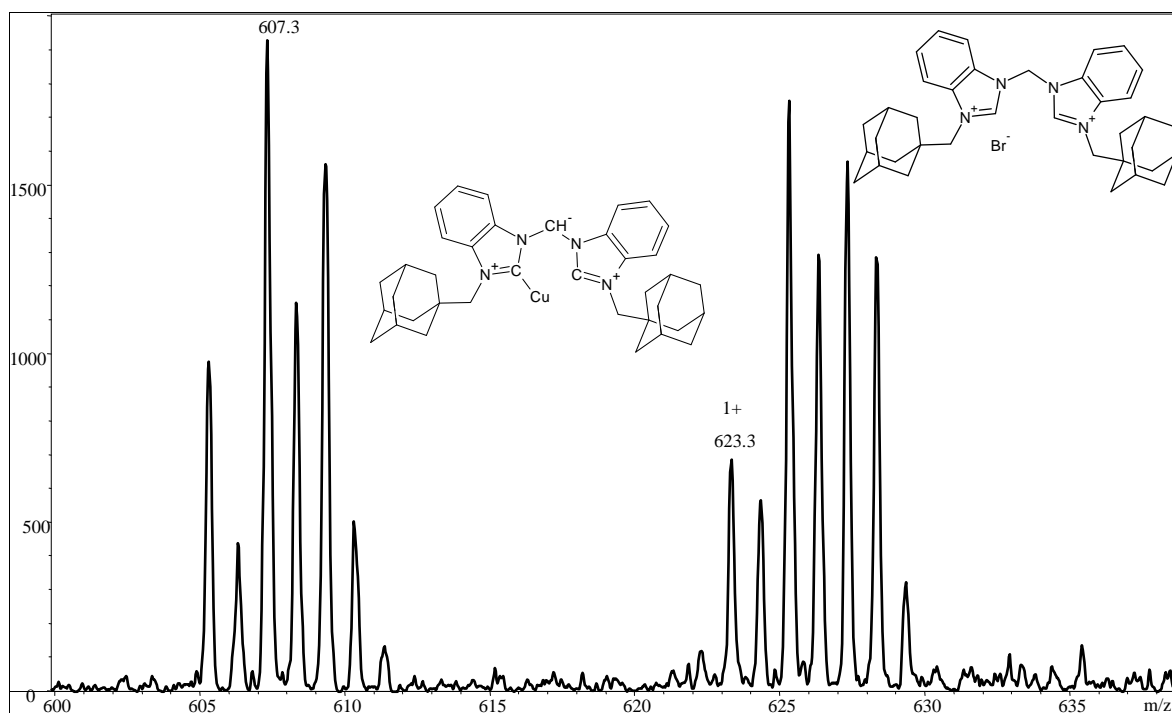
Hodnota (m/z = 769,1) odpovídá fragmentu sloučeniny se sumárním vzorcem  $\text{C}_{37}\text{H}_{46}\text{Br}_2\text{CuN}_4$ , který zahrnuje měď vázanou na uhlík C(2) benzimidazolového kruhu ligandu, přičemž na mědi jsou vázány dva atomy bromu pocházející z výchozí sloučeniny ligandu (**1**). Održením jednoho atomu bromu vázaného na mědi z fragmentu s hodnotou (m/z = 769,1) dostaneme jednu nabitý fragment s hodnotou (m/z = 687,2). Hodnota (m/z = 644,3) je přiřazena fragmentu obsahující na mědi vázaný atom chloru, který pochází z použité měďné soli CuCl. Výměnou jednoho atomu bromu za chlor pocházející z použité měďné soli dostaneme fragment s molekulovou hmotností (m/z = 625,2), další fragment (m/z = 607,2) již neobsahuje žádný atom halogenu, ale pouze měď vázanou na uhlíkový atom C(2) benzimidazoliového kruhu sloučeniny (**3**). Zbylé fragmenty už pocházejí z výchozí sloučeniny (**1**).



**Obrázek 3.** Hmotnostní spektrum iontové sloučeniny (3). Spektrum bylo měřeno v  $CH_3CN$ :Voda; 1:1



**Obrázek 4.** Výřez z hmotnostního spektra iontové sloučeniny (3). Spektrum bylo měřeno v  $CH_3CN$ :Voda; 1:1



**Obrázek 5.** Výřez z hmotnostního spektra iontové sloučeniny (3). Spektrum bylo měřeno v  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{Voda}$ ; 1:1

**Tabulka 2.** Přiřazené hodnoty  $m/z$  k sumárnímu vzorci sloučenině (3)

$m/z$	Intenzita [%]	Sumární vzorec	Monoizotopická hmotnost [Da]
767,1	100	$\text{C}_{37}\text{H}_{46}\text{Br}_2\text{CuN}_4^+$	767,13796
685,2	76,2	$\text{C}_{37}\text{H}_{43}\text{BrCuN}_4^+$	685,195606
678,3	30,9	nepřiřazeno	nepřiřazeno
644,3	3,3	$\text{C}_{37}\text{H}_{46}\text{ClCuN}_4^+$	644,269055
625,3	4,9	$\text{C}_{37}\text{H}_{46}\text{BrN}_4^+$	625,290029
607,3	5,7	$\text{C}_{37}\text{H}_{44}\text{CuN}_4^+$	607,28565
545,4	57,2	$\text{C}_{37}\text{H}_{45}\text{N}_4^+$	545,7794514

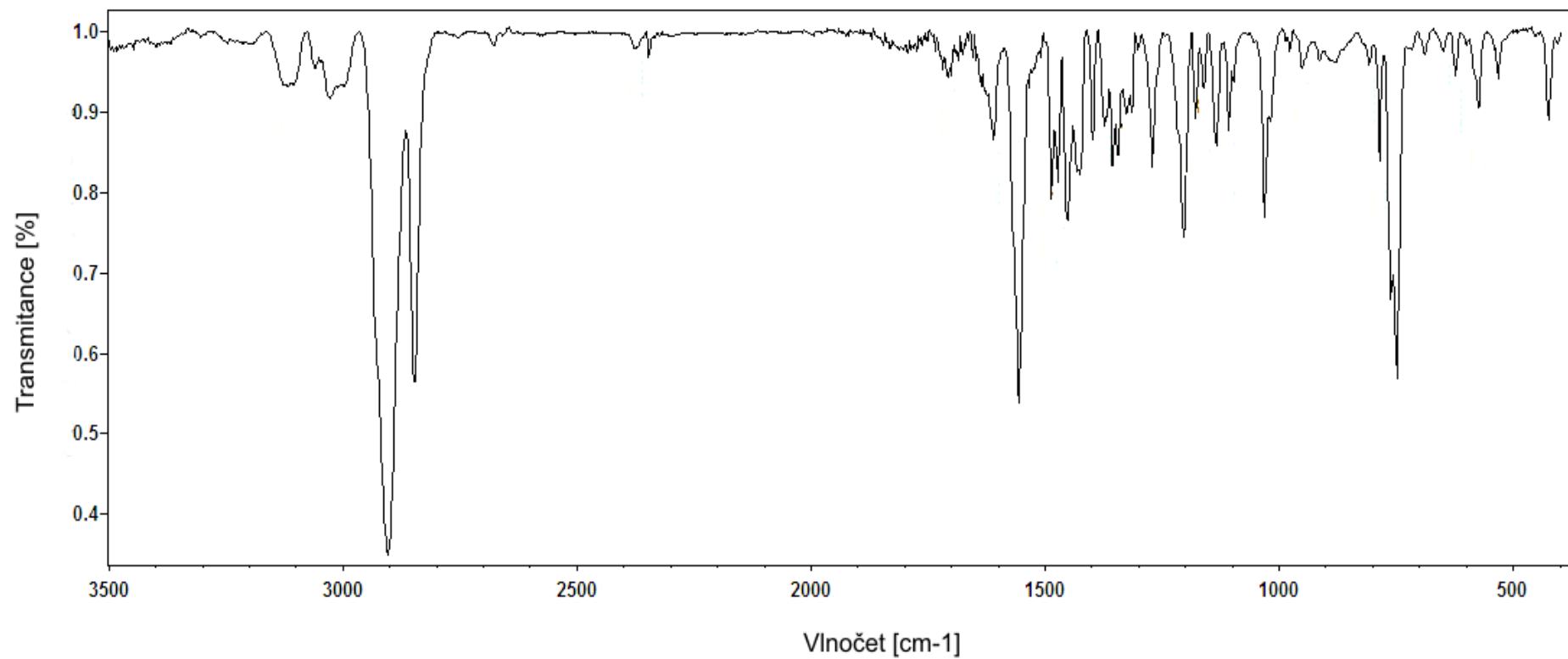
NMR spektroskopie iontové sloučeniny (3):

NMR nemohla být změřena, protože se iontová sloučenina (3) nepodařila vyrobit v dostatečné množství, které by stačilo na změření  $^1\text{H}$  NMR a  $^{13}\text{C}$  NMR spektra.



Infračervená spektroskopie iontové sloučeniny (3):

Porovnáním naměřeného IČ spektra iontové sloučeniny (3) s IČ spektrem výchozí látky (1) je patrné že, obě spektra obsahují stejný vibrační pás s vlnočtem 2904 a 2843  $\text{cm}^{-1}$ . Tato vibrace byla přiřazena valenčním vibracím (H-C) adamantanu, stejně tak je výrazný vibrační pás s vlnočtem 1558, který je taktéž u obou sloučenin stejný a je přisuzován valenčním vibracím imidazolového kruhu (H-C). Jedinou odlišností shledanou v obou spektrech je absence vibračního pásu u výchozí sloučeniny (1) v oblasti s vlnočtem 1064  $\text{cm}^{-1}$ .

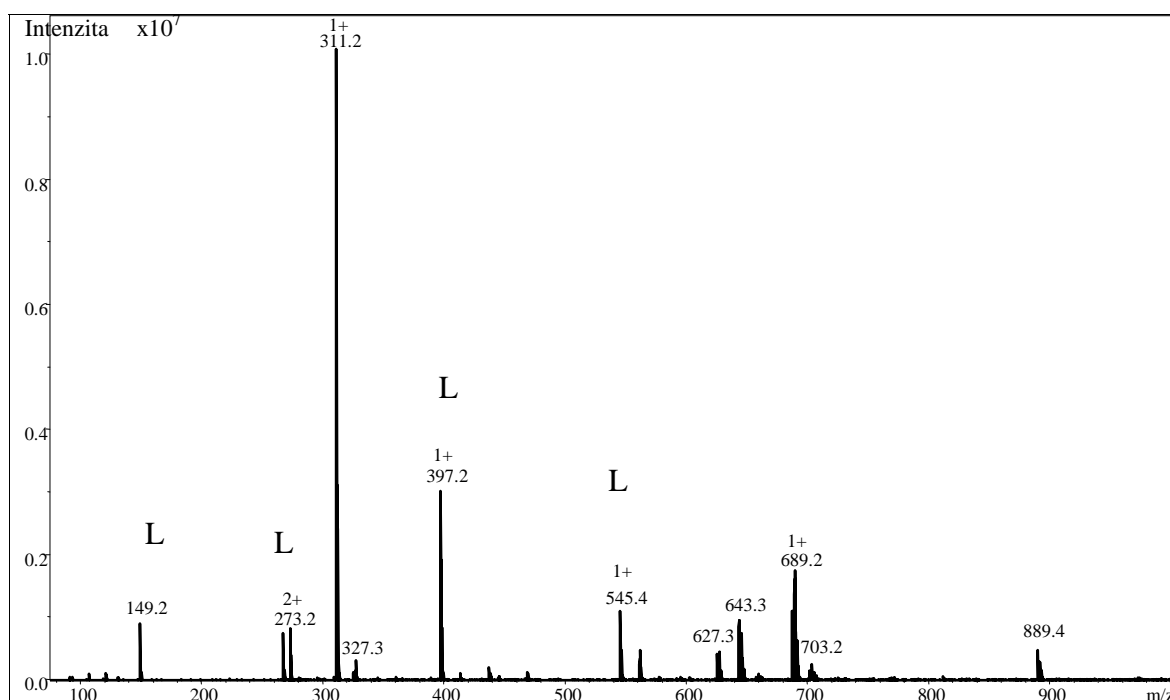


Obrázek 6. IČ spektrum iontové sloučeniny (3).

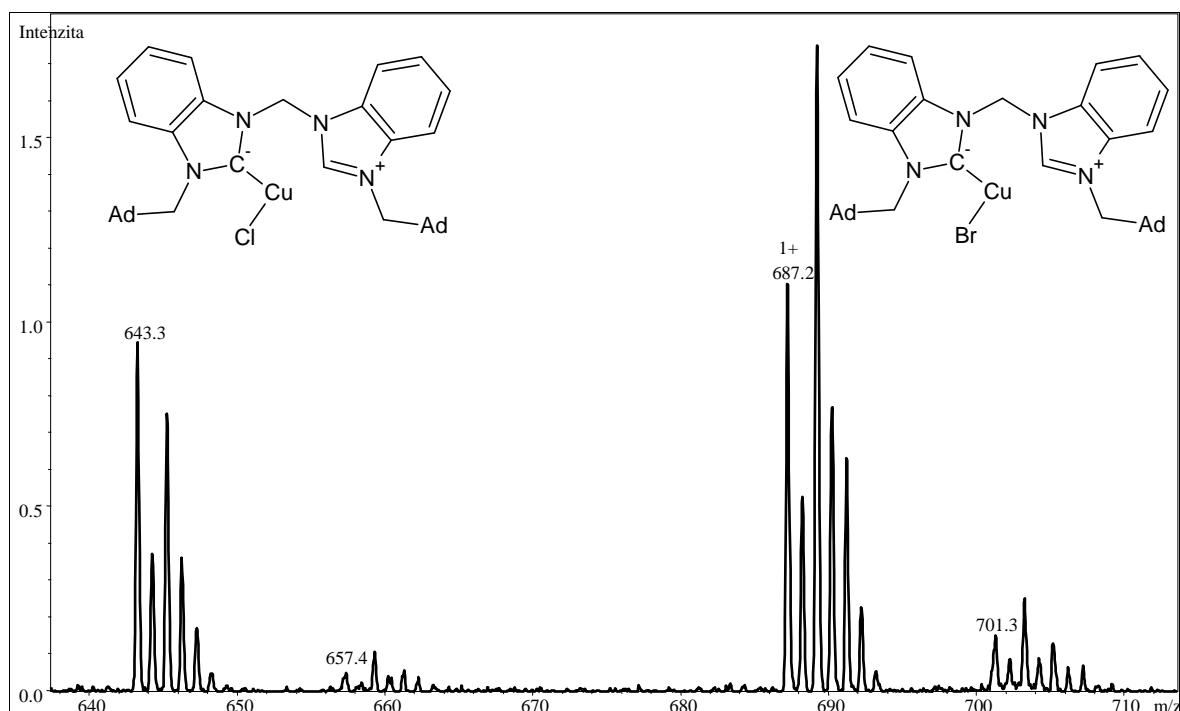
Ve výše popisovaném průběhu reakce bylo řečeno, že nejprve došlo ke vzniku pevné oranžové látky (2) jejímž dlouhodobějším zahříváním při 70 °C došlo ke vzniku hnědých krystalů tj. iontové sloučeniny (3). Proto se nadále budeme zabývat objasněním struktury neznámé oranžové látky (2), u níž bylo odpařeno rozpouštědlo CH<sub>3</sub>CN a bylo u ní změřeno ESI- MS (**Obrázek 7, 8**) a <sup>1</sup>H NMR (**Obrázek 9**).

Hmotnostní spektrometrie neznámé oranžové pevné látky (2):

Hodnoty (m/z) jednotlivých fragmentů jsou uvedeny v (**Tabulce 3**). Hodnota (m/z = 689,2) odpovídá jednou nabitému fragmentu se sumárním vzorcem C<sub>37</sub>H<sub>45</sub>BrCuN<sub>4</sub>, který má měď vázanou na uhlíku C(2) benzimidazolu, jak můžete vidět na (**Obrázku 6**). Na mědi je vázán atom bromu, který pochází z výchozí sloučeniny ligandu. Zaměníme-li atom bromu na za chlor dostaneme fragment s (m/z = 643,3), který odpovídá fragmentu se sumárním vzorcem C<sub>37</sub>H<sub>45</sub>ClCuN<sub>4</sub>, kde je měď opět vázaná na uhlíku C(2) benzimidazolu.. Další fragmentací byla odtržena Cu a zbývající fragmenty pochází z výchozí sloučeniny ligandu.



**Obrázek 9.** Hmotnostní spektrum neznámé látky (2). Spektrum bylo měřeno v MeOH..



**Obrázek 10.** Výřez z hmotnostního spektra sloučeniny (2). Měřeno v MeOH.

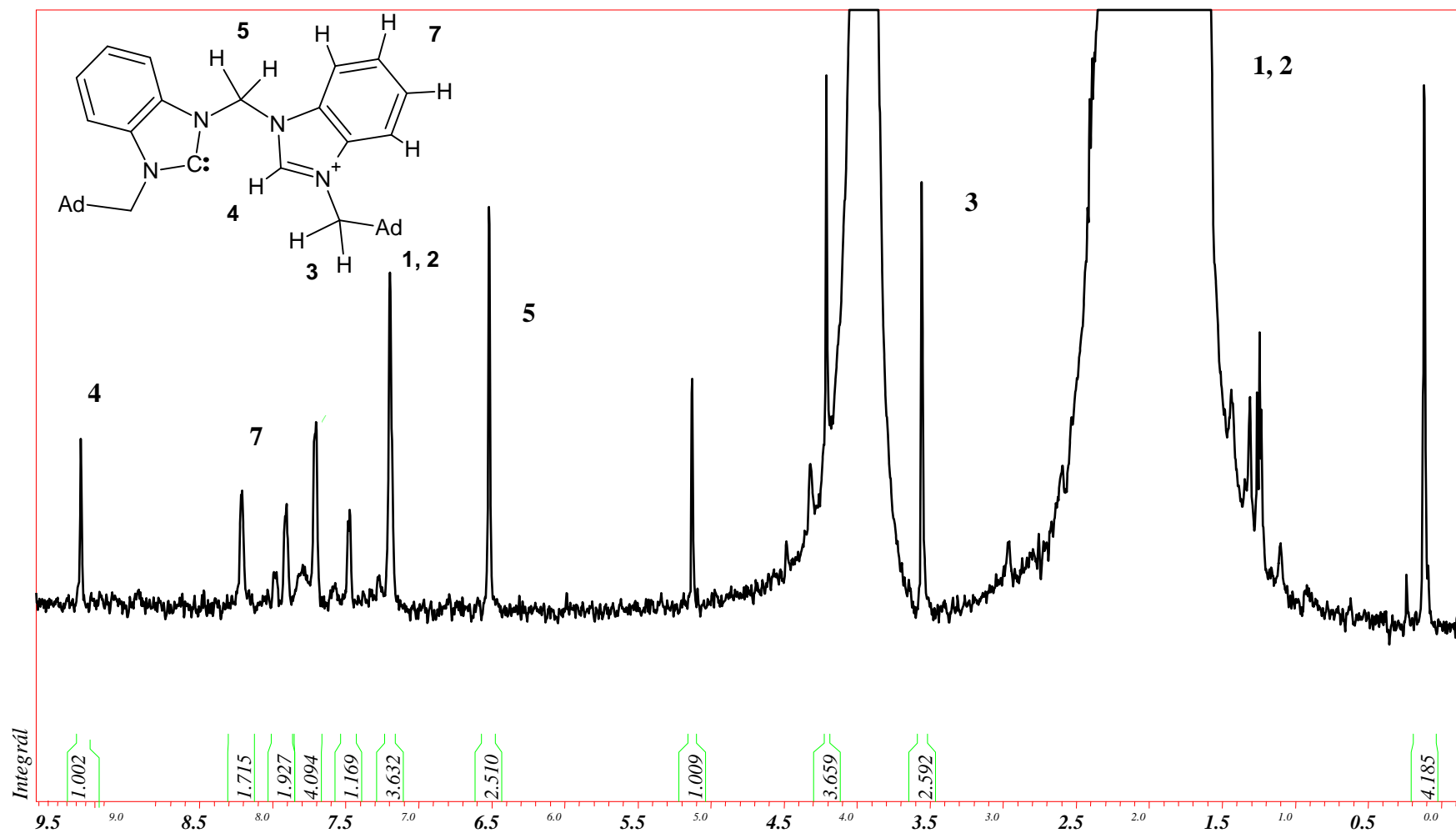
**Tabulka 3.** Příslušné hodnoty  $m/z$  a jejich přiřazení k sumárnímu vzorci u sloučeniny (2).

$m/z$	Intenzita [%]	Sumární vzorec	Monoizotopická hmotnost [Da]
687,2	17,4	$C_{37}H_{45}BrCuN_4^+$	687,211805
643,3	9,4	$C_{37}H_{45}ClCuN_4^+$	643,262328
625,3	4,5	$C_{37}H_{46}BrN_4^+$	625,290029
545,4	10,6	$C_{37}H_{45}N_4^+$	545,7794514
397,3	30	$C_{26}H_{29}N_4^+$	397,238673
273,2	6,3	$C_{34}H_{26}N_8^{2+}$	273,113473
149,1	9	$C_{11}H_{17}^+$	149,133026

NMR spektroskopie neznámé látky (2):

$^1H$  NMR spektrum je měřeno v  $CH_3CN$  (Obrázek 7). Ve změřeném spektru se nacházejí signály z více látek. Tudíž nejde o čistou látku. Singletový signál s chemickým posunem 1,52 ppm, odpovídá vodíkům na adamantanu. Singlet, který má chemický posun 3,5 ppm je ze dvou vodíkových atomů na methylenovém můstku mezi adamantanem a

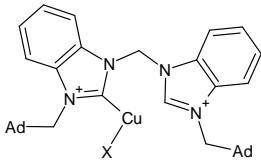
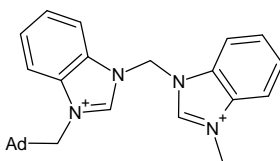
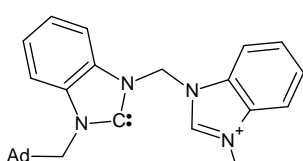
benzimidazolem. Signály v oblasti 7,41 – 8,36 ppm jsou z aromatického systému, přičemž jeden signál je z vodíkových atomů na methylenovém můstku mezi oběma benzimidazoly. Chemický posun 9,3 ppm odpovídá jednomu vodíku na uhlíku C(2) imidazolového kruhu. Ve spektru se může nacházet iontová sloučenina, a neurčené signály pocházejí z jiné látky.



Obrázek 6.  $^1\text{H}$  NMR sloučeniny (2) měřeno v  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

Shrnutím všech dosavadně zjištěných informací, získaných z následujících strukturních analýz: ESI-MS, IČ a RTG bylo zjištěno, že došlo ke vzniku iontové sloučeniny (3) jejíž kation je tvořen 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-mehtylendibenzimidazolem a anion  $(\text{CuCl}/\text{Br})_4^{2-}$  (Obrázku 7.). Struktura neznámé pevné oranžové látky (2) byla studována pomocí ESI-MS a  $^1\text{H}$  NMR. Hmotnostní spektrum této změřené pevné látky napovídá tomu, že může jít o struktura na obrázku 8. To ostatně potvrzuje i  $^1\text{H}$  NMR, protože došlo k narušení symetrie původní molekuly (1). Důsledek toho narušení symetrie je, že ve spektru je více vodíkových signálů. Toto narušení mohlo způsobit navázání mědi na uhlík C(2) imidazolového kruhu. Další možností je, že mohlo dojít pouze k odtržení kyselého vodíkového atomu na tomto již zmíněném uhlíkovém atomu C(2) a tím došlo ke vzniku volného karbenu. Všechny zmíněné možnosti jsou znázorněny v tabulce 4.

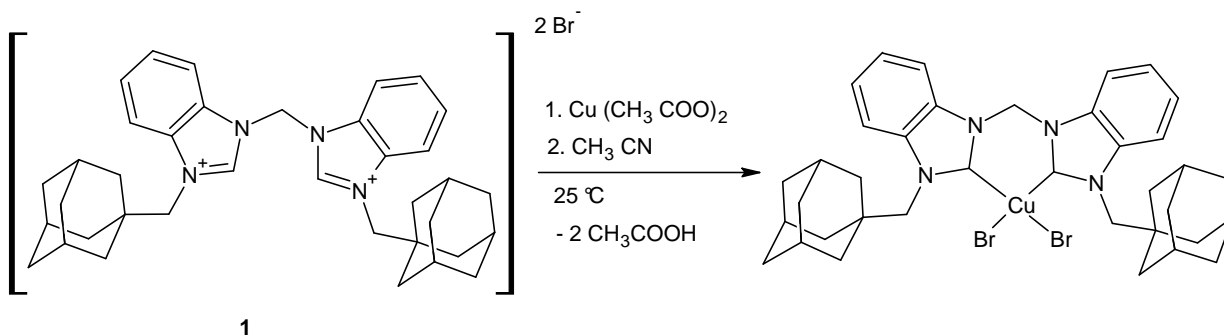
**Tabulka 4.** Předpokládané a určené strukturní motivy připravených sloučenin.

Sloučenina	2	3	4
Strukturní motiv	 <p>X = Br, Cl</p>	 <p><math>(\text{CuBr}/\text{Cl}_4)^{2-}</math></p>	

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

### 6.2.1 Reakce při laboratorní teplotě

V  $20 \text{ cm}^3 \text{ CH}_3\text{CN}$  bylo rozpuštěno  $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ g}$  ( $7,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ ) 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolium dibromidu (**1**), k tomuto množství bylo do 1 hodiny přikapáno ekvimolární množství,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  o hmotnosti  $1,21 \cdot 10^{-3} \text{ g}$  ( $6,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ ) rozpuštěného v  $5 \text{ cm}^3 \text{ CH}_3\text{CN}$ . Smíchání obou roztoků bylo provedeno při laboratorní teplotě a za stálého míchání reakční směsi. Ihned po začátku přikapávání rozpuštěného  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  byla viditelná barevná změna původního roztoku rozpuštěného ligandu, a to z bezbarvého na zelený (**4**). Tato reakce nebyla zahřívána, ale byla pouze míchaná při laboratorní teplotě po dobu 24 hodin. Po této době bylo míchání ukončeno a následně bylo zjištěno, že na dně baňky se usadila bílá pevná látka (**5**), která byla posléze vysušena a u ní se změřilo ESI-MS (**Obrázek 10, 11**) a  $^1\text{H}$  NMR (**Obrázek 12**). U vzniklého zeleného roztoku (**4**) bylo změřeno  $^1\text{H}$  NMR a zbylý zelený roztok (**4**) byl zahuštěn a krystalován. Pro srovnání průběhu reakce byla provedena ještě ta samá reakce a to se změněnými reakčními podmínkami a to se zahříváním, aby bylo zjištěno, zda reakce bude probíhat stejně jako nezahřívána.



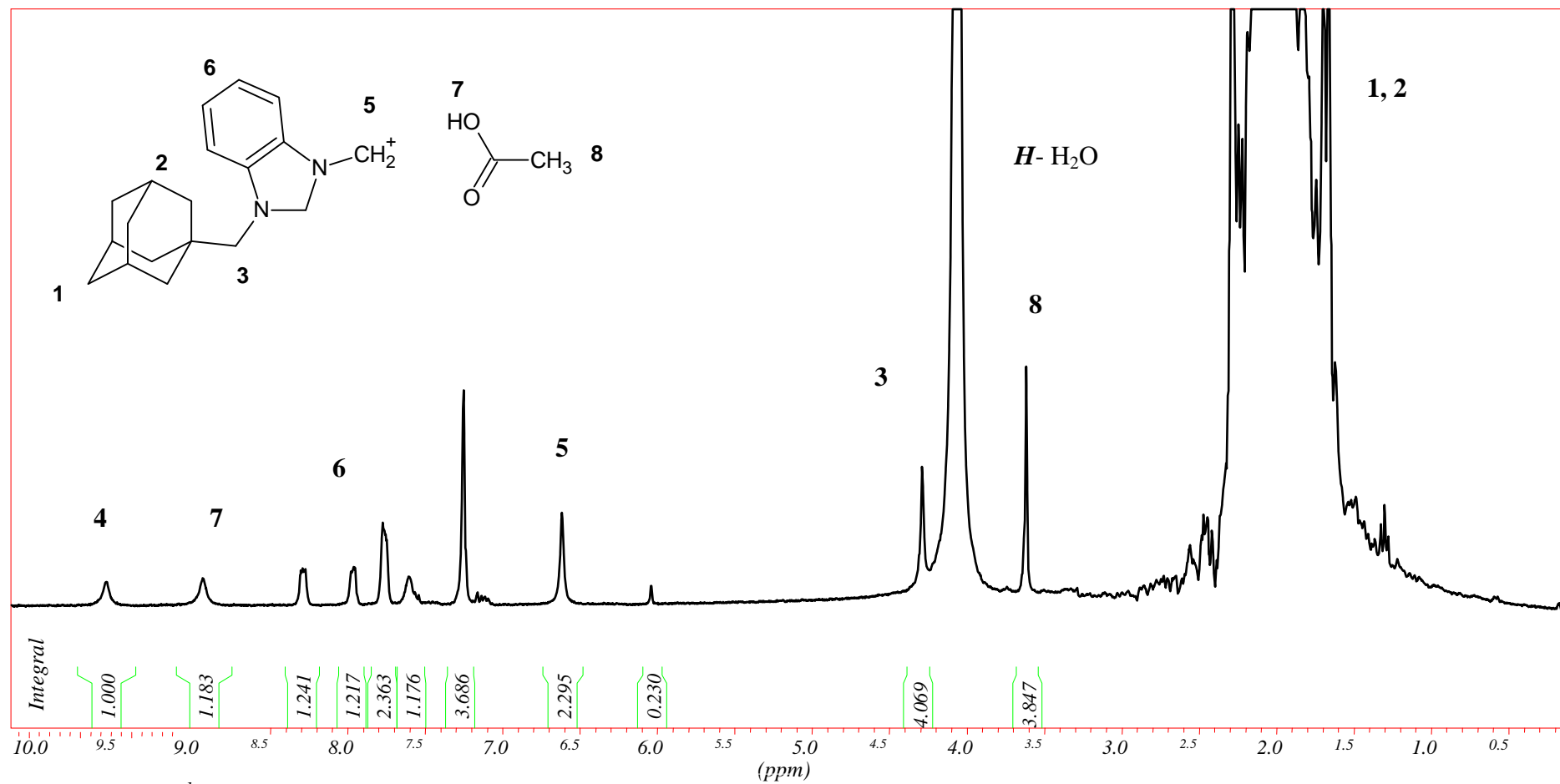
**Schéma 3.** Předpokládané schéma reakce 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolium dibromidu s  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ .

NMR spektroskopie zeleného roztoku (**5**):

$^1\text{H}$  NMR spektrum na (**Obrázku** ) je vzniklý zelený roztok (**5**) vznikající při reakci  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  spektrum bylo měřeno v původním roztoku  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Singlety s chemickým posunem 9,5 a 8,8 ppm jsou rezonancí vodíkových atomů hydroxylových skupin octanu.



Rezonance vodíkových atomů v oblasti s chemickým posunem od 8,5 – 7,5 ppm je přiřazena vodíkům v aromatickém kruhu benzenů. Singlet s chemickým posunem 6,5 ppm je z methylenového můstku spojujícího oba benzimidazolové kruhy. Vodíky z methylenových můstků spojující oba adamantany se zbytkem molekuly mají signál s chemickým posunem 4,3 ppm. Signál s chemickým posunem 3,5 ppm je přiřazen metylu z octanu měďnatého. Rezonance vodíků z adamantanu má chemický posun 1,5 ppm.. Bohužel nelze s přesností říct, zda všechny signály pocházejí z jedné látky, protože se měřil celý původní roztok. Proto lze předpokládat, že je ve spektru vidět směs více látek vznikajících při reakci.



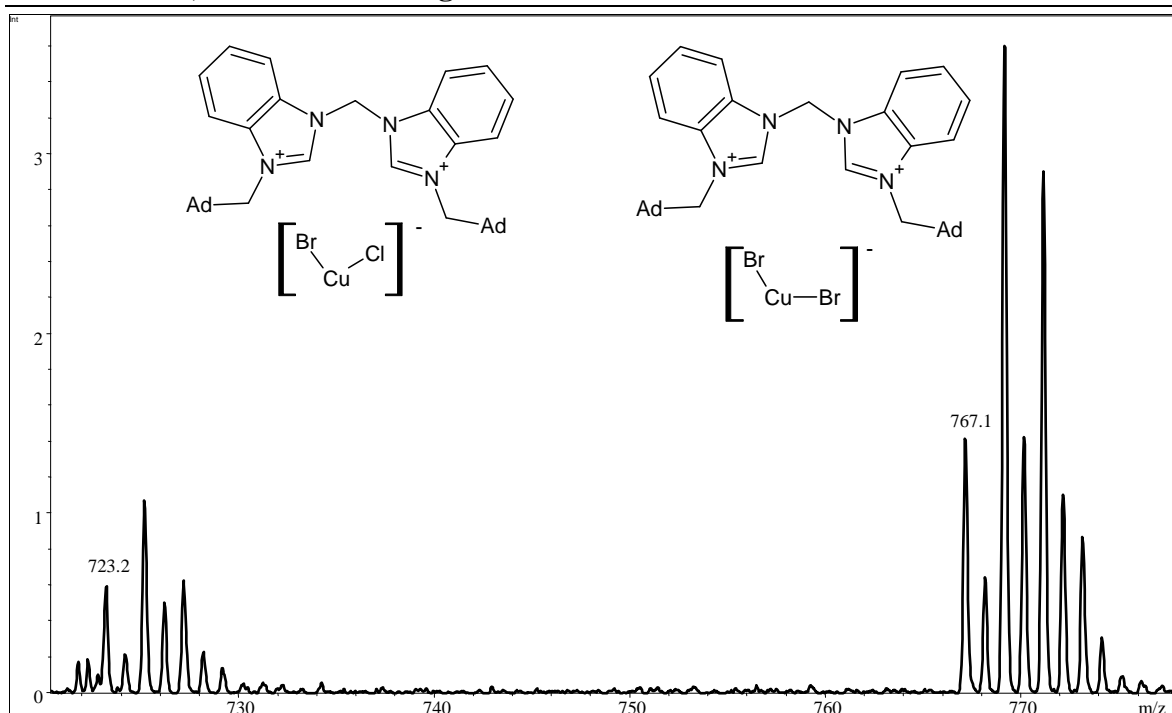
Obrázek 10.  $^1\text{H}$  NMR spektrum sloučeniny (5). Měřeno v  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

Hmotnostní spektrometrie neznámé bílé látky (4):

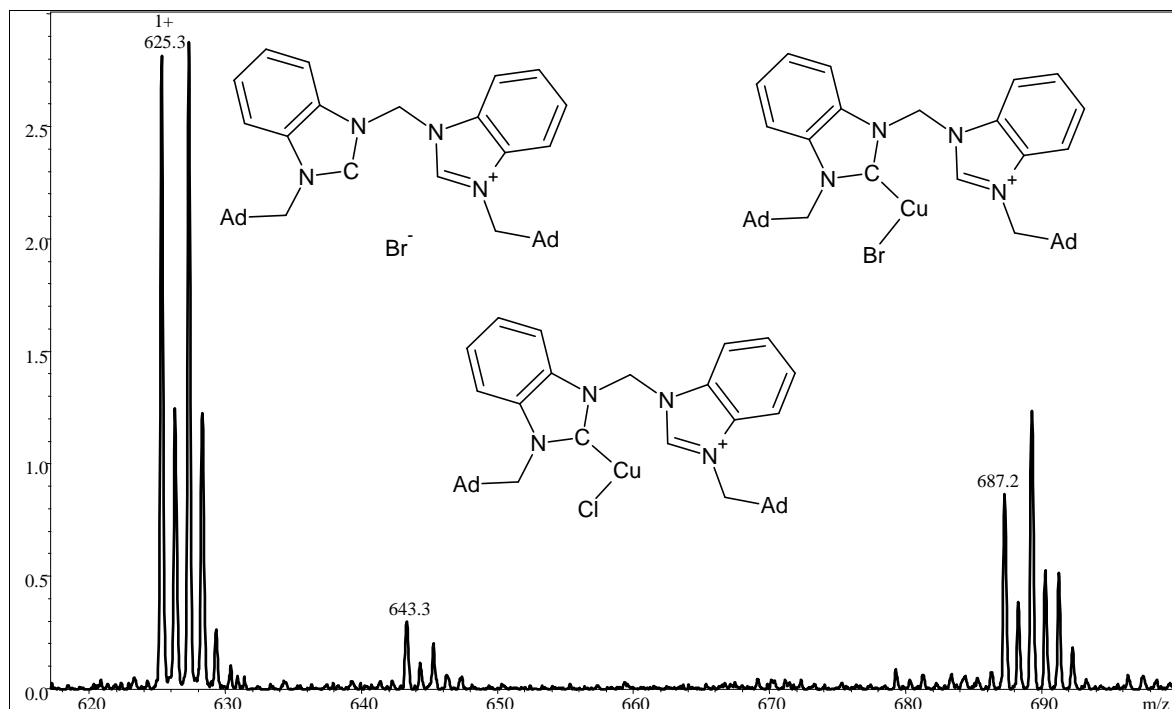
Hodnoty ( $m/z$ ) a jejich příslušné fragmenty jsou uvedeny v (**Tabulce 5**). Hodnota ( $m/z = 769,1$ ) odpovídá jednou nabitému fragmentu se sumárním vzorcem  $C_{37}H_{46}Br_2CuN_4$  s jedním atomem mědi, který má na sobě navázány dva atomy bromu pocházející z výchozí sloučeniny ligandu (1). Hodnota ( $m/z = 725,2$ ) odpovídá opětovně jednou nabitému fragmentu se sumárním vzorcem  $C_{37}H_{46}BrClCuN_4$ , ale tentokrát je na mědi nahrazen jeden atom bromu za chlor. To odkud pochází atom chlóru není zcela jasné. Fragment s hodnotou ( $m/z = 689,2$ ) odpovídá sloučenině se sumárním vzorcem  $C_{37}H_{45}BrCuN_4$  pouze s jedním atomem Br vázaným na měď. Další fragment s příslušnou hodnotou ( $m/z = 643,3$ ) a sumárním vzorcem  $C_{37}H_{45}ClN_4$  je naopak bez bromu a s chlórem vázaným na mědi. Tyto dva poslední zmíněné fragmenty neobsahují jeden vodíkový proton, proto lze předpokládat, že je v tomto případě měď navázaná na uhlíku C(2). Nebo došlo k odtržení vodíkového protonu z C(2) uhlíku a vzniku volného karbenu. Další fragmenty pocházejí z výchozí sloučeniny ligandu (**Obrázky 7, 8**).

**Tabulka 5.** Příslušné hodnoty  $m/z$  a jejich přiřazení k sumárnímu vzorci u sloučeniny (4).

$m/z$	Intenzita [%]	Sumární vzorec	Monoizotopická hmotnost [Da]
767,1	14,6	$C_{37}H_{46}Br_2CuN_4^+$	767,13796
723,2	4,4	$C_{37}H_{46}BrClCuN_4^+$	723,188483
687,2	5,2	$C_{37}H_{45}BrCuN_4^+$	687,211256
643,3	1,4	$C_{37}H_{45}ClCuN_4^+$	643,261779
625,3	12,1	$C_{37}H_{46}BrN_4^+$	625,290029
545,4	37,8	$C_{37}H_{45}N_4^+$	545,363874



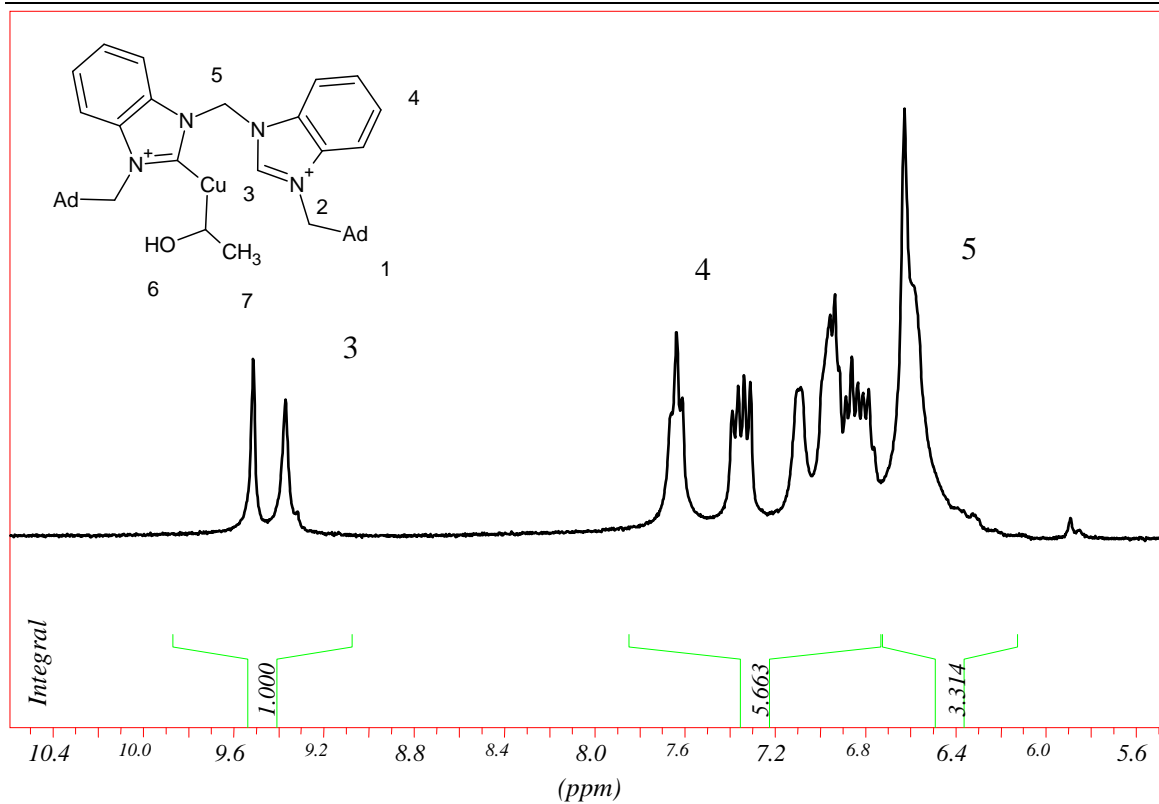
**Obrázek 10.** Výřez z hmotnostního spektra neznámé látky (4) rozpouštědlo  $\text{CH}_3\text{CN}$ : Voda; 1:1.



**Obrázek 11.** Výřez z hmotnostního spektra neznámé látky (4) rozpouštědlo  $\text{CH}_3\text{CN}$ : Voda 1:1.

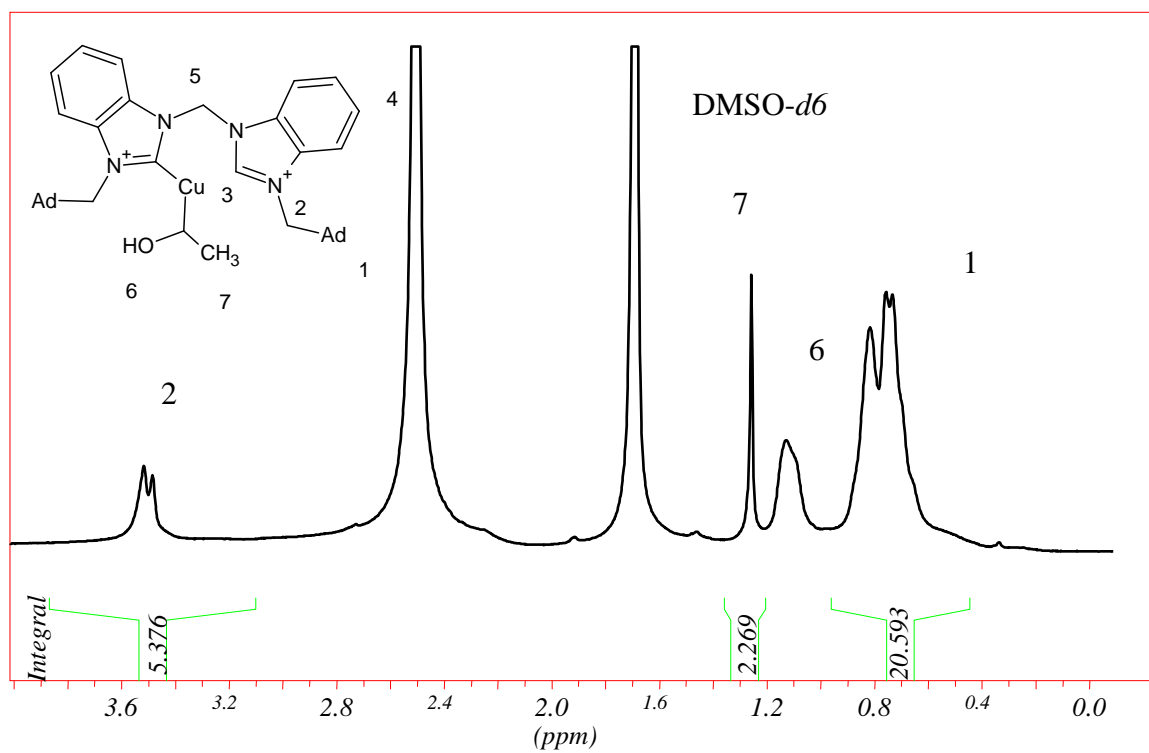
NMR spektroskopie neznámé látky (5):

U připravené sloučeniny neznámého původu (5) je změřeno  $^1\text{H}$  NMR spektrum (**Obrázek 12, 13, 14**). Bílá látka neznámého původu byla zbavena roztoku, který byl odpařen a poté byla pevná látka (5) rozpuštěna v DMSO- $d_6$ . Předpoklad vzniku komplexní sloučeniny se ovšem z  $^1\text{H}$  NMR nepotvrdil, protože vodíkový atom, který je na C(2) uhlíku benzimidazolového kruhu je na sloučenině stále přítomen jeho chemický posun je 10,0 a 10,5 ppm. Aromatické kruhy benzenových jader mohou být štěpeny nestejným okolím na aromatických kruzích benzenů. Signál s chemickým posunem 1,5 ppm jsou z vodíkových atomů na adamantanu. Signál s chemickým posunem 6,7 ppm je přiřazen rezonanci vodíkových atomů na methylenovém můstku spojující oba benzimidazolové kruhy. Signály s chemickým posunem 4,3 ppm jsou přiřazeny methylenovému můstku spojující adamantan se zbytkem molekuly. Jedná se o dva singlety s velmi blízkým chemickým posunem.

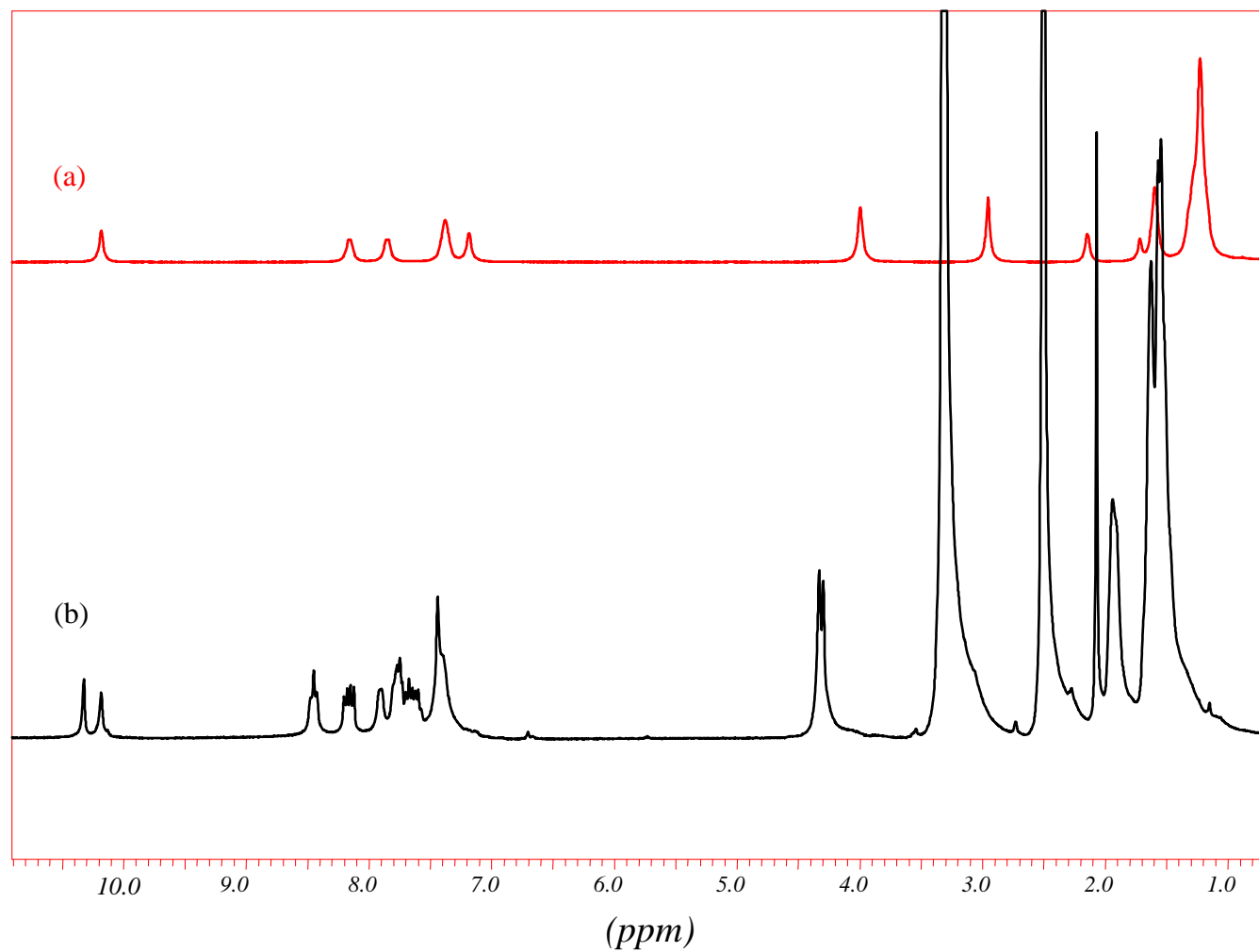


Obrázek 12. Výřez z NMR spektra sloučeniny (4) DMSO-d<sub>6</sub>

10



Obrázek 13. Výřez z NMR spektra sloučeniny (4) DMSO-d<sub>6</sub>.



**Obrázek 14.** Srovnání  $^1\text{H}$  NMR spekter (a) výchozí sloučeniny (1) a (b) neznámé bílé látky.

## 7 REAKCE 1,1'-BIS(ADAMANTYLMETHYL)-3,3'-METHYLENDIIMIDAZOLIUM DIBROMIDU S $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

### 7.1.1 Zahřívání reakce

V  $20 \text{ cm}^3$   $\text{CH}_3\text{CN}$  bylo rozpuštěno  $4,18 \cdot 10^{-2} \text{ g}$  ( $5,91 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ ) 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolium dibromidu (**1**), k tomuto množství je do 1 hodiny přikapáno ekvimolární množství,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  o hmotnosti  $0,9 \cdot 10^{-3} \text{ g}$  ( $4,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$ ) rozpuštěného v  $5 \text{ cm}^3$   $\text{CH}_3\text{CN}$ . Smíchání obou roztoků je provedeno při laboratorní teplotě a za stálého míchání reakční směsi. Po prvních kapkách  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  došlo ke změně barvy původního roztoku, a to z bezbarvého na zelený. Reakční směs se míchala 24 hodin při pokojové teplotě a po této době se zvýšila teplota na  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . U vzniklého bílého (**6**) pevného produktu byla provedena NMR analýza (**Obrázek 14**) analýza a ESI- MS (**Obrázek 15**). Zelený roztok (**7**) je zahuštěn a ponechán ke krystalizaci při pokojové, po několika měsících vyrostly z roztoku krystaly zelené barvy, které nebyly vhodné pro rentgenovou difrakční analýzu, z důvodu srůstu jednotlivých krystalů, proto byly změřeny na ESI- MS. Zbylý zelený roztok (**7**) byl ještě jednou příhuštěn, a po 1 měsíci došlo ke vzniku dalších krystalů avšak odlišného tvaru a barvy. Tyto nově vykrystalizované krystaly mají fialovou barvu a hexagonální tvar, a taktéž se nehodily na RTG protože, že se nejednalo o monokrystaly. Z toho důvodu byl ještě stávající roztok odpařen do sucha (tmavě hnědá až černá barva) a bylo zde vyměněno rozpouštědlo z původního  $\text{CH}_3\text{CN}$  na THF a došlo ke vzniku tmavě zeleného roztoku a fialové pevné látky. Tento vzorek je v lednici ponechán ke krystalizaci zatím bez známek změny.

Hmotnostní spektrometrie látky neznámého původu (**6**):

Hodnoty (m/z) a jim příslušné fragmenty jsou uvedeny v **tabulce 6**.

Z hmotnostního spektra je patrné že, látka (**6**) neobsahuje ve svých fragmentech měď. Hodnota (m/z) odpovídající fragmentu (m/z = 811, 6) je detekována i v hmotnostním spektru výchozí sloučeniny (**1**), kdy jedna molekula výchozí sloučeniny (**1**) je celá tedy bez obou atomů bromů a druhé molekuly je polovina tzn. bez methylenového můstku a bez atomů bromu. Fragment s molekulovou hmotností (m/z = 561,4) obsahuje kyslíkový atom, vázaný na uhlíkovém atomu C(2) benzimidazolového kruhu. Tento kyslík pravděpodobně pochází z použité soli  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . Zbylé fragmenty odpovídající svými hodnotami m/z

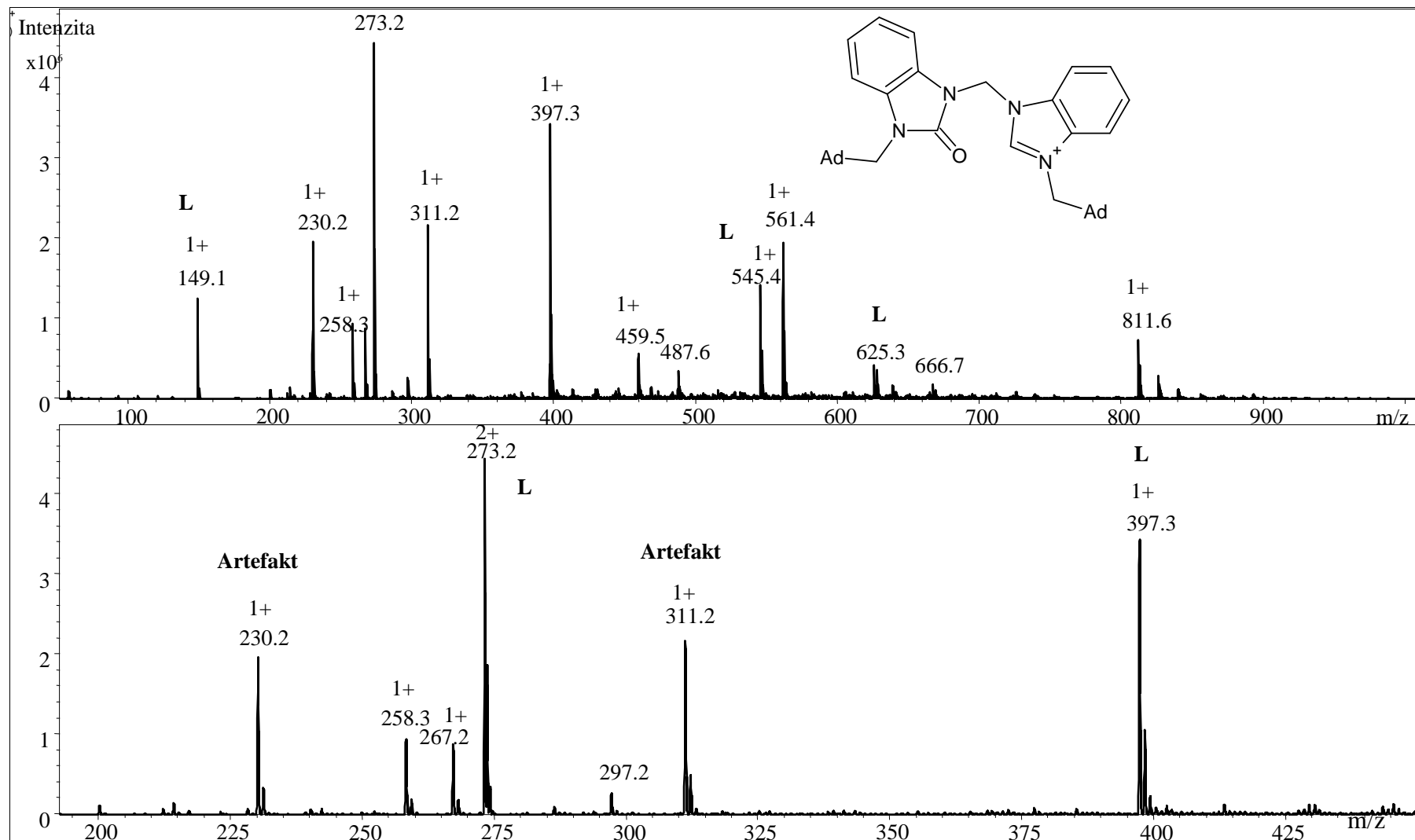


výchozí sloučenině (1) zde nejsou znovu zmiňovány a jejich hodnoty ( $m/z$ ) i s přiřazením k fragmentům jsou v **Tabulce 3**. Hodnoty ( $m/z = 230,2$  a  $459,5$ ) jsou určeny jako artefakty, které se ve spektru vyskytly z přístroje jako nečistoty z předchozího měření.

**Tabulka 6.** Příslušné hodnoty  $m/z$  a jejich přiřazení k sumárnímu vzorci u sloučeniny (6).

$m/z$	Intenzita [%]	Sumární vzorec	Monoizotopická hmotnost [Da]
811,6	16,6	$C_{55}H_{67}N_6^+$	811,542173
625,3	9,4	$C_{37}H_{46}BrN_4^+$	625,290029
561,4	44,0	$C_{37}H_{45}N_4O^+$	561,358788
545,4	31,9	$C_{37}H_{45}N_4^+$	545,363874
397,3	77,2	$C_{26}H_{29}N_4^+$	397,238673
273,2	100	$C_{34}H_{26}N_8^{2+}$	273,113473
149,1	28,2	$C_{11}H_{17}^+$	149,132477





Obrázek 15. Hmotnostní spektrum u neznámé bílé látky.

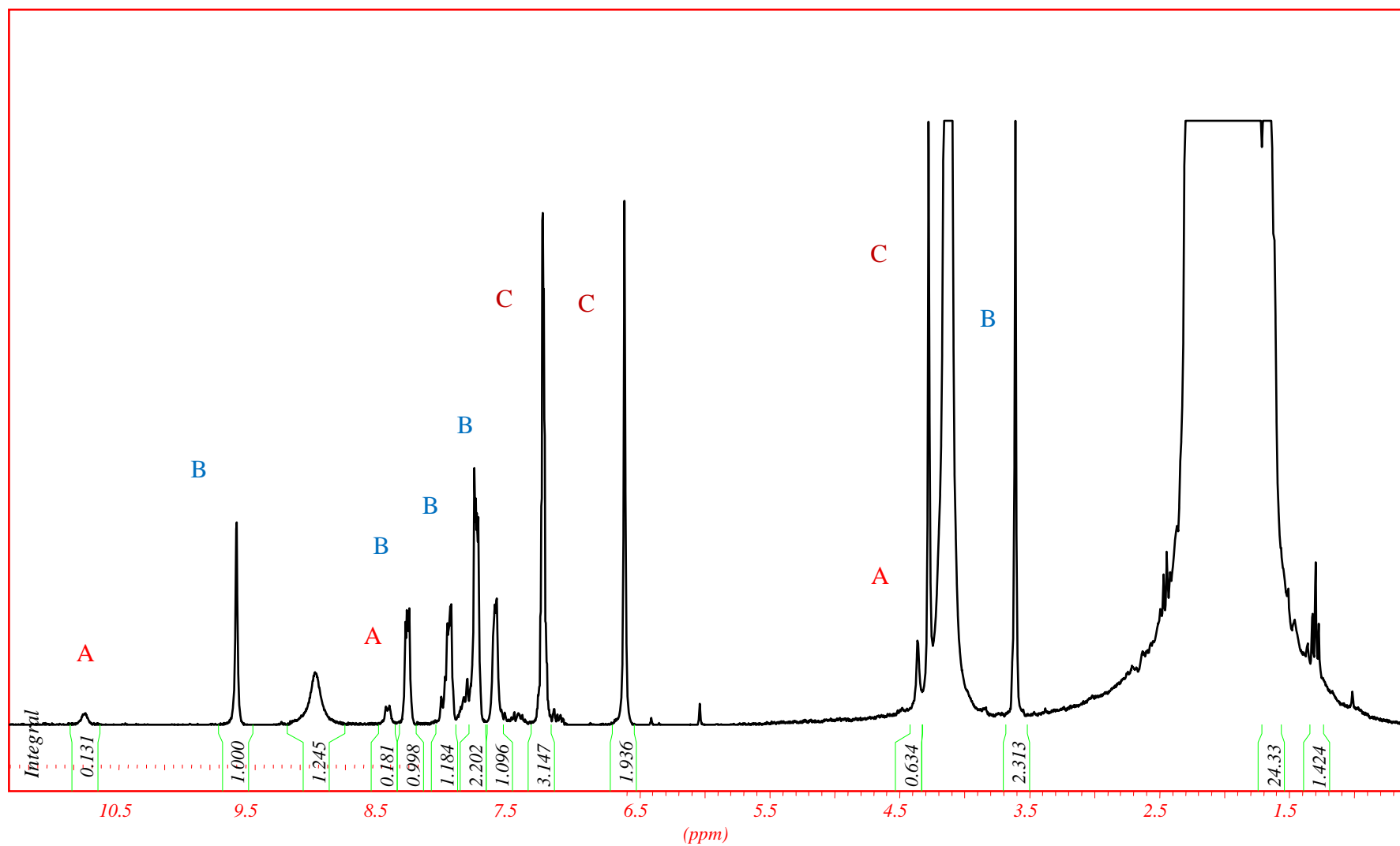
NMR spektroskopie zeleného roztoku (7):

Zelený zahuštěný roztok (7) byl měřen v původním rozpouštědle  $\text{CH}_3\text{CN}$  (Obrázek 14). Ze spektra je vidět, že se v roztoku nachází směs více látek, jednak to jsou signály, které pocházejí z výchozí sloučeniny (1), tyto signály mají velmi nízkou integrální intenzitu. Jedná se o signály s chemickým posunem 10,9; 8,2; a 4,4 ppm. Jejich signály jsou ve spektru označeny písmenem A. Chemický posun 9,5 ppm odpovídá rezonanci vodíkového atomu na uhlíkovém atomu (C2) benzimidazolového kruhu. Jeho integrální intenzita tohoto vodíku je 1: 4 na benzenovém jádře a 1:1:2 s vodíkovým atomem na methylenovém můstku spojující obě poloviny ligandu a methylenovým můstkem mezi adamantanem a benzimidazolem.

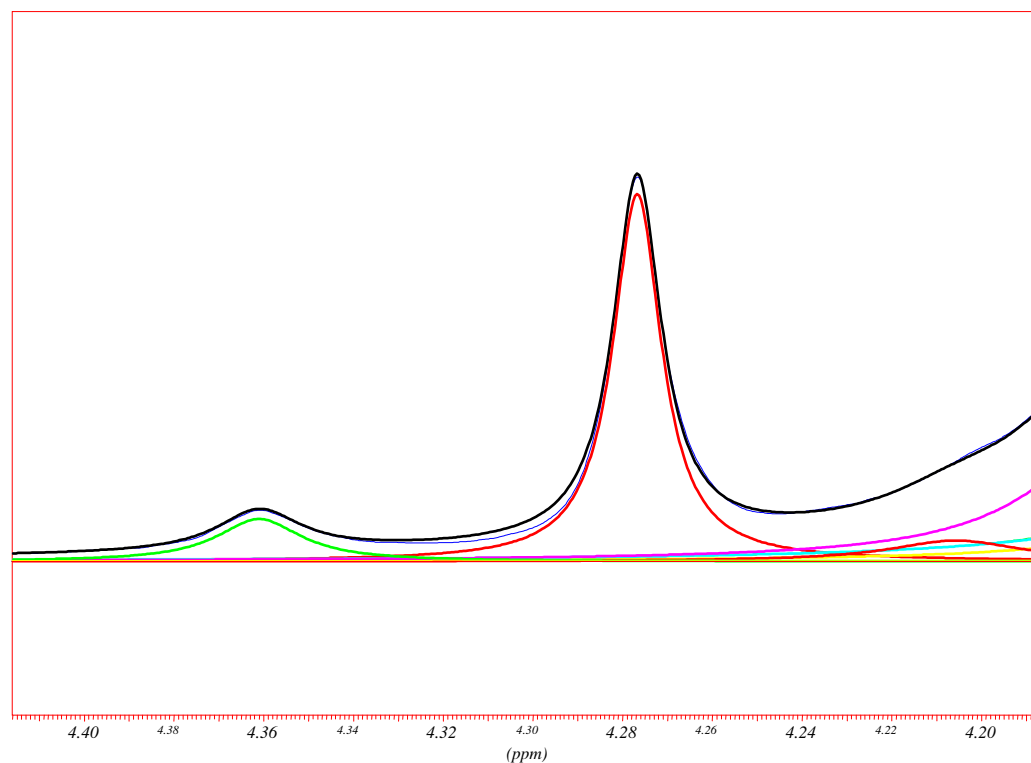
Singletový signál s chemickým posunem 9,0 ppm je z kyselého vodíkového atomu na hydroxylové skupině kyseliny octové což by dokazovalo vznik buď volného karbenu nebo měď vázanou na C(2) uhlík benzimidazolu.

U signálu s chemickým posunem 4,27 ppm musela být provedena dekonvoluce, protože nešel přesně zintegrovat tj. zjistit přesnou hodnotu integrálu, která odpovídá počtu vodíkových atomů v signálu, právě proto, že svým chemickým posunem zasahoval do signálu, který patří vodě. Sečtením všech absolutních hodnot integrálů u proložených křivek dekonvoluce je zjištěno, že hodnota absolutního integrálu signálu s chemickým posunem 4,27 ppm je  $2,056 \cdot 10^8$ .

Skupina signálů ve spektru označených písmenem C jsou vodíky na methylenových můstcích



Obrázek 14. NMR spektrum zeleného roztoku (7). Spektrum bylo měřeno v  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

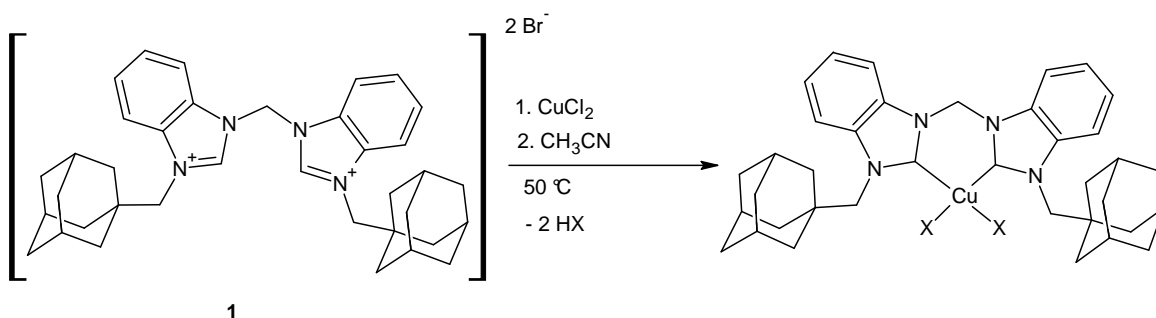


**Obrázek 15.** Výřez zdekonvoluovaného  $^1\text{H}$  NMR spektra sloučeniny (7).

V hmotnostním spektru neznámé bílé látky (7) byly zjištěny stejné fragmenty jako u výchozí látky (1). Jedinou výjimku tvoří fragment s hodnotou ( $m/z = 561,4$ ). Z NMR vzniklého zeleného roztoku je patrné, že se v něm nachází více látek jednou z nich je i původní látka (1). Při srovnání obou zelených roztoků ze zahřívání a nezahřívání reakce je vidět, že obě reakce ač s odlišnými podmínkami, vedly ke vzniku stejných látek.

## 7.2 Reakce 1,1'-bis(adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolium dibromidu s $\text{CuCl}_2$

V  $20 \text{ cm}^3$   $\text{CH}_3\text{CN}$  bylo rozpuštěno  $4,03 \cdot 10^{-2} \text{ g}$  ( $5,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ ) 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolium dibromidu (**1**), k tomuto množství bylo do 1 hodiny přikapáno ekvimolární množství,  $\text{CuCl}_2$  o hmotnosti  $7,8 \cdot 10^{-3} \text{ g}$  ( $5,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ ) rozpuštěného v  $5 \text{ cm}^3$   $\text{CH}_3\text{CN}$ . Smíchání obou roztoků bylo provedeno při laboratorní teplotě a za stálého míchání reakční směsi. Po prvních kapkách  $\text{CuCl}_2$  došlo ke tvorbě pevné hnědé látky (**8**) a původního roztoku zůstal čirý bezbarvý. Reakční směs byla cca 24 hodin míchána při pokojové teplotě a po této době byla zahřívána na  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  po dobu cca 15 hodin. Při zahřívání nedošlo k žádné pozorovatelné barevné změně v reakční směsi, proto bylo zahřívání po této době ukončeno. Při přípravě nové, ale totožné reakce, probíhající za stejných podmínek byl již nainstalován BTS katalyzátor, a to z důvodného podezření na přítomnost kyslíku v reakční směsi, který se vyskytl v reakcích prováděných s imidazoliovým ligandem. U této reakce byly dodrženy stejné reakční podmínky a došlo k opětovnému vzniku hnědé sraženiny. Roztok, který byl původně bezbarvý byl nyní světle modrý. Při zahušťování modrého roztoku došlo téměř ihned ke vzniku bílých krystalů (**1**), které byly pomocí RTG identifikovány jako výchozí látka 1,1'-bis(adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolium dibromid (**1**) (**Obrázek 16**). U hnědé látky (**8**) neznámého původu byla změřena, elementární analýza (**Tabulka 7**), NMR (**Obrázek 17**) a hmotnostní spektrometrie (**Obrázek 18**).



X = Br, Cl

**Schéma 4.** Předpokládaný průběh reakce  $\text{CuCl}_2$  s 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-

*mehtylendiimidazolium dibromidem.*

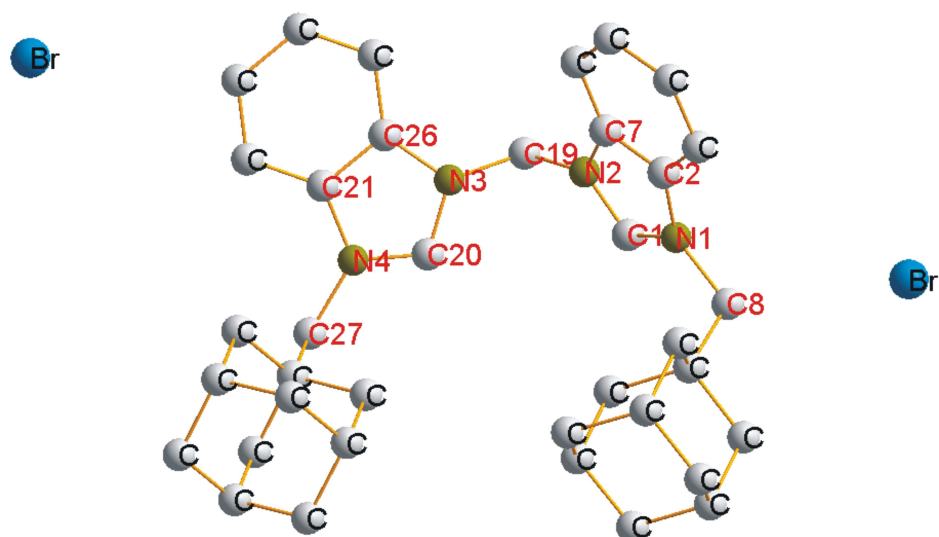
Rentgenová strukturní analýza výchozí sloučeniny 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendibenzimidazolium dibromidu (**1**):

Vazebný úhel, který svírají dusíkové heteroatomy N(2) a N(1) s uhlíkem C(2) na benzimidazolovém kruhu je ve sloučenině (**1**) 110,378 °. Vazebné délky mezi těmito atomy jsou 1,3247 Å a 1,3261 Å . Zatímco úhel, mezi dusíky benzimidazolů N(3) a N(2) s můstkovým uhlíkem C(19) spojující obě poloviny ligandu je 111,844 °. Vazebné délky u těchto atomů molekuly jsou prodlouženy a to na délku 1,4478 Å a 1,4562 Å.

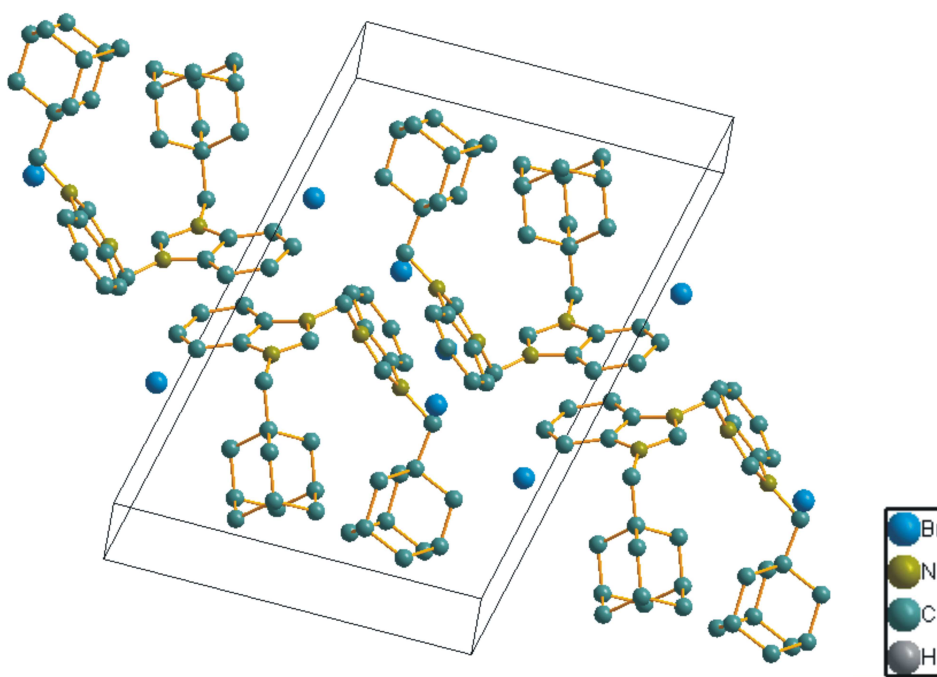
**Tabulka 8.** Vybrané úhly [ $^{\circ}$ ] a vazebné délky [Å] výchozí sloučeniny (**1**).

N(4)-C(20)-N(3)	110,739	N(4)- C(20)	1,3201	C(1)- N(1)	1,3247
N(2)-C(1)-N(1)	110,378	N(20)- N(3)	1,3390	N(1)- C(2)	1,3882
N(3)-C(19)-N(2)	111,844	N(3)-C(26)	1,3827	C(2)- C(7)	1,3900
C(21)-N(4)-C(20)	108,131	C(21)- C(26)	1,3954	N(1)- C(8)	1,4859
C(20)-N(3)-C(26)	108,013	N(3)- C(19)	1,4562	N(4)- C(2)	1,4824
C(1)-N(2)-C(7)	108,621	C(19)- N(2)	1,4470		
C(1)-N(1)-C(2)	108,128	N(2)- C(1)	1,3260		





**Obrázek 16.** Rentgenová struktura sloučeniny (**1**). Vodíkové atomy byly pro větší přehlednost vynechány.



**Obrázek 17.** Rentgenová struktury sloučeniny (**1**) v elementární buňce. Pro zpřehlednění jsou vodíkové atomy vynechány.

U vzniklé hnědé látky (**8**) neznámého původu byla změřena elementární analýza, NMR (**Obrázek 18**) i hmotnostní spektrometrie (**Obrázek 19**).

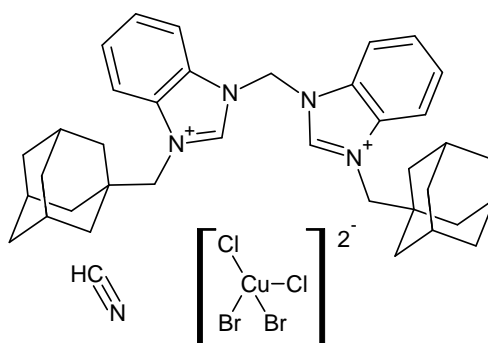
Elementární analýza neznámé sloučeniny (**8**):

Elementární analýzou bylo zjištěno procentuální zastoupení prvků, které je uvedeno v tabulce 7. Po dopočítání prvků bylo zjištěno že, struktura obsahuje dva atomy bromu z výchozí sloučeniny (**1**) a dva atomy chloru z  $\text{CuCl}_2$ . Z důvodu velké nepřesnosti mezi naměřenými hodnotami elementární analýzou a vypočtenými hodnotami bylo do výpočtu procentuálního zastoupení prvků zahrnuto také rozpouštědlo  $\text{CH}_3\text{CN}$  ve kterém se celá reakce připravovala. I přes snahu o důkladné odpaření rozpouštědla, mohou tento výsledek z elementární analýzy ovlivňovat právě residua z tohoto rozpouštědla. Proto je na obrázku 16. také nitrilová skupina z  $\text{CH}_3\text{CN}$ , která je taktéž zahrnuta v dopočítaných hodnotách.

**Tabulka 7.** Naměřené a vypočtené hodnoty sloučeniny (**8**) získané z elementární analýzy.

	Naměřené hodnoty [%]	Vypočtené hodnoty [%]
C	50,65	52,58
H	5,46	5,46
N	8,17	8,07
Cu		7,32
Br		18,41
Cl		8,17

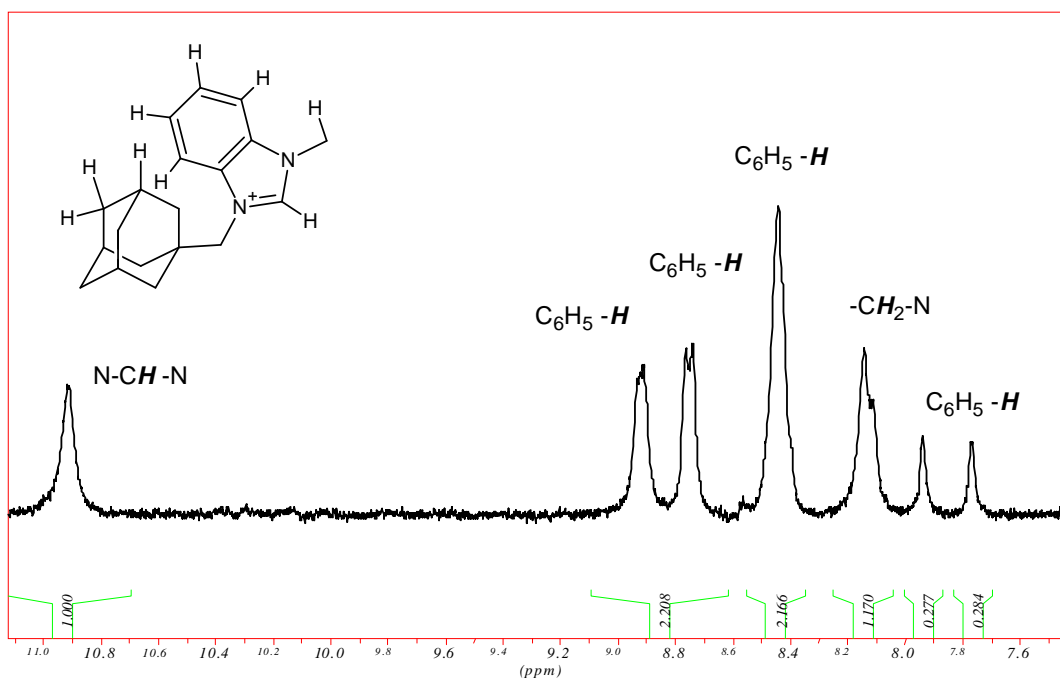
**Obrázek 17.** Struktura sloučeniny (**8**) zjištěná elementární analýzou.

NMR spektroskopie neznámé látky (**8**):

Původní roztok neznámé látky (**8**), u něhož je změřeno  $^1\text{H}$  NMR byl odpařen a suchý vzorek této neznámé látky (**8**) byl rozpuštěn a měřen v  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

Na výřezu z NMR spektra na (**Obrázku 18**) jsou vidět signály odpovídající svým chemickým posunem 9,0- 8,3 ppm vodíkům z aromatického systému benzenů. Singlet s chemickým posunem 10,9 ppm je přiřazen rezonanci vodíkového atomu na C(2) uhlíku

benzimidazolového kruhu a signál s chemickým posunem 8,1 ppm odpovídá vodíku na methylenovém můstku spojující obě poloviny ligandu. Při porovnání s  $^1\text{H}$  NMR spektrem výchozí sloučeniny (**1**) je zásadní rozdíl shledán v oblasti s chemickým posunem okolo 8,0- 7,5 ppm. Tyto dva signály vodíkových atomů s chemickým posunem 7,8 až 8,0 ppm pochází z aromatického systému benzenových jader výchozí sloučeniny (**1**). Což je jasně patrné z integrálních intenzit.



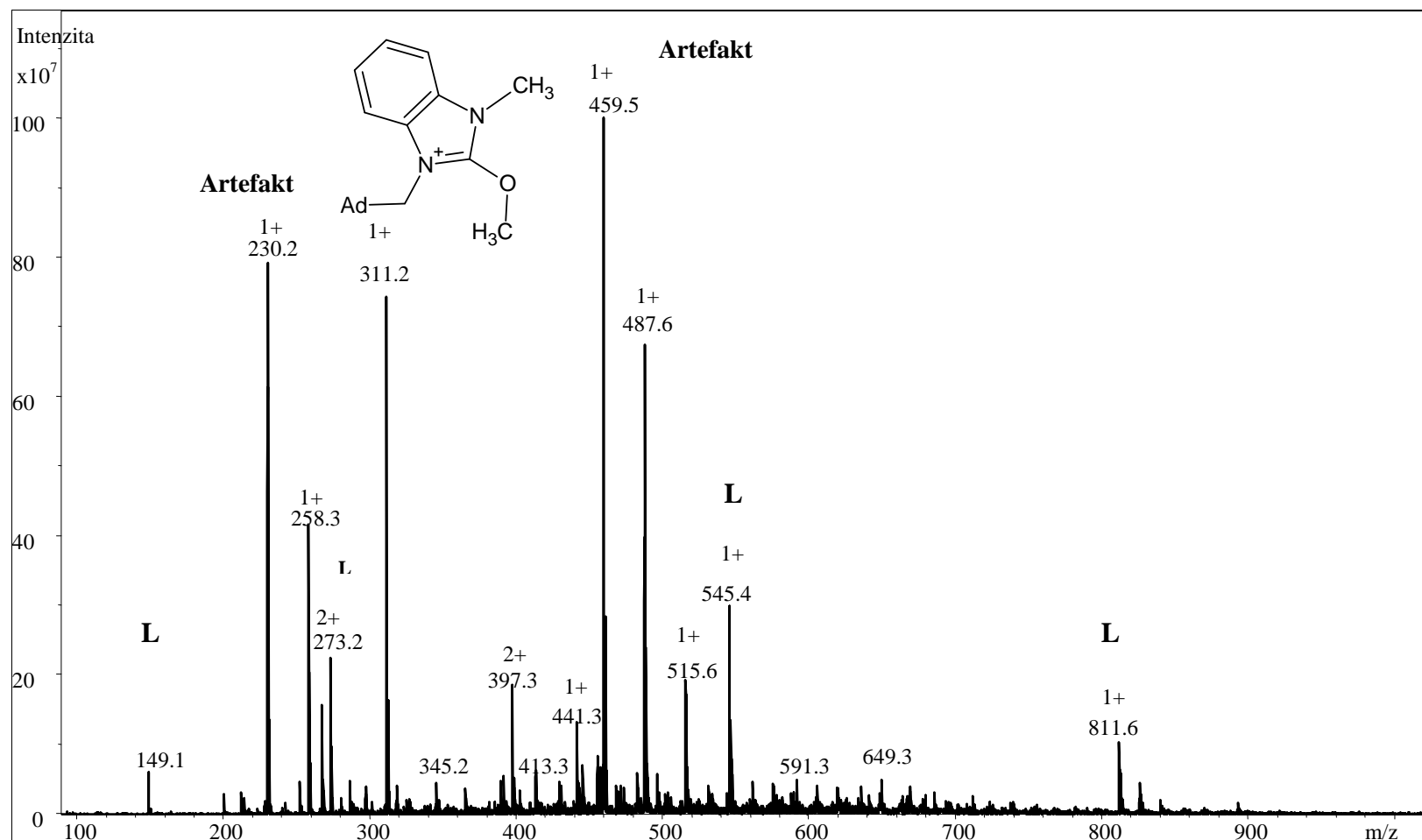
**Obrázek 18.** Výřez z NMR spektra sloučeniny (**8**). Spektrum je měřeno v rozpouštědle  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

Hmotnostní spektrometrie neznámé sloučeniny (**8**):

Ze spektra na (**Obrázku 19**) je zcela patrné, že ve sloučenině (**8**) není zastoupena měď. Fragment odpovídající hodnotě ( $m/z = 811,5$ ) jejíž sumární vzorec je  $\text{C}_{55}\text{H}_{67}\text{N}_6$ , pochází z výchozí sloučeniny ligandu bez obou atomů Br, přičemž jedna molekula ligandu je celá a druhá molekula obsahuje pouze adamantan spojený přes methylenový můstek s dusíkovým atomem benzimidazolu. Fragments, jež jsou označeny písmenem L jsou z výchozí sloučeniny. Hodnoty ( $m/z = 230,2$  a  $459,5$ ) jsou označeny jako artefakty, protože nepatří k měřené látce a jsou to nečistoty z přístroje.

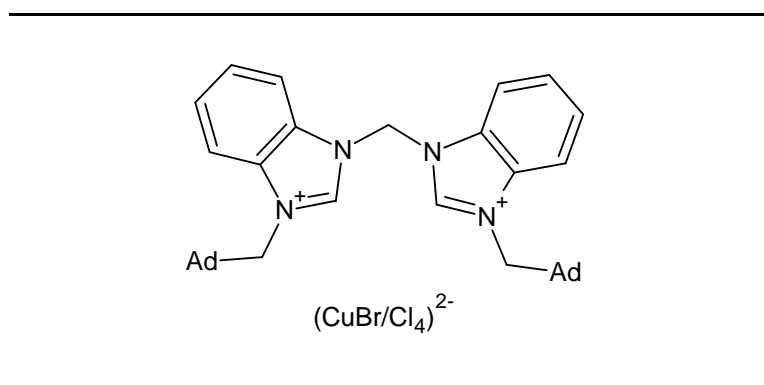
**Tabulka 9.** Příslušné hodnoty  $m/z$  a jejich přiřazení k sumárnímu vzorci u sloučeniny (8).

$m/z$	Intenzita [%]	Sumární vzorec	Monoizotopická hmotnost [Da]
811,6	10,3	$C_{55}H_{67}N_6^+$	811,542173
545,4	29,9	$C_{37}H_{45}N_4^+$	545,363874
515,5	19,3	nepřiřazeno	nepřiřazeno
487,6	67,5	nepřiřazeno	nepřiřazeno
459,5	100,0	artefakt	artefakt
397,3	18,2	$C_{26}H_{29}N_4^+$	397,238673
311,2	74,4	$C_{20}H_{27}N_2O^+$	311,21179
273,2	22,5	$C_{34}H_{26}N_8^{2+}$	273,113473
258,3	41,7	nepřiřazeno	nepřiřazeno
230,2	79,3	artefakt	artefakt
149,1	6,0	$C_{11}H_{17}^+$	149,132477



Obrázek 19. Hmotnostní spektrum neznámé sloučeniny (8). Spektrum je měřeno v MeOH.

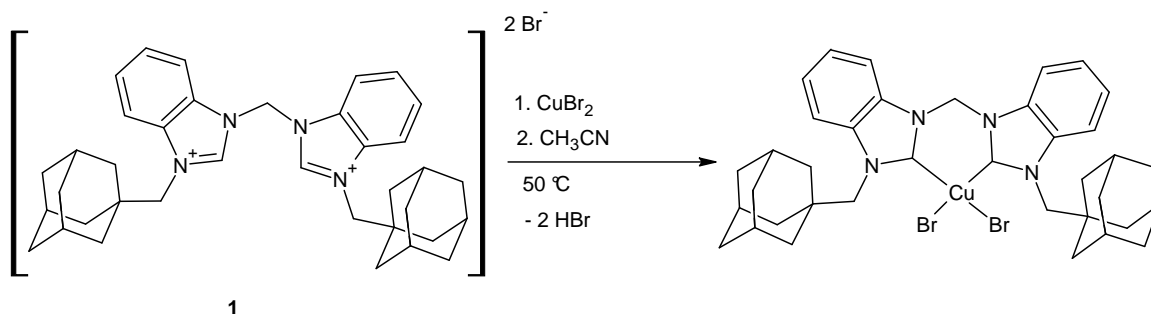
Z doposud získaných informací, které byly získány z elementární analýzy a NMR lze usuzovat, že neznámá hnědá látka (**8**) je iontová sloučenina. V NMR spektru stále zůstává vodíkový atom z uhlíku C(2) čímž evidentně nedošlo k navázání mědi na tento uhlíkový atom, ani nedošlo ke vzniku volného karbenu. Taktéž se ve spektru nenachází více signálu, které by vypovídaly o ztrátě symetrie molekuly. Z toho lze tedy usuzovat, že by se mohlo jednat o iontovou sloučeninu. Taktéž jednotlivé poměry integrálních intenzit vodíkových atomů získaných pomocí integrace vypovídají o tom, že na jeden vodíkový atom na uhlíku C(2) připadají čtyři vodíkové atomy z aromatického systému benzenového jádra a jeden vodíkový atom na methylovém můstku spojující obě poloviny molekuly. Navržená struktura molekuly je na (**Obrázku 20**).



**Obrázek 19.** Navržená struktura iontové sloučeniny (**8**).

### 7.3 Reakce 1,1'-bis(adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolium dibromidu s $\text{CuBr}_2$

V  $20 \text{ cm}^3 \text{ CH}_3\text{CN}$  bylo rozpuštěno  $5,8 \cdot 10^{-2} \text{ g}$  ( $8,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ ) 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolium dibromidu (**1**), k tomuto množství bylo do 45 minut přikapáno ekvimolární množství,  $\text{CuBr}_2$  o hmotnosti  $1,8 \cdot 10^{-2} \text{ g}$  ( $8,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ ) rozpuštěného v  $5 \text{ cm}^3 \text{ CH}_3\text{CN}$ . Smíchání obou roztoků bylo provedeno při laboratorní teplotě a za stálého míchání reakční směsi. Po prvních kapkách  $\text{CuBr}_2$  došlo ke tvorbě pevné fialové látky (**9**) a původně bezbarvý roztok se změnil na světle zelenou barvu. Reakční směs byla cca 24 hodin míchána při pokojové teplotě a po této době byla zahřívána na  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  po dobu cca 15 hodin. Během zahřívání nedošlo k žádné další pozorovatelné barevné změně reakční směsi, proto bylo zahřívání po této době ukončeno. Od neznámé pevné látky fialové barvy (**9**) bylo odpařeno původní zelené rozpouštědlo a následně u ní byla změněna elementární analýza (**Obrázek 21**) a ESI-MS (**Obrázek 22**) a NMR.



**Schéma 5.** Schéma předpokládané reakce  $\text{CuBr}_2$  s 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolium dibromidem.

Elementární analýza neznámé sloučeniny (**9**):

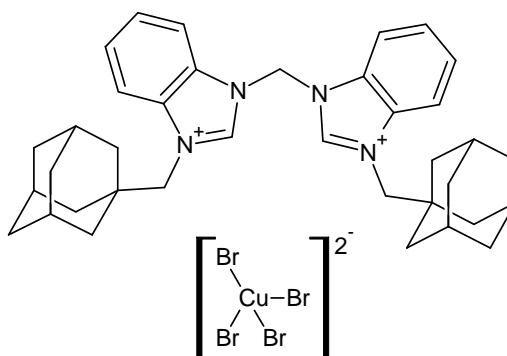
U vzniklé sloučeniny (**9**) bylo elementární analýzou zjištěno, že se ve vzorku objevuje 0,116 % zastoupení síry, jejíž přítomnost může být vysvětlena tím, že pochází jako nečistota z komerčně vyrobeného  $\text{CuBr}_2$  jež nebyl před přípravou reakcí nijak čištěn. Z toho důvodu toto procentuální zastoupení síry nebylo zohledněno při celkovém

dopočítání sumárního vzorce sloučeniny (9). Výsledek dopočtu procentuálního zastoupení prvků je uvedeno v (Tabulce 10) a návrh struktury sloučeniny (9) je na (Obrázku 19).

**Tabulka 10.** Naměřené a vypočtené hodnoty sloučeniny (9) získané z elementární analýzy.

	Naměřené hodnoty [%]	Vypočtené hodnoty [%]
<b>C</b>	44,83	47,79
<b>H</b>	4,69	4,99
<b>N</b>	5,88	6,02
<b>S</b>	0,12	
<b>Br</b>		34,37
<b>Cu</b>		6,83

**Obrázek 21.** Navržená struktura fialové látky (9) elementární analýzou.

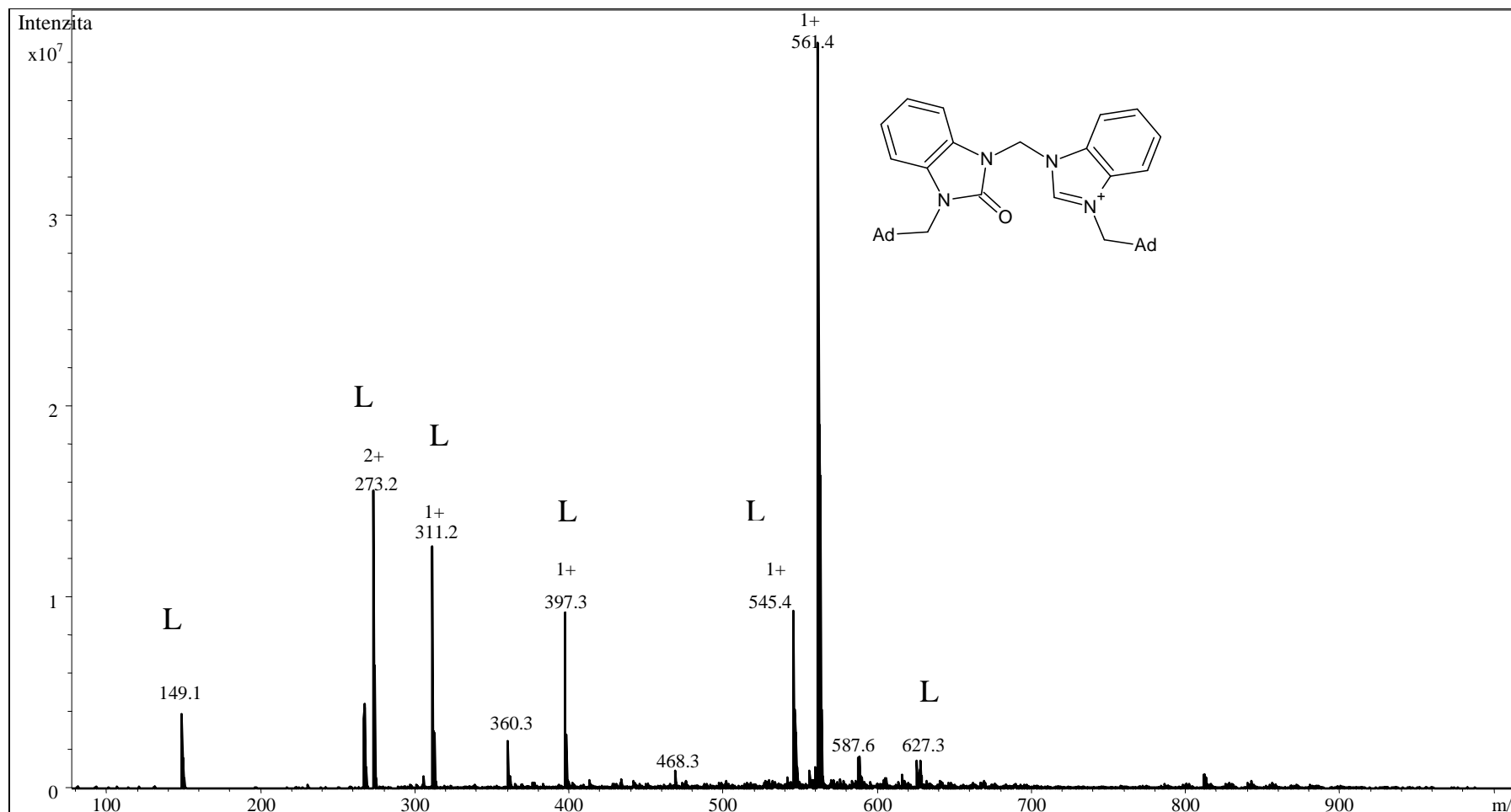


Hmotnostní spektrometrie neznámé fialové látky (9):

Hodnoty ( $m/z$ ) s přiřazenými fragmenty jsou v (Tabulce 9), změřené spektrum je na (Obrázku 20).

U fialové látky (9) byla provedena zkouška stálosti v DMSO, zda bude docházet k rozkladné reakci produktu (9). Proto byl jeden vzorek rozpuštěn na 45 minut v DMSO a po této době byl vysušen do sucha je změřena ESI-MS zároveň byl změřen i referenční vzorek k možnému porovnání. Zásadním rozdílem je, že u referenčního vzorku se nenačítá fragment s hodnotou ( $m/z = 561, 4$ ). Tato hodnota ( $m/z$ ) je přiřazena fragmentu se sumárním vzorcem  $C_{37}H_{45}N_4O$ . Kyslíkový atom je vázaný na uhlík C(2) benzimidazolového kruhu. Zbylé fragmenty odpovídají svými hodnotami ( $m/z$ ) fragmentům výchozí látky (1). Ze změřeného hmotnostního spektra lze soudit, že k rozkladu fialové pevné látky (9) v DMSO nedochází.





Obrázek 22. Hmotnostní spektrum sloučeniny (9) měřeno v  $CH_3OH$ .

**Tabulka 11.** Příslušné hodnoty  $m/z$  a jejich přiřazení k sumárnímu vzorci u sloučeniny (**9**).

$m/z$	Intenzita [%]	Sumární vzorec	Monoizotopická hmotnost [Da]
811,5	2,4	$C_{55}H_{67}N_6^+$	811,542173
627,3	4,1	$C_{37}H_{46}BrN_4^+$	625,290029
545,4	22,3	$C_{37}H_{45}N_4^+$	545,363874
397,3	21,7	$C_{26}H_{29}N_4^+$	397,238673
273,2	28,0	$C_{34}H_{26}N_8^{2+}$	273,113473
149,1	8,2	$C_{11}H_{17}^+$	149,133026

Při obdobné reakci, která měla totožné reakční podmínky, došlo k opětovnému vzniku pevné fialové látky (**10**) a zeleného roztoku. Jediným rozdílem bylo, že byl nainstalován BTS katalyzátor, a to z důvodu zabránění kontaminace reakční směsi kyslíkem, který se mohl nacházet v používaném inertním plynu. Výsledky z hmotnostní spektrometrie fialové sloučeniny (**10**) jsou na (**Obrázku 23**) a z NMR na (**Obrázek 24**).

Hmotnostní spektrometrie fialové pevné látky (**10**):

Hodnota ( $m/z = 323,3$ ) odpovídá fragmentu se sumárním vzorcem  $C_{18}H_{24}N_2NaS$ , kde se nachází jak síra, která má zřejmě původ z použité výchozí měďné soli ( $CuBr_2$ ) tak sodíku, který se do vzorku dostal z používaného skla. Další fragmentací došlo k odtržení 1-adamantylmethylu s hodnotou ( $m/z = 175,0$ ) Zbylé fragmenty pochází z adamantanu výchozí sloučeniny (**1**).

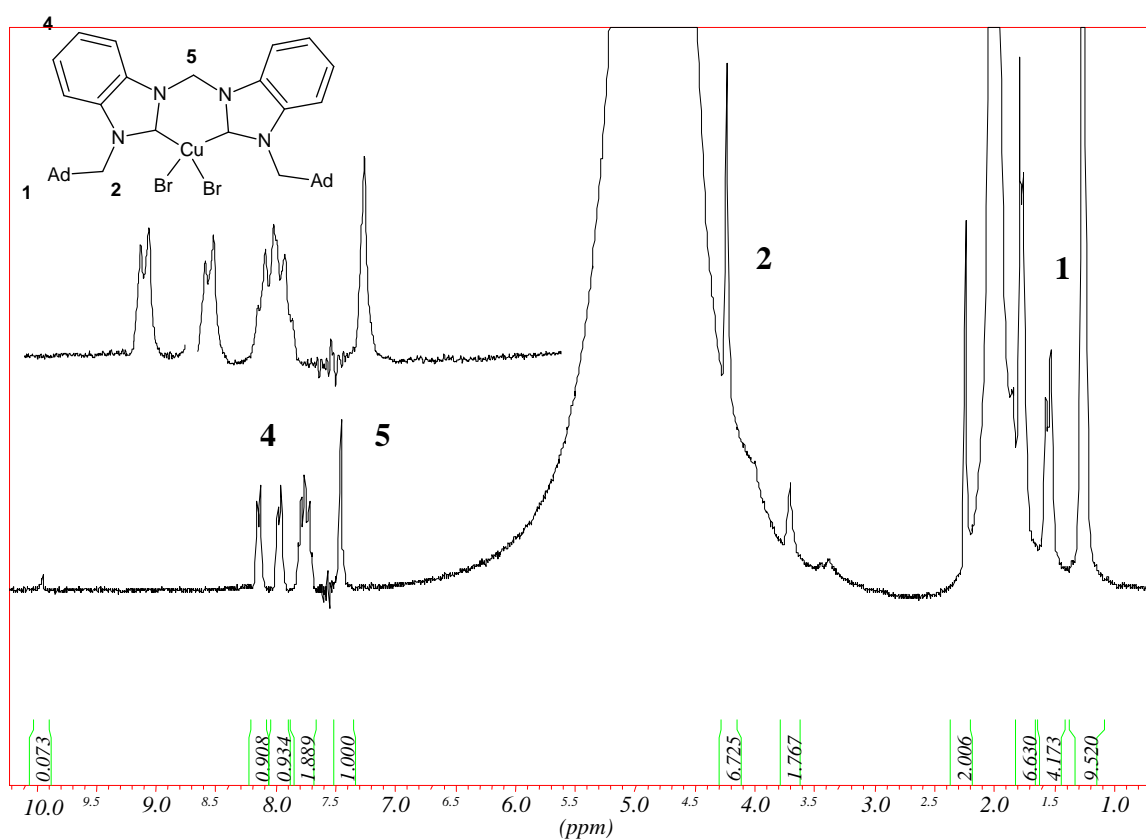
**Tabulka 11.** Příslušné hodnoty z  $MS^2$  fragmentu  $m/z = 323,3$  sloučeniny (**10**).

$m/z$	Intenzita [%]	Sumární vzorec	Monoizotopická hmotnost [Da]
323,3	9,1	$C_{18}H_{24}N_2NaS$	323,15524
175,0	0,4	$C_7H_8N_2NaS$	175,03004
149,1	99	$C_{17}H_{11}$	149,133574

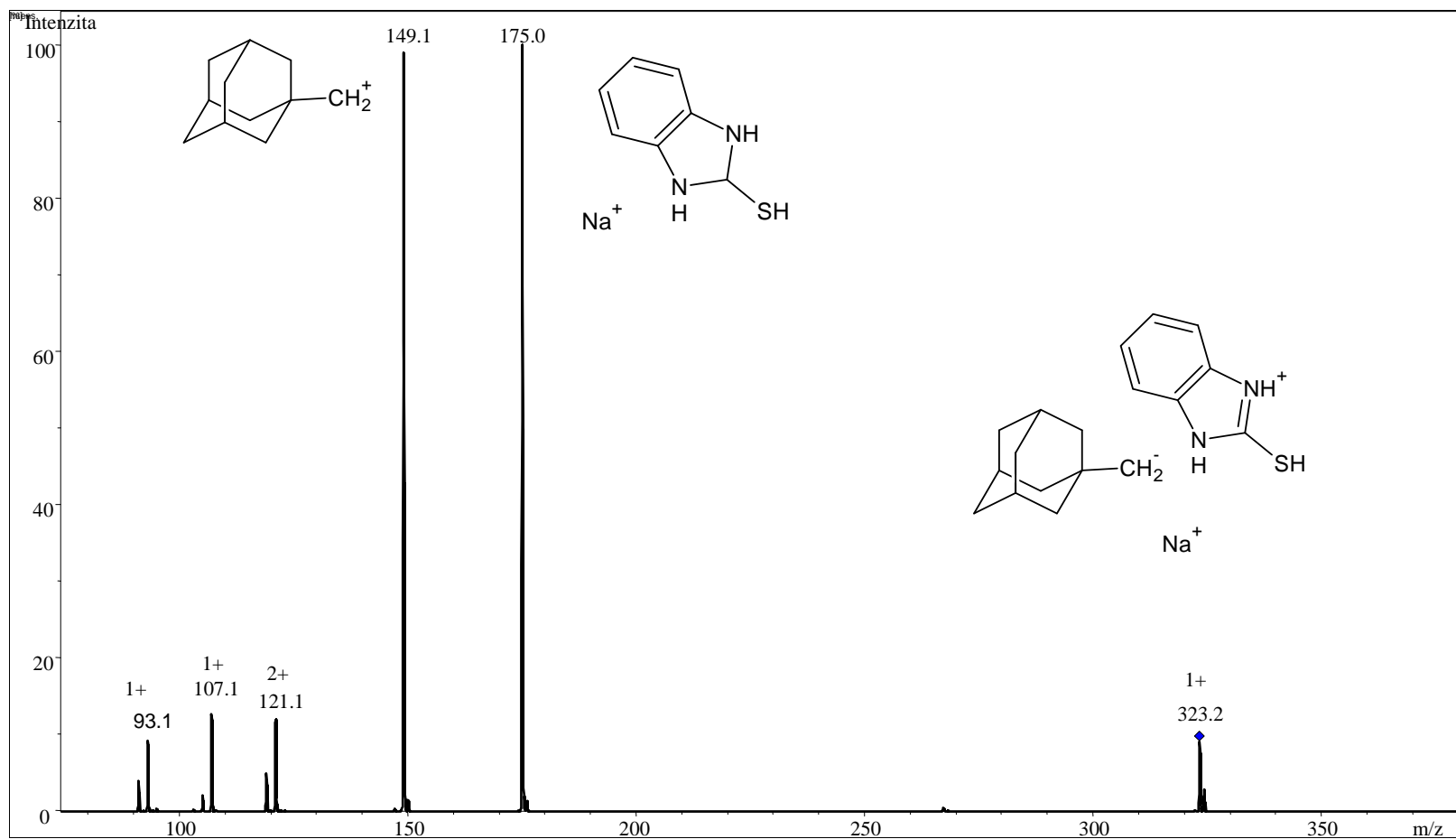
NMR spektroskopie neznámé fialové látky (**10**):

Z NMR spektra sloučeniny (**10**) je jasně patrná absence singletového signálu s chemickým posunem 11,0 ppm, který se nachází ve spektru výchozí sloučeniny (**1**) tento

signál odpovídá rezonanci vodíku na uhlíkovém atomu C(2) benzimidazolového kruhu. Rozštěpené signály s chemickým posunem 7,6- 8,3 ppm odpovídají jak integrální intenzitou, tak chemickým posunem vodíkovým atomům benzenového jádra benzimidazolu. Singlet s chemickým posunem 7,5 ppm je přiřazen dvěma vodíkovým atomům methylenovému můstku spojující obě poloviny molekuly. Singletový signál s chemickým posunem 4,1 ppm, je přiřazen vodíkovým atomům na methylenovém můstku spojující molekulu adamantanu se zbytkem molekuly. Hodnota integrálu je pravděpodobně ovlivněna integrací, protože pík je v signálu vody. Hodnoty chemického posunu 1,3 – 1,5 ppm odpovídají rezonanci vodíkům na molekule adamantanu.



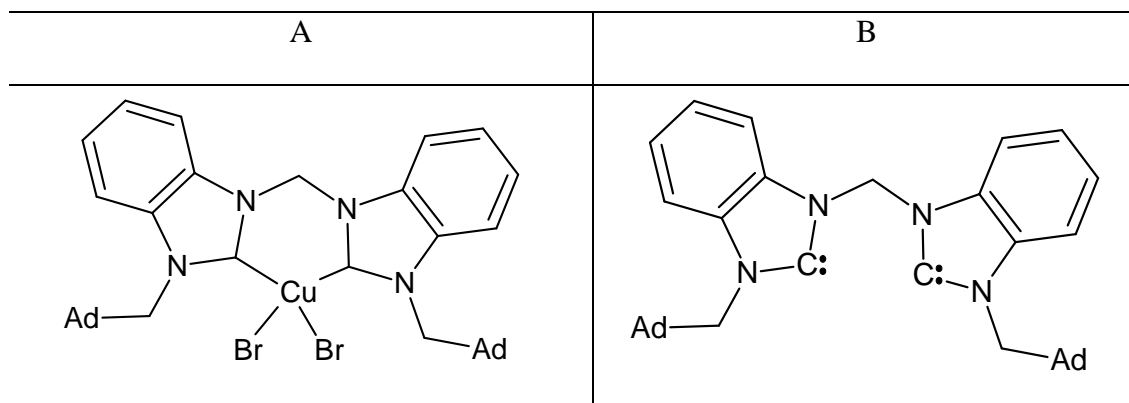
**Obrázek 24.** NMR spektrum neznámé fialové látky (**9**) měřené v  $\text{CH}_3\text{CN}$ .



Obrázek 23. Výřez z hmotnostního spektra sloučeniny (10). Zvětšení fragmentů z  $MS^2$  fragmentu ( $m/z = 323,3$ ).

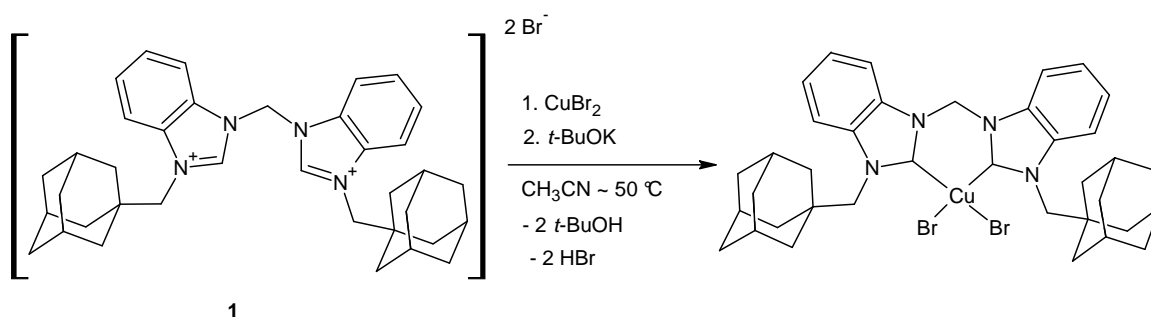
Z NMR spektra vyplývá, že pravděpodobně došlo ke vzniku komplexní sloučeniny, protože signál vodíkového atomu na uhlíku C(2) benzimidazolového kruhu není. Dále je možný vznik volného karbenu (**A**) a to na současně na obou uhlíkových atomech C(2) i C(20). Integrovaní intenzity mezi vodíkovým atomem na methylenovém můstku s chemickým posunem 7,4 ppm a součtem čtyř vodíkový atomů benzenového jádra jsou v poměru cca. 1: 4. Tento poměr odpovídá vodíkům jedné poloviny molekuly z čehož vyplývá, že si molekula i doposud zachovává symetrii z toho lze soudit, že v případě vzniku komplexu (**B**) došlo ke vzniku šestičlenného kruhu. Tato teorie vzniku komplexní sloučeniny ovšem nebyla potvrzena další strukturální analýzou. Ve změřených hmotnostních spektrech nebyla měď detekována, ale je zde výskyt kyslíkového atomu vázaného na uhlíkový atom C(2), proto se jako další možnost nevylučuje ani vznik možného aduktu s rozpouštědlem.

**Tabulka 12.** Navržené struktury



## 7.1 Reakce 1,1'-bis(adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolium dibromidu s $\text{CuBr}_2$ s $t\text{-BuOK}$

V  $20 \text{ cm}^3$   $\text{CH}_3\text{CN}$  bylo rozpuštěno  $4,14 \cdot 10^{-2} \text{ g}$  ( $5,86 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ ) 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolium dibromidu (**1**), k tomuto množství se přikapalo  $1,39 \cdot 10^{-2} \text{ g}$  ( $1,24 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ ) množství  $t\text{-BuOK}$ , který se předem rozpustil v 5 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Toto množství  $t\text{-BuOK}$  odpovídá ekvimolárnímu poměru 1:2. Toto deprotonační činidlo bylo do reakční směsi přidáno aby došlo k deprotonaci kyselých vodíkových atomů na uhlících C(2) a C(20) benzimidazolových kruhů a tím došlo ke vzniku reaktivního volného karbenu na který se naváže měď. Současně dochází ke vzniku  $t\text{-BuOH}$ . Ihned po začátku přikapávání rozpuštěného  $t\text{-BuOK}$  do roztoku benzimidazoliové soli došlo k barevné změně původně bezbarvého roztoku na roztok žluté barvy. Po přikapání celého objemu  $t\text{-BuOK}$  se nechala reakční směs míchat při laboratorní teplotě cca 1 hodinu. Po této době se do reakční směsi přikapalo  $1,29 \cdot 10^{-2} \text{ g}$  ( $5,78 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ )  $\text{CuBr}_2$  rozpuštěné taktéž v 5 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Původní žlutý roztok se během 1 hodiny (po dobu přikapávání  $\text{CuBr}_2$ ) změnil ze žlutého na hnědý. Celá reakční směs se míchala po dobu 16 hodin při laboratorní teplotě. Během toho došlo ke vzniku bílé pevné látky (**11**) u které se měřilo ESI- MS (**Obrázek 25**). Po této době se celá reakční směs zahřála na  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  a tato teplota byla udržována po dobu cca 12 hodin. Po této době bylo zahřívání ukončeno, protože nedošlo k žádné další barevné změně. Vzniklý hnědý roztok (**12**) byl odpařen na vakuové odparce do sucha a ze vzniklého odparku bylo změřeno ESI- MS (**Obrázek 26**) a NMR (**Obrázek 27**) a bod tání.



**Schéma 5.** Předpokládaný průběh reakce  $\text{CuBr}_2$  s 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendiimidazolium dibromidem s přidavkem deprotonačního činidla  $t\text{-BuOK}$ .

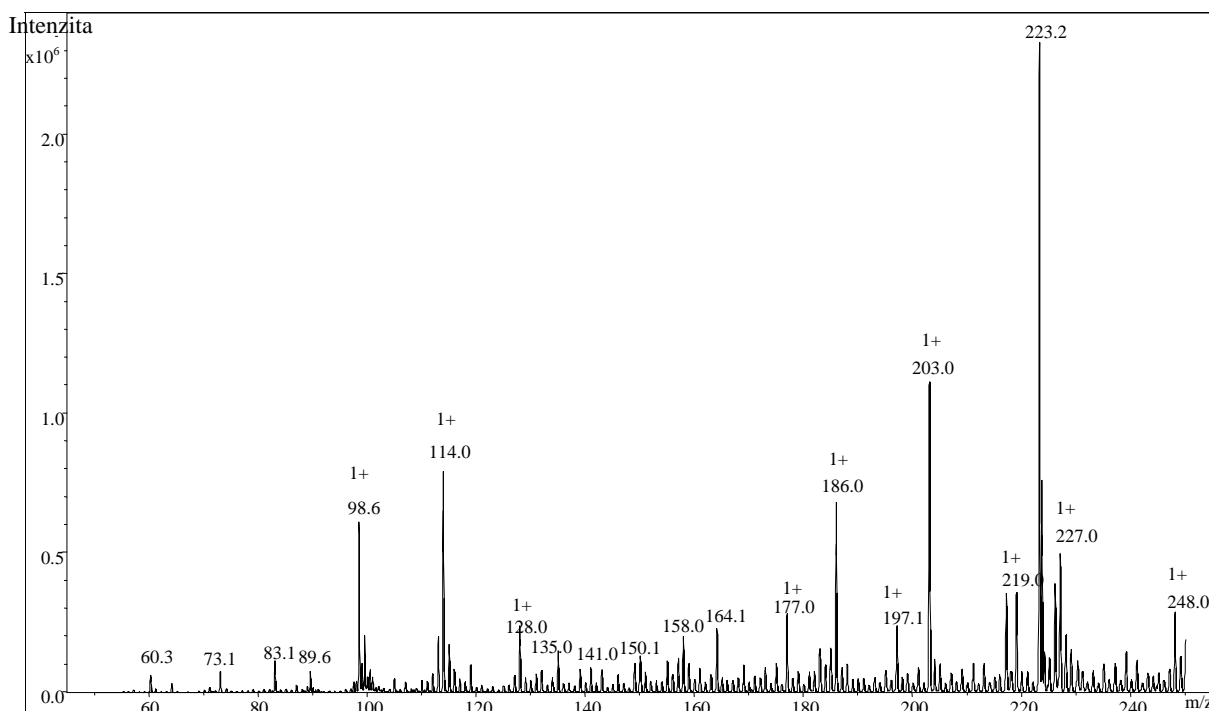
Hmotnostní spektrometrie neznámé látky (**11**):

Od vzorku neznámé bílé látky (**11**) byl odsán vzniklý hnědý roztok, a zbytek roztoku, který se nepodařil odebrat byl odpařen. Vzorek měřený na ESI-MS byl rozpuštěn v MeOH.

Hodnoty  $m/z$  i s přiřazenými fragmenty jsou v **Tabulce 13**. Fragment s hodnotou ( $m/z = 223,2$ ) se sumárním vzorcem  $C_{15}H_{27}O$  je přisuzován fragmentu 1-adamantylmethyl s  $t$ -BuOH. Hodnota ( $m/z = 203,0$ ) se nepodařila přiřadit k fragmentu, sumární vzorec  $C_8H_{19}KO_2$  odpovídá hodnotě ( $m/z = 186,0$ ) a jedná se o molekulu  $t$ -BuOK spolu s  $t$ -BuOH.

**Tabulka 13.** Příslušné hodnoty  $m/z$  a jejich přiřazení k sumárnímu vzorci u látky **11**.

$m/z$	Intenzita [%]	Sumární vzorec	Monoizotopická hmotnost [Da]
223,20	100,00	$C_{15}H_{27}O$	223,205642
203,00	47,70	nepřiřazeno	nepřiřazeno
186,00	29,30	$C_8H_{19}KO_2$	186,102212
114,00	34,00	$C_4H_{11}KO$	114,044697
98,60	26,30		



**Obrázek 25.** Hmotnostní spektrum neznámé bílé látky (**11**). Měřené v MeOH.

Hmotnostní spektrometrie hnědého roztoku:

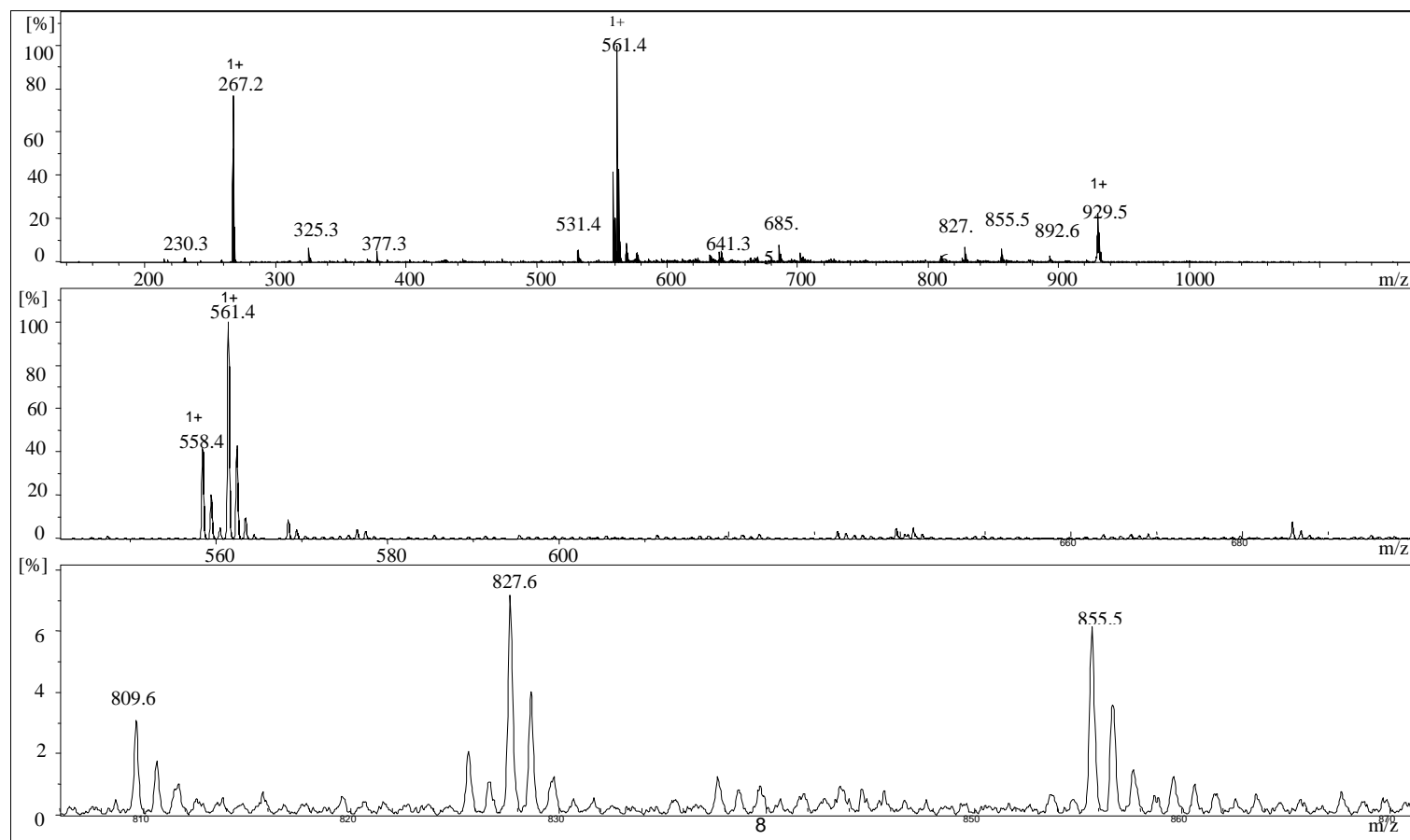
Hnědý roztok, byl celý odpařen a odparek (**14**) byl rozpuštěn v CH<sub>3</sub>CN. Spektrum je na (**Obrázku 26**). Přiřazené hodnoty (m/z) jsou uvedeny v tabulce 12.

Hodnotu (m/z = 929,5) se nepodařilo přiřadit k sumárnímu vzorci. Sumární vzorec C<sub>43</sub>H<sub>64</sub>BrK<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, který je přiřazen k hodnotě (m/z = 827,6) obsahuje několik samostatných fragmentů a to: t-BuOH, dva draselné kationty, jeden bromidový aniont a jednu molekulu výchozí látky (**1**). Hodnota (m/z = 685,5) je přiřazena fragmentům se sumárním vzorcem C<sub>40</sub>H<sub>55</sub>K<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O. Tento fragment obsahuje jeden draselný kationt s jednou molekulou výchozí látky (**1**) a isopropanol. Fragment se sumárním vzorcem C<sub>37</sub>H<sub>45</sub>N<sub>4</sub>O, který obsahuje kyslíkový atom na C(2) uhlíku benzimidazolového kruhu s hodnotou (m/z = 561,4).

**Tabulka 14.** Příslušné hodnoty m/z a jejich přiřazení k sumárnímu vzorci u látky (**12**).

m/z	Intenzita [%]	Sumární vzorec	Monoizotopická hmotnost [Da]
929,5	22,8	nepřiřazen	nepřiřazen
827,6	7,2	C <sub>43</sub> H <sub>64</sub> BrK <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	825,348123
685,5	8,0	C <sub>40</sub> H <sub>55</sub> K <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O	685,364453
561,4	100	C <sub>37</sub> H <sub>45</sub> N <sub>4</sub> O	561,358788





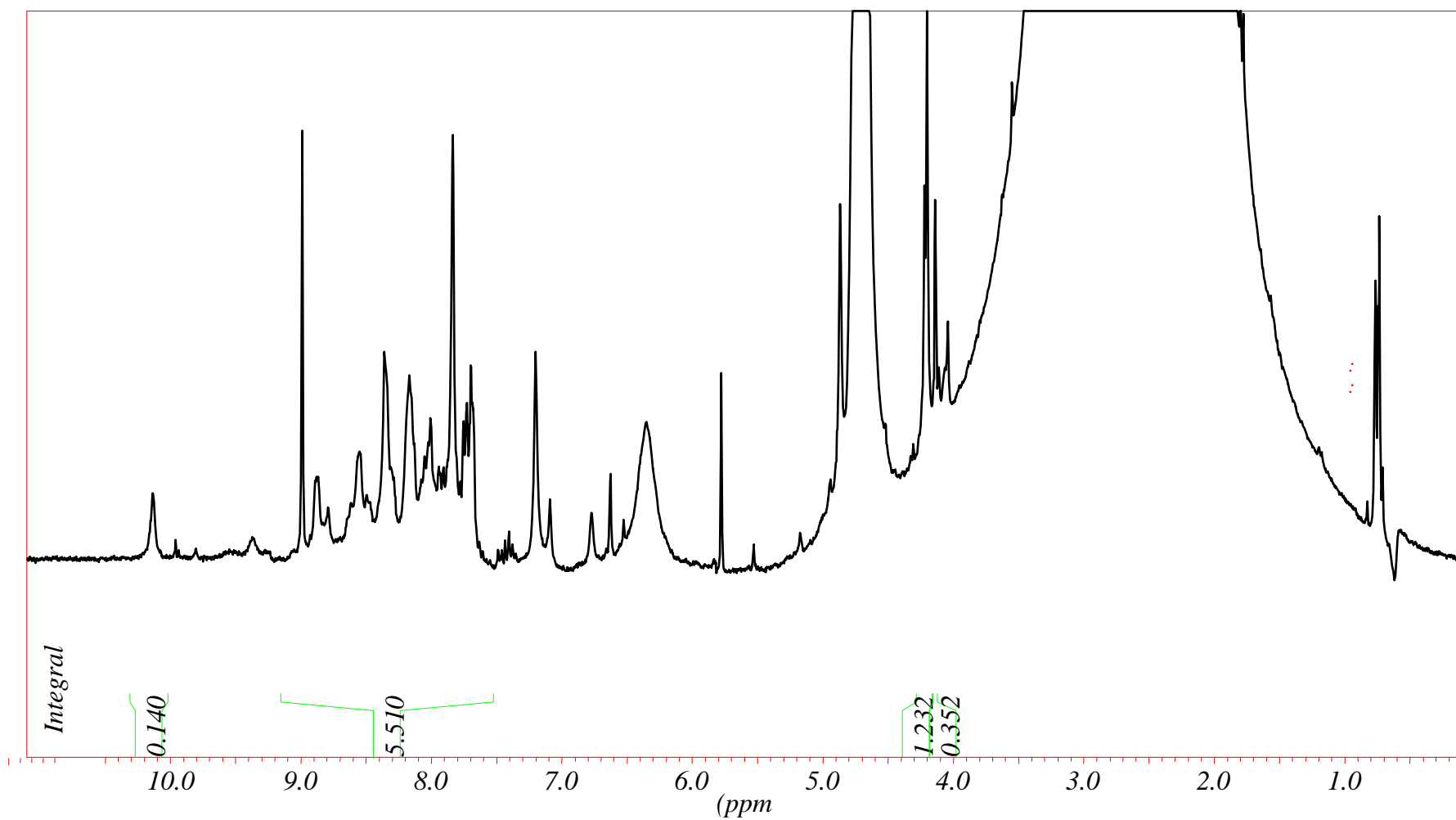
Obrázek 26. Hmotnostní spektrum hnědého roztoku (12). Měřeno v  $CH_3CN$ .

NMR spektroskopie:

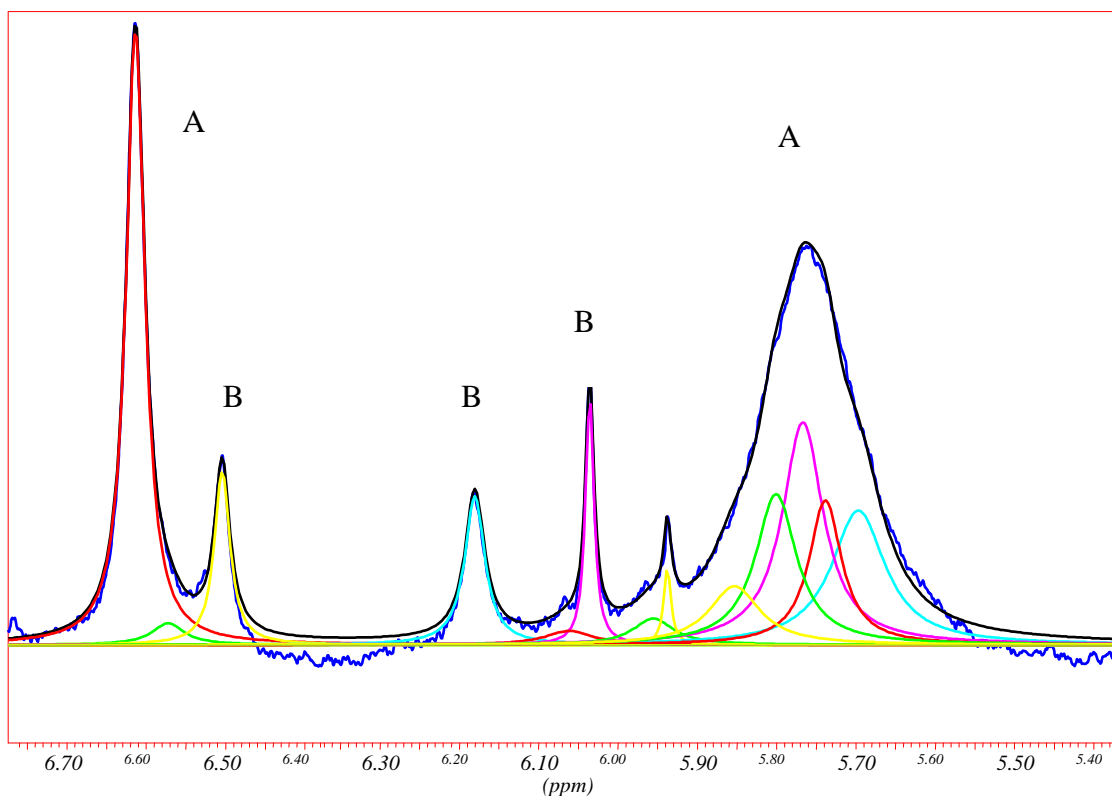
Vzorek, u něž je měřena NMR je původním hnědý roztok zahuštěný na co nejmenší objem, v původním rozpouštědle  $\text{CH}_3\text{CN}$ . U NMR spektra sloučeniny (**12**) nebylo možné provést běžnou integraci tj. zjištění počtu vodíkových protonů v jednotlivých signálech, proto jsme musely přistoupit k metodě dekonvoluce, což je proložení naměřených signálů křivkami a součet plochy pod nimi udává absolutní hodnotu integrálu naměřeného signálu (**Obrázek 27**). Dekonvoluce umožňuje daleko přesnější zjištění hodnoty integrálu, než je tomu a běžné integrace. Vypočtené hodnoty integrálů jsou uvedeny v (**Tabulce 15**). Ze spektra NMR je patrné, že nejde o čistou látku, což se ostatně potvrdilo i při změření bodu tání, kdy se tavily jednotlivé složky vzorku postupně v teplotním rozmezí od 103, 8 dále 137, 5 a k úplnému roztavení látky došlo při teplotě 140,0 °C. Signály s chemickými posuny 6,60 a 5,75 jsou přiřazeny k jedné látce, jejich absolutní integrály jsou v poměru 1:1. Tyto signály jsou označeny v (Obrázku 27) písmenem A. Druhou látkou ve spektru jsou signály s chemickými posuny: 6,50; 6,18 a 6,00 ty jsou označeny písmenem B. Signál s chemickým posunem 5,75 ppm odpovídá kyselému vodíkovému atomu. Ve spektru je také znatelný signál z vodíkového atomu na uhlíku C(2), s chemickým posunem 10,2 ppm. Porovnáním integrální intenzit je evidentní, že převládá sloučenina u níž došlo k deprotonaci kyselého vodíkového atomu na C(2) uhlíku benzimidazolového kruhu.

**Tabulka 15.** Tabulka absolutních integrálů získaných dekonvolucí.

chemický posun [ppm]	absolutní integrál
6,60	$5,075 \cdot 10^6$
6,50	$7,498 \cdot 10^5$
6,18	$8,229 \cdot 10^5$
6,00	$7,590 \cdot 10^5$
5,95	$4,450 \cdot 10^5$
5,75	$7,632 \cdot 10^6$



Obrázek 27. NMR spektrum sloučeniny (12) měřeno v  $CH_3CN$ .



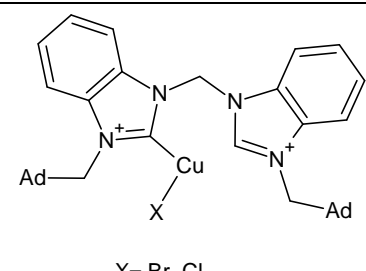
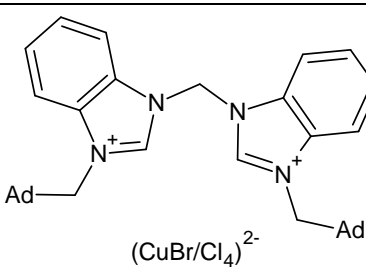
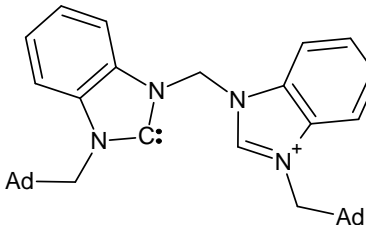
**Obrázek 28.** Výřez ze dekonvoluovaného z NMR spektra sloučeniny (20).

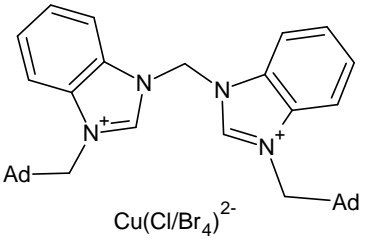
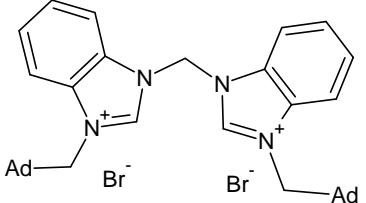
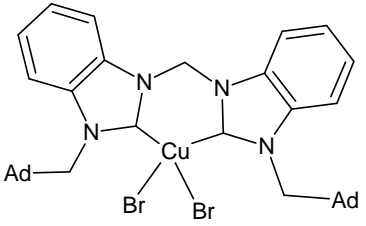
Ze naměřených spekter, u hnědého roztoku (20), bylo změřeno jak hmotnostního spektrum tak spektrum  $^1\text{H}$  NMR zde je vidět, že došlo ke vzniku více produktů. Z NMR spektra lze usoudit, že došlo k očekávané deprotonaci kyselých vodíkových atomů, přesto jsou ve spektru také signály z výchozí látky (1). Hmotnostní spektrometrie nepotvrdila vznik komplexní sloučeniny.

## ZÁVĚR

Cílem této práce bylo vytvořit nové sloučeniny mědi s 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendibenzimidazolium dibromidu. K tomuto účely byly použity následující měďné soli: CuCl, Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, CuBr<sub>2</sub>. Tyto sloučeniny mědi jsou velmi citlivé na vlhkost, proto byly všechny reakce připravovány pod inertní atmosférou (Ar, N<sub>2</sub>) a taktéž všechny používané rozpouštědla byly předem vysušeny. Ze strukturních analýz byly využívány především NMR, hmotnostní spektrometrie (ESI-MS), infračervená spektroskopie, elementární analýza a rentgenová strukturní analýza.

Během této práce se podařilo vytvořit několik nových sloučenin, u některých z nich se podařilo získat RTG. Přehled nových sloučenin mědi s 1,1'-bis(1-adamantylmethyl)-3,3'-methylendibenzimidazolium dibromidem je v **(Tabulce 16)**

	Struktura	Popis reakce
1	 <p>X = Br, Cl</p>	Ligand s CuCl, potvrzeno ESI-MS, NMR
2	 <p>(CuBr/Cl<sub>4</sub>)<sup>2-</sup></p>	Ligand s CuCl, potvrzeno RTG, ESI- MS, IČ
3		Ligand s CuCl, potvrzeno NMR,

4	 <p>The structure shows a copper ion coordinated to a bis-imidazole ligand. The ligand consists of two imidazole rings connected by a methylene bridge. Each nitrogen atom of the imidazole rings is substituted with an adenine (Ad) group. The copper ion is coordinated to the two nitrogen atoms of the imidazole rings. The counterion is a tetrachloroborate ion, <math>\text{Cu}(\text{Cl}/\text{Br}_4)^{2-}</math>.</p>	Ligand s $\text{CuCl}_2$ , potvrzeno elementární analýzou, NMR
5	 <p>The structure shows a copper ion coordinated to a bis-imidazole ligand. The ligand consists of two imidazole rings connected by a methylene bridge. Each nitrogen atom of the imidazole rings is substituted with an adenine (Ad) group. The copper ion is coordinated to the two nitrogen atoms of the imidazole rings. The counterion is a bromide ion, <math>\text{Br}^-</math>.</p>	Ligand, potvrzeno RTG
6	 <p>The structure shows a copper ion coordinated to a bis-imidazole ligand. The ligand consists of two imidazole rings connected by a methylene bridge. Each nitrogen atom of the imidazole rings is substituted with an adenine (Ad) group. The copper ion is coordinated to the two nitrogen atoms of the imidazole rings. The counterion is a bromide ion, <math>\text{Br}^-</math>.</p>	Ligand s $\text{CuBr}_2$ , potvrzeno NMR

## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] K. Öfele, *J. Organomet. Chem.*, 12 (1968) 42.
- [2] H. W. Wanzlick, H. J. Schönherr, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 7, 1968, 141
- [3] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 1991, 361
- [4] C. M. Crudden, D. P. Allen, *Coordination Chem. Rew.*, 248, 2004, 2247- 2273
- [5] W. A. Herrmann, M. Elisson, J. Fischer, G. R. J. Artus, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34 (1995) 2371
- [6] W. A. Herrmann, C. P. Reisinger, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* 557, (1998) 93
- [7] M. Poyatos, E. Mas-Marza, J. A. Mata, M. Sanau, E. Peris, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2003) 1215
- [8] E. Mas- Marza, M. Poyatos, M. Sanau, E. Peris, *Inorg. Chem.* (2004), 43, 2213
- [9] M. T. Zamora, M. J. Ferguson, R. McDormald and M. Cowie, *Dalton Transactions*, 2009, 7279- 7287
- [10] C. M. Crudden, D. P. Allen, *Coordi. Chem. Rew.*, 248, 2004, 2247- 2273
- [11] B. Liu, Q. Xia and W. Chen, *Angew., Chem. Int. Ed.*, 2009, 48, 5513- 5516
- [12] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Kocher, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.*, 2, 1996, 772
- [13] K. Matsumoto, N. Matsumoto, A. Iishii, T. Tsukuda, M. Hasegawa and T. Tsubomura, *Chem. Soc., Dalton Tran.*, 2009, 6795- 6801
- [14] J. A. Mata, M. Poyatos, E. Peris, *Coordi. Chem. Rew.*, 251, 2007, 841- 859
- [15] P. J. Csabaj, F. Joó., *Organometallics*, 23, 2004, 5640- 5643
- [16] M. Fekete, F. Joó., *Catal. Commun.*, 7, 2006, 783 - 786
- [17] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabai, G. Bertrand, *Chem. Rew.* 2000, 100, 39- 91
- [18] F. Bonette, T. Kato, M. Destarac, G. Mignani, F. P. Cossío, A. Baceiredo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46, 8632- 8635
- [19] T. Weskamp, V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, *Journal of Organometallic Chemistry*, 600, 2000, 12- 20

- [20] W. P. Fehlhammer, T. Bliss, U. Kernbach, I. J. Brudgam, *Organomet. Chem.*, **1995**, 490, 149
- [21] T. Scherg, S. K. Schneider, G. D. Frey, J. Schwarz, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, *Synlett*, **2006**, 2894 - 2907
- [22] M. F. Lappert, *Organomet. Chem.* 358 (1988), 185
- [23] D. J. Cardin, B. Cetinkaya, M. F. Lappert, *Chem. Rev.*, **72**, (1972), 545
- [24] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. Terreros, K. P. Wainwright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1980), 1180
- [25] P.L. Arnold, *Heteroat. Chem.*, **13**, **2002**, 75
- [26] H. M. J. Wang, C. Y. L. Chen, U. B. Lin, *Organometallics*, **18**, **1999**, 1216
- [27] Z. Xi, X. Zhang, W. Chen, S. Fu, D. Wang, *Organometallics*, **2007**, 26, 6636- 6642
- [28] D. S. McGuinness, K. J. Cavell, B. F. Yates, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 2001, 8317
- [29] M. D. Clement, K. J. Cavell, C. Jones, C. J. Elsevier, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, **2004**, 1277
- [30] M. Viciano, E. Mas- Marza, M. Poyatos, M. Sanau, R. H. Crabtree, E. Peris, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 2005, 444
- [31] R. Frankel, J. Kniczek, W. Ponikwar, H. Noth, K. Polborn, W. P. Fehlhammer, *Inorg. Chem. Acta.*, **40**, **2001**, 23
- [32] M. Hasan, I. V. Kozhevnikov, M. R. H. Siddiqui, A. Steiner, N. Winterton, *J. Chem. Res. Synopses* **8**, **2000**, 392
- [33] M. Hasan, I. V. Kozhevnikov, M. R. H. Siddiqui, A. Steiner, N. Winterton, *J. Chem. Res. Synopses* **8**, **2000**, 392
- [34] C. A. Quezada, J. Garrison, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *Journal of Organometallic Chemistry*, **671**, 2003, 183 - 186
- [35] S. Ahrens, E. Herdtweck, S. Goutal, T. Strassner, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **6**, **2006**, 1268
- [36] S. Ahrens, T. Strassner, *Inorg. Chem.* 359, (2006), 4789- 4796



- [37] T. Yagyu, K. Yano, T. Kimata, K. Jitsukawa, *Organometallics*, 28, **2009**, 2342-2344
- [38] H. G. Raubenheimer, F. Scott, S. Cronje, P. H. Rooyen, K. Psotta, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 1009,
- [39] L. Mercks, G. Labat, A. Neels, A. Ehlers, M. Albrecht, *Organometallics*, **2006**, 25, 5648- 5656
- [40] M. Vogt, V. Pons, D. M. Heinekey, *Organometallics*, **2005**, 24, 1832- 1836
- [41] K. A. Kreisel, G. P. A. Yap, K. H. Theopold, *Organometallics*, 2006, 25, 4670-4679
- [42] K. Ofele, W. A. Herrmann, D. Mihalios, M. Elison, E. Herdtweck, T. Priermeier, P. Kiprof, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 498, 1-14
- [43] C. Place, J. L. Zimmermann, E. Mulliez, G. Guillot, C. Bois, J. C. Chottard, *Inorg. Chem.* 37, 1998, 4030
- [44] B. Liu, Q. Xia and W. Chen, *Angew. Chem. Int.*, 2009, 48, 5513 - 5516
- [45] Z. Xi, X. Zhang, W. Chen, S. Fu, D. Wang, *Organometallics*, **2007**, 26, 6636- 6642
- [46] K. Matsumoto, N. Matsumoto, A. Ishii, T. Tsukuda, M. Hasegawa and T. Tsubomura, *Chem. Soc., Dalton Tran.*, 2009, 6795- 6801
- [48] K. D. Wells, M. J. Ferguson, R. McDonald, M. Cowie, *Organometallics*, **2008**, 27, 691- 703
- [49] M. T. Zamora, M. J. Ferguson, R. McDonald, M. Cowie, *Dalton, Trans.*, **2009**, 7269-7287
- [50] Večeřa M. Panchartek J. Laboratorní příručka organické chemie, organická syntéza v otázkách a odpovědích, 1987, SNTL/ alfa, Praha
- [51] Jan Taraba, ústní sdělení
- [52] Perrin P. P. , Armarego W. L. F. Purification of Laboratory Chemicals, 1988, Pergamum Press, Oxford
- [53] Výchozí sloučeninu připravovala Jarmila Černochová



**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

NHC	<i>N</i> - Heterocyklické karbeny
RTG	Rentgenová strukturní analýza
spol.	Společně
aj.	A jiné
DMSO	Dimethylsulfoxid
THF	Tetrahydrofuran
<i>t</i> -Bu	Terciální butylalkohol
PC	Osobní počítač
TV	Televizor
např.	Například
tj.	To jest

## SEZNAM PŘÍLOH

Tabulka 1. *Krystalografická data sloučeniny (3)*

<b>Mr</b>	906,47
<b>krystalografická třída</b>	monoklinická
<b>sumární vzorec</b>	$C_{41}H_{52}Br_{1,63}Cl_{2,38}CuN_6$
<b>prostorová grupa</b>	P1 21/n1 (14) $\alpha$
<b>a</b>	10,3337 (5) Å
<b>b</b>	11,6359 (5) Å
<b>c</b>	34,7451 (17) Å
<b><math>\alpha</math></b>	90,000 °
<b><math>\beta</math></b>	95,239 (6) °
<b><math>\gamma</math></b>	90,000
<b>Z</b>	4
<b>V</b>	4160,36 (30)
<b>R faktor</b>	0,068
<b>prostorová skupina</b>	P1 21/n1

Tabulka 5. *Krystalografická data sloučeniny (1). Ligand*

<b>Mr</b>	788,71 g/mol
<b>teplota buňky</b>	120(2)
<b>krystalografická třída</b>	triklinická
<b>sumární vzorec</b>	$C_{41}H_{52}Br_2N_6$
<b>prostorová grupa</b>	P1 -1 (2)
<b>a</b>	10,2987 (2) Å
<b>b</b>	11,7922 (2) Å
<b>c</b>	16,8034 (2) Å
<b>alfa</b>	102,966 (1) °
<b><math>\beta</math></b>	101,726 (1) °
	95,244 (1) °
<b>Z</b>	2
<b>V</b>	1926,97 (10) Å <sup>3</sup>
<b>velikost krystalu</b>	0,40 x 0,30 x 0,30
<b>F 000</b>	820
<b>R faktor gt</b>	0,0334
<b>wR faktor gt</b>	0,0991
<b>R faktor all</b>	0,0433
<b>wR faktor ref</b>	0,1006



