



STŘEDOŠKOLSKÁ ODBORNÁ ČINNOST

Příprava a vlastnosti bambusurilů

AUTOR Vít Všíanský
ŠKOLA Gymnázium Matyáše Lercha, Brno
KRAJ Jihomoravský
ŠKOLITEL doc. Ing. Vladimír Šindelář, Ph.D.
OBOR 3. Chemie

Prohlášení

Prohlašuji, že svou práci na téma Příprava a vlastnosti bambusurilů jsem vypracoval samostatně pod vedením doc. Ing. Vladimíra Šindeláře, Ph.D. a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Dále prohlašuji, že tištěná i elektronická verze práce SOČ jsou shodné a nemám závažný důvod proti zpřístupnění této práce v souladu se zákonem č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a změně některých zákonů (autorský zákon) v platném znění.

V Brně dne 12. 3. 2014

Podpis:



MASARYKOVA UNIVERZITA

Přírodovědecká fakulta

Ústav chemie



Jihomoravský kraj



Poděkování

Děkuji svému školiteli doc. Ing. Vladimírovi Šindelářovi, Ph.D. za jeho trpělivost a pomoc se celkovým směřováním práce, dále mnohokrát děkuji RNDr. Václavovi Havlovi za obětování mnoha hodin jeho času při pomoci s experimenty a korekturou práce. Děkuji také Mgr. Lukáši Ustrnulovi a Editě Hudečkové.

JCMM a Jihomoravskému kraji děkuji za finanční podporu a za poskytnutí rad a nápadů, týkajících se slohu práce.

V poslední řadě bych chtěl poděkovat Barboře Čechové, bez jejíž lásky by tato práce byla dokončena o dva měsíce dříve.

Anotace

Bambusurily jsou makrocyclické látky, složené z glykolurilových jednotek propojených methylenovými můstky, které tvoří stabilní komplexy s anionty. V této práci je uvedena nová metoda detekce záporně nabitých částic v roztoku za využití NMR spektroskopie a těchto aniontových receptorů.

Bambusuril je schopen upravovat svůj tvar v závislosti na velikosti a vlastnostech v něm uzavřeného aniontu. Jeho komplexy s různými anionty jsou od sebe rozlišitelné na NMR spektrech, po proběhnutí analýzy lze tedy dokázat, které anionty roztok obsahoval.

Prezentována je také syntéza příslušných makrocyclů. Pro účely stanovování aniontů se nejvíce osvědčil dodekabenzylbambus[6]uril, kvůli jeho lepší rozpustnosti oproti bambus[6]urilům substituovaným jinou funkční skupinou.

Klíčová slova

bambus[6]uril, detekce aniontů, aniontový receptor

Abstract

Bambusurils are macrocyclic molecules made up of several glycoluril units connected together with methylene bridges. They form stable complexes with anions. Presented in this work is a novel method of anion detection in solution via NMR spectroscopy.

Bambusuril is capable of changing its shape depending on the size and properties of the encapsulated anion. Its complexes with various anions are distinguishable in NMR spectra. After the analysis it is therefore possible to determine the specific anions in the solution.

Presented herein is also the synthesis of corresponding macrocycles. Dodekabenzylbambus[6]uril proved the best for purposes of anion detection because of its relatively better solubility compared to bambus[6]urils substituted with different functional groups.

Keywords

bambus[6]uril, anion detection, anion receptor

Obsah

ÚVOD.....	5
1 TEORETICKÁ ČÁST.....	6
1.1 GLYKOLURIL	6
1.1.1 Deriváty glykolurilu.....	6
1.2 CUCURBIT[N]URILY	7
1.3 BAMBUS[N]URILY	9
1.3.1 Příprava bambus[n]urilů.....	10
1.4 KOMPLEXACE ANIONTŮ	11
1.5 DETEKCE ANIONTŮ	12
2 METODIKA.....	12
3 VÝSLEDKY	12
3.1 SYNTÉZA $Me_{12}BU_6$	12
3.1.1 Příprava 4,5-dihydroxyimidazolidin-2-onu	12
3.1.2 Příprava 2,4-dimethylglykolurilu	13
3.1.3 Příprava $Me_{12}BU_6 \cdot HCl$	13
3.1.4 Příprava $Me_{12}BU_6 \cdot HI$	13
3.1.5 Příprava prázdného $Me_{12}BU_6$	14
3.2 PŘÍPRAVA PRÁZDNÉHO $Bn_{12}BU_6$	14
3.3 NMR ANALÝZA $Bn_{12}BU_6$ A JEHO KOMPLEXŮ	14
3.3.1 Analýza $Bn_{12}bambus[6]urilu$ a jeho komplexů s různými anionty	14
3.3.2 Analýza komplexů $Bn_{12}BU_6$ se zvětšující se koncentrací aniontu.....	16
3.3.3 Analýza $Bn_{12}BU_6$ s několika anionty v roztoku	16
4 DISKUSE.....	17
ZÁVĚR.....	19
SEZNAM ZKRATEK.....	20
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	21

Úvod

Bambusurily jsou makrocyclické látky, složené vždy z několika glykolurilových jednotek, propojených methylenovými můstky. Bylo zjištěno, že tyto látky vykazují vysokou afinitu k aniontům, se kterými tvoří poměrně velmi stabilní komplexy.

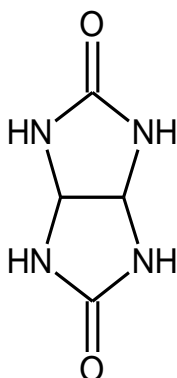
Cílem mé práce byla syntéza $\text{Me}_{12}\text{BU}[6]$ a $\text{Bn}_{12}\text{BU}[6]$ a zkoumání vlastností jejich komplexů se záporně nabitými částicemi. Podle rozdílných vlastností systémů bambusurilu s různými anionty by mělo být možné od sebe tyto odlišit a tím pádem zjistit, jaké záporně nabitě ionty se v roztoku vyskytují.

Jako nejschůdnější metoda analýzy byla zvolena NMR spektroskopie, protože se u ní jasně lišily hodnoty jednotlivých chemických posunů v závislosti na komplexovaném aniontu. Přípravy analytického vzorku, jeho měření a stanovení aniontu nejsou příliš dlouhé ani náročné, tudíž je tato metoda i velmi praktická.

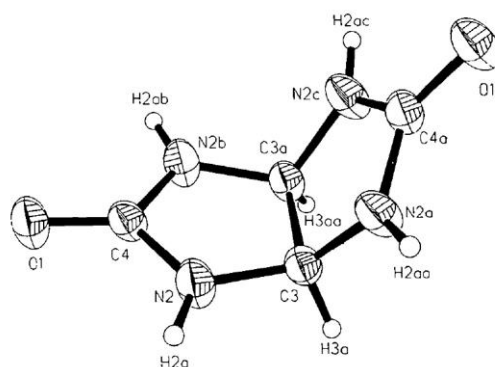
1 Teoretická část

1.1 Glykoluril

Glykoluril (Obr. 1.1.1), systematicky 2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.0]oktan-3,7-dion, je bicyklická molekula, složená ze dvou symetricky spojených močovinných jednotek. Úhel, který tyto dva cykly svírají, byl stanoven krystalograficky a rovná se $124,1(4)^\circ$ (Obr. 1.1.2).



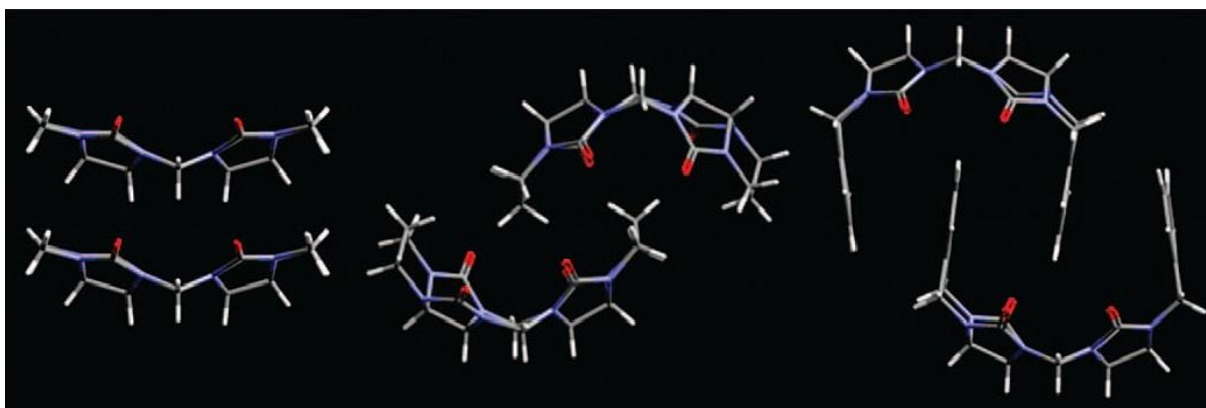
Obr. 1.1.1: Glykoluril



Obr. 1.1.2: Krystalografická struktura glykolurilu

Glykoluril se běžně připravuje reakcí močoviny s glyoxalem ve zředěné kyselině chlorovodíkové při pH 1-2 a 40°C .

Může být využit jako pomalu se uvolňující hnojivo,¹ výchozí látka pro biocidy tetrachlorglykoluril a tetrabromglykoluril² nebo jako stavební blok různých supramolekulárních struktur,³ např. molekulárních klips (Obr. 1.1.3), cucurbiturilů nebo bambusurilů.

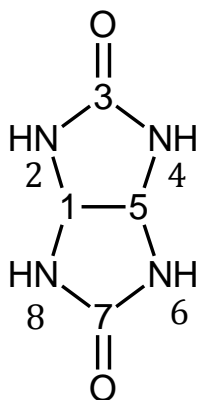


Obr. 1.1.3: Molekulární klipsy na bázi glykolurilu

1.1.1 Deriváty glykolurilu

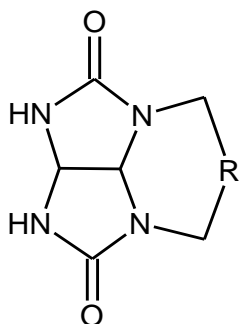
Látky tvořené nemodifikovanými glykolurily, jsou velmi špatně rozpustné jak v polárních, tak v nepolárních rozpouštědlech.³ Aby se tyto jejich vlastnosti eliminovaly, byly syntetizovány makromolekulární struktury, tvořené jednotkami glykolurilů s modifikacemi na pozicích 1,2,4,5,6 a 8 (Obr. 1.1.1.1), které spočívají v nahrazení atomu vodíku za jinou skupinu. Možné

jsou také modifikace na polohách 3 a 7, kde dojde k substituci atomu kyslíku za síru.⁴ Pro zlepšení rozpustnosti v nepolárních rozpouštědlech je možné nahradit vodíky na pozicích 1 a 5 za fenylové nebo ethyl esterové skupiny.⁵ Naopak pro vylepšení rozpustnosti v polárních rozpouštědlech jsou vhodné skupiny karboxylové nebo fenylemetylen pyridiniové.⁶ Vodíky na lokantech 1 a 5 jsou při vytváření makromolekulárních sloučenin často nahrazeny alkylovými skupinami.

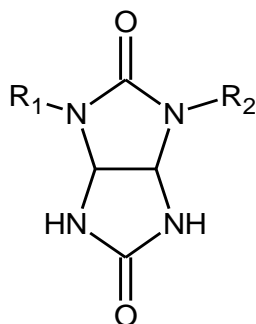


Obr. 1.1.1.1: Očíslovaný glykoluril

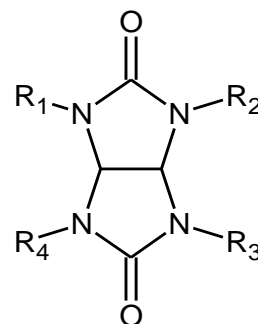
Využívané je také zavádění alkylových skupin na pozice 2 a 4,⁷ 2 a 8,⁸ a případně 2 a 6. Byly připraveny také glykolurily se čtyřmi alkylovými skupinami v pozicích 2,4,6 a 8.⁹



Obr. 1.1.1.2: 2,8-substituovaný glykoluril



Obr. 1.1.1.3: 2,4-substituovaný glykoluril



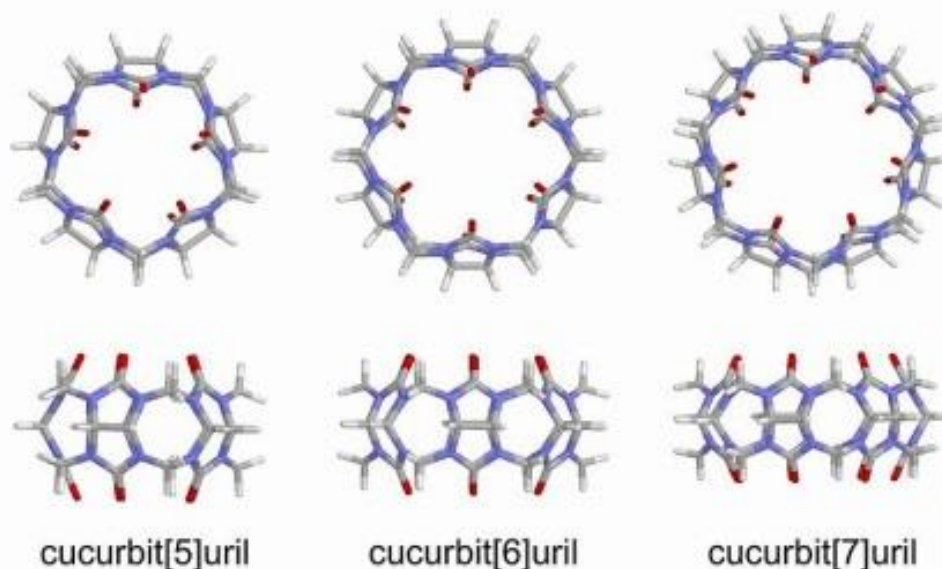
Obr. 1.1.1.4: 2,4,6,8-substituovaný glykoluril

1.2 Cucurbit[n]urily

Jedním z nejvýznamnějších typů sloučenin odvozených od glykolurilu jsou cucurbit[n]urily. Název těchto makromolekulárních struktur pochází z latinského *cucurbita*, česky dýně. Jejich tvar totiž velmi připomíná právě tento druh zeleniny.

Poprvé byly cucurbiturily připraveny už roku 1905,¹⁰ nicméně jejich identifikace na sebe nechala čekat až do roku 1981, kdy byla provedena analýza této molekuly rentgenovou difraktometrií.¹¹

Písmeno n v názvu cucurbit[n]uril označuje počet glykolurilových jednotek, ze kterých je celý makrocyklus poskládán (Obr. 1.2.1). Tyto glykolurilové jednotky jsou spojeny methylenovými můstky (-CH₂-). Do současnosti byly syntetizovány cykly, skládající se z celkem 5,6,7,8 nebo až 10 glykolurilových jednotek. V roce 2013 byl syntetizován dosud největší cucurbituril s 14 glykolurilovými jednotkami, který ovšem obsahuje zakroucení o 360°, takže není pro účely supramolekulární chemie příliš využitelný.¹²

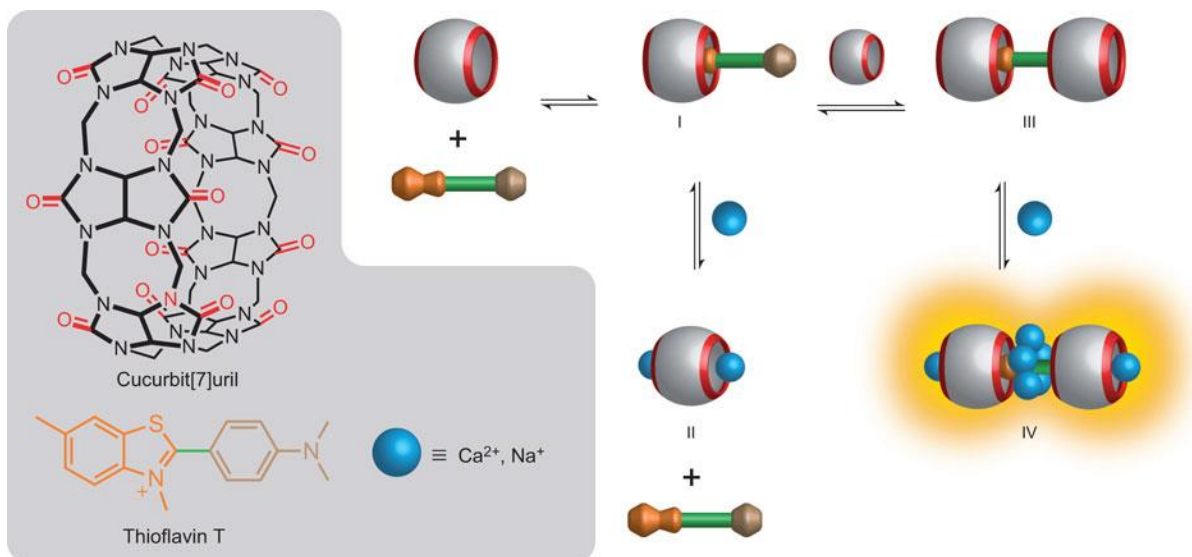


Obr. 1.2.1: Znázornění několika různě velkých cucurbit[n]urilů

Významnou vlastností cucurbit[n]urilů je jejich vlastnost komplexovat anorganické částice jako kationty alkalických kovů, kovů alkalických zemin, přechodných kovů, lanthanoidů, dále také metaloceny a několik komplexních sloučenin cínu, železa, kobaltu, mědi a palladia.¹³ Tato interakce cucurbit[n]urilů a komplexovaných částic je ion-dipólová.¹⁴

Vazba mezi makrocyklem a hostem se uskutečňuje přímo uvnitř dutiny, vně dutiny pomocí interakce s kyslíkovými atomy anebo na obou těchto místech, např. u alkylamoniových solí, kdy alifatická část molekuly vnikne do kavity a její kladně nabitá část zůstává vně, kvůli elektronové hustotě kyslíkových atomů.

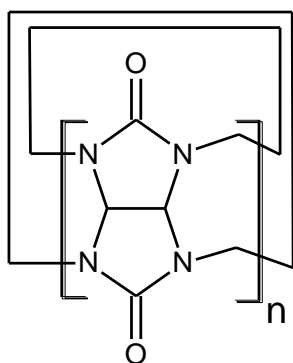
Se zvětšujícím se počtem glykolurilových jednotek je makrocyklus schopen vázat uvnitř kavity stále větší molekuly, u cucurbit[5]urilu jsou to pouze látky jako O₂, N₂ a vzácné plyny,¹⁵ cucurbit[6]uril je již schopen komplexovat uhlovodíkové řetězce¹⁶ a jednoduché aromatické uhlovodíky.¹⁷ Cucurbit[7]uril může pojmout relativně větší molekuly jako ferrocen,¹⁸ viologen¹⁹ nebo thioflavin (Obr. 1.2.1). Cucurbit[8]uril dokonce dokáže uzavřít ve své kavitě další makrocykly, např. cyklen nebo cyklam, i s jejich komplexovanými sloučeninami.²⁰ Největší z klasických cucurbiturilů, cucurbit[10]uril, se izoluje z roztoku s cucurbit[5]urilem v kavitě.²¹



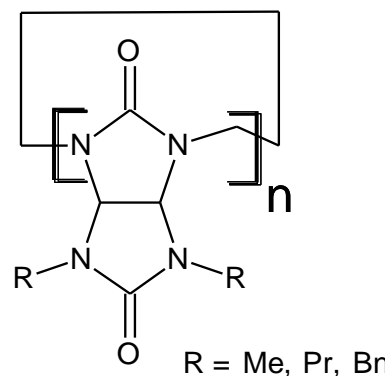
Obr. 1.2.1: Interakce thioflavinu T a cucurbit[7]urilu

1.3 Bambus[n]urily

Bambus[n]uril je nový typ makrocyklické látky, poprvé připravený na Masarykově univerzitě v Brně roku 2010.²² Jméno tento typ molekul dostal podle podčeledi bambusovitých – *bambusoideae*, kvůli podobnosti jeho tvaru právě s těmito rostlinami. Jeho struktura má základ v cucurbit[n]urilu (Obr. 1.3.1) a od něj odvozeného hemicucurbit[n]urilu, ale odlišuje se zablokováním dvou reakčních pozic na dusících pomocí substituce alkylové nebo aromatické funkční skupiny za vodík (Obr. 1.3.2).

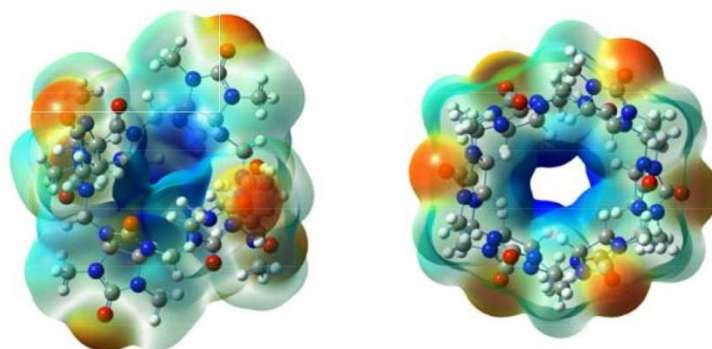


Obr. 1.3.1: Cucurbit[n]uril



Obr. 1.3.2: R_{2n} Bambus[n]uril

Narozdíl od cucurbit[n]urilu zaujímají v bambus[n]urilu glykolurilové jednotky odlišnou konformaci, což způsobuje nasměrování methinových vodíků (pozice 1 a 5) směrem do kavity. Glykolurilové jednotky jsou spojeny pouze jednou řadou methylenových můstků, což zvyšuje flexibilitu celého systému. Díky tomu může bambus[n]uril upravit svůj tvar v závislosti na částici, kterou komplexuje. Dalším významným rozdílem je skutečnost, že bambus[n]uril je narozdíl od cucurbit[n]urilu aniontovým receptorem. Důvod tohoto faktu lze dobře pozorovat na mapě elektrostatického potenciálu (Obr. 1.3.3), kde je vidět, že kladný náboj je soustředěn v centrální části molekuly.



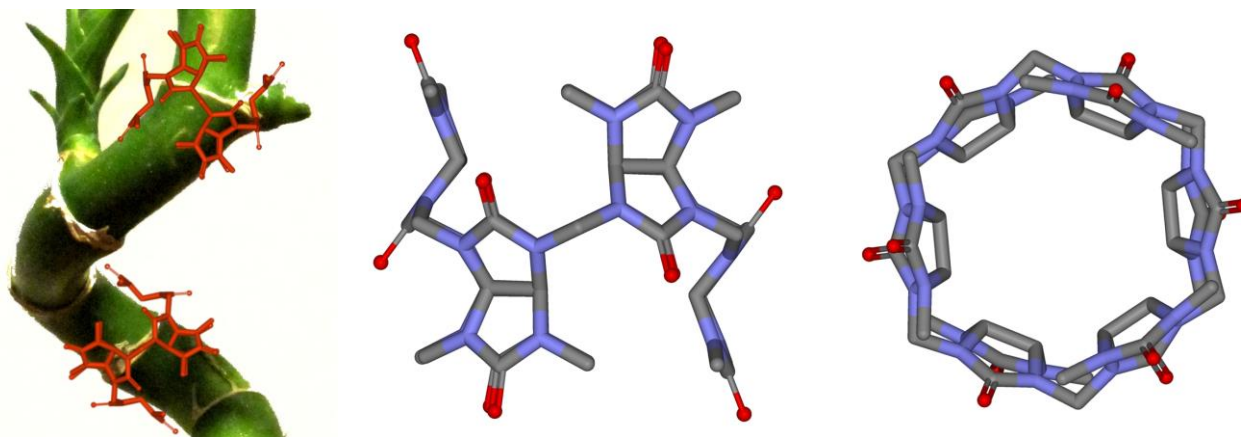
Obr. 1.3.3: Mapa elektrostatického potenciálu Me₁₂BU6, červená - modrá: -31 až +36 kcal·mol⁻¹

1.3.1 Příprava bambus[n]urilů

Pro přípravu Me₁₂BU[6] (Obr. 1.3.1.1) je použit základní stavební blok tohoto makrocyklu – 2,4-dimethylglykoluril, který reaguje s paraformaldehydem v poměru 1:1 v 5,4M vodném roztoku HCl při teplotě 25 °C. Optimální koncentrace 2,4-dimethylglykolurilu je 1,77M, doba reakce by neměla přesáhnout 24 hodin, jinak dochází v reakční směsi ke srážení vedlejších produktů.

HCl hraje v reakci velmi důležitou roli nejen jako kyselina, ale také jako templát pro vznikající makrocyklus. Ten totiž není možné izolovat po reakci samotný, ale pouze komplexovaný s HCl v kavitě. Pro přípravu prázdného Me₁₂BU[6] je nejprve třeba ho převést na Me₁₂BU[6]·HI a HI poté zoxidovat na jód pomocí peroxidu vodíku.²³ Molekula jódu není aniont a může tedy uniknout z kavity makrocyklu.

Me₁₂BU[6]·HCl se nedařilo rozpustit v žádném jednosložkovém rozpouštědle, nejlepší rozpustnosti bylo dosaženo až u směsi methanol-chloroform 1:1 s 90 g/l. Me₁₂BU[6] bez vázaného aniontu bylo nemožné rozpustit prakticky v žádném jednosložkovém ani vícesložkovém systému rozpouštědel.



Obr. 1.3.1.1: Struktura methyl₁₂bambus[6]urilu

1.4 Komplexace aniontů

Zatímco oblast supramolekulární chemie komplexace kationtů doznala značného vývoje už v 70. letech minulého století hlavně v návaznosti na objev crownetherů, výzkum v kategorii komplexace aniontů byl zahájen prakticky až v letech 80.²⁴ Důvodem pro toto může být např. omezená stabilita aniontů při různých hodnotách pH, větší počet různých tvarů oproti klasickému sferickému typu u kationtů, relativně vysoká solvatační energie a podobně. V přírodních systémech je počet i význam aniontových receptorů obrovský, na mechanismu interakcí záporně nabitých částic s proteiny pracuje celá řada enzymů a metalloenzymů.

První syntetické ligandy navržené pro komplexaci aniontů byly logicky kladně nabité makrocykly, hlavně amoniové soli, kde dochází nejen k elektrostatické interakci mezi aniontem a kladně nabitou částí ligandu, ale i k vodíkovým vazbám $N-H^+\cdots A^-$.

Za první syntetické aniontové receptory se považují diazokatapinandy, které komplexují uvnitř své kavity halogenidové anionty, což bylo dokázáno in-out NMR studií (Schéma 1.4.1).

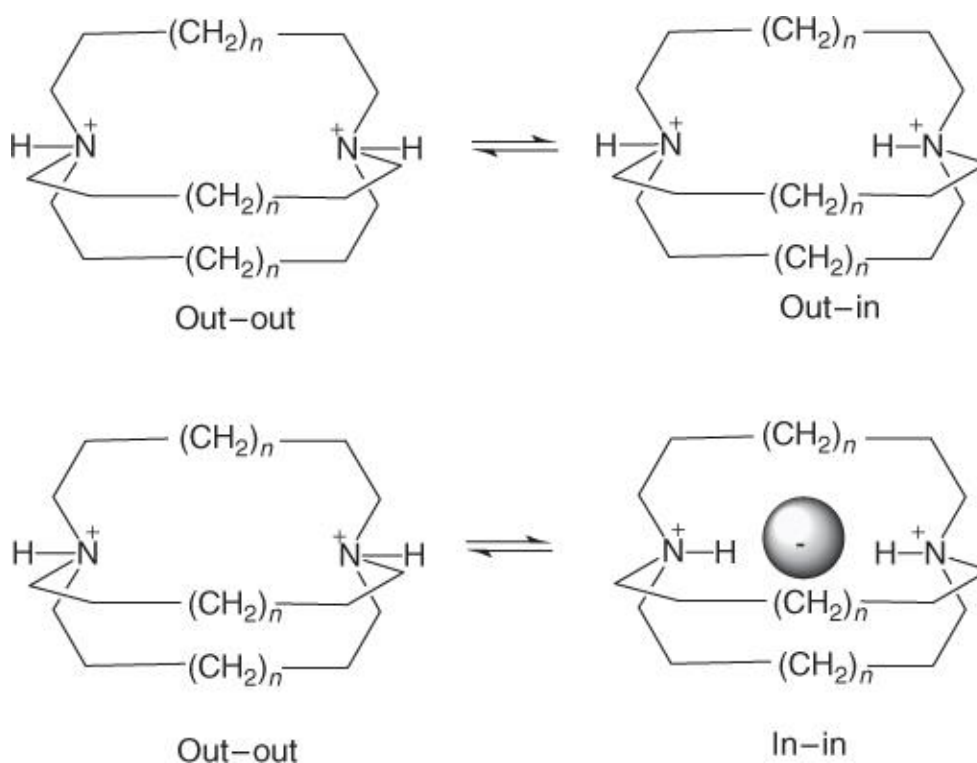


Schéma 1.4.1: In-out NMR studie prvního syntetického aniontového receptoru

Po tomto objevu bylo syntetizováno množství dalších amoniových solí, využitelných jako receptory záporně nabitých částic, dále byly pro tento účel navrženy různé organokovové látky, amidiniové soli, guanidinové soli a další molekuly, využívající k vázání aniontu kladný náboj.

Méně početnou skupinou jsou receptory elektroneutrální, mezi které spadají ligandy používající pro komplexaci aniontu elektronově chudý prvek (Hg, Sn, Si apod.), ligandy s amidovými funkčními skupinami, kde se na vázání podílejí hlavně vodíkové vazby, receptory na bázi močoviny a thiomčoviny.

1.5 Detekce aniontů

Pro kvalitativní určení aniontů v roztoku byly v minulosti používány hlavně srážecí reakce, reakce založené na změně barvy roztoku nebo na vylučování určitého plynu. Po provedení několika reakcí bylo možné přesně stanovit, o který ion se jedná.

S velkým nástupem instrumentální analýzy v 70. letech minulého století se v praxi začaly využívat hlavně metody chromatografické, založené na měření elektrické vodivosti. Tyto způsoby analýzy, převážně iontová chromatografie a kapilární elektroforéza, jsou nejvyužívanější i dnes. Nicméně se toto pole analytické chemie stále rozvíjí a nedospělo ještě ke stálému bodu, každým rokem se tedy objevují nové a nové metody, na které musí být brán zřetel.²⁵

2 Metodika

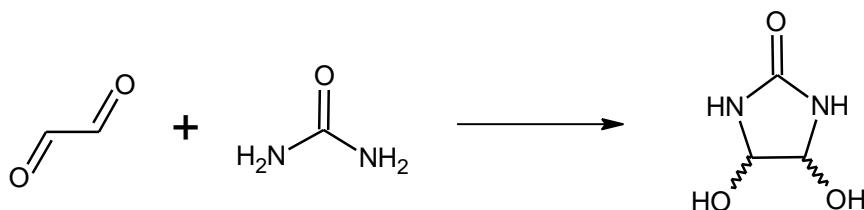
Byly použity komerčně dostupné výchozí látky v čistotě dodávané výrobcem. Deuterovaná rozpouštědla byla stabilizována Ag fólií, aby se zamezilo přítomnosti nežádoucích halogenidů v roztoku.

NMR spektra byla měřena na spektrometrech Bruker Avance 500, operujícím na frekvenci 500,13 MHz (¹H) a 125,77 MHz (¹³C), a Bruker Avance 300, operujícím na frekvenci 300,13 MHz (¹H) a 75,77 MHz (¹³C). Chemické posuny jsou uváděny v ppm. Za vnitřní standard sloužil buďto residuální signál deuterovaného rozpouštědla nebo tetramethylsilan.

3 Výsledky

3.1 Syntéza Me₁₂BU6

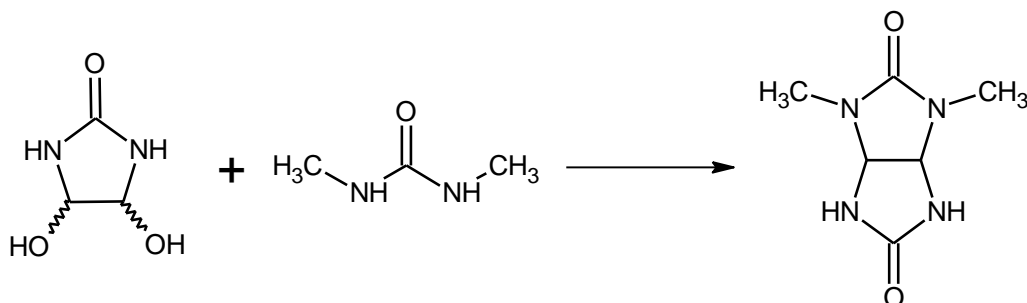
3.1.1 Příprava 4,5-dihydroxyimidazolidin-2-onu



Směs 40,2 ml 40% vodného roztoku glyoxalu a 42,2 g močoviny byla zahřívána po dobu 30 minut při 70 °C a stálém míchání, pH bylo udržováno pomocí vodného roztoku NaOH na hodnotách mezi 8 a 9. Celý roztok byl poté ochlazen na laboratorní teplotu a zalkalizován na hodnotu pH 8 až 9. Po 3 dnech v lednici byl pevný podíl odfiltrován, promyt acetonem a vysušen přes noc ve vakuu. Matečný roztok byl poté ještě 3 dny ponechán v lednici a následně byl pevný

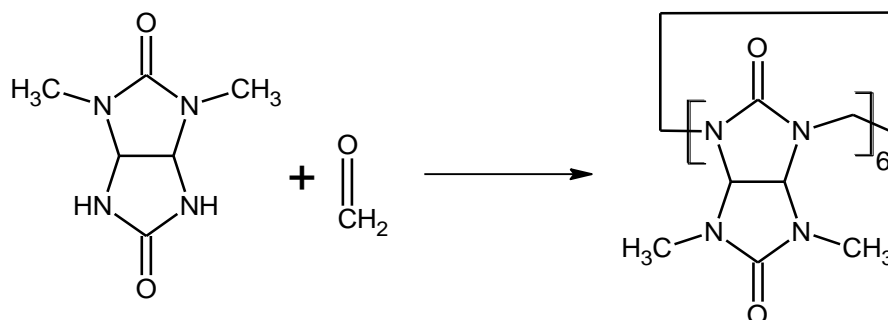
produkt odfiltrován a promyt acetonem. Bylo dosaženo výtěžku 42%. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6 , 30 °C): $\delta = 7,03$ (s, 2H, NH), $\delta = 5,79$ (d, $J = 5,81$ Hz, 2H, OH), $\delta = 4,60$ ppm (d, $J = 5,45$ Hz, 2H, CH).

3.1.2 Příprava 2,4-dimethylglykolurilu



Směs 22,2 g 4,5-dihydroxyimidazolidin-2-onu, 21,6 g dimethylmočoviny, 4ml 35% roztoku HCl a 100ml destilované vody byla po dobu 55 minut míchána při teplotě 75-80 °C. Po ukončení zahřívání byla reakční směs ponechána po dobu 14 dnů v lednici. Následně byl na vakuové odparce odpařen zbytek kapaliny. Bílá sraženina byla odfiltrována a promyta acetonem. Výtěžek reakce byl 30%. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6 , 30 °C): $\delta = 7,49$ (s, 2H, NH), 5,12 (s, 2H, CH), 2,64 (s, 6H, CH₃).

3.1.3 Příprava Me₁₂BU[6]·HCl



Směs 9 g 2,4-dimethylglykolurilu, 1,6 g paraformaldehydu a 30 ml 5,4 M vodného roztoku HCl byla míchána při 55 °C, dokud nebyl získán čirý roztok. Ten byl následně míchán týden při laboratorní teplotě a vyloučená pevná látka byla následně odfiltrována a promyta 10 ml 1 M vodného roztoku HCl a 20 ml vody. Sušení produktu probíhalo ve vakuu. Získaný makrocyklus obsahuje HCl v kavitě. Bylo dosaženo výtěžku 37,2%. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6 : CDCl₃ = 1:1, 30°C): $\delta = 5,40$ (s, 12H, CH); 5,17 (s, 12H, CH₂); 3,13 ppm (s, 36H, CH₃).

3.1.4 Příprava Me₁₂BU[6]·HI

Směs 3,42 g Me₁₂BU[6]·HCl, 0,41 ml 56% vodného roztoku HI, 86 ml methanolu a 86ml dichlormethanu byla míchána při laboratorní teplotě po dobu 15 minut. Veškerá kapalina byla odpařena. Pevný podíl byl několikrát promyt vodou a acetonem. Výtěžek reakce byl 91%. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6 : CDCl₃ = 1:1, 30 °C): $\delta = 5,59$ ppm (s, 12H, CH), $\delta = 5,09$ ppm (s, 12H, CH₂), $\delta = 3,16$ ppm (s, 36H, CH₃).

3.1.5 Příprava prázdného Me₁₂BU[6]

Směs 0,931g Me₁₂BU₆, 0,25ml 30% vodného roztoku H₂O₂, 150ml dichlormethanu a 150ml methanolu byla míchána při laboratorní teplotě po dobu 1 hodiny, poté přivedena k varu a ochlazená. Veškerá kapalina odpařena na vakuové odparce, pevný podíl důkladně promyt: dvakrát vodou, čtyřikrát směsí methanol:dichlormethan 1:1 a dvakrát acetonem. Následně byl produkt sušen pod vakuem. Výtěžek reakce byl 84%. ¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆ : CDCl₃ = 1:1, 30 °C): δ = 5,33 ppm (s, 12H, CH), δ = 5,10 ppm (s, 12H, CH₂), δ = 3,05 ppm (s, 36H, CH₃).

3.2 Příprava prázdného Bn₁₂BU[6]

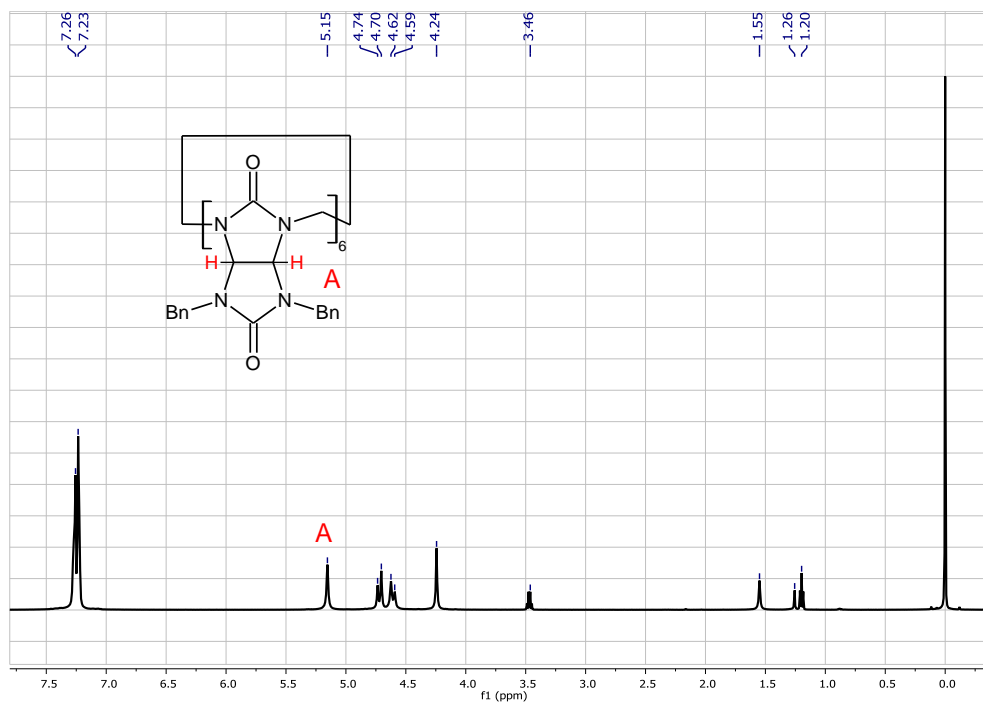
Směs 1 g Bn₁₂BU[6]·HI, 0,355 ml anhydridu kyseliny octové, 0,382 ml peroxidu vodíku, 20 ml methanolu, 20 ml dichlormethanu a 20 ml koncentrované kyseliny octové byla magneticky míchána a udržována při refluxu (85 °C) po dobu 1 hodiny. Kapaliny byla z reakční soustavy odpařena a pevný podíl odfiltrován, několikrát promyt methanolem a diethyletherem a vařen několik minut v methanolu. Poté byl ponechán 7 dní na vzduchu. Bylo dosaženo výtěžku 49%. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 30°C, TMS): δ = 7,23 (s, 60H, CH), 5,15 (s, 12H, CH), 4,62 (dd, 24H, CH₂), 4,24 ppm (s, 12H, CH₂), ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 30°C, TMS): δ = 158,9, 158,4, 137,2, 128,8, 127,7, 125,9, 69,5, 47,9 ppm.

3.3 NMR analýza Bn₁₂BU[6] a jeho komplexů

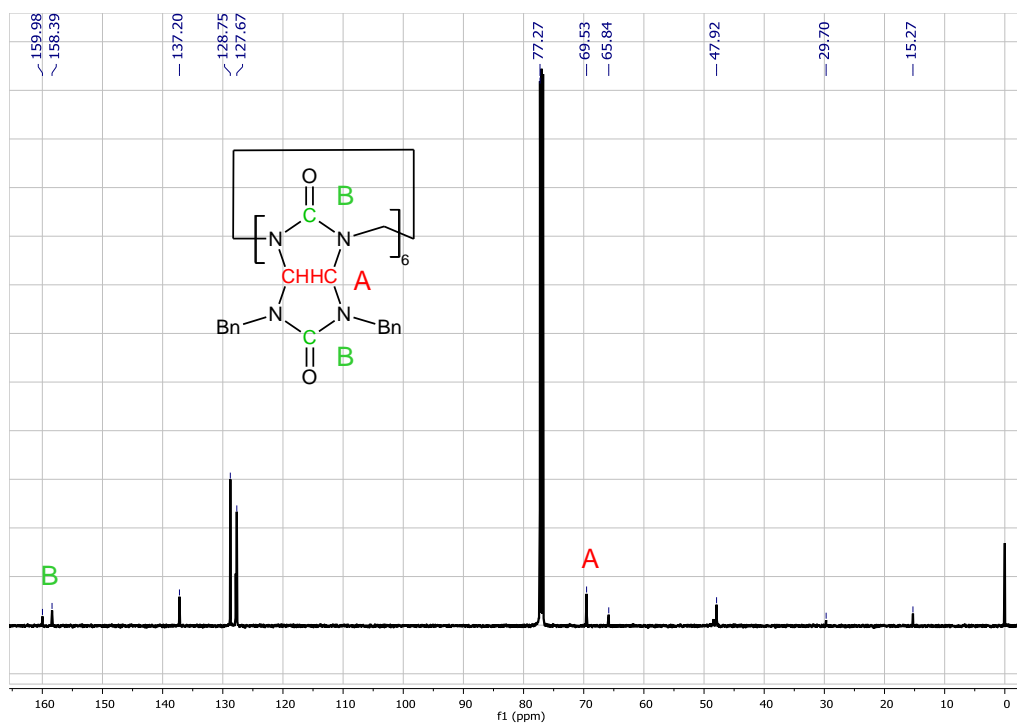
3.3.1 Analýza Bn₁₂bambus[6]urilu a jeho komplexů s různými anionty

Byla změřena ¹H a ¹³C NMR spektra prázdného makrocyklu Bn₁₂BU[6] a jeho jednotlivých komplexů s 16 různými anionty. Analyzovaný roztok v kyvetě se vždy skládal z 5mg Bn₁₂bambus[6]urilu, přebytku tetrabutylamoniové soli daného aniontu (10-25mg) a 0,5ml CDCl₃. Jako standard bylo pokaždé ještě přidáno zhruba 5 μl tetramethylsilanu.

Zkoumány byly hlavně posuny korespondující s methinovými vodíky na makrocyklu (Obr. 3.3.1.1) a posuny methinových a karbonylových uhlíků (Obr. 3.3.1.2). Chemické posuny těchto skupin vykazují největší rozdíly v chemických posunech pro jednotlivé komplexy aniontů, což umožňuje rozlišení aniontů jeden od druhého (Tabulka 3.3.1.1). Hodnoty posunů karbonylových uhlíků nemohly být pro 3 anionty určeny, jelikož nebyly dostatečně jasně rozlišené.



Obr. 3.3.1.1: 1H NMR spektrum $Bn_{12}BU[6]$ (prázdná kavita) v $CDCl_3$; A = methinové vodíky



Obr. 3.3.1.2: ^{13}C NMR spektrum $Bn_{12}BU[6]$ v $CDCl_3$; A =methinové uhlíky, B =karbonylové uhlíky

Tabulka 3.3.1.1: Posuny komplexů Bn₁₂BU[6] s různými anionty

Vzorek	Posun methinových vodíků (ppm)	Posun methinových uhlíků (ppm)	Posun karbonylových uhlíků (ppm)
Prázdný makrocyklus	5,154	69,526	159,977; 158,386
F⁻	5,627	69,224	-
Cl⁻	5,637	69,211	159,822; 158,825
Br⁻	5,672	69,484	159,934; 158,92
I⁻	5,738	69,777	160,06; 159,141
ClO₄⁻	5,507	69,278	159,97; 159,121
IO₄⁻	5,611	69,631	160,215; 159,189
ReO₄⁻	5,447	69,128	159,939; 159,031
PF₆⁻	5,607	69,691	160,041; 159,091
SbF₆⁻	5,575	69,509	160,706; 158,734
BF₄⁻	5,446	69,106	159,895; 159,038
CN⁻	5,562	69,163	159,891; 158,911
SCN⁻	5,739	69,355	159,799; 158,822
NO₃⁻	5,521	69,227	159,835; 158,914
HSO₄⁻	5,634	69,999	160,634; 159,242
CH₃CO₂⁻	5,523	69,778	-
CH₃SO₃⁻	5,479	69,571	-

3.3.2 Analýza komplexů Bn₁₂BU[6] se zvětšující se koncentrací aniontu

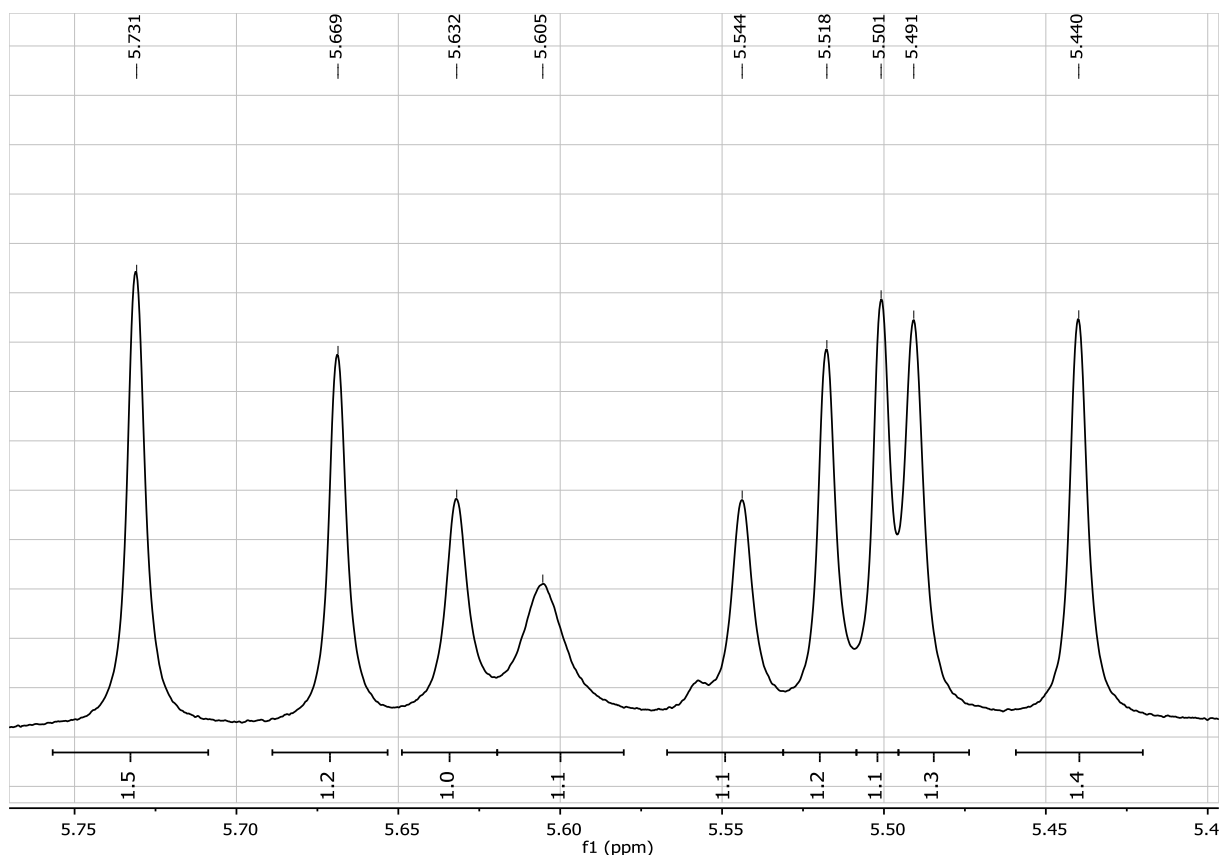
Byly provedeny experimenty zjišťující vliv koncentrace aniontu vůči koncentraci makrocyklu na hodnotu jednotlivých posunů. Roztok v kyvetě se skládal z 5mg Bn₁₂BU[6], 0,5ml CDCl₃, 5 μl tetramethylsilanu a 1,5; 5 nebo 10 molárního ekvivalentu (vůči Bn₁₂BU[6]) tetrabutylamonium bromidu.

Tabulka 3.3.2.1: Posuny komplexu Bn₁₂BU[6] se zvětšující se koncentrací aniontu v roztoku

Množství Br ⁻	Posun methinových vodíků (ppm)	Posun methinových uhlíků (ppm)	Posun karbonylových uhlíků (ppm)
1,5 ekvivalentu	5,669	69,49	159,946; 158,915
5 ekvivalentu	5,672	69,485	159,936; 158,921
10 ekvivalentu	5,672	69,475	159,89; 158,903

3.3.3 Analýza Bn₁₂BU6 s několika anionty v roztoku

Roztok CDCl₃ obsahující 8 různých aniontů ve formě jejich tetrabutylamoniových solí, konkrétně BF₄⁻, ClO₄⁻, IO₄⁻, NO₃⁻, CN⁻, SCN⁻, HSO₄⁻, a Br⁻, a Bn₁₂BU[6] byl analyzován pomocí NMR. V získaném spektru jsou patrné rozlišené signály jednotlivých komplexů, které odpovídají hodnotám posunů získaných v experimentech s jednotlivými anionty v roztoku (Obr. 3.3.3.1).

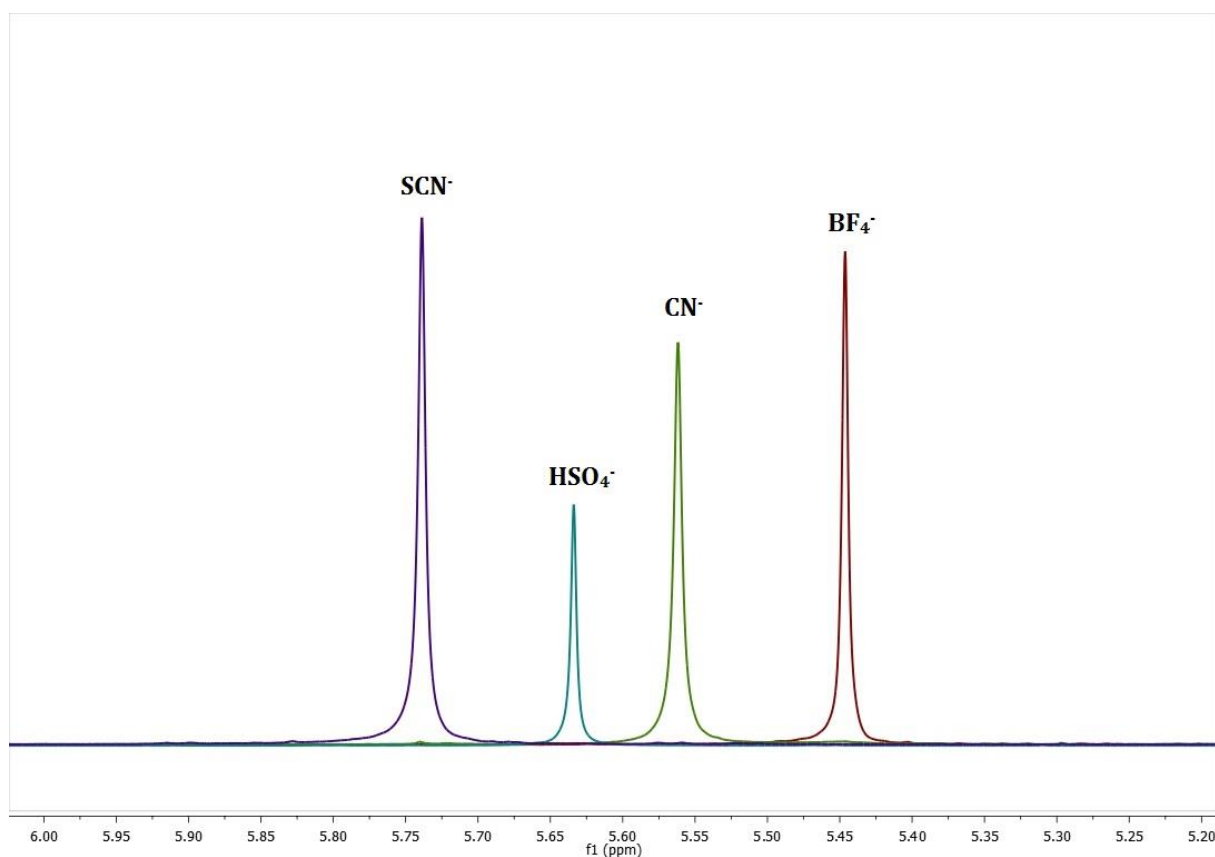


Obr. 3.3.3.1: ^1H NMR spektrum roztoku několika různých aniontů a $\text{Bn}_{12}\text{BU}[6]$, detail na posuny methinových vodíků

4 Diskuse

Cílem mé práce bylo předvedení nového způsobu detekce aniontů v roztoku pomocí NMR spektroskopie za využití bambus[6]urilu. K dosažení tohoto cíle se nejvíce osvědčil benzylovaný makrocyclus, $\text{Bn}_{12}\text{BU}[6]$, kvůli jeho mnohem lepší rozpustnosti oproti $\text{Me}_{12}\text{BU}[6]$.

Nejdříve bylo provedeno několik měření jak samotného $\text{Bn}_{12}\text{BU}[6]$, tak jeho komplexů s různými anionty. Po zkoumání získaných spekter byly mezi jednotlivými komplexy největší rozdíly v posunech v oblasti methinových vodíků, methinových uhlíků a karbonylových uhlíků. Při superimpozici spekter bylo možné velmi jasně od sebe rozlišit komplexy jednotlivých aniontů (Obr. 4.1).



Obr. 4.1: Superimpozice ^1H NMR spekter komplexů několika různých aniontů s Bn_{12}BU [6]

Celkem bylo takto změřeno 16 různých aniontů v roztoku s makrocyklem. Tato měření byla poté prováděna znovu s novými roztoky, odchylka v ppm v oblasti methinových vodíků nepřekročila rozmezí $\pm 0,02$. Tímto byla tedy ověřena přesnost této nové metody detekce aniontů.

Dále bylo potřeba zjistit, jestli nemá příliš velká nebo malá koncentrace aniontu v roztoku dopad na přesnost měření. Odchylka v oblasti methinových vodíků byla pro různé koncentrace $\pm 0,003$ ppm, zvýšení či snížení koncentrace aniontu tedy přesnost stanovení neovlivnilo.

Pro užitečnost této metody detekce je samozřejmě třeba, aby bylo možné rozpoznat jednotlivé anionty i v roztoku, kde je různých negativně nabitých částic několik. Proto bylo provedeno měření $\text{Bn}_{12}\text{BU6}$ v roztoku s 8 různými anionty. Na ^1H spektru v oblasti ppm zhruba 5-6, tedy v oblasti s peaky methinových vodíků, byly naměřeny peaky s hodnotami přesně odpovídajícími tabelovaným hodnotám jednotlivých komplexů s anionty, které byly získány předtím. Tímto porovnáním s tabulkou bylo tedy možné přesně určit, kterých 8 aniontů se v roztoku nacházelo.

Závěr

V této práci byla představena syntéza methyl₁₂bambus[6]urilu a benzyl₁₂bambus[6]urilu, látek fungujících jako makrocyclické aniontové receptory. S využitím Bn₁₂BU[6] byla předvedena nová metoda kvalitativního stanovení aniontů v roztoku pomocí NMR spektroskopie.

Další zlepšení v rámci této metody by mohlo být dosaženo stanovením koncentrace aniontů pomocí integrace daných signalů v NMR spektrech a naměřením spekter v dalších rozpouštědlech a jejich směsích.

Výsledky této práce, doplněny o několik dalších měření, budou publikovány v impaktovaném vědeckém časopisu.

Seznam zkratek

NMR	Nukleární magnetická rezonance
Me ₁₂ BU6	dodekamethylbambus[6]uril
Bn ₁₂ BU6	dodekabenzylbambus[6]uril
Ppm	Parts per million (jedna miliontina celku); jednotka chemického posunu
TMS	Tetramethylsilan
DMSO	Dimethylsulfoxid

Seznam použité literatury

- [1] SHIMIZU, Toshio. *Soil Science and Plant Nutrition*. 1987, vol. 33, issue 2, s. 291-298. DOI: 10.1080/00380768.1987.10557574.
- [2] SLEZAK, Frank B., Henry BLUESTONE, Thomas A. MAGEE a John H. WOTIZ. Preparation of Substituted Glycolurils and Their N-Chlorinated Derivatives. *The Journal of Organic Chemistry*. 1962, vol. 27, issue 6, s. 2181-2183. DOI: 10.1021/jo01053a069.
- [3] STANCL, Marek, Marek NECAS, Jan TARABA a Vladimír SINDELAR. Glycoluril Dimers Bearing Hydrogen Atoms on Their Convex Face and Their Self-Assembly in the Solid State. *The Journal of Organic Chemistry*. 2008, vol. 73, issue 12, s. 2181-2183. DOI: 10.1021/jo800699s.
- [4] VERNER, Jiří, Jan TARABA, Milan POTÁČEK a Vladimír SINDELAR. A new route to 1,4-disubstituted 5-thioxoperhydroimidazo[4,5-d]imidazol-2-ones. *Tetrahedron Letters*. 2002, vol. 43, issue 27, s. 4671-4675. DOI: 10.1016/S0040-4039(02)00893-6.
- [5] SMEETS, Jan W. H., Rint P. SIJBESMA, Frank G. M. NIELE, Anthony L. SPEK, Wilberth J. J. SMEETS a Roeland J. M. NOLTE. A new route to 1,4-disubstituted 5-thioxoperhydroimidazo[4,5-d]imidazol-2-ones. *Journal of the American Chemical Society*. 1987, vol. 109, issue 3, s. 928-929. DOI: 10.1021/ja00237a064.
- [6] ISAACS, Lyle, James C. FETTINGER, Frank G. M. NIELE, Anthony L. SPEK, Wilberth J. J. SMEETS a Roeland J. M. NOLTE. Design, synthesis and self-association behavior of water soluble self complementary facial amphiphiles. *Chemical Communications*. 1987, vol. 109, issue 24, s. 928-929. DOI: 10.1039/A907474K.
- [7] VAIL, Sidney L., Robert H. BARKER a P. Gary MENNITT. Formation and Identification of cis- and trans-Dihydroxyimidazolidinones from Ureas and Glyoxal. *The Journal of Organic Chemistry*. 1965, vol. 30, issue 7, s. 2179-2182. DOI: 10.1021/jo01018a015.
- [8] NEMATOLLAHI, Jay a KETCHAM. Imidazoimidazoles. I. The Reaction of Ureas With Glyoxal. Tetrahydroimidazo[4,5-d]imidazole-2,5-diones 1,2. *The Journal of Organic Chemistry*. 1963, vol. 28, issue 9, s. 2378-2380. DOI: 10.1021/jo01044a055.
- [9] KRAVCHENKO, A. N., A. S. SIGACHEV, P. A. BELYAKOV, M. M. ILYIN, K. A. LYSSENKO, V. A. DAVANKOV, O. V. LEBEDEV, N. N. MAKHOVA a V. A. TARTAKOVSKY. 4,5-Dihydroxyimidazolidin-2-ones in α -ureidoalkylation of N-carboxy-, N-hydroxy-, and N-aminoalkylureas 2. α -Ureidoalkylation of N-(hydroxyalkyl)ureas. *Russian Chemical Bulletin*. 2009, vol. 58, issue 6, s. 1264-1269. DOI: 10.1007/s11172-009-0165-5.
- [10] BEHREND, Robert, Eberhard MEYER, Franz RUSCHE, Anthony L. SPEK, Wilberth J. J. SMEETS a Roeland J. M. NOLTE. I. Ueber Condensationsproducte aus Glycoluril und Formaldehyd. *Justus Liebig's Annalen der Chemie*. 1905, vol. 339, issue 1, s. 1-37. DOI: 10.1002/jlac.19053390102.
- [11] FREEMAN, W. A., W. L. MOCK, N. Y. SHIH, Anthony L. SPEK, Wilberth J. J. SMEETS a Roeland J. M. NOLTE. Cucurbituril. *Journal of the American Chemical Society*. 1981, vol. 103, issue 24, s. 1-37. DOI: 10.1021/ja00414a070.

- [12] CHENG, Xiao-Jie, Li-Li LIANG, Kai CHEN, Ning-Ning JI, Xin XIAO, Jian-Xin ZHANG, Yun-Qian ZHANG, Sai-Feng XUE, Qian-Jiang ZHU, Xin-Long NI a Zhu TAO. Twisted Cucurbit[14]uril. *Angewandte Chemie International Edition*. 2013-07-08, vol. 52, issue 28, s. 7252-7255. DOI: 10.1002/anie.201210267.
- [13] MASSON, Eric, Xiaoxi LING, Roymon JOSEPH, Lawrence KYEREMEH-MENSAH, Xiaoyong LU, Jian-Xin ZHANG, Yun-Qian ZHANG, Sai-Feng XUE, Qian-Jiang ZHU, Xin-Long NI a Zhu TAO. Cucurbituril chemistry: a tale of supramolecular success. *RSC Advances*. 2012, vol. 2, issue 4, s. 1213-. DOI: 10.1039/c1ra00768h.
- [14] HEO, J., Kim, S.-Y., Whang, D. and Kim, K. (1999), Shape-Induced, Hexagonal, Open Frameworks: Rubidium Ion Complexed Cucurbituril. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38: 641–643. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3773(19990301)38:5<641::AID-ANIE641>3.0.CO;2-O.
- [15] HUBER, Gaspard, François-Xavier LEGRAND, Véronique LEWIN, Delphine BAUMANN, Marie-Pierre HECK, Patrick BERTHAULT, Yun-Qian ZHANG, Sai-Feng XUE, Qian-Jiang ZHU, Xin-Long NI a Zhu TAO. Interaction of Xenon with Cucurbit[5]uril in Water. *ChemPhysChem*. 2011-04-18, vol. 12, issue 6, s. 1053-1055. DOI: 10.1002/cphc.201100068.
- [16] BUSCHMANN, H.-J., K. JANSEN, E. SCHOLLMEYER, M. M. ILYIN, K. A. LYSSENKO, V. A. DAVANKOV, O. V. LEBEDEV, N. N. MAKHOVA a V. A. TARTAKOVSKY. Cucurbituril as host molecule for the complexation of aliphatic alcohols, acids and nitriles in aqueous solution. *Thermochimica Acta*. 2000, vol. 346, 1-2, s. 33-36. DOI: 10.1016/S0040-6031(99)00407-4.
- [17] DANTZ, Dirk A., Claudia MESCHKE, E. BUSCHMANN, Eckhard SCHOLLMEYER, K. A. LYSSENKO, V. A. DAVANKOV, O. V. LEBEDEV, N. N. MAKHOVA a V. A. TARTAKOVSKY. Complexation of Volatile Organic Molecules from the Gas Phase with Cucurbituril and β -Cyclodextrin. *Supramolecular Chemistry*. 1998, vol. 9, issue 2, s. 79-83. DOI: 10.1080/10610279808034971.
- [18] JEON, Woo Sung, Kwangyul MOON, Sang Hyun PARK, Hyungpil CHUN, Young Ho KO, Jin Yong LEE, Eun Sung LEE, S. SAMAL, N. SELVAPALAM, Mikhail V. REKHARSKY, Vladimir SINDELAR, David SOBRANSINGH, Yoshihisa INOUE, Angel E. KAIFER a Kimoon KIM. Complexation of Ferrocene Derivatives by the Cucurbit[7]uril Host: A Comparative Study of the Cucurbituril and Cyclodextrin Host Families. *Journal of the American Chemical Society*. 2005, vol. 127, issue 37, s. 12984-12989. DOI: 10.1021/ja052912c.
- [19] KIM, H.-J., W. S. JEON, Y. H. KO a K. KIM. Inclusion of methylviologen in cucurbit[7]uril. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2002-04-16, vol. 99, issue 8, s. 5007-5011. DOI: 10.1073/pnas.062656699.
- [20] KIM, S.-Y., JUNG, I.-S., Lee, E., Kim, J., Sakamoto, S., Yamaguchi, K. and Kim, K. (2001), Macrocycles within Macrocycles: Cyclen, Cyclam, and Their Transition Metal Complexes Encapsulated in Cucurbit[8]uril. *Angew. Chem.*, 113: 2177–2179. DOI: 10.1002/1521-3757(20010601)113:11<2177::AID-ANGE2177>3.0.CO;2-G.
- [21] DAY, A. I., Blanch, R. J., Arnold, A. P., Lorenzo, S., Lewis, G. R. and Dance, I. (2002), A Cucurbituril-Based Gyroscane: A New Supramolecular Form. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41: 275–277. DOI: 10.1002/1521-3773(20020118)41:2<275::AID-ANIE275>3.0.CO;2-M.

- [22] SVEC, Jan, Marek NECAS, Vladimir KO a K. KIM. Bambus[6]uril. *Angewandte Chemie*. 2010-03-22, vol. 122, issue 13, s. 2428-2431. DOI: 10.1002/ange.201000420.
- [23] SVEC, Jan, Michal DUSEK, Karla FEJFAROVA, Peter STACKO, Petr KLÁN, Angel E. KAIFER, LI, Edita HUDECKOVA a Vladimir SINDELAR. Anion-Free Bambus[6]uril and Its Supramolecular Properties. *Chemistry - A European Journal*. 2011-05-09, vol. 17, issue 20, s. 5605-5612. DOI: 10.1002/chem.201003683.
- [24] HODAČOVÁ, J. Cyklus Organická chemie, svazek 29 „Supramolekulární chemie I“, kapitola 5 „Supramolekulární chemie aniontů“, str. 127-153, ÚOCHB AV ČR, Praha 2004.
- [25] BUCHBERGER, W.W. Detection techniques in ion analysis. *Journal of Chromatography A*. 2000, vol. 884, 1-2, s. 3-22. DOI: 10.1016/S0021-9673(00)00283-1.