

**Univerzita Karlova v Praze**  
**Přírodovědecká fakulta**

Studijní program: Chemie  
Studijní obor: Anorganická chemie



**Bc. Vendula Marečková**

Komplexy 2,6-bis[*(N*-methylpiperazin-1-yl)methyl]-4-formyl fenolu  
Complexes of 2,6-bis[*(N*-methylpiperazine-1-yl)methyl]-4-formyl phenol

Diplomová práce

Školitel: doc. RNDr. Pavel Vojtíšek, CSc.

Praha, 2012

**Prohlášení:**

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 11.5. 2012

Podpis

**Název:** Komplexy 2,6-bis[(*N*-methylpiperazin-1-yl)methyl]-4-formyl fenolu

**Autor:** Bc. Vendula Marečková

**Místo:** Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta

**Školitel:** doc. RNDr. Pavel Vojtíšek, CSc.

**Abstrakt:**

Byla připravena řada dvojjaderných komplexů ligandu 2,6-bis[(*N*-methylpiperazin-1-yl)methyl]-4-formyl fenolu (*LI*) s mědí a palladiem. Vzniklé komplexy by měly obsahovat takový strukturní motiv, který umožňuje výměnu navázaného aniontu. Rentgenostrukturní analýzou byly určeny struktury komplexů mědi:  $[\text{Cu}_2\text{LI}(\text{CH}_3\text{COO})_2]\text{ClO}_4$ ,  $[\text{Cu}_2\text{LI}(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{ClO}_4)][\text{Cu}_2\text{LI}(\text{CF}_3\text{COO})_2]\text{ClO}_4$ ; a palladia:  $[\text{Pd}_2\text{LI}(\text{CH}_3\text{COO})_3]$ ,  $[\text{Pd}_2\text{LI}(\text{CF}_3\text{COO})_3]$ ,  $[\text{Pd}_2\text{LI}(\text{Cl})_4]$  a bylo zjištěno, že koordinační okolí  $\text{Cu}^{2+}$  je blízké tetragonální pyramidě. U komplexu  $[\text{Cu}_2\text{LI}(\text{CH}_3\text{COO})_2]\text{ClO}_4$  se podařilo „vyměnit“ můstkové octanové anionty za anionty kyseliny fenylfosfinové a byla určena struktura vzniklého komplexu  $[\text{Cu}_2\text{LI}(\text{phPO}_2\text{H})_2]\text{ClO}_4$ .

Systémy ligand – kov – anion byly studovány v roztoku pomocí UV-VIS spektroskopie. Dále byla sledována interakce mezi ligandem a vybranými dvoumocnými kovy. Prokázána byla jenom interakce s  $\text{Cu}^{2+}$ . Byly stanoveny konstanty stability komplexů ligandu *LI* s iontem  $\text{Cu}^{2+}$  v poměrech 4 : 3 a 4 : 6. Dále byla sledována interakce komplexu  $[\text{Cu}_2\text{LI}(\text{CH}_3\text{COO})_2]\text{ClO}_4$  se sodnými solemi některých jednoduchých aniontů.

**Klíčová slova:** dvojjaderný komplex, receptory pro anionty, UV-VIS spektroskopie, krystalové struktury, měďnaté komplexy, palladnaté komplexy

**Title:** Complexes of 2,6-bis[(*N*-methylpiperazine-1-yl)methyl]-4-formyl phenol

**Author:** Bc. Vendula Marečková

**Site:** Charles University in Prague, Faculty of Science

**Supervisor:** doc. RNDr. Pavel Vojtíšek, CSc.

### **Abstract**

Thirteen new dinuclear complexes of ligand 2,6-bis[(*N*-methylpiperazine-1-yl)methyl]-4-formyl phenol (*LI*) were prepared. Copper(II) and palladium(II) salts were used for the syntheses. Following compounds were prepared:  $[\text{Cu}_2\text{LI}(\text{CH}_3\text{COO})_2]\text{ClO}_4$ ,  $[\text{Cu}_2\text{LI}(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{ClO}_4)][\text{Cu}_2\text{LI}(\text{CF}_3\text{COO})_2]\text{ClO}_4$ ,  $[\text{Pd}_2\text{LI}(\text{CH}_3\text{COO})_3]$ ,  $[\text{Pd}_2\text{LI}(\text{CF}_3\text{COO})_3]$ ,  $[\text{Pd}_2\text{LI}(\text{Cl})_4]$ . These ones should act as anion receptors. The acetates were exchanged for phenylphosphinates in the case of the complex cation  $[\text{Cu}_2\text{LI}(\text{CH}_3\text{COO})_2]^+$  and the structure of  $[\text{Cu}_2\text{LI}(\text{phPO}_2\text{H})_2]\text{ClO}_4$  was obtained. Geometry of coordination shell of  $\text{Cu}^{2+}$  - ions in prepared complexes is tetragonal pyramid.

The UV-VIS spectroscopy was used for study of interactions in system of the ligand – metal – anion. Interactions between the ligand and metals in oxidation state 2 were observed as well as interactions between the complex  $[\text{Cu}_2\text{LI}(\text{CH}_3\text{COO})_2]\text{ClO}_4$  and sodium salts.

**Key words:** Dinuclear complex, Receptors for anions, UV-VIS spectroscopy, X-ray structure determination, Copper(II) complexes, Palladium(II) complexes

# OBSAH

<b><u>1. Úvod</u></b>	<b>7</b>
<b><u>1.1 Iontové receptory a sensory</u></b>	7
<b><u>1.2 Receptory využívající koordinační vazbu</u></b>	11
<b><u>1.3 Metody měření interakce mezi aniontem a receptorem</u></b>	15
<b><u>2. Cíl práce</u></b>	<b>17</b>
<b><u>3. Experimentální část</u></b>	<b>18</b>
<b><u>3.1 Seznam použitých chemikálií</u></b>	18
<b><u>3.2 Metody charakterizace látek</u></b>	20
3.2.1 Rentgenová strukturní analýza	20
3.2.2 UV-VIS spektroskopie	20
3.2.3 IR spektroskopie	20
3.2.4 NMR spektroskopie	21
3.2.5 Elementární analýza	21
3.2.6 Fluorescenční emisní spektroskopie	21
3.2.7 Chelatometrická titrace	21
3.2.8 Potenciometrická titrace	21
<b><u>3.3 Syntetická část</u></b>	22
3.3.1 Příprava trifluorooctanu měďnatého	22
3.3.2 Příprava trichlorooctanu měďnatého	22
3.3.3 Příprava ligandu	
2,6-bis[( <i>N</i> -methylpiperazin-1-yl)methyl]-4-formyl fenolu ( <i>LI</i> )	23
3.3.4 Příprava komplexu $[\text{Cu}_2\text{LI}(\text{CH}_3\text{COO})_2]\text{ClO}_4$	23
3.3.5 Příprava komplexu	
$[\text{Cu}_2\text{LI}(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{ClO}_4)][\text{Cu}_2\text{LI}(\text{CF}_3\text{COO})_2]\text{ClO}_4$	25
3.3.6 Příprava komplexu $[\text{Cu}_2\text{LI}(\text{phPO}_2\text{H})_2]\text{ClO}_4$	26
3.3.7 Příprava komplexu z trichlorooctanu měďnatého	27
3.3.8 Příprava komplexu z dusičnanu měďnatého – $\text{Cu}_2\text{LI}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	27
3.3.9 Příprava komplexu z chloristanu měďnatého	28
3.3.10 Příprava komplexu z chloridu měďnatého	29
3.3.11 Příprava komplexu $[\text{Pd}_2\text{LI}(\text{CH}_3\text{COO})_3]$	29
3.3.12 Příprava komplexu $[\text{Pd}_2\text{LI}(\text{CF}_3\text{COO})_3]$	31

3.3.13 Příprava komplexu $[\text{Pd}_2\text{LI}(\text{Cl})_4]$	32
<b><u>3.4 Stanovení struktur připravených látek</u></b>	<b>33</b>
3.4.1 Stanovení struktury komplexu $[\text{Cu}_2\text{LI}(\text{CH}_3\text{COO})_2]\text{ClO}_4$	33
3.4.2 Stanovení struktury komplexu $[\text{Cu}_2\text{LI}(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{ClO}_4)][\text{Cu}_2\text{LI}(\text{CF}_3\text{COO})_2]\text{ClO}_4$	34
3.4.3 Stanovení struktury komplexu $[\text{Cu}_2\text{LI}(\text{phPO}_2\text{H})_2]\text{ClO}_4$	36
3.4.4 Stanovení struktury komplexu $[\text{Pd}_2\text{LI}(\text{CH}_3\text{COO})_3]$	37
3.4.5 Stanovení struktury komplexu $[\text{Pd}_2\text{LI}(\text{CF}_3\text{COO})_3]$	38
3.4.6 Stanovení struktury komplexu $[\text{Pd}_2\text{LI}(\text{Cl})_4]$	39
3.4.7 Stanovení struktury komplexu $[\text{Cu}_2\text{L2}(\text{CH}_3\text{COO})_2]\text{ClO}_4$	40
<b><u>3.5 UV-VIS spektra</u></b>	<b>42</b>
<b><u>4. Výsledky a diskuze</u></b>	<b>43</b>
<b><u>4.1 Syntéza</u></b>	<b>43</b>
<b><u>4.2 Struktury připravených látek</u></b>	<b>46</b>
<b><u>4.3 Potenciometrické stanovení protonizačních konstant ligandu LI</u></b>	<b>52</b>
<b><u>4.4 UV-VIS měření</u></b>	<b>53</b>
<b><u>4.5 IR měření</u></b>	<b>58</b>
<b><u>5. Závěr</u></b>	<b>60</b>
<b><u>6. Literatura</u></b>	<b>61</b>
<b><u>7. Seznam použitých zkratk</u></b>	<b>63</b>
<b><u>8. Příloha</u></b>	<b>64</b>

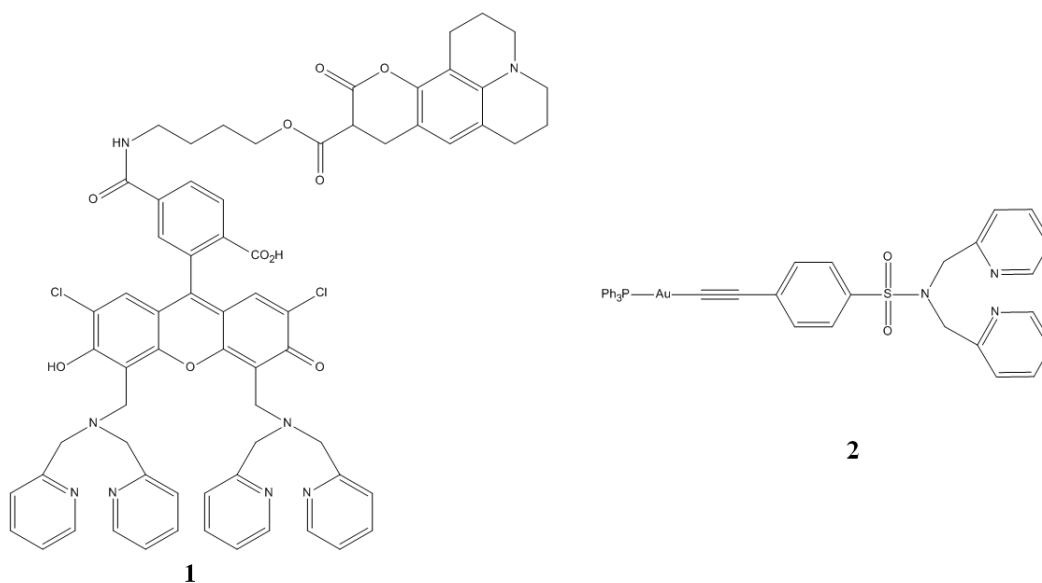
## 1. Úvod

Anionty se vyskytují téměř všude, kam se podíváme; chloridy v oceánech, dusičnany a sírany kyselých dešťů, radioaktivní techneciany z jaderných elektráren, fosfáty a dusičnany ze zemědělství. Některé z těchto látek mohou škodit zdraví, a proto je třeba se s nimi vypořádat.

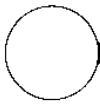

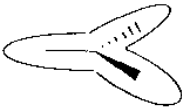
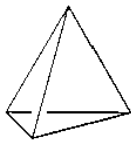
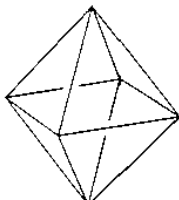
### 1.1 Iontové receptory a sensory

Iontové receptory jsou látky schopné selektivně vázat ionty. Receptory reagující na navázání aniontu změnou některé z jejich fyzikálněchemických vlastností (např.: optických, elektrochemických) jsou sensory.<sup>[1]</sup>

Rozlišujeme receptory určené pro interakci s kationty (obr.1) a anionty. Mezi opačně nabitými ionty existuje totiž několik rozdílů, které vylučují použití stejně navrženého receptoru pro selektivní navázání obou typů iontů. Anionty jsou jednak větší v porovnání s izoelektronovými kationty a z tohoto důvodu mají oproti kationtům menší hustotu náboje na svém povrchu. To zeslabuje možné elektrostatické interakce s receptorem. Dalším rozdílem je geometrie aniontů (obr.2), která je rozmanitá (na rozdíl od kationtů). Proto jsou navrhovány receptory schopné díky své stereochemii vázat anionty pouze určitých tvarů.<sup>[1]</sup> Receptory, které váží kationty, se obvykle nazývají ligandy. V těchto případech mluvíme o vzniku komplexů.



Obr.1: Sensor pro zinečnatý kation **1**<sup>[2]</sup> a pro měďnatý kation **2**<sup>[3]</sup>.

	sférická $F^-$ , $Cl^-$ , $Br^-$ , $I^-$
	lineární $N_3^-$ , $CN^-$ , $SCN^-$ , $OH^-$
	trojúhelníková $CO_3^{2-}$ , $NO_3^-$ , $CH_3CO_2^-$
	tetraedrální $PO_4^{2-}$ , $SO_4^{2-}$ , $MnO_4^-$
	oktaedrální $[Fe(CN)_6]^{4-}$ , $[Co(CN)_6]^{3-}$

Obr.2: Geometrie některých jednoduchých aniontů. Obrázek převzat z citace [4].

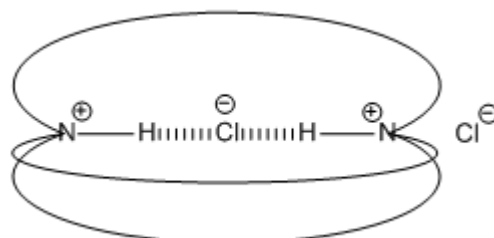
Navrhujeme-li aniontový receptor, je nutné brát ohled na několik aspektů, které ovlivňují interakci mezi aniontem a receptorem. Není to jenom již zmiňovaný tvar, ale například také vliv pH. Anionty se vlivem rozdílného pH mohou protonizovat v kyselém prostředí nebo naopak deprotonovat v prostředí zásaditém. V případě protonizace anion zmenšuje svůj záporný náboj a tím se zmenšuje i síla případné elektrostatické interakce s receptorem.<sup>[1]</sup> Zároveň je ve většině případů nutné uvažovat i možnou protonizaci (deprotonizaci) samotného receptoru.

Receptor musí o vazbu s aniontem „soupeřit“ s rozpouštědlem a musí narušit solvatační obal v polárních rozpouštědlech nebo iontové páry v nepolárních rozpouštědlech.

V některých případech je nutné uvažovat i interakci s kationtem. Pro vazbu mezi aniontem a nabitým receptorem v rozpouštědlech jsou nejdůležitější elektrostatické interakce. Ve vodě a alkoholech závisí interakce mezi aniontem a receptorem na schopnosti receptoru konkurovat vodíkové vazbě vznikající mezi aniontem a rozpouštědlem. Neutrální receptor, interagující s aniontem pomocí vodíkové vazby, by měl v polárních protických rozpouštědlech menší šanci na úspěšnou interakci s iontem než v aprotickém organickém rozpouštědle. Naopak nabitý receptor by mohl s polárním protickým rozpouštědlem lépe „soupeřit“ na základě elektrostatické interakce, podobně jako je tomu například u protonovaných polyammoniových makrocyklů.<sup>[1]</sup>

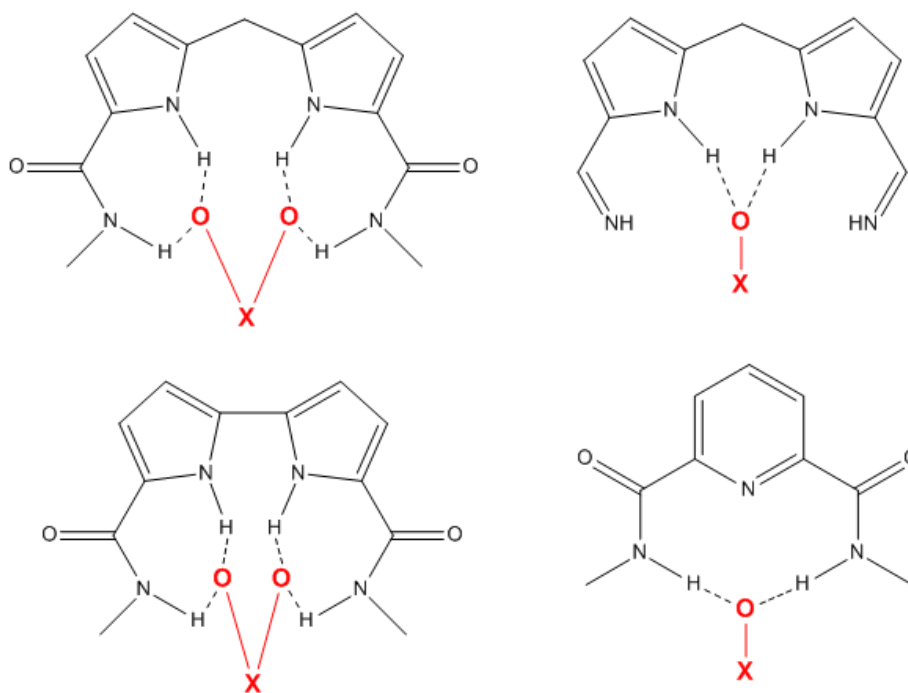
Schopnost receptorů efektivně se vázat na anion vychází z toho, že obsahují funkční skupinu, která s aniontem interaguje pomocí vazeb různé povahy. Mohou to být jednak již zmiňované elektrostatické interakce a vodíkové vazby, ale také interakce hydrofobní nebo koordinace aniontu na kovový ion, který je součástí receptoru. Samozřejmě se tyto interakce mohou i kombinovat.<sup>[5], [6]</sup>

Syntéza receptorů souvisí i s vývojem supramolekulární chemie. Z hlediska historie, lze jako počátek rozvoje aniontového rozpoznávání brát rok 1968. V tomto roce vyšla práce<sup>[7]</sup> H. E. Simmonse a C. H. Parka představující vlastnosti makrocyclických látek, obsahujících amminové skupiny, z hlediska interakce s halogenidy (obr.3).<sup>[1]</sup>



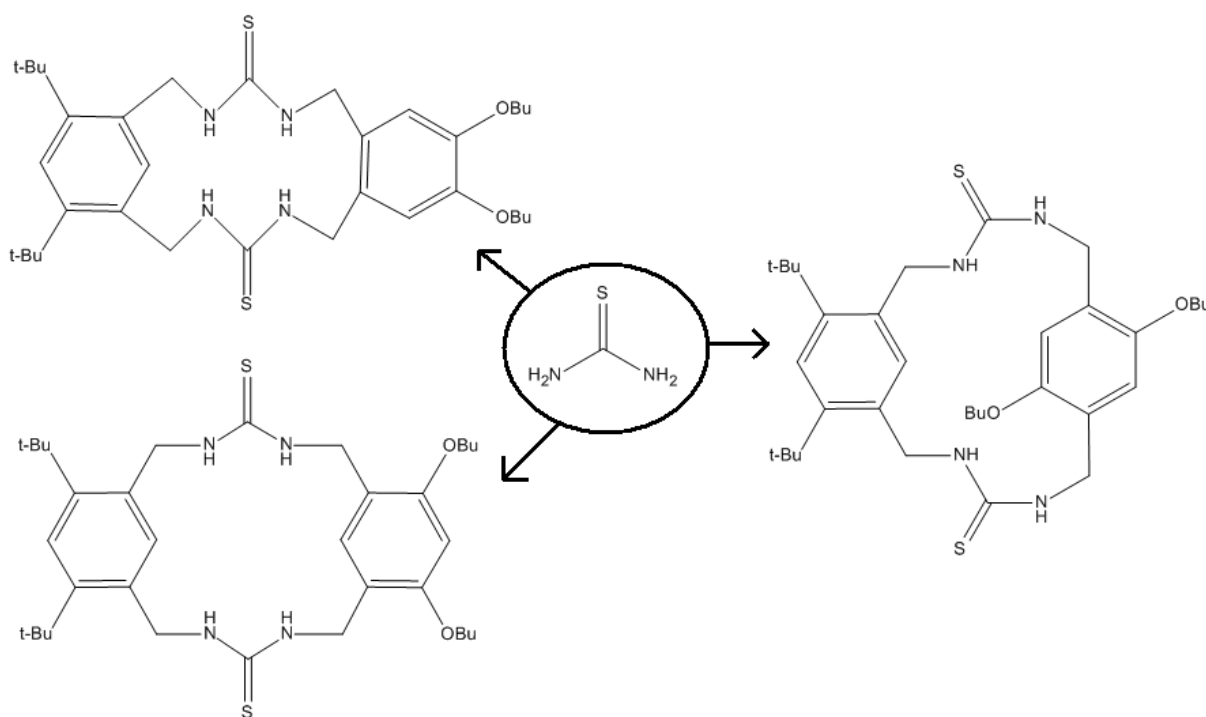
*Obr.3: Izomer in,in-1,11-diazabicyklo[9.9.9]nonakosan bis(hydrochloridem) jako receptor pro chloridový anion.<sup>[7]</sup>*

Od té doby bylo připraveno mnoho receptorů interagujících s aniontem pomocí vodíkových vazeb (příklady stavebních jednotek receptorů pro oxoanionty viz obr.4).

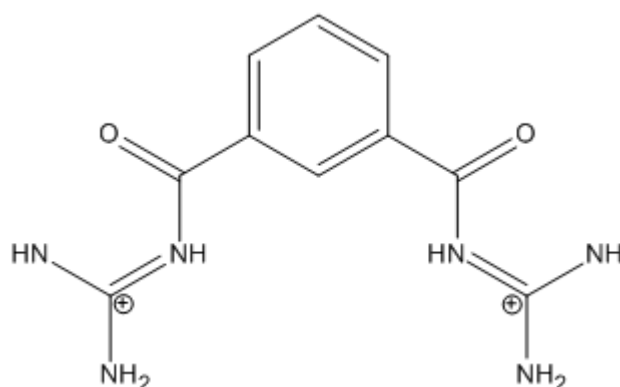


Obr.4: Příklady stavebních jednotek receptorů pro oxoanionty.<sup>[8]</sup>

Častým strukturním motivem receptorů pro halogenidy jsou látky obsahující amidové a (thio)močovinnové stavební jednotky (obr.5), u kterých se později ukázala i afinita k fosfátům, zatímco jiné tetraedrické anionty s těmito receptory významně neinteragují. Pro síranové a fosforečnanové anionty jsou selektivní receptory obsahující guanidinium (obr.6).<sup>[5]</sup>



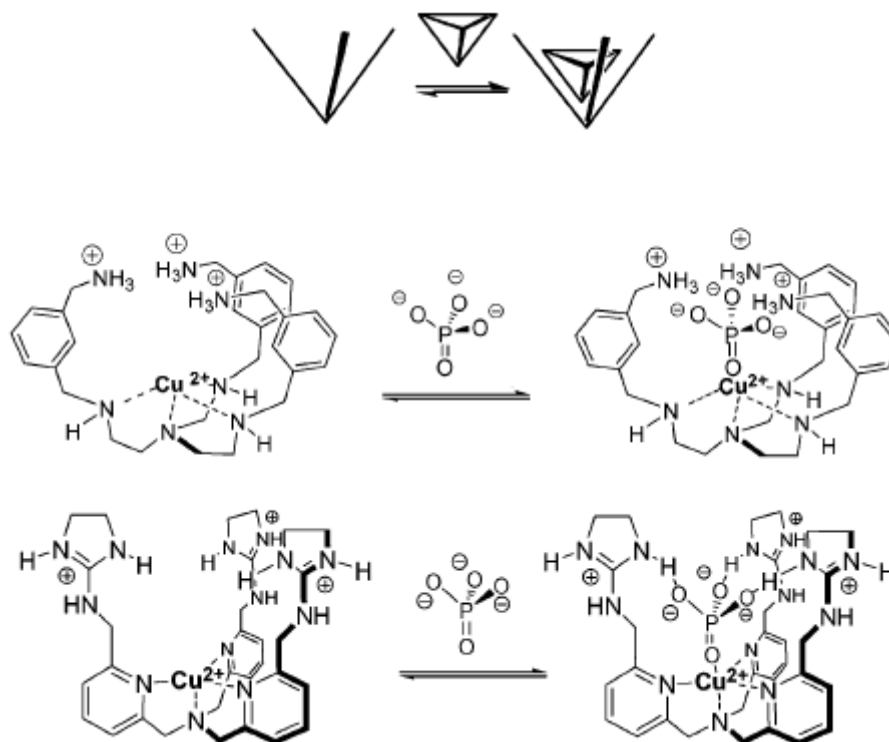
Obr.5: Příklady receptorů obsahujících thioamidové jednotky.<sup>[9]</sup>



Obr.6: Příklad receptoru obsahujícího guanidiniové jednotky.<sup>[10]</sup>

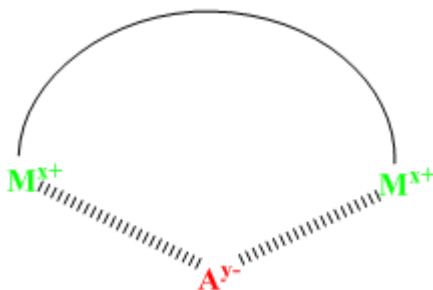
## 1.2 Receptory využívající koordinační vazbu

Základem receptorů obsahujících Lewisovu kyselinu – kovový kation jsou obvykle organické systémy obsahující několik dusíkových atomů, které vytvoří s kovem koordinační vazbu.<sup>[5]</sup> Ion/ty kovu mohou vynutit určitou (a vhodnou) konformaci organického skeletu a může se zde vytvořit jakási dutina, která vyhovuje jen určitým tvarům aniontů (viz obr.7).



Obr.7: Symetrické jednojaderné měďnaté receptory vykazující velkou selektivitu pro tetraedrický fosforečnanový anion. Obrázky převzaty z citace [11].

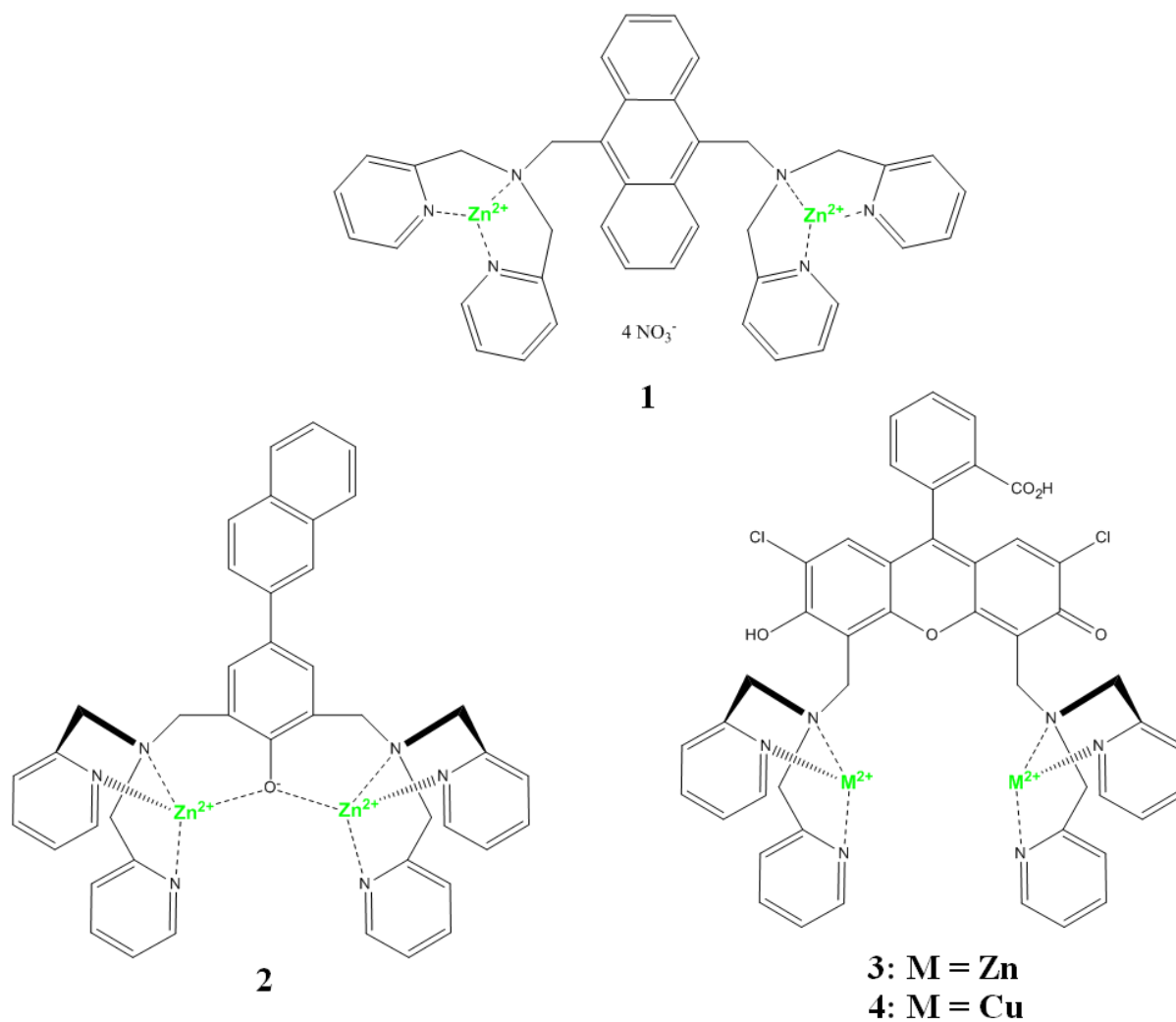
Organický skelet má důležitou funkci také v další skupině receptorů, kterou jsou dvojjaderné komplexy (viz obr.8).



Obr.8: Obecné schéma bimetallických receptorů. Plná čára představuje organický skelet držící dva kovové kationty  $M^{x+}$ , které jsou navíc spojené můstkovým anionem  $A^{y-}$ .

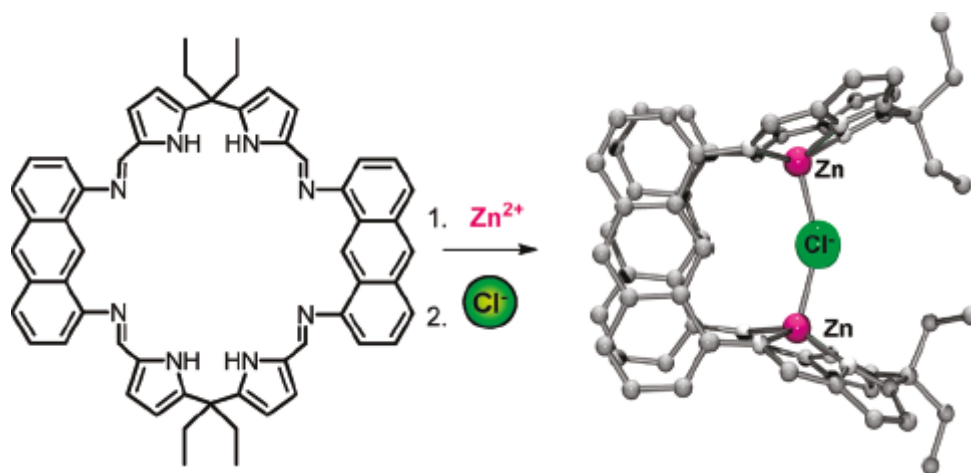
Dvojjaderné systémy obsahují organický skelet držící dva kovové ionty v určité vzdálenosti od sebe, a tyto kovy pak mohou být můstkovány anionem. Při tvorbě takového komplexu může dojít ke dvěma různým případům interakcí. Zaprvé jsou kovové kationty vázány silně na organický skelet, takže organická molekula řídí vzdálenost mezi kovovými ionty svojí geometrií, což má za následek, že se naváží selektivně pouze anionty, kterým konkrétní vzdálenost mezi kovy vyhovuje.<sup>[12]</sup> Zadruhé je to můstkový anion, který podmiňuje vznik trojčlenné částice – organického skeletu, kovových kationtů a můstkového aniontu. Rozdíl, ač se zdá být nepatrný, zvyšuje například fluorescenční odezvu, což se v prvním případě, kdy jsou kovové kationty nevratně navázány na organický skelet, nestane.<sup>[6]</sup>

Jak již bylo zmiňováno na začátku této kapitoly, jsou jako organický skelet používány polyamoniové ligandy různých tvarů a velikostí. Základní částí mnohých receptorů obsahujících kationty  $Zn^{2+}$  a také někdy  $Cu^{2+}$  je jednotka odvozená od dipicolylaminu (DPA). DPA tvoří ovšem jenom část organického skeletu tzv. pendantní ramena, která jsou navázána na aromatickém jádře (viz obr.9).



Obr.9: Sensory obsahující kov a odvozené od DPA. Sensor **1** pro fosfolipidy apoptotických buněk<sup>[13]</sup> a sensory **2**<sup>[14]</sup> a **3, 4**<sup>[15]</sup> pro heptaoxidofosforečnanový anion.

Existuje také mnoho dalších „polyamoniových“ ligandů a jejich výčet by obsáhl celou knihu a tak bude dále uveden pouze jeden příklad (viz obr.10).



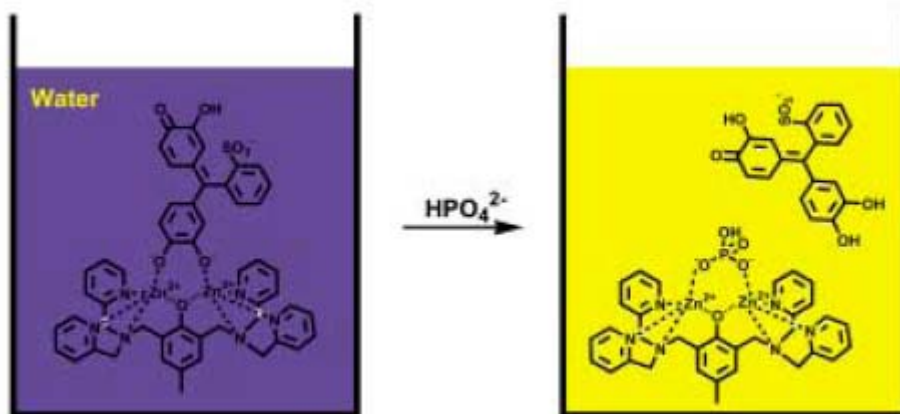
Obr.10: Dvojjaderný receptor obsahující  $Zn^{2+}$ , který selektivně váže chloridový anion v THF.

Obrázek převzat z citace [12].

Velmi často jsou jako kovové kationty používány  $Cu^{2+}$  a  $Zn^{2+}$  a to kvůli jejich afinitě ke kyslíku a schopnosti navázat oxoanionty v receptorech; vzácněji se setkáváme i s jinými kovy.

V některých případech koordinace kovu pouze mění konformaci organické molekuly tak, aby receptor mohl reagovat vodíkovými vazbami s příslušným aniontem. Ke vzniku koordinační vazby mezi aniontem a kovovým kationtem nedochází. V těchto typech receptorů se uplatňují především těžší přechodné kovy Pt, Pd, Rh, Ru, Mo, ale i Cr, Ni, ...<sup>[16]</sup>

Interakce jsou častěji sledovány v organických rozpouštědlech, ale i ve vodných prostředích, protože je mnoho aniontů biochemické povahy (peptidy, nukleotidy, fosfolipidy, karbohydráty) a voda je tedy přirozeným prostředím pro tyto látky. Pro receptory s možností vázat ionty ve vodném prostředí je ale důležité překonat velkou energetickou bariéru, způsobenou solvatačním obalem aniontu. Studium interakcí těchto komplexů s aniontem ve vodném prostředí přináší i experimentální výhody. Odpadá problém se zachováním přísně bezvodého prostředí, protože řada použitých látek, hlavně soli přechodných kovů, bývají krystalohydráty.<sup>[5]</sup> Jako ilustraci lze uvést příklad sensoru obsahujícího dva zinečnaté kationty a DPA jednotky, který reaguje změnou barvy na navázání fosforečnanového aniontu. Reakce probíhá ve vodě (viz obr.11).



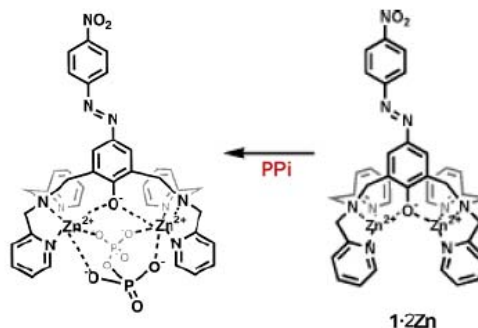
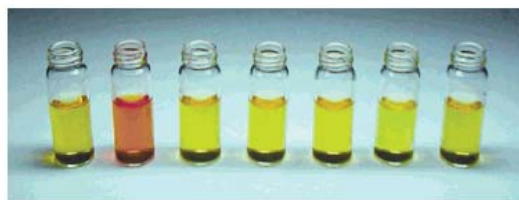
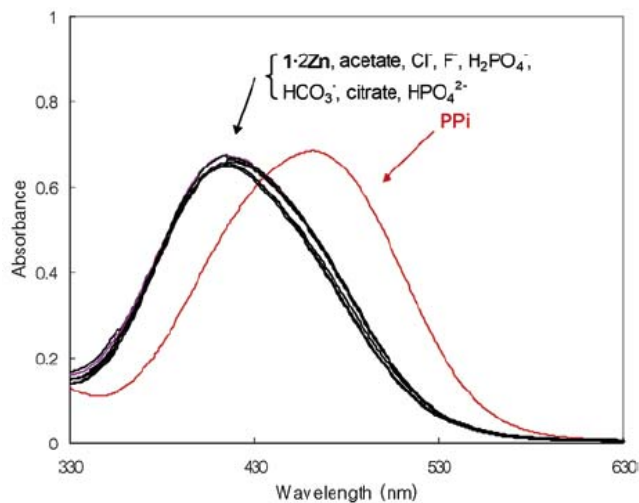
Obr.11: Schéma fungování dvojjaderného „zinečnatého“ sensoru odvozeného od DPA.

Obrázek převzat z citace [17].

### 1.3 Metody měření interakce mezi aniontem a receptorem<sup>[1]</sup>

Pro studium interakce a selektivity receptorů lze použít několik metod, jejichž cílem je zjistit konstanty stability mezi receptorem a iontem. Tato měření většinou zahrnují titraci receptoru iontem, čímž lze zjistit, jestli vůbec k interakci dochází. Ke sledování výsledků se nejčastěji používají spektroskopické či kalorimetrické metody jako jsou NMR, UV-VIS absorpční spektroskopie, fluorescenční emisní spektroskopie a isothermální titrační kalorimetrie (ITC z angl. isothermal titration calorimetry). Každá z těchto technik sleduje jinou interakci nebo může pohlížet na systém ion-receptor jako na celek. (Např.: Sledování NH posunů pomocí  $^1\text{H}$  NMR; sledování celkové energie systému pomocí ITC; sledování optických změn pomocí absorpční/emisní spektroskopie).

Pro různé techniky sledování interakce je potřeba i různá koncentrace sledovaných vzorků ( $10^{-3}$  M pro NMR,  $10^{-4}$  M pro ITC a  $10^{-5}$  M či menší pro UV-VIS a fluorescenční spektroskopii). Měření se také zpravidla provádí v různých rozpouštědlech díky ovlivňování interakce jejich polaritou, a proto se většinou používají pro studium aprotická organická rozpouštědla, ve kterých se studované systémy i velice dobře rozpouštějí. Ovšem často nastává problém se suchostí sledovaného systému, který bývá hygroskopický.



Obr.12: Sensor pro heptaoxidofosforečnanový anion (pyrofosfát, PPI).

Sensor reaguje na navázání PPI změnou barvy (viz vialky; zleva: samotný sensor, sensor + PPI, sensor + citrát, sensor + hydrogenfosforečnan, sensor + dihydrogenfosforečnan, sensor + acetát, sensor + fluorid). V grafu (UV-VIS spektrum) je vidět posun absorpčního pásu po smíchání roztoku sensoru s roztokem PPI. Obrázky převzaty z citace [18].

## **2. Cíl práce**

Cílem této diplomové práce bylo studium dvojjaderných komplexů, které by mohly být použity jako aniontové receptory pro oxoanionty, a sledování vlivu struktury a stereochemie připravených komplexů na interakce v systému ligand – kov – anion, jak v pevné fázi, tak i v roztoku. Jako metoda pro studium interakcí v roztoku byla vybrána UV-VIS spektroskopie, informace týkající se pevné fáze byly získávány pomocí rentgenostrukturní analýzy monokrystalů. Jako ligand pro syntézu těchto komplexů byl použit 2,6-bis[(*N*-methylpiperazin-1-yl)methyl]-4-formyl fenol.

### 3. Experimentální část

#### 3.1 Seznam použitých chemikálií

##### **Rozpouštědla:**

acetonitril	p.a., Penta
acetonitril, sušený	předsušený s $P_4O_{10}$ , destilovaný, uchovávaný nad molekulovým sítem
destilovaná voda	získána deionizací pitné vody
deuterovaná voda (pro NMR)	99,8 %, + <i>t</i> -BuOH
diethylether	p.a., Lach-Ner
ethanol	denaturovaný hexanem
methanol	p.a., Lach-Ner
methanol (pro UV-VIS)	≥ 99,9 % A.C.S., spectrometric grade, Aldrich
methanol, sušený	předsušený s KOH, destilovaný, uchovávaný nad molekulovým sítem
tetrahydrofuran	p.a., Lach-Ner
toluen	p.a., Penta

##### **Sušidla:**

hydroxid draselný	čistý, Penta
molekulové síto 4	Fluka
oxid fosforečný	p.a., Penta

## Ostatní chemikálie:

bromid sodný	čistý, Lachema
dichlorido-cyklooktadienyl palladnatý komplex	připraveno dříve v laboratoři
dusičnan kobaltnatý, hexahydrát	Lachema
dusičnan měďnatý; 3,63 H <sub>2</sub> O	Lachema; obsah vody stanoven chelatomrickou titrací (viz kapitola 3.2.7)
dusičnan nikelnatý, hexahydrát	Lachema
dusičnan sodný	čistý, Lachema
dusičnan vápenatý, tetrahydrát	připraveno dříve v laboratoři
hydroxid sodný	p.a., Penta
chlorid měďnatý, dihydrát	Lachema
chloristan hořečnatý, hexahydrát	Reachim
chloristan měďnatý, hexahydrát	připraveno dříve v laboratoři
chloristan sodný	čistý, Lachema
chloristan zinečnatý, hexahydrát	připraveno dříve v laboratoři
kyselina fenylboronová	≥ 97 %, Fluka
kyselina fenylfosfinová	99 %, Aldrich
kyselina fenylfosfonová	> 98 %, Fluka
kyselina chloristá	70 %, Aldrich
kyselina octová	99 %, p.a., Penta
kyselina trifluorooctová	99 %, Acros
kyselina trichlorooctová	čistá, Aldrich
octan kademnatý, dihydrát	Lachema
octan měďnatý, monohydrát	Lachema
octan palladnatý	připraveno dříve v laboratoři
octan zinečnatý, dihydrát	Lachema
oxid měďnatý	čistý, Lachema
thiokyanatan sodný	čistý, Lachema
trifluorooctan palladnatý	98 %, Aldrich
trifluorooctan rtuťnatý	připraveno dříve v laboratoři

## **3.2 Metody charakterizace látek**

### **3.2.1 Rentgenová strukturní analýza**

Monokrystaly vhodné pro rentgenostrukturní analýzu byly převedeny z matečného roztoku do perfluorovaného oleje (perfluoropolyalkyl ether), zachyceny na skleněné vlákno a ochlazeny na 150 K.

Difrakční data pro monokrystaly byla získána měřením na difraktometru Nonius Kappa CCD, vybaveném plošným detektorem firmy Bruker ApexII a chladicím zařízením Cryostream Cooler (Oxford Cryosystems), při teplotě 150 K. Použité záření  $\text{MoK}\alpha$  monochromatizované grafitovým monochromátorem mělo vlnovou délku  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ . Naměřená data byla zpracována pomocí souboru programů Apex2.<sup>[19]</sup>

Fázový problém byl řešen přímými metodami (SHELXS).<sup>[20]</sup> Upřesnění struktury bylo prováděno programem SHELXL97.<sup>[21]</sup> Vodíkové atomy vázané na atom uhlíku byly fixovány v teoretických polohách s izotropními teplotními faktory rovnými 1,2 násobku nebo 1,5 násobku izotropního teplotního faktoru jejich vazebného partnera.

Obrázky struktur byly vytvořeny programem Platon.

### **3.2.2 UV-VIS spektroskopie**

Absorbční spektra byla měřena na dvoupaprskovém UV/VIS spektrofotometru UNICAM UV 300 pomocí softwaru Vision32. Největší rozsah měření byl 200 až 800 nm, šířka štěrbin byla 2,0 nm. Měření probíhala za laboratorní teploty. Hodnoty vlnových délek odpovídající maximům absorpčních pásů jsou uváděny v jednotkách nm.

### **3.2.3 IR spektroskopie**

IR spektra byla měřena pomocí jednopaprskového spektrometru FTIR Magna 760 firmy Nicolet metodou difúzní reflexe (DRIFTS). Spektra byla měřena v rozmezí vlnočtů 400 až 4000  $\text{cm}^{-1}$  se spektrálním rozlišením 4  $\text{cm}^{-1}$ . Počet scanů byl 128. Hodnoty v charakteristikách látek jsou uváděny v jednotkách  $\text{cm}^{-1}$  a jsou zaokrouhleny na jednotky.

### 3.2.4 NMR spektroskopie

Spektra NMR byla měřena na přístroji Varian Unity INOVA 300. Vodíková spektra  $^1\text{H}$  NMR byla měřena při rezonanční frekvenci 299,941 MHz. Všechna měření probíhala při teplotě 25 °C. Všechny hodnoty posunů u charakterizací jsou uváděné v jednotkách ppm a zaokrouhleny na dvě desetinná místa.

### 3.2.5 Elementární analýza

Elementární analýza byla provedena na Ústavu makromolekulární chemie AV ČR v Praze. Stanoveny byly hmotnostní obsahy prvků: C, H, N, Cl, Cu. Hmotnostní obsahy jsou uváděny v procentech se dvěma desetinnými čísly.

### 3.2.6 Fluorescenční emisní spektroskopie

Měření byla prováděna na luminiscenčním spektrometru AMINCO Bowman Series2 za pomoci softwaru AB2 (verze 5.50). Rychlost scanu byla 5 nm/s. Všechna měření probíhala za laboratorní teploty.

### 3.2.7 Chelatometrická titrace

U dusičnanu měďnatého, který byl použit při syntézách, bylo třeba stanovit obsah vody. Roztok dusičnanu měďnatého byl titrován roztokem chelatonu 3 na murexid v amoniakálním prostředí.<sup>[22]</sup>

### 3.2.8 Potenciometrická titrace

Veškerá potenciometrická měření byla prováděna při  $25 \pm 0,1$  °C (udržováno pomocí termostatu) pod vlhkou argonovou atmosférou pomocí kombinované skleněné/argentochloridové elektrody GK 2401B (Radiometer Analytical) a pH-metru PH240 (Radiometer Analytical). Vzorek byl titrován roztokem hydroxidu tetramethylamonia pomocí automatické byrety ABU 901. Získaná data byla zpracována programem OPIUM.<sup>[23]</sup>

### **3.3 Syntetická část**

#### **3.3.1 Příprava trifluorooctanu měďnatého**

Do vialky bylo naváženo 0,80 g (10 mmol) oxidu měďnatého a přidáno 5 ml destilované vody. K suspenzi byl přikapán 1 ml (14 mmol) kyseliny trifluorooctové za míchání. Směs byla míchána a zahřívána na teplotu 50 °C po dobu 3 hodin a posléze přefiltrována přes filtrační papír do 25 ml baňky. Modrý roztok byl zahuštěn na poloviční objem a dán do lednice.

Poznámka: Jelikož postup nevedl k pevnému produktu, a ani se ho nepodařilo vysrážet ethanolem, byla látka odpařena do oleje a po přidavku ethanolu ponechána v otevřené baňce na stole. Po odpaření rozpouštědla byla pevná látka sušena v exsikátoru nad KOH.

Výtěžek: 0,80 g (33 % pro trihydrát) světle modré pevné látky.

Charakterizace:

Elementární analýza: Nalezeno: C 14,05; H 0,67; Cu 22,08. Vypočteno pro  $C_4O_4F_6Cu \cdot 3H_2O$ : C 13,97; H 1,75; Cu 18,50.

#### **3.3.2 Příprava trichlorooctanu měďnatého**

Do vialky bylo naváženo 0,60 g (7,5 mmol) oxidu měďnatého a byl přikapán roztok 1,64 g (10 mmol) kyseliny trichlorooctové v 6 ml vody za míchání. Směs byla míchána a zahřívána na teplotu 50 °C po dobu 2 hodin a posléze přefiltrována přes filtrační papír do 25 ml baňky. Modrý roztok byl zahuštěn na poloviční objem a dán do lednice.

Poznámka: Jelikož postup nevedl k pevnému produktu, a ani se ho nepodařilo vysrážet ethanolem, byla látka odpařena do vlhké pevné látky a po rozpuštění v ethanolu ponechána v otevřené baňce na stole. Po odpaření rozpouštědla zbyla v baňce velmi vlhká látka, která byla usušena do sucha v exsikátoru nad KOH.

Výtěžek: 0,38 g (18 % pro dihydrát) světle modré pevné látky.

Charakterizace:

Elementární analýza: Nalezeno: C 11,14; H 0,18; Cl 50,09; Cu 16,81. Vypočteno pro  $C_4O_4Cl_6Cu \cdot 2H_2O$ : C 11,31; H 0,94; Cl 50,14; Cu 14,98.

### 3.3.3 Příprava ligandu 2,6-bis[(*N*-methylpiperazin-1-yl)methyl]-4-formyl fenolu (*L1*)

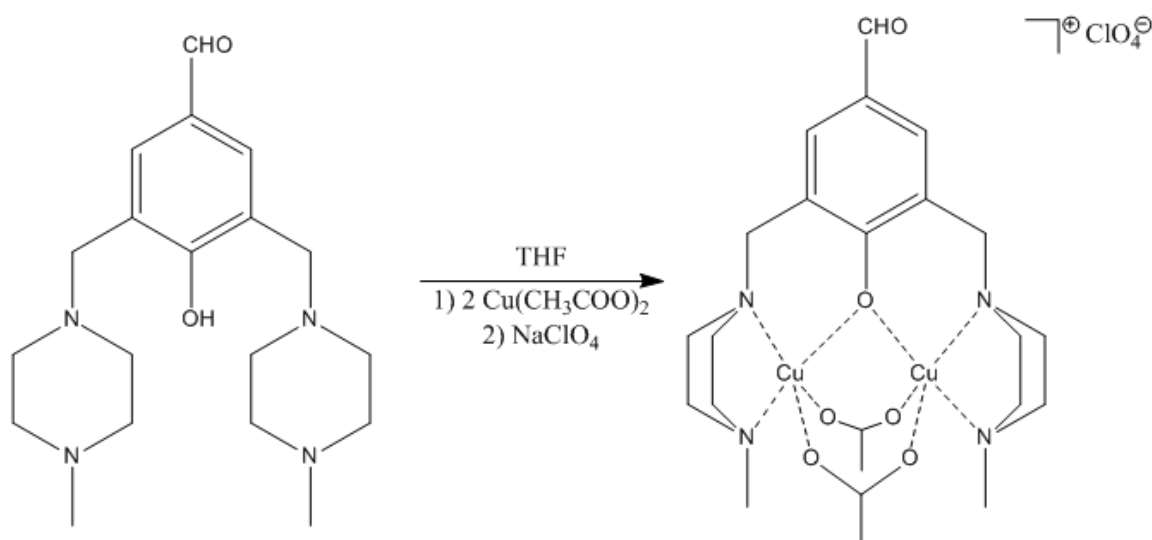
Ligand 2,6-bis[(*N*-methylpiperazin-1-yl)methyl]-4-formyl fenol byl připraven Mannichovou reakcí (aldolizační reakce v přítomnosti sekundárního aminu, který se stává součástí produktu<sup>[24]</sup>) z *p*-hydroxybenzaldehydu, *N*-methylpiperazinu a formaldehydu dříve popsaným postupem.<sup>[25],[26]</sup>

Charakterizace: TLC, <sup>1</sup>H a <sup>13</sup>C NMR, ESI MS, IR → odpovídá citaci [25].

UV-VIS (H<sub>2</sub>O): 330, 238, 206; (MeOH): 288, 228, 206; (MeCN): 288, 228, 203.

Elementární analýza (%): Nalezeno: C 64,37; H 8,43; N 15,56. Vypočteno pro C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>·1/2H<sub>2</sub>O: C 64,19; H 8,79; N 15,76.

### 3.3.4 Příprava komplexu [Cu<sub>2</sub>*L1*(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]*ClO*<sub>4</sub>



Reakční schéma přípravy komplexu [Cu<sub>2</sub>*L1*(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]*ClO*<sub>4</sub> pro postup č. 1.

#### Postup č. 1:

Do 100 ml baňky bylo naváženo 0,20 g (1 mmol) monohydrátu octanu měďnatého, který byl částečně rozpuštěn v 30 ml THF (za varu se octan rozpustil zcela a vznikl čirý roztok, který se pomalým chladnutím kalil). Do baňky byl přilít roztok 0,17 g (0,5 mmol) ligandu *L1* v 5 ml THF, což vedlo ke vzniku tmavě zeleného čirého roztoku, který se po přidavku roztoku 0,06 g (0,5 mmol) chloristanu sodného ve 2 ml THF opět zakalil. Baňka byla ponechána otevřená na stole a přes noc se objevily krystalky, které byly odsáty na fritě a sušeny tři dny v exsíkátoru.

Výtěžek: 0,22 g (65 %) tmavě zelených krystalků.

Charakterizace:

IR: 3432 (w, b), 2879 (vw, b), 1682 (m), 1601 (vs), 1469 (m), 1407 (s), 1361 (vw), 1341 (w), 1305 (m), 1289 (w), 1224 (vw), 1181 (vw), 1146 (s), 1093 (vs), 1008 (vw), 964 (vw), 935 (vw), 904 (vw), 812 (m), 779 (m), 725 (w), 667 (m), 624 (s), 588 (w), 569 (w), 521 (w), 466 (w).

UV-VIS (H<sub>2</sub>O): 312, 235, 204; (MeOH): 283, 229, 205.

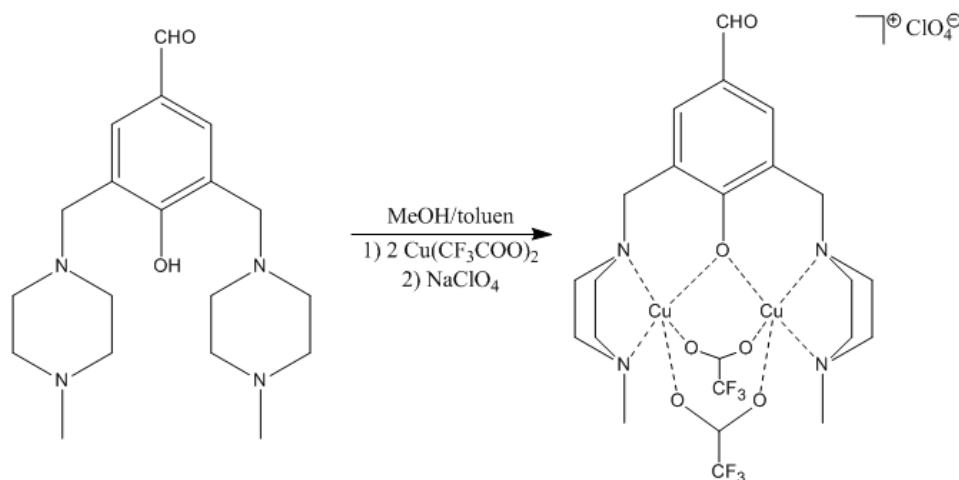
Elementární analýza (%): Nalezeno: C 38,62; H 4,74; N 7,10; Cu 15,09. Vypočteno pro C<sub>23</sub>H<sub>35</sub>N<sub>4</sub>O<sub>10</sub>ClCu<sub>2</sub>: C 40,03; H 5,08; N 8,12; Cu 18,42. Vypočteno pro C<sub>23</sub>H<sub>35</sub>N<sub>4</sub>O<sub>10</sub>ClCu<sub>2</sub>·THF: C 42,55; H 5,65; N 7,35; Cu 16,69.

Postup č. 2:

Do 50 ml baňky bylo naváženo 0,20 g (1mmol) monohydrátu octanu měďnatého a přidáno 5 ml suchého methanolu. Suspenze byla refluxována 30 minut s 0,6 g molekulového síta a sušící trubičkou. Poté byl do baňky přidán roztok 0,17 g (0,5 mmol) ligandu *LI* v 10 ml suchého methanolu a v refluxování se pokračovalo další 2 hodiny, po jejichž uplynutí byl do baňky přidán roztok 0,06 g (0,5 mmol) chloristanu sodného v 2,5 ml suchého methanolu a směs byla ještě jednu hodinu refluxována. Výsledný roztok byl ponechán uzavřený na stole a další den byl po odstranění molekulového síta zahuštěn na 2/3 původního objemu pomocí rotační vakuové odparky. Roztok byl ponechán uzavřený na stole a další den byl umístěn do lednice, kde se již po 2 hodinách objevily dlouhé jehličkovité krystalky. Po vyndání z lednice byly krystaly odsáty na fritě a sušeny dva dny v exsikátoru nad KOH.

Výtěžek: 0,19 g (55 %) tmavě zelených krystalků.

### 3.3.5 Příprava komplexu $[Cu_2LI(CF_3COO)_2(ClO_4)][Cu_2LI(CF_3COO)_2]ClO_4$



*Reakční schéma přípravy komplexu  $[Cu_2LI(CF_3COO)_2(ClO_4)][Cu_2LI(CF_3COO)_2]ClO_4$ .  
(Pro přehlednost je uvedena pouze jedna nezávislá molekula produktu, a to ta bez koordinovaného chloristanu.)*

Do 25 ml baňky bylo naváženo 162,8 mg (0,5 mmol) dihydrátu trifluoroctanu měďnatého, který byl následně rozpuštěn v 8 ml methanolu a k tomuto roztoku byl přidán roztok 86,6 mg (0,25 mmol) ligandu *L1* ve 2 ml methanolu a poté i roztok 30,6 mg (0,25 mmol) chloristanu sodného v 1 ml methanolu. Do takto vzniklého roztoku byly následně přidány 2,2 ml toluenu a reakční směs byla ponechána do dalšího dne v uzavřené baňce na stole. Poté byla baňka otevřena a roztok byl zahušťován při laboratorní teplotě. Po odpaření 3/4 původního objemu se objevily na dně baňky tmavě zelené krystaly, které byly odsáty na fritě a sušeny dva dny v exsikátoru.

**Poznámka:** Při rychlém odpařování se mohou na stěnách baňky nad roztokem objevit „provazce“ pevné látky. Tuto pevnou látku je třeba seškrábnout či spláchnout do reakční směsi a rozmíchat. Uzavření baňky a ponechání roztoku v klidu má za následek, že se na dně baňky objeví tmavě zelené krystalky.

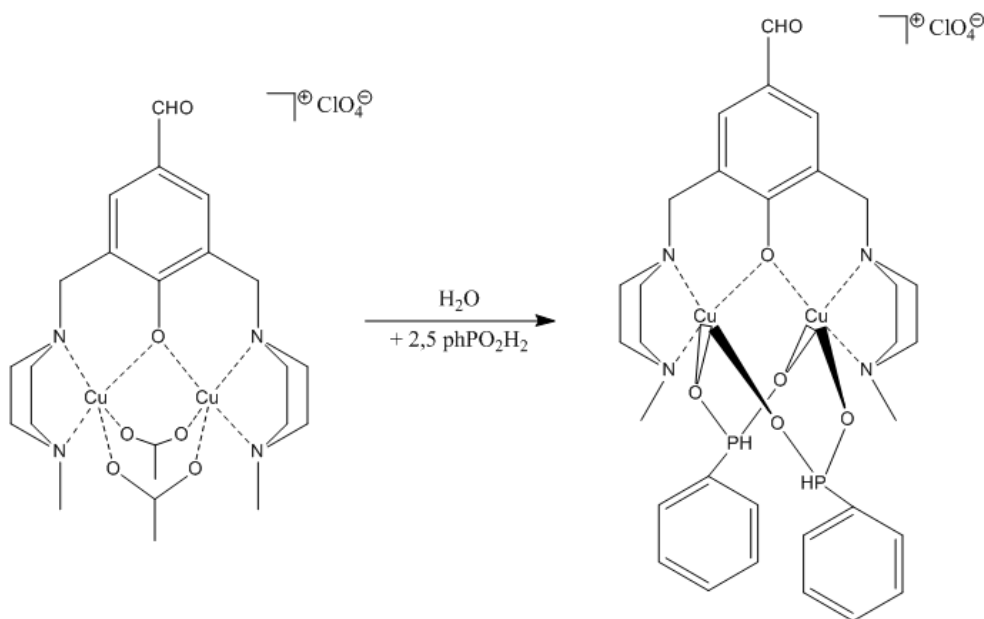
**Výtěžek:** 125,6 mg (63 %) tmavě zelených krystalů.

**Charakterizace:**

IR: 2880 (vw, b), 1702 (vs), 1605 (w), 1578 (vw), 1487 (vw), 1471 (w), 1449 (w), 1328 (vw), 1315 (w), 1305 (w), 1272 (vw), 1208 (vs), 1187 (s), 1147 (s), 1103 (m), 1082 (s), 1040 (vw), 1011 (vw), 967 (vw), 896 (vw), 943 (w), 812 (w), 795 (w), 781 (w), 723 (m), 623 (m), 592 (vw), 570 (vw), 522 (vw), 473 (vw).

UV-VIS ( $H_2O$ ): 312, 235, 205.

### 3.3.6 Příprava komplexu $[\text{Cu}_2\text{LI}(\text{phPO}_2\text{H})_2]\text{ClO}_4$



Reakční schéma přípravy komplexu  $[\text{Cu}_2\text{LI}(\text{phPO}_2\text{H})_2]\text{ClO}_4$  pro postup č. 1.

#### Postup č. 1:

Do 50 ml baňky bylo naváženo 100 mg (0,145 mmol) komplexu  $[\text{Cu}_2\text{LI}(\text{CH}_3\text{COO})_2]\text{ClO}_4$  a rozpuštěno v 10 ml destilované vody. Do baňky byl poté za míchání přikapán roztok 51,5 mg (0,363 mmol) kyseliny fenylfosfinové ve 4 ml destilované vody (kyselina byla rozpuštěna za tepla pomocí horkovzdušné pistole). Baňka byla ponechána na stole přes noc a další den byl roztok zahuštěn asi na 1/5 původního objemu. Roztok byl ponechán v otevřené baňce na stole. Asi po týdnu byla látka izolována – zbylý roztok byl odsán pastérkou a krystaly byly vysušeny mezi kousky filtračního papíru, a poté byly umístěny do exsikátoru.

Poznámka: Kyselina byla přidána v mírném nadbytku; molární poměr komplex:kyselina = 1:2,5.

Výtěžek: 50,2 mg (41 %) tmavě zelených krystalů.

#### Charakterizace:

IR: 3483 (w, b), 2885 (vw, b), 2324 (w, b), 1680 (s), 1604 (m), 1576 (w), 1469 (m), 1447 (w), 1437 (m), 1386 (vw), 1342 (vw), 1302 (s), 1274 (vw), 1226 (vw), 1175 (vs), 1148 (s), 1135 (vs), 1101 (vs), 1088 (vs), 1055 (vs), 1055 (vs), 1047 (vs), 1023 (w), 1005 (w), 982 (m), 900 (vw), 811 (vw), 781 (w), 746 (w), 709 (vw), 692 (w), 624 (m), 582 (vw), 547 (m), 486 (m), 458 (w).

### Postup č. 2:

Do vialky bylo naváženo 10,1 mg (0,015 mmol) komplexu  $[\text{Cu}_2\text{LI}(\text{CH}_3\text{COO})_2]\text{ClO}_4$  a rozpuštěno ve 2 ml destilované vody. Do vialky byl poté přikapán roztok 5,2 mg (0,036 mmol) kyseliny fenyfosfinové v 0,5 ml destilované vody s 1,5 mg (0,036 mmol) hydroxidu sodného v 0,5 ml vody – roztok hydroxidu byl přilít k roztoku kyseliny a výsledný roztok byl přikapán do roztoku komplexu. Obsah vialky byl míchán při laboratorní teplotě 30 minut a poté odpařován při laboratorní teplotě. Po 34 dnech vznikly ve vialce tmavě zelené krystaly.

### Charakterizace:

Parametry získané rentgenostrukturní analýzou monokrystalu:

<b>a</b> [Å]	12,525(16)
<b>b</b> [Å]	12,592(17)
<b>c</b> [Å]	12,890(18)

<b><math>\alpha</math></b> [°]	87,56(3)
<b><math>\beta</math></b> [°]	87,82(3)
<b><math>\gamma</math></b> [°]	68,09(3)

<b>V</b> [Å <sup>3</sup> ]	1884(5)
<b>buňka</b>	trojklonná
<b>počet reflexí</b>	82

### **3.3.7 Příprava komplexu z trichlorooctanu měďnatého**

Do vialky bylo naváženo 21,2 mg (0,05 mmol) dihydrátu trichlorooctanu měďnatého, který byl následně rozpuštěn v 1 ml THF a k tomuto roztoku byl přidán roztok 8,7 mg (0,025 mmol) ligandu *LI* v 0,5 ml THF a poté i roztok 3,1 mg (0,025 mmol) chloristanu sodného v 0,2 ml THF. Roztok byl odpařen při LT na polovinu objemu a umístěn na dva dny do lednice. Poté byla pevná látka izolována odsátím na fritě a sušena v exsikátoru 3 dny.

Výtěžek: 4,8 mg tmavě zelené pevné látky.

### Charakterizace:

IR: 3448 (w, b), 2874 (vw, b), 1676 (s), 1600 (s), 1473 (m), 1445 (m), 1384 (w), 1304 (s), 1224 (vw), 1180 (w), 1148 (s), 1104 (vs), 942 (w), 903 (w), 809 (w), 781 (w), 729 (w), 681 (vw), 626 (m), 587 (vw).

UV-VIS (H<sub>2</sub>O): 308, 235, 204.

### **3.3.8 Příprava komplexu z dusičnanu měďnatého – $\text{Cu}_2\text{LI}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**

Do 25 ml baňky bylo naváženo 126,4 mg (0,5 mmol) dusičnanu měďnatého (3,63 hydrát), který byl následně rozpuštěn v 10 ml methanolu, a k tomuto roztoku byl přidán roztok 86,6 mg (0,25 mmol) ligandu *LI* ve 4 ml methanolu. Roztok byl ponechán v uzavřené

baňce na stole a další den byl do baňky přidán roztok 21,3 g (0,25 mmol) dusičnanu sodného ve 2 ml methanolu. Vše bylo zamícháno a mírně zahřáto pomocí horkovzdušné pistole. Vznikl čirý zelený roztok, který byl ponechán v otevřené baňce na stole po tři dny, a poté byla baňka umístěna na den do lednice. Pevná látka byla izolována pomocí frity a následně i s fritou umístěna na tři dny do exsikátoru nad KOH.

Poznámka: Matečný roztok byl poté odpařován pomocí rotační vakuové odparky, kde došlo po odpaření asi 2 ml téměř k úplnému odbarvení tmavě zeleného roztoku.

Výtěžek: 0,11 g (58 %) tmavě zelených krystalů.

Charakterizace:

IR: 3448 (vw, b), 3034 (w, b), 2757 (vw, b), 1671 (w), 1601 (m), 1483 (s), 1449 (s), 1383 (vs), 1364 (vs), 1289 (vs), 1191 (vw), 1152 (m), 1104 (w), 1062 (w), 1012 (m), 981 (w), 900 (w), 825 (w), 810 (w), 789 (vw), 759 (w), 737 (w), 680 (w), 661 (w), 632 (w), 597 (w), 496 (w), 462 (w).

UV-VIS (H<sub>2</sub>O): 312.

Elementární analýza (%): Nalezeno: C 30,04; H 4,13; N 14,72; Cu 15,93; C : H : N : Cu = 9,99 : 16,5 : 3,96 : 1. Vypočteno pro C<sub>19</sub>H<sub>32</sub>N<sub>8</sub>O<sub>14</sub>Cu<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O: C 30,10; H 4,75; N 14,78; Cu 16,78.

### 3.3.9 Příprava komplexu z chloristanu měďnatého

Do 25 ml baňky bylo naváženo 18,7 mg (0,05 mmol) hexahydrátu chloristanu měďnatého a přidán 1 ml suchého methanolu a 0,3 g molekulového síta. Poté byl do baňky přidán roztok 8,7 mg (0,025 mmol) ligandu *LI* v 0,6 ml suchého methanolu. Vznikla zelená sraženina a tato suspenze byla refluxována se sušící trubičkou 2 hodiny, po jejichž uplynutí byl do baňky přidán roztok 3,1 mg (0,025 mmol) chloristanu sodného v 0,5 ml suchého methanolu a směs byla ještě jednu hodinu refluxována. Výsledný roztok byl ponechán uzavřený na stole a další den byla sraženina odsáta na fritě a umístěna na týden do exsikátoru.

Výtěžek: 15,5 mg tmavě zelené pevné látky.

Charakterizace:

IR: 3092 (w, b), 2734 (vw, b), 1678 (w), 1604 (m), 1490 (w), 1457 (w), 1320 (w), 1096 (vs, b), 981 (m), 947 (w), 904 (w), 806 (w), 735 (w), 624 (s), 494 (m, b).

UV-VIS (H<sub>2</sub>O): 312, 234, 204.

### 3.3.10 Příprava komplexu z chloridu měďnatého

Do vialky bylo naváženo 8,5 mg (0,05 mmol) dihydrátu chloridu měďnatého, který byl následně rozpuštěn v 1 ml THF a k tomuto roztoku byl přidán roztok 8,7 mg (0,025 mmol) ligandu *L1* v 0,4 ml THF. Po přidání roztoku ligandu k roztoku chloridu vznikla zeleno-hnědá sraženina, která byla následujícího dne izolována odsátím na fritě a sušena dva dny v exsikátoru.

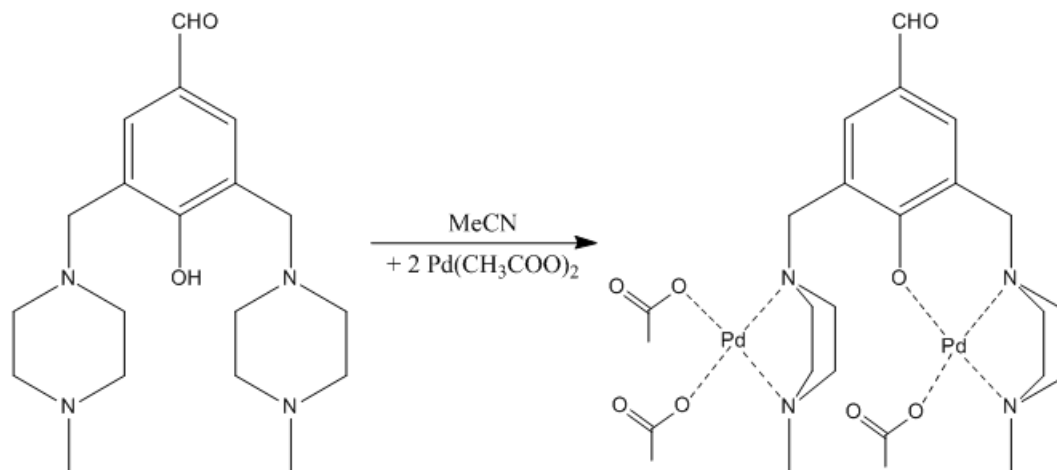
Výtěžek: 8,8 mg tmavě zelené pevné látky.

Charakterizace:

IR: 3448 (w, b), 2960 (vw, b), 2871 (vw, b), 2725 (vw, b), 1675 (s), 1600 (vs), 1482 (s), 1448 (s), 1380 (w), 1362 (w), 1324 (vs), 1179 (vw), 1150 (vs), 1104 (vw), 1086 (vw), 1057 (vw), 1014 (w), 979 (m), 944 (vw), 900 (w), 806 (w), 786 (vw), 759 (w), 730 (w), 679 (w), 658 (w), 612 (m), 584 (m), 517 (m), 462 (m).

UV-VIS (H<sub>2</sub>O): 312, 235, 204.

### 3.3.11 Příprava komplexu [Pd<sub>2</sub>L1(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>]



*Reakční schéma přípravy komplexu [Pd<sub>2</sub>L1(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>] pro postup č. 1.*

Postup č. 1:

Do 100 ml baňky bylo naváženo 0,31 g (1,4 mmol) octanu palladnatého, který byl následně téměř zcela rozpuštěn ve 20 ml acetonitrilu za míchání a ohřívání horkovzdušnou pistolí. Roztok byl přefiltrován do 50 ml baňky, a k tomuto roztoku byl přidán roztok 0,24 g (0,7 mmol) ligandu *L1* v 5 ml acetonitrilu. Baňka s roztokem byla ponechána volně odpařovat

na vzduchu při laboratorní teplotě. Další den byl roztok naočkován krystalkem, získaným syntézou v menším množství (viz poznámka č. 1), a umístěn do mrazáku, kde byl ponechán týden krystalovat. Poté byl roztok nad pevnou látkou dekantován a pevná látka byla vysušena při laboratorní teplotě na vzduchu.

Poznámka č. 1: Do vialky bylo naváženo 11,2 mg (0,05 mmol) octanu palladnatého, který byl následně rozpuštěn v 1 ml acetonitrilu a do kterého byl přidán roztok 8,7 mg (0,025 mmol) ligandu *LI* v 0,5 ml acetonitrilu. Polovina roztoku byla odpařována na vzduchu za laboratorní teploty jeden den, a poté byl roztok umístěn do lednice a následně do mrazáku. Po dvou týdnech byla získána pevná látka, která byla sušena za laboratorní teploty.

Poznámka č. 2: Matečný louh byl po izolaci látky zahuštěn pomocí rotační vakuové odparky na polovinu objemu a umístěn na týden do mrazáku. Roztok nad pevnou látkou byl potom odsán a pevná látka schla za laboratorní teploty.

Výtěžek: 0,35 g (70 %) oranžových krystalků. Druhý podíl (viz poznámka č. 2): 0,07 g (14 %).

Charakterizace:

IR: 3463 (m, b), 3011 (vw, b), 2924 (vw, b), 2715 (vw), 1675 (s), 1593 (vs), 1465 (m), 1435 (m), 1385 (s), 1360 (w), 1333 (m), 1316 (s), 1285 (m), 1268 (w), 1227 (vw), 1178 (vw), 1149 (m), 1103 (vw), 1074 (vw), 1054 (vw), 1015 (vw), 930 (vw), 909 (vw), 898 (vw), 804 (w), 718 (w), 686 (m), 637 (w), 620 (w), 604 (w), 572 (w), 509 (w), 491 (w), 456 (w).

UV-VIS (H<sub>2</sub>O): 297, 208; (MeCN): 311, 221.

Elementární analýza (%): Nalezeno: C 38,08; H 4,85; N 7,16. Vypočteno pro C<sub>25</sub>H<sub>33</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>Pd<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O: C 38,03; H 5,58; N 7,10.

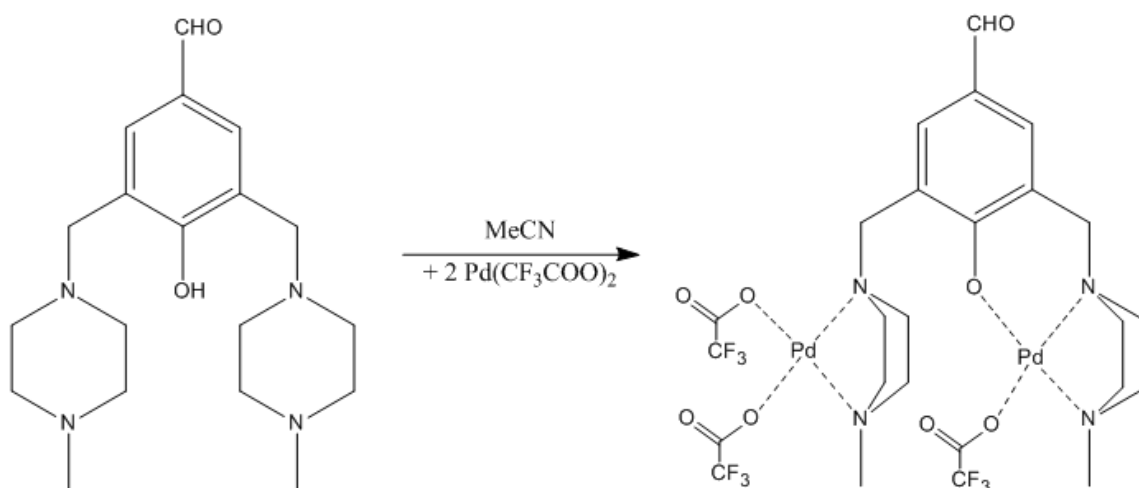
<sup>1</sup>H NMR (D<sub>2</sub>O, ref. = H<sub>2</sub>O = 4,80): 1,94 (široký s, 3H, -CCH<sub>3</sub>); 2,34 (d, 12H, -CCH<sub>3</sub> a -NCH<sub>3</sub>); 2,45 (široký m, 2H, -CH<sub>2</sub>- piperazinu); 2,57 (široký m, 2H, -CH<sub>2</sub>- piperazinu); 2,74 (široký m, 2H, -CH<sub>2</sub>- piperazinu); 2,90 (široký m, 2H, -CH<sub>2</sub>- piperazinu); 3,36 (d, 2H, -CH<sub>2</sub>- piperazinu); 3,52 (široký m, 2H, -CH<sub>2</sub>- piperazinu); 3,73 (široký m, 2H, -CH<sub>2</sub>- piperazinu); 3,91 (široký m, 6H, -CH<sub>2</sub>- piperazinu a „ramen“); 7,94 (s, 2H, aromatické); 9,82 (s, 1H, -CHO). Spektrum je zobrazeno na obrázku (viz příloha 8.1a, b).

Postup č. 2:

Do vialky bylo naváženo 11,2 mg (0,05 mmol) octanu palladnatého, který byl následně rozpuštěn v 1 ml tetrahydrofuranu. Vialka s roztokem byla umístěna do vodní lázně o teplotě 50 °C a byl do ní za stálého míchání prikápán roztok 8,7 mg (0,025 mmol) ligandu *LI* v 0,5 ml tetrahydrofuranu. Roztok se zakalil. Vialka byla uzavřena a ponechána

k postupnému chladnutí v teplé vodní lázni. Do dalšího dne vzniklo v reakční směsi kromě sraženiny několik krystalů, které byly použity ke stanovení struktury metodou RTG-difrakce.

### 3.3.12 Příprava komplexu $[Pd_2L1(CF_3COO)_3]$



Reakční schéma přípravy komplexu  $[Pd_2L1(CF_3COO)_3]$ .

Do 25 ml baňky bylo naváženo 83,0 mg (0,25 mmol) trifluoroctanu palladnatého, který byl následně rozpuštěn v 7 ml acetonitrilu, a k tomuto roztoku byl přidán roztok 43,3 mg (0,125 mmol) ligandu *L1* ve 2 ml acetonitrilu. Roztok byl ponechán v otevřené baňce přes noc a další den byl zahuštěn pomocí rotační vakuové odparky na 1/3 objemu. Baňka s roztokem byla uzavřena a umístěna do lednice. Po 5 dnech byla pevná látka odsáta na fritě a sušena v exsikátoru 2 dny.

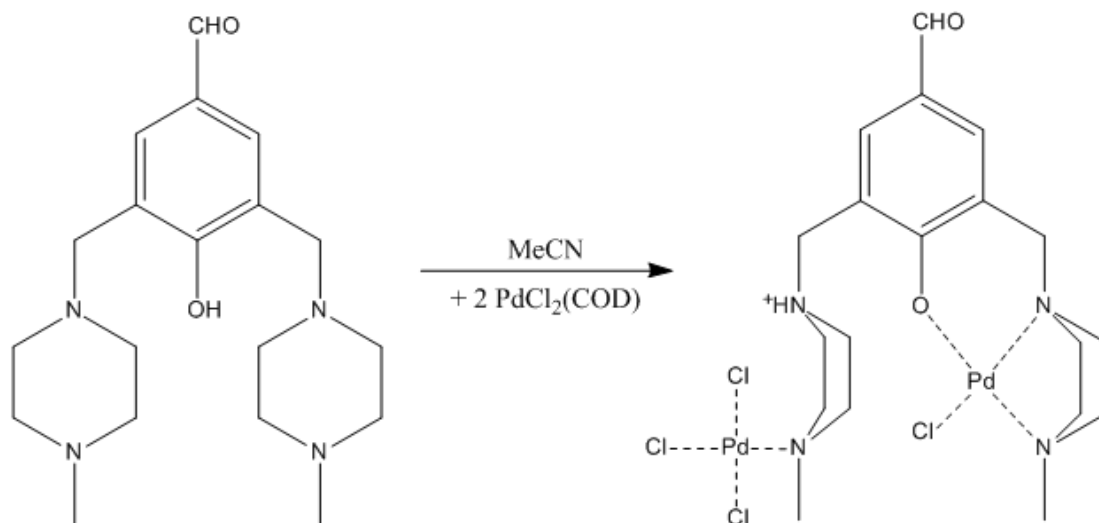
**Poznámka:** Výtěžek získaný postupem popsáním v předchozím textu je příliš malý (4 %), a proto byl matečný roztok ponechán k odpařování při laboratorní teplotě do sucha a následně sušen v exsikátoru.

**Výtěžek:** Celkově 83,5 mg (75 %) oranžových krystalů.

**Charakterizace:**

IR: 3294 (vw), 2988 (m), 2924 (s), 2335 (vs), 2305 (m), 1685 (m), 1602 (w), 1413 (m, b), 1354 (s), 1298 (w, b), 1194 (m), 1145 (m), 1022 (s), 955 (w), 844 (vw), 787 (vw), 729 (w), 624 (vw), 446 (m).

### 3.3.13 Příprava komplexu $[Pd_2LI(Cl)_4]$



*Reakční schéma přípravy komplexu  $[Pd_2LI(Cl)_4]$ .*

Do 50 ml baňky bylo naváženo 0,40 g (1,4 mmol) dichlorido(cyklooktadien)palladnatého komplexu, který byl následně rozpuštěn ve 20 ml acetonitrilu, a k tomuto roztoku byl přidán roztok 0,24 g (0,7 mmol) ligandu *LI* v 5 ml acetonitrilu. Protože se na dně baňky vyloučilo malé množství kovového palladia, byl roztok zfiltrován. Při odpařování za laboratorní teploty vznikly přes noc v roztoku oranžové krystaly. **Poznámka:** Po izolaci krystalů se dalším odpařováním a chlazením nepodařilo získat další část pevné látky.

**Výtěžek:** 0,29 g (59 %) oranžových krystalků.

**Charakterizace:**

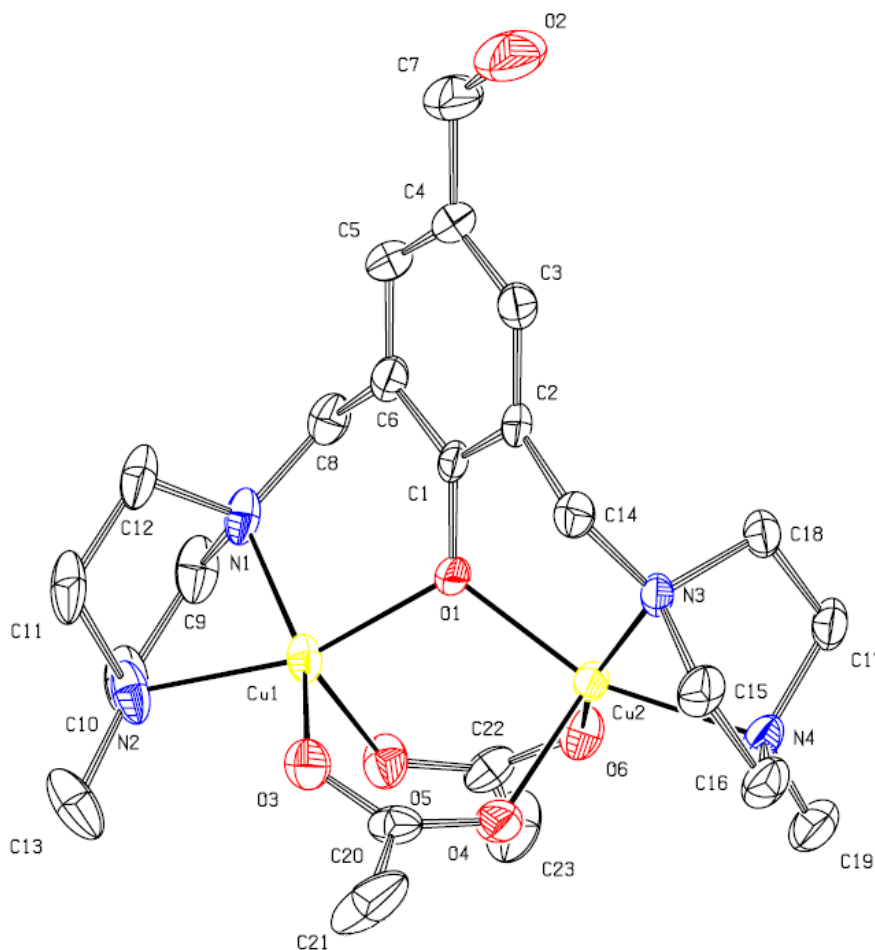
IR: 3470 (w, b), 3059 (m), 3014 (w, b), 2871 (w), 1672 (s), 1661 (s), 1638 (w), 1600 (vs), 1567 (m), 1474 (s), 1454 (s), 1396 (w), 1374 (m), 1355 (w), 1340 (m), 1311 (s), 1287 (s), 1274 (vs), 1247 (m), 1220 (m), 1161 (m), 1146 (vs), 1122 (w), 1100 (m), 1085 (w), 1049 (w), 1014 (w), 988 (m), 953 (m), 936 (w), 901 (m), 874 (vw), 806 (m), 783 (m), 771 (m), 721 (m), 621 (s), 595 (s), 561 (m), 545 (m), 521 (m), 486 (m), 471 (m), 446 (m).

Elementární analýza (%): Nalezeno: C 32,60; H 3,65; N 7,81; Cl 19,62. Vypočteno pro  $C_{19}H_{30}N_4O_2Pd_2$ : C 32,53; H 4,28; N 7,99; Cl 20,26.

### 3.4 Stanovení struktur připravených látek

#### 3.4.1 Stanovení struktury komplexu $[\text{Cu}_2\text{L1}(\text{CH}_3\text{COO})_2]\text{ClO}_4$

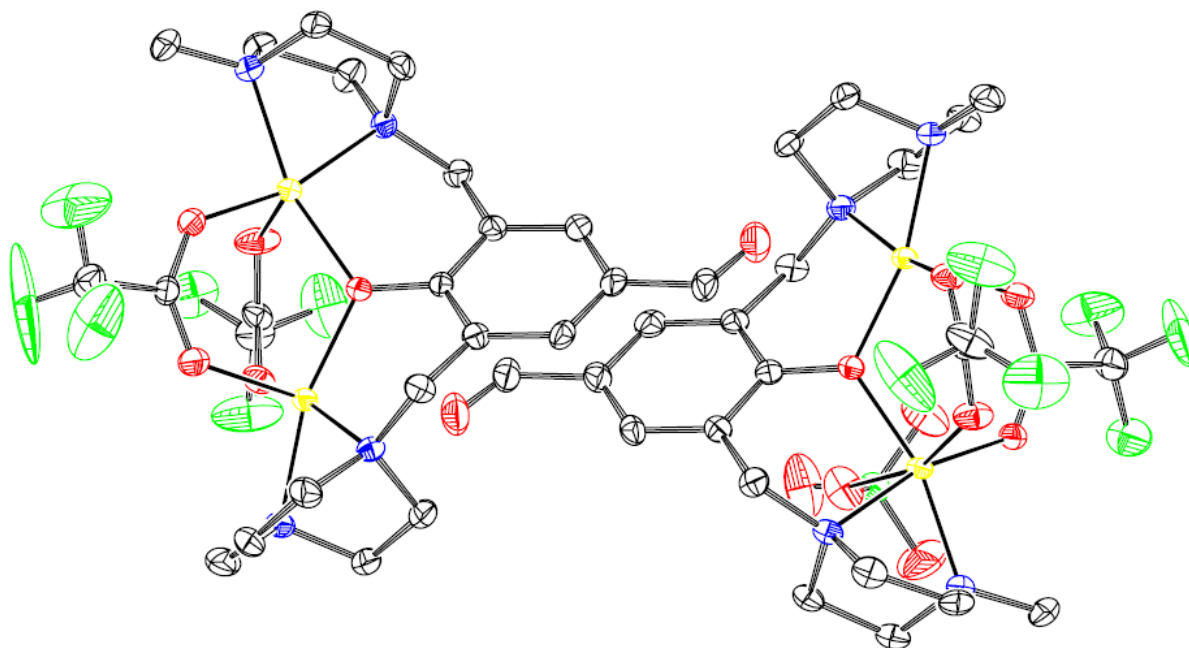
Monokrystaly látek  $[\text{Cu}_2\text{L1}(\text{CH}_3\text{COO})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{THF}$  a  $[\text{Cu}_2\text{L1}(\text{CH}_3\text{COO})_2]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{MeOH}$  vhodné pro stanovení struktury metodou RTG difrakce byly získány přímo z roztoků reakčních směsí (viz kapitola 3.3.4 postup č. 1 pro THF solvatomorf a postup č. 2 pro MeOH solvatomorf). Tmavě zelené jehličkovité krystaly obou látek byly měřeny při teplotě 150 K způsobem popsaným v kapitole 3.2.1. Experimentální data pro RTG-měření jsou shrnuta v tabulkách v příloze (8.2) a to pro oba měřené vzorky. Na obrázku 13 je znázorněna struktura získaná z roztoku THF.



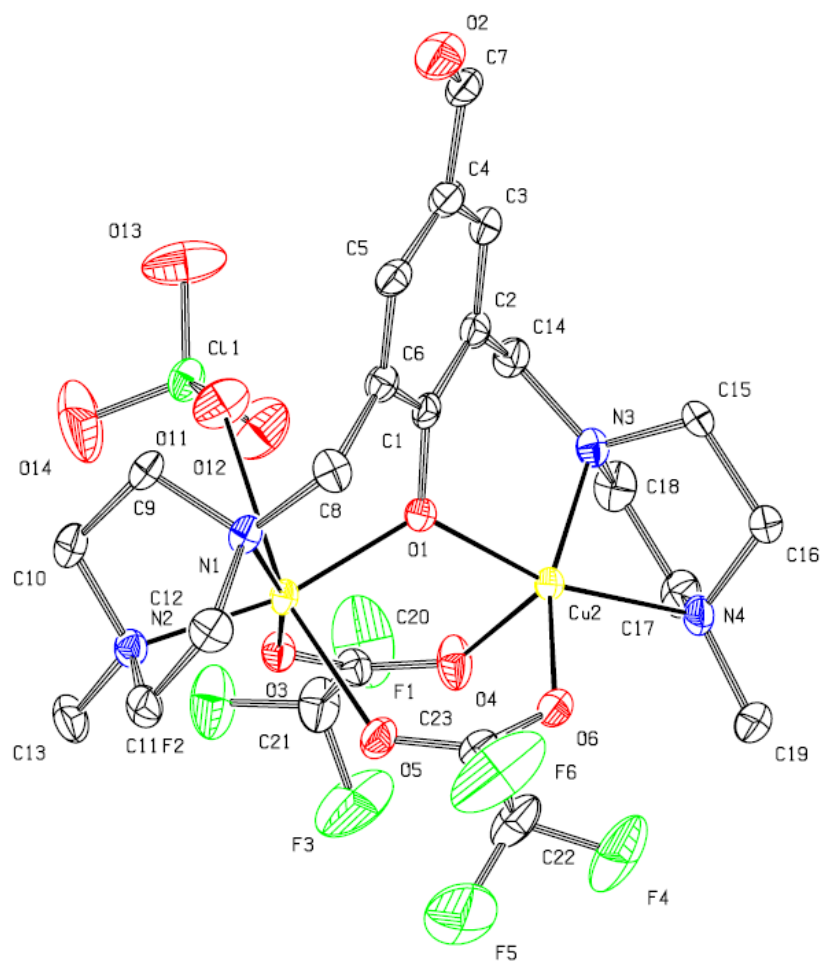
Obr.13: Struktura komplexu  $[\text{Cu}_2\text{L1}(\text{CH}_3\text{COO})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{THF}$  bez molekuly rozpouštědla a chloristanového aniontu. Vodíkové atomy jsou vynechány pro přehlednost.

### 3.4.2 Stanovení struktury komplexu $[\text{Cu}_2\text{Li}(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{ClO}_4)][\text{Cu}_2\text{Li}(\text{CF}_3\text{COO})_2]\text{ClO}_4$

Monokrystal látky  $[\text{Cu}_2\text{Li}(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{ClO}_4)][\text{Cu}_2\text{Li}(\text{CF}_3\text{COO})_2]\text{ClO}_4$  vhodný pro stanovení struktury metodou RTG difrakce byl získán přímo z reakční směsi (viz kapitola 3.3.5). Tmavě zelený krystal byl měřen při teplotě 150 K způsobem popsáním v kapitole 3.2.1. Experimentální data pro RTG-měření jsou shrnuta v tabulce v příloze (8.3). Na obrázku 14 je znázorněna struktura. Pro přehlednost jsou na obrázcích 15 a 16 znázorněny obě rozdílné molekuly, ze kterých se struktura skládá.

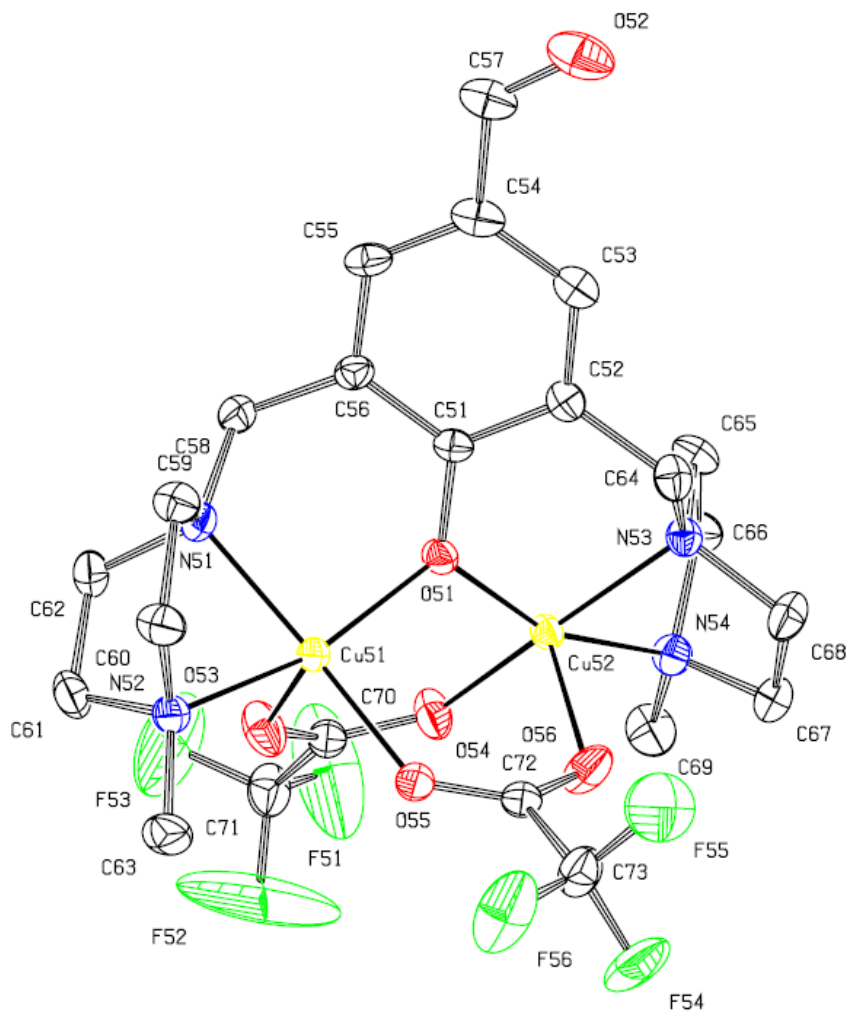


Obr. 14: Struktura komplexu  $[\text{Cu}_2\text{Li}(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{ClO}_4)][\text{Cu}_2\text{Li}(\text{CF}_3\text{COO})_2]\text{ClO}_4$  bez nekoordinovaného chloristanového aniontu. Vodíkové atomy jsou vynechány pro přehlednost.



Obr.15: Struktura jedné ze dvou molekul komplexu

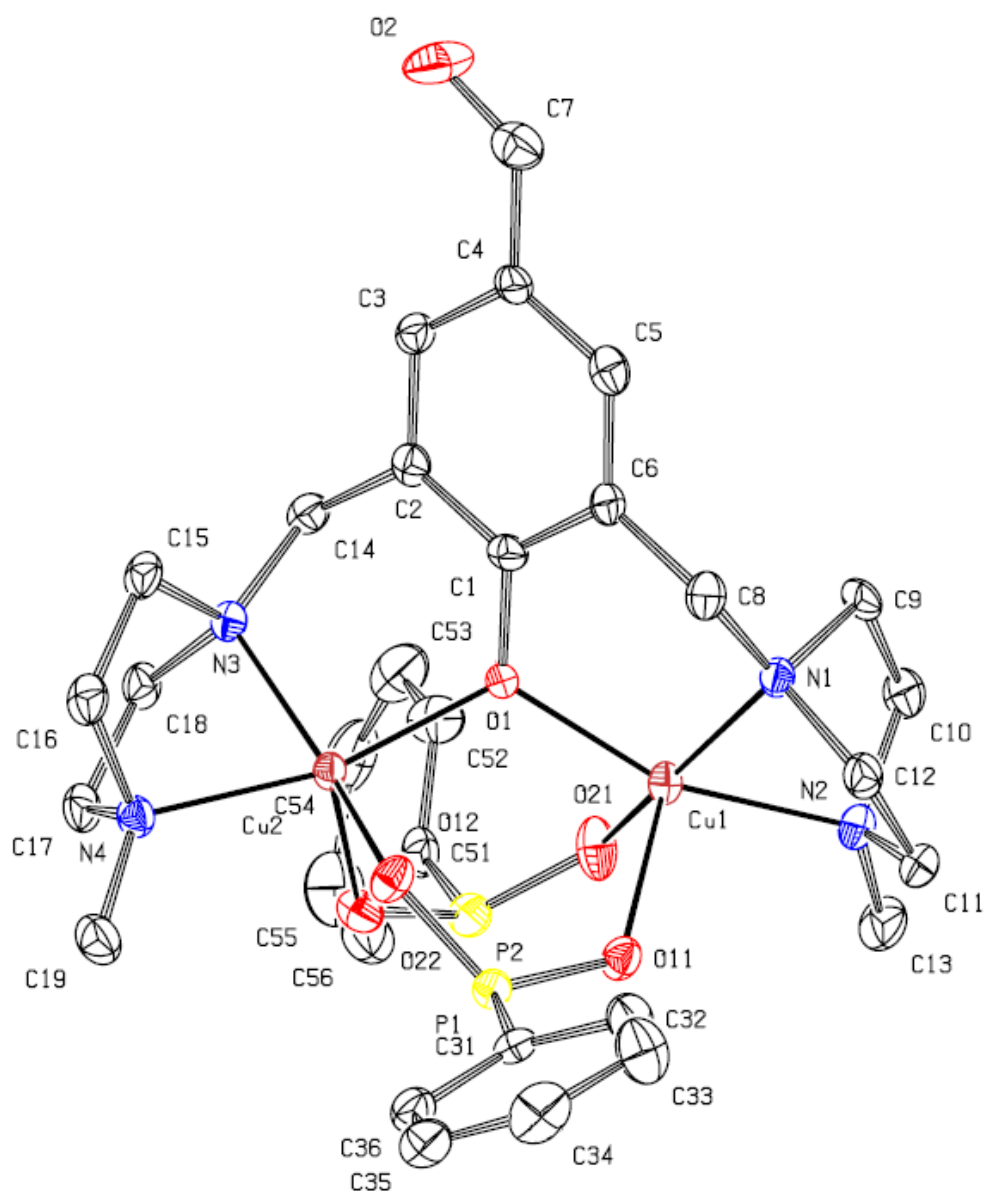
$[Cu_2L1(CF_3COO)_2(ClO_4)][Cu_2L1(CF_3COO)_2]ClO_4$ . Znáznorněna je molekula s koordinovaným chloristanovým aniontem. Vodíkové atomy jsou vynechány pro přehlednost.



Obr.16: Struktura jedné ze dvou molekul komplexu  $[Cu_2LI(CF_3COO)_2(ClO_4)][Cu_2LI(CF_3COO)_2]ClO_4$ . Znáznorněna je molekula bez koordinovaného chloristanového aniontu. Vodíkové atomy jsou vynechány pro přehlednost.

### 3.4.3 Stanovení struktury komplexu $[Cu_2LI(phPO_2H)_2]ClO_4$

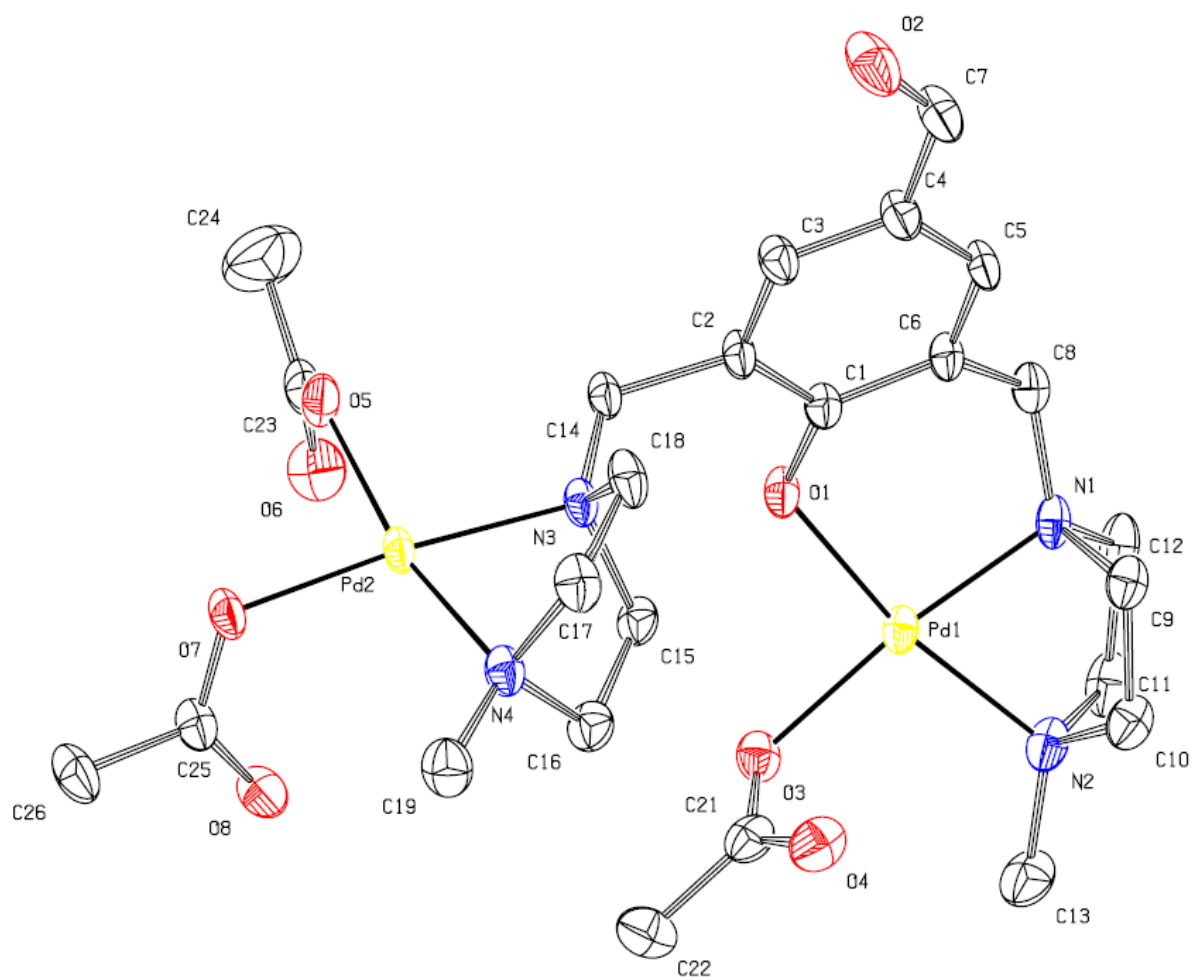
Monokrystal látky  $[Cu_2LI(phPO_2H)_2]ClO_4 \cdot 3H_2O$  vhodný pro stanovení struktury metodou RTG difrakce byl získán přímo z reakční směsi (viz kapitola 3.3.6). Tmavě zelený krystal byl měřen při teplotě 150 K způsobem popsáním v kapitole 3.2.1. Experimentální data pro RTG-měření jsou shrnuta v tabulce v příloze (8.4). Na obrázku 17 je znázorněna struktura.



Obr.17: Struktura komplexu  $[Cu_2L1(phPO_2H)_2]ClO_4 \cdot 3H_2O$  bez molekul rozpouštědla a chloristanového aniontu. Vodíkové atomy jsou vynechány pro přehlednost.

### 3.4.4 Stanovení struktury komplexu $[Pd_2L1(CH_3COO)_3]$

Monokrystaly látek  $[Pd_2L1(CH_3COO)_3] \cdot xMeCN \cdot 5H_2O$  a  $[Pd_2L1(CH_3COO)_3] \cdot 2THF$  vhodné pro stanovení struktury metodou RTG difrakce byly získány přímo z roztoků reakčních směsí (viz kapitola 3.3.11 postup č. 1 pro MeCN solvatomorf a postup č. 2 pro THF solvatomorf). Oranžové krystaly byly měřeny při teplotě 150 K způsobem popsaným v kapitole 3.2.1. Experimentální data pro RTG-měření jsou shrnuta v tabulkách v příloze (8.5) a to pro oba měřené vzorky. Na obrázku 18 je znázorněna struktura získaná z roztoku MeCN.

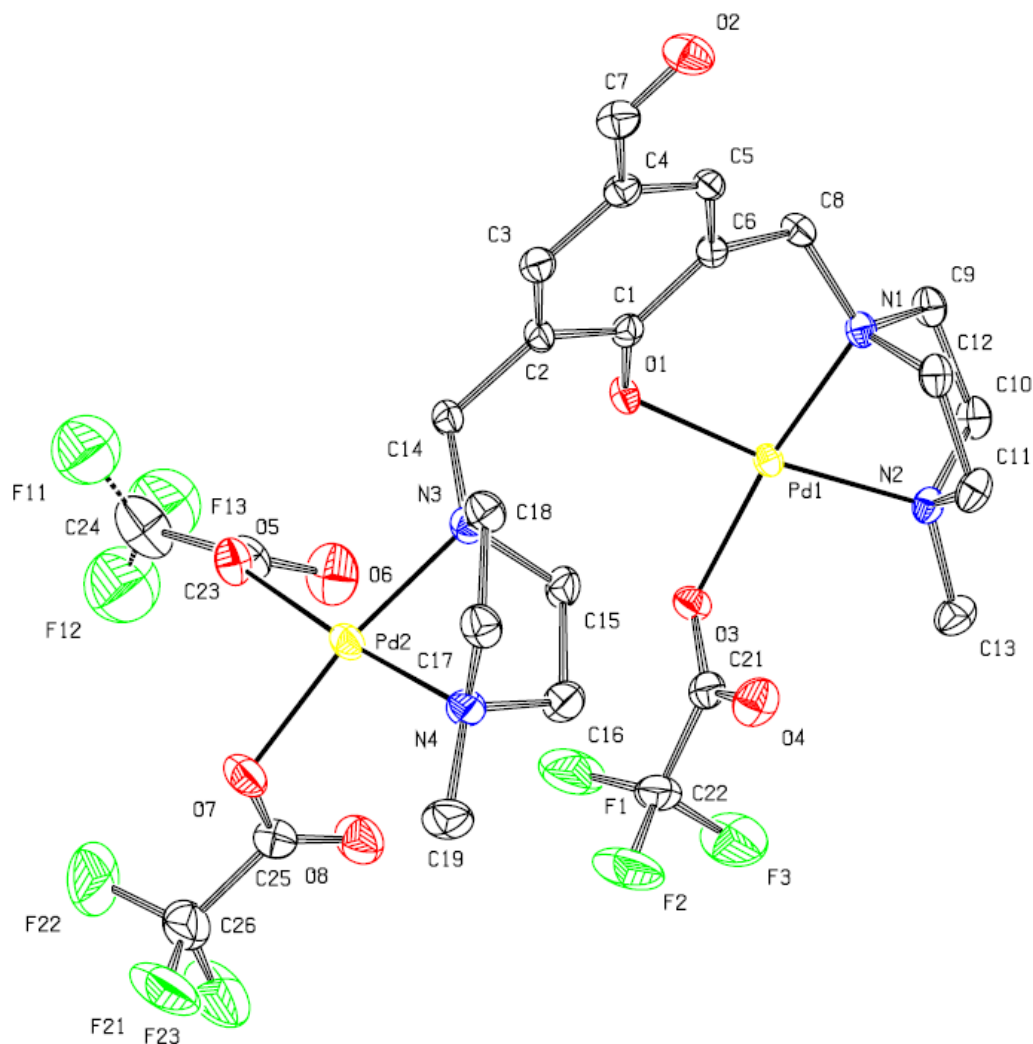


Obr.18: Struktura komplexu  $[Pd_2L1(CH_3COO)_3] \cdot xMeCN \cdot 5H_2O$  bez molekul rozpouštědel.

Vodíkové atomy jsou vynechány pro přehlednost.

### 3.4.5 Stanovení struktury komplexu $[Pd_2L1(CF_3COO)_3]$

Monokrystal látky  $[Pd_2L1(CF_3COO)_3] \cdot MeCN$  vhodný pro stanovení struktury metodou RTG difrakce byl získán přímo z reakční směsi po objevení pevné látky téměř po úplném odpaření roztoku (viz kapitola 3.3.12). Oranžový krystal byl měřen při teplotě 150 K způsobem popsaným v kapitole 3.2.1. Experimentální data pro RTG-měření jsou shrnuta v tabulce v příloze (8.6). Na obrázku 19 je znázorněna struktura.

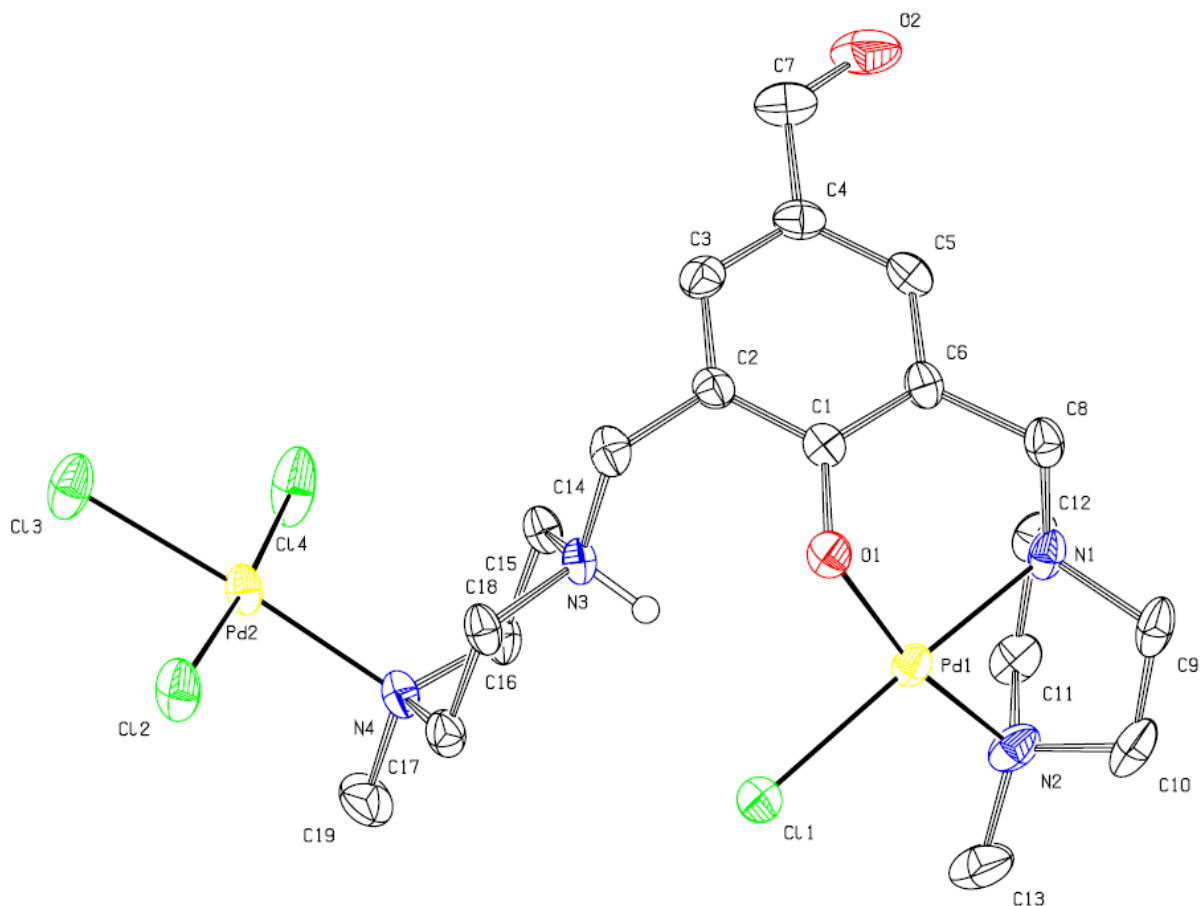


Obr.19: Struktura komplexu  $[Pd_2L1(CF_3COO)_3] \cdot MeCN$  bez molekuly rozpouštědla.

Vodíkové atomy jsou vynechány pro přehlednost.

### 3.4.6 Stanovení struktury komplexu $[Pd_2L1(Cl)_4]$

Monokrystal látky  $[Pd_2L1(Cl)_4] \cdot 3MeCN$  vhodný pro stanovení struktury metodou RTG difrakce byl získán přímo z reakční směsi (viz kapitola 3.3.13). Oranžový jehličkovitý krystal byl měřen při teplotě 150 K způsobem popsáním v kapitole 3.2.1. Experimentální data pro RTG-měření jsou shrnuta v tabulce v příloze (8.7). Na obrázku 20 je znázorněna struktura.

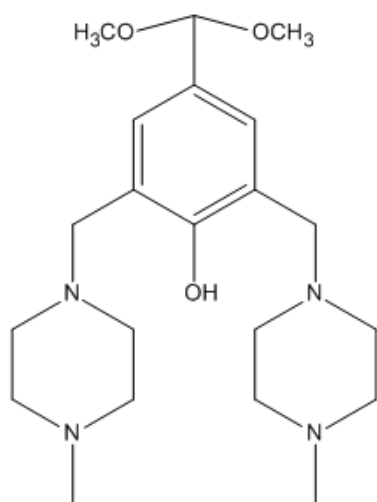


Obr.20: Struktura komplexu  $[Pd_2L1(Cl)_4] \cdot 3MeCN$  bez molekul rozpouštědla.

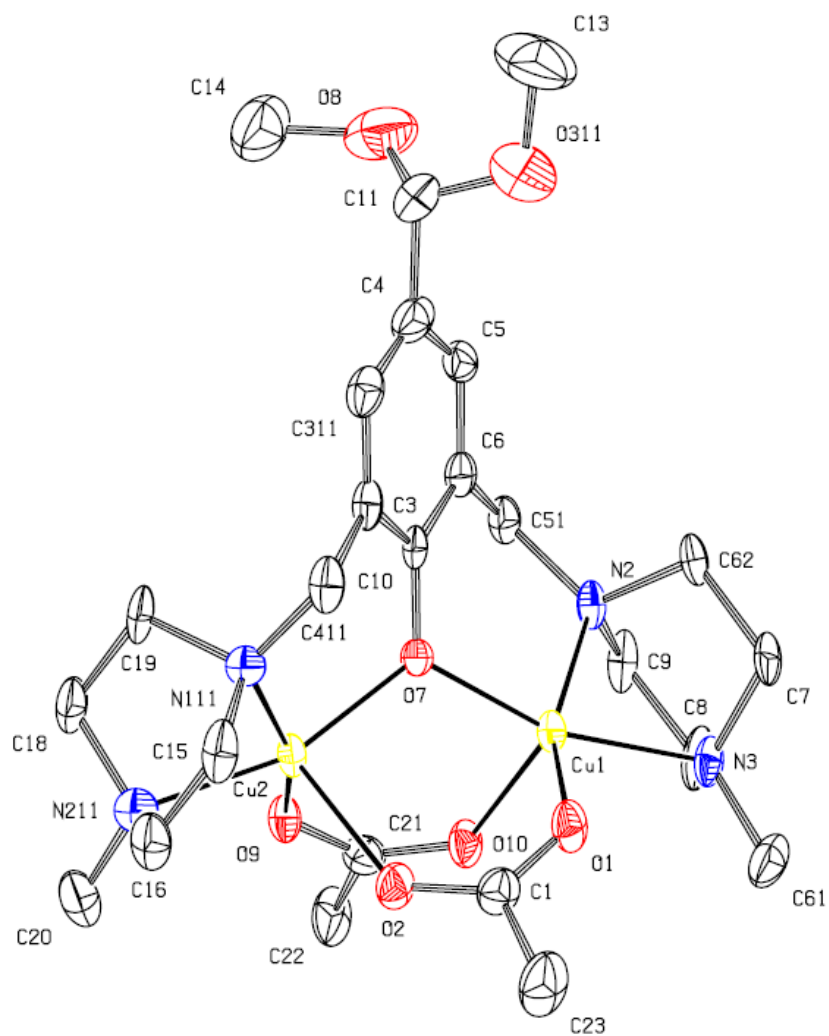
V obrázku je znázorněn protonizovaný dusík s navázaným vodíkem, ostatní vodíkové atomy jsou vynechány pro přehlednost. Vodíková vazba  $N3 - H \cdots O1$  (délka 2,901 Å; úhel na H atomu 124,2) je poněkud slabší a odpovídá vodíkové vazbě v samotném krystalickém ligandu L1 (délka 2,605 Å; úhel na H atomu 150,4).<sup>[25]</sup>

### 3.4.7 Stanovení struktury komplexu $[Cu_2L2(CH_3COO)_2]ClO_4$

Monokrystal látky  $[Cu_2L2(CH_3COO)_2]ClO_4 \cdot MeOH$  (ligand L2 je znázorněn na obrázku 21) vhodný pro stanovení struktury metodou RTG difrakce byl získán přímo z reakční methanolové směsi asi po třech měsících stání (viz kapitola 3.3.4 postup č. 2). Tmavě zelený jehličkovitý krystal byl měřen při teplotě 150 K způsobem popsaným v kapitole 3.2.1. Experimentální data pro RTG-měření jsou shrnuta v tabulce v příloze (8.8). Na obrázku 22 je znázorněna struktura.



Obr. 21: Ligand 2,6-bis[(N-methylpiperazin-1-yl)methyl]-4-formyl fenol dimethylacetal (L2).



Obr.22: Struktura komplexu  $[Cu_2L_2(CH_3COO)_2]ClO_4 \cdot MeOH$  bez molekuly rozpouštědla a chloristanového aniontu. Vodíkové atomy jsou vynechány pro přehlednost.

### 3.5 UV-VIS spektra

Roztoky pro UV-VIS měření byly připraveny navážením pevné látky, která byla kvantitativně převedena do odměrné baňky a baňka byla doplněna určitým rozpouštědlem (ve většině případů se jednalo o vodu) po rysku. Koncentrace ligandu *LI* a komplexů byla zhruba  $6 \cdot 10^{-5}$  M. Většina roztoků byla však připravována pouze v 20 ml odměrných baňkách a navážky pro tento objem byly velice malé a tak mohlo docházet k chybám v koncentracích. Pro data určená k dalšímu zpracování (výpočet konstant stability komplexů pomocí programu OPIUM<sup>[23]</sup>) byly připraveny roztoky ve větším množství, aby byla omezena chyba vážení. Pro titrace ligandu *LI* roztokem dusičnanu a octanu měďnatého byly připraveny roztoky ve větších množstvích. Bylo naváženo 0,0103 g ligandu *LI* a rozpuštěno v 500,0 ml destilované vody (to odpovídá koncentraci  $5,8 \cdot 10^{-5}$  M). Dále byl připraven roztok dusičnanu měďnatého (3,63 hydrát) tak, že bylo naváženo 0,0182 g a rozpuštěno ve 100,0 ml destilované vody (to odpovídá koncentraci  $7,2 \cdot 10^{-4}$  M). Stejný postup jako pro dusičnan byl použit také pro monohydrát octanu měďnatého, kde bylo naváženo na 100,0 ml roztoku 0,0144 g pevné látky.

Roztoky připravených látek o neznámé struktuře (komplex z dusičnanu, chloristanu, chloridu a trichlorooctanu měďnatého) byly připraveny rozpuštěním asi 1 mg látky v 25 ml roztoku.

Spektra ligandu byla naměřena v různých rozpouštědlech. Dále byla provedena titrace roztoku ligandu *LI* roztokem kyseliny chloristé a roztoky solí zvolených dvoumocných kovů. Kromě již zmíněného octanu a dusičnanu měďnatého byly pro titraci použity: dusičnan vápenatý, kobaltnatý a nikelnatý; octan zinečnatý a kobaltnatý; chloristan hořečnatý; trifluorooctan rtuťnatý.

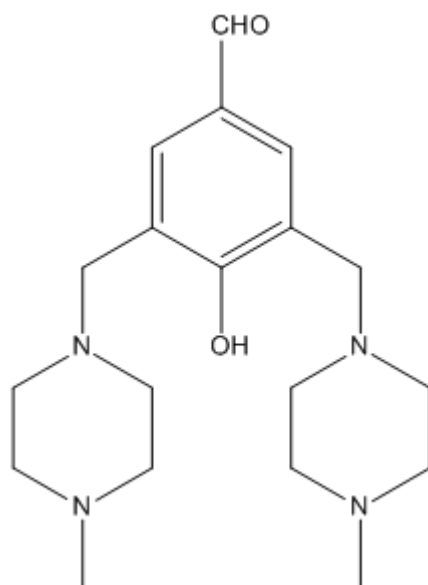
Byla naměřena spektra připravených měďnatých komplexů ve vodě, kromě komplexu  $[\text{Cu}_2\text{LI}(\text{phPO}_2\text{H})_2]\text{ClO}_4$ , který je ve vodě nerozpustný. Veškerá další měření se týkala komplexu  $[\text{Cu}_2\text{LI}(\text{CH}_3\text{COO})_2]\text{ClO}_4$ , který byl titrován roztokem kyseliny chloristé a roztoky sodných solí: bromid, thiokyanatan, dusičnan, chloristan, fenylboronát, fenylfosfinát ve vodě. Také bylo naměřeno spektrum tohoto komplexu v methanolu.

Jediným palladnatým komplexem, který byl měřen pomocí UV-VIS spektroskopie, byl  $[\text{Pd}_2\text{LI}(\text{CH}_3\text{COO})_3]$ . Tento komplex byl rozpuštěn ve vodě a v acetonitrilu a od těchto roztoků byla naměřena spektra.

## 4. Výsledky a diskuze

### 4.1 Syntéza

Pro syntézu dvojjaderných komplexů, které by mohly sloužit jako aniontové receptory, byl vybrán ligand 2,6-bis[(*N*-methylpiperazin-1-yl)methyl]-4-formyl fenol (*LI*), který je již známý z literatury.<sup>[26]</sup> Strukturální vzorec látky je zobrazen na obrázku 23. Tento ligand byl vybrán z několika důvodů. Prvním důvodem bylo, že byl již zmiňován v literatuře v souvislosti s tvorbou dvojjaderných komplexů.<sup>[26]</sup> S tímto souvisí i struktura této částice, jelikož receptory obsahující Lewisovu kyselinu mají polyamoniový organický skelet.<sup>[5]</sup> Látka *LI* je odvozená od *p*-hydroxybenzaldehydu; kyslík hydroxylové skupiny slouží k interakci s kationtem kovu stejně jako čtyři atomy dusíku na pendantních ramenech, která jsou navázána v poloze 2 a 6 benzenového jádra. Navázání ramen v těchto polohách není náhodné a je důležité z hlediska interakce s ionty kovu. (Kdyby byla pendantní ramena navzájem v para-poloze, nemohlo by docházet k tak dobrému navázání obou kationtů kovu – jeden z kovů by byl koordinován k dvěma dusíkovým atomům a kyslíku hydroxylové skupiny ligandu a druhý by ke kyslíkovému atomu neměl přístup a byl by navázán k ligandu pouze koordinací na dva atomy dusíku; tohle všechno by ovlivnilo i pozdější možnou koordinaci aniontu.) Místa navázání pendantních ramen ovlivňuje mezomerním efektem aldehydová skupina. Tato skupina představuje místo, které by mohlo být využito k dalším syntézám (např.: tvorba Schiffovy báze – produkt vzniklý reakcí primárního aminu s aromatickým aldehydem).<sup>[27]</sup> Druhým důvodem k výběru ligandu *LI* byly výsledky vyhledávání v Cambridgeské databázi (verze 5.31), kde byla nalezena řada obdobných ligandů, které vážaly dva kovové kationty a lišily se od ligandu *LI* pouze skupinou v poloze *para* k hydroxylové skupině na benzenovém jádře.<sup>[25]</sup>



Obr.23: Ligand 2,6-bis[(N-methylpiperazin-1-yl)methyl]-4-formyl fenol (L1).

Postup č. 2 přípravy komplexu  $[\text{Cu}_2\text{LI}(\text{CH}_3\text{COO})_2]\text{ClO}_4$  byl modifikací postupu již zmíněného v literatuře.<sup>[26]</sup> Kromě kratší doby ohřevu pod zpětným chladičem byl pro syntézu komplexu použit suchý methanol a molekulové síto, což možná dopomohlo k rychlejšímu vykrystalování produktu. Krystaly, které vznikly touto cestou z reakční směsi, byly ještě navíc vhodné pro určení struktury tohoto komplexu. Kvůli možnému vlivu MeOH na strukturu komplexu (vznik acetalu po delší době stání reakční směsi) byl jako rozpouštědlo použit THF. Jak se ukázalo, vzniká v tomto rozpouštědle produkt snadno, syntéza je také snazší a výtěžek je větší.

Tvorba komplexů může záviset na acido-bazických vlastnostech reaktantů, a proto byly připraveny obdobné komplexy z trifluoro- a trichloroacetanu měďnatého s ligandem LI a chloristanem sodným, jakožto kompenzujícím aniontem. V podobě monokrystalů vhodných pro určení struktury byl připraven pouze  $[\text{Cu}_2\text{LI}(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{ClO}_4)][\text{Cu}_2\text{LI}(\text{CF}_3\text{COO})_2]\text{ClO}_4$ . Tato látka snadno (během několika hodin) krystaluje z methanolové reakční směsi i ze směsi methanol/toluen, avšak tyto krystaly jsou nepoužitelné pro určení struktury (provazcovité krystaly na stěnách vialky). Vhodné krystaly byly získány krystalizací poměrně hodně koncentrovaného roztoku po delší době stání (asi tři dny pro směs MeOH/toluen). Komplex s trichloroacetátovým aniontem byl připraven v THF pouze v malém množství v podobě polykrystalické látky. Pokusy o přípravu monokrystalu byly neúspěšné. Produkt byl charakterizován pouze IR a UV-VIS spektroskopií. Podle analogie s  $[\text{Cu}_2\text{LI}(\text{CH}_3\text{COO})_2]\text{ClO}_4$  a  $[\text{Cu}_2\text{LI}(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{ClO}_4)][\text{Cu}_2\text{LI}(\text{CF}_3\text{COO})_2]\text{ClO}_4$  může být předpokládána existence dvojjaderného komplexu jako  $[\text{Cu}_2\text{LI}(\text{CCl}_3\text{COO})_2]\text{ClO}_4$ .

Cílem této práce bylo studium dvojjaderných komplexů, které by fungovaly jako aniontové receptory ve vodě a to především pro oxoanionty. Bylo tedy vyzkoušeno několik reakcí komplexu  $[\text{Cu}_2\text{LI}(\text{CH}_3\text{COO})_2]\text{ClO}_4$  s různými anionty ve vodném prostředí s cílem nahradit acetátový anion za jiný a připravit získaný komplex v podobě krystalů vhodných pro rentgenostrukturní analýzu. K vodnému roztoku komplexu byly přidávány roztoky následujících látek: kyselina fenylfosfinová, sodná sůl kyseliny fenylfosfinové, kyselina fenylfosfonová, kyselina fenylboronová, sodná sůl kyseliny fenylboronové. Sodné soli a kyseliny byly použity kvůli možnému vlivu pH na celý reagující systém. Pokusy probíhaly ve vysokých koncentracích v malých vialkách. Roztoky byly ponechány odpařovat při laboratorní teplotě. Jak se ovšem ukázalo, v jediném úspěšném případě, kdy byly získány krystaly, při reakci výše zmíněného komplexu s kyselinou fenylfosfinovou a její solí, neměla forma aniontu (kyselina či sodná sůl) vliv na vznik výsledného produktu a látky získané v obou případech měly shodnou strukturu. Výměna acetátového aniontu za fenylfosfinátový může být řízena jak stereochemií fenylfosfinátového aniontu tak i acido-bazickými vlastnostmi kyseliny fenylfosfinové a octové. Komplexní kation  $[\text{Cu}_2\text{LI}(\text{CH}_3\text{COO})_2]^+$  ve vodném prostředí disociuje a fenylfosfinát, který zřejmě lépe vyhovuje struktuře ligandu s kationty mědi, ho může zastoupit při krystalizaci.

Příprava komplexu z ligandu *LI* a dusičnanu měďnatého byla motivována snahou získat komplex s aniontem, který by se na atomy mědi vázal pouze jednou vazbou a netvořil tedy mezi oběma kationty můstek. Komplexy tohoto typu by mohly s anionty interagovat snáze, protože lze předpokládat pevnější vazbu můstkového acetátu než jednovazně vázaného dusičnanu. Produkt této reakce nelze však plně charakterizovat, jelikož se nepodařilo získat strukturu této látky, ačkoliv velice ochotně krystaluje. Získané krystaly jsou však drobné a navzájem srostlé a tedy nevhodné pro rentgenostrukturní analýzu. Byla učiněna řada pokusů o rekrystalizaci produktu z různých rozpouštědel (směs MeOH/EtOH, MeOH/EtOAc, MeOH/toluen, samotný MeOH a H<sub>2</sub>O), avšak bez úspěchu.

Další kov, který byl vybrán pro přípravu dvojjaderných komplexů, bylo palladium. Palladnaté kationty mají konfiguraci valenční slupky  $d^8$  a upřednostňují čtvercově planární koordinační sféru. Ligand obsazuje tři koordinační místa, proto by tedy bylo možné, že by se na palladnaté kationty koordinoval pouze jeden acetátový anion jako můstek. Prvním reaktantem, který byl vybrán, byl octan palladnatý, a to z důvodu analogie ke komplexu mědi. Reakce probíhala bez přísad chloristanu nebo jiného kompenzujícího anionu. Produkt byl získán ze směsi roztoku ligandu s octanem palladnatým při laboratorní teplotě a to jak při použití acetonitrilu jako rozpouštědla tak i THF. Volba rozpouštědla je v tomto případě

důležitá, protože v THF vzniká produkt ve formě mikrokrystalické sraženiny. Když se při přípravě produktu v THF postupovalo tak, že se roztok octanu palladnatého zahřál asi na 50 °C, přikapával se k němu roztok ligandu *LI* a následně se po zamíchání směsi nechala suspenze pomalu chladnout, tak se podařilo ve sraženině objevit krystal vhodný pro určení struktury (viz kapitola 3.3.11 postup č. 2).

Ze stejných důvodů jako u komplexů mědi, tedy kvůli vlivu acido-bazických vlastností výchozího aniontu na tvorbu komplexu, byla zkoušena syntéza dvojjaderného komplexu z ligandu *LI* a trifluorooctanu palladnatého v acetonitrilu. Příprava probíhala analogicky jako u komplexu  $[Pd_2LI(CH_3COO)_3]$  a byly získány krystaly použitelné pro stanovení struktury.

Dále byl připraven komplex v systému, který neobsahoval acetátové ionty. Jako reaktant byl vybrán dichlorido-cyklooktadienyl palladnatý komplex. Reakce probíhala opět v acetonitrilu a poskytla komplex  $[Pd_2LI(Cl)_4]$ . Stanovení struktury ukázalo, že dusík N3 je protonizován a ligand je koordinován k iontům  $Pd^{2+}$  pouze třemi dusíkovými atomy (viz kapitola 3.4.6 obr. 20). Při této reakci tedy došlo k přenosu  $H^+$  iontu z hydroxylové skupiny ligandu *LI* na dusíkový atom pendantního ramena, čímž byl tento dusík „zablokován“ pro případnou koordinaci palladnatého kationtu. Při použití acetátů jako výchozích solí palladia převzal funkci akceptoru protonu octanový/trifluorooctanový anion, snad proto, že jsou obě kyseliny slabší než kyselina chlorovodíková.

K roztoku komplexu  $[Pd_2LI(CH_3COO)_3]$  byl také přidán roztok kyseliny fenyfosfinové ve vodě s cílem vyměnit acetáty, obdobně jako u komplexu  $[Cu_2LI(CH_3COO)_2]ClO_4$ . Avšak v tomto případě došlo k vyredukování kovového palladia. Také pokus o nahrazení acetátového anionu fenyfosfonátem nebyl úspěšný.

## **4.2 Struktury připravených látek**

Komplex  $[Cu_2LI(CH_3COO)_2]ClO_4 \cdot THF$  se sestává z dvojjaderného kationtu  $[Cu_2LI(CH_3COO)_2]^+$  a chloristanového aniontu. Ve struktuře látky jsou přítomny dvě chemicky totožné, ale krystalograficky neekvivalentní molekuly. Jeden z komplexních kationtů je znázorněn na obrázku 13 (viz kapitola 3.4.1). Struktura je doplněna molekulou THF, která není koordinována na atomy mědi. Koordinační číslo obou iontů  $Cu^{2+}$  je pět, tvar koordinačního polyedru bude diskutován níže. Každý z atomů mědi je koordinován k ligandu třemi vazbami – jednou vazbou na fenolový kyslík a dvěma vazbami na atomy dusíků

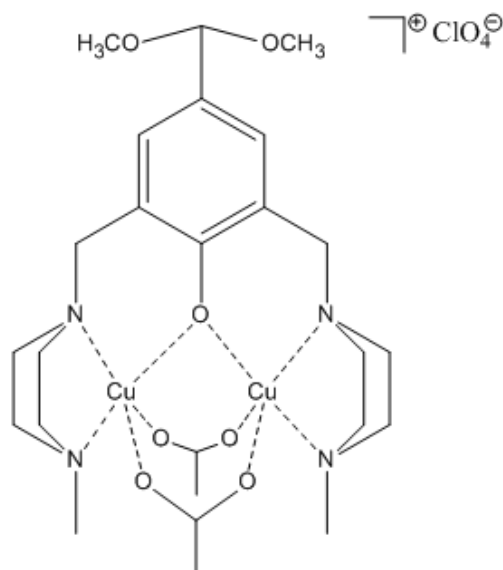
pendantních ramen. Zbylá dvě místa jsou obsazena můstkově vázanými acetátovými anionty. Hodnoty vazebných úhlů a vzdáleností v koordinační sféře mědi jsou v očekávaném rozsahu.

Struktura druhého solvatomorfu  $[\text{Cu}_2\text{LI}(\text{CH}_3\text{COO})_2]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{MeOH}$  je obdobná struktuře předchozí. Molekuly methanolu nejsou koordinovány na centrální atomy. Stereochemie na atomech mědi je diskutována níže.

Struktura komplexu  $[\text{Cu}_2\text{LI}(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{ClO}_4)][\text{Cu}_2\text{LI}(\text{CF}_3\text{COO})_2]\text{ClO}_4$  je odlišná. Skládá se sice opět ze dvou krystalograficky nezávislých molekul, ale v tomto případě jsou tyto molekuly odlišné i chemicky (viz 3.4.2 kapitola obrázky 15 a 16). Tyto dvě molekuly se liší koordinačním okolím atomů mědi. Jeden z komplexních kationtů je prakticky totožný s kationty nalezenými ve strukturách obou solvatomorfů komplexu  $[\text{Cu}_2\text{LI}(\text{CH}_3\text{COO})_2]\text{ClO}_4$  (viz kapitola 3.4.1 obr. 13). Druhá molekula se liší tím, že jeden atom mědi je šestivazný, koordinace obdobná jako v předchozích komplexech je zde doplněna slabou interakcí s chloristanovým anionem. Vzdálenost mědi k nejbližšímu kyslíku chloristanu je 2,833(4) Å. Vzdálenost „nejbližšího“ kyslíkového atomu nekoordinovaných chloristanových anionů se pohybuje v rozmezí 3,3 až 8,6 Å. Obě molekuly jsou ve struktuře  $[\text{Cu}_2\text{LI}(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{ClO}_4)][\text{Cu}_2\text{LI}(\text{CF}_3\text{COO})_2]\text{ClO}_4$  propojeny  $\pi$ - $\pi$  stackingem. Interaguje zde dvojná vazba aldehydické skupiny jedné molekuly s fenolovým jádrem druhé molekuly. Vzdálenost rovin fenolových kruhů je zhruba 3,4 Å.

Rozdíly mezi strukturami komplexních kationtů ve strukturách  $[\text{Cu}_2\text{LI}(\text{CH}_3\text{COO})_2]\text{ClO}_4$  a obdobného fenyfosfinátového komplexu  $[\text{Cu}_2\text{LI}(\text{phPO}_2\text{H})_2]\text{ClO}_4$  jsou malé. Struktura odpovídajícího komplexního dvojjaderného kationtu je zobrazena na obrázku 17 (viz kapitola 3.4.3). Přítomnost fosfinátové skupiny, která je větší než skupina karboxylová, ovlivňuje vzdálenost měďnatých kationtů. U komplexu  $[\text{Cu}_2\text{LI}(\text{phPO}_2\text{H})_2]\text{ClO}_4$  je vzdálenost  $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{Cu}^{2+}$  asi o 0,2 Å větší než v případě komplexu  $[\text{Cu}_2\text{LI}(\text{CH}_3\text{COO})_2]\text{ClO}_4$ . Je zřejmé, že geometrie ligandu v dvojjaderném komplexním kationtu se přizpůsobila stericky náročnějšímu přístupujícímu anionu. Přizpůsobení je v tomto případě možné díky relativně volným pendantním ramenům ligandu, která svým natočením umožňují změnit vzdálenost navázaných kovových kationtů.

Asi po třech měsících stání byl z methanolvé reakční směsi ligandu *LI*, octanu měďnatého a chloristanu sodného získán monokrystal vhodný pro určení struktury metodou RTG-difrakce. Tato struktura ovšem obsahovala místo aldehydu v poloze 4 na benzenovém jádře acetalovou skupinu (viz obr. 24), která vznikla reakcí původního aldehydu s rozpouštědlem.<sup>[28]</sup>



Obr.24: Molekula komplexu  $[Cu_2L_2(CH_3COO)_2]ClO_4$  získaná z ligandu L1, octanu měďnatého a chloristanu sodného z reakční směsi po delší době stání.

Struktura komplexního dvojjaderného kationtu je zobrazena na obrázku 22 (viz kapitola 3.4.7). Syntézu této látky se podařilo reprodukovat podle postupu popsáno v kapitole 3.3.4 (postup č. 2). Po zahuštění byla reakční směs doplněna suchým methanolem na původní objem a ponechána v klidu při laboratorní teplotě asi šest měsíců. Takto získaná látka byla charakterizována naměřením mřížkových parametrů několika monokrystalů (viz tab. 1).

<b>a</b> [Å]	19,59(12)	<b>α</b> [°]	90	<b>V</b> [Å <sup>3</sup> ]	6820(30)
<b>b</b> [Å]	14,59(9)	<b>β</b> [°]	90,6(3)	<b>buňka</b>	orthorombická
<b>c</b> [Å]	23,87(14)	<b>γ</b> [°]	90	<b>počet reflexí</b>	45

Tab.1: Mřížkové parametry komplexu  $[Cu_2L_2(CH_3COO)_2]ClO_4$  (z reprodukované syntézy) určené metodou rentgenové difrakce.

Jak vyplývá z obrázků 13 a 22 (viz kapitola 3.4.1 a 3.4.7) převedení aldehydové skupiny na acetalovou nemá prakticky žádný vliv na strukturu koordinačního okolí měďnatých kationtů.

Pro pentakoordinované měďnaté komplexy bylo zjišťováno, zda je koordinační okolí trigonálně bipyramidální či spíše tetragonálně pyramidální. K tomu bylo použito obvyklé kritérium (1) podle práce [29].

$$\tau = \frac{|\alpha - \beta|}{60} \quad (1)$$

kde  $\alpha$  a  $\beta$  jsou dva největší úhly A–Cu–B (A a B jsou donorové atomy ligandů). Když je hodnota  $\tau$  rovna 0, jedná se o symetrii  $C_{4v}$  a tedy o ideální tetragonální pyramidu, v případě  $\tau = 1$ , jedná se o symetrii  $D_{3h}$  a koordinační okolí mědi odpovídá ideální trigonální bipyramidě. Výsledky pro připravené měďnaté komplexy jsou shrnuty v tabulce 2.

		$\alpha$ [°]	$\beta$ [°]	$\tau$	blíže k:
[Cu <sub>2</sub> L1(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ]ClO <sub>4</sub> molekula č.1 <sup>a</sup>	Cu1	161,1(1)	149,8(1)	0,19	C <sub>4v</sub>
	Cu2	160,3(1)	160,0(2)	0,01	C <sub>4v</sub>
[Cu <sub>2</sub> L1(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ]ClO <sub>4</sub> molekula č.2 <sup>a</sup>	Cu51	162,2(2)	153,1(1)	0,15	C <sub>4v</sub>
	Cu52	160,7(1)	157,3(2)	0,06	C <sub>4v</sub>
[Cu <sub>2</sub> L1(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ]ClO <sub>4</sub> <sup>b</sup>	Cu1	163,1(2)	154,5(2)	0,14	C <sub>4v</sub>
	Cu2	162,1(2)	155,6(2)	0,11	C <sub>4v</sub>
[Cu <sub>2</sub> L1(phPO <sub>2</sub> H) <sub>2</sub> ]ClO <sub>4</sub>	Cu1	165,6(1)	154,2(1)	0,19	C <sub>4v</sub>
	Cu2	161,4(1)	158,5(1)	0,05	C <sub>4v</sub>
[Cu <sub>2</sub> L1(CF <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ]ClO <sub>4</sub>	Cu51	164,5(1)	164,4(1)	0,00	C <sub>4v</sub>
	Cu52	164,9(1)	160,9(1)	0,07	C <sub>4v</sub>
[Cu <sub>2</sub> L1(CF <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> )]	Cu2	163,2(1)	161,3(1)	0,03	C <sub>4v</sub>
[Cu <sub>2</sub> L2(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ]ClO <sub>4</sub>	Cu1	162,8(2)	154,8(2)	0,13	C <sub>4v</sub>
	Cu2	161,3(2)	158,9(2)	0,04	C <sub>4v</sub>

<sup>a</sup> Platí pro THF solvatomorf komplexu [Cu<sub>2</sub>L1(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>.

<sup>b</sup> Platí pro MeOH solvatomorf komplexu [Cu<sub>2</sub>L1(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>.

*Tab.2: Údaje pro určení geometrie koordinačního okolí měďnatých kationtů v připravených komplexech.*

Jak je z tabulky 2 patrné, koordinační okolí mědi odpovídá tetragonální pyramidě, v některých případech téměř ideální, než trigonální bipyramidě. Bazální polohy jsou obsazovány vždy fenolickým kyslíkem ligandu, dvěma dusíky pendantního ramene a jedním z kyslíků koordinovaného acetátu. Apikální poloha je obsazena kyslíkovým atomem druhého koordinovaného octanového aniontu.

Struktury komplexů palladia se značně liší od struktur komplexů mědi. Látka [Pd<sub>2</sub>L1(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>]:xMeCN.5H<sub>2</sub>O se sestává z elektroneutrálního dvojjaderného komplexu [Pd<sub>2</sub>L1(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>] a molekul rozpouštědla, které nejsou koordinovány na Pd<sup>2+</sup>. Komplexní částice je zobrazena na obrázku 18 (viz kapitola 3.4.4). Koordinací číslo obou iontů Pd<sup>2+</sup> je čtyři, tvar koordinačních polyedrů je mírně deformovaný čtverec, jak bude diskutováno níže. Jeden z kationtů palladia je koordinovaný k ligandu vazbou na fenolický kyslík a dva dusíky

pedantního ramene. Čtvrté koordinační místo obsazuje kyslík jednovazně vázaného acetátového aniontu. Druhý z kationů palladia je koordinován na ligand pouze dvěma vazbami na dusíky pedantního ramene a poslední dvě koordinační místa jsou obsazena dvěma jednovazně vázanými acetáty. Palladiové kationty nejsou tedy spojeny žádným můstkovým ligandem. Hodnoty vazebných úhlů a vzdáleností v koordinační sféře palladia jsou v očekávaném rozsahu.

Struktura druhého solvatomorfu  $[\text{Pd}_2\text{LI}(\text{CH}_3\text{COO})_3]\cdot 2\text{THF}$  je obdobná struktuře předchozí. Molekuly THF nejsou koordinovány na centrální atomy. Stereochemie na atomech palladia je diskutována níže.

Struktura komplexu  $[\text{Pd}_2\text{LI}(\text{CF}_3\text{COO})_3]\cdot \text{MeCN}$  je podobná předchozím dvěma strukturám a je zobrazena na obrázku 19 (viz kapitola 3.4.5). Jednovazně koordinované octanové anionty jsou pouze nahrazeny jednovazně koordinovanými trifluorooctanovými.

Naproti tomu uspořádání komplexu  $[\text{Pd}_2\text{LI}(\text{Cl})_4]\cdot 3\text{MeCN}$  je odlišné od předchozích. Struktura je zobrazena na obrázku 20 (viz kapitola 3.4.6). Ve všech třech předchozích palladnatých komplexech, je jeden z atomů palladia koordinován k ligandu třemi vazbami – dvěma vazbami k dusíkům pedantních ramen a jednou vazbou na fenolický kyslík. Čtvrté koordinační místo obsazuje kyslíkový atom aniontu. Druhý palladnatý kation je koordinován na ligand pouze dvěma dusíkovými atomy pedantního ramene. Vazba na fenolický kyslík zde není, a tak zbylá dvě místa obsazují acetátové anionty.

Avšak v případě komplexu  $[\text{Pd}_2\text{LI}(\text{Cl})_4]$  je situace zcela jiná. Vodík z fenolického kyslíku přešel na dusík pedantního ramene a zabránil tak koordinaci kationtu palladia ke dvěma dusíkovým atomům pedantního ramene. Tento kation je tedy koordinován k ligandu pouze jedinou vazbou a zbylá tři koordinační místa obsadily chloridové anionty.

Zcela odlišné uspořádání palladnatých komplexů ve srovnání s měďnatými není způsobeno jen preferencí různých koordinačních okolí pro  $\text{Cu}^{2+}$  a pro  $\text{Pd}^{2+}$ , ale i rozdílnou ochotou mědi a palladia koordinovat kyslíkový donorový atom. Rozhodující se zdá být typická čtvercově planární koordinace  $\text{Pd}^{2+}$ . Kdyby byla obě palladia čtvercově koordinována a sdílela společný fenolický kyslík, měla by být dvojice čtverců koplanární a už by zde nemuselo být dost prostoru pro navázání aniontu do čtvrtého koordinačního místa. Vznik můstku by nemusel vyhovovat geometrickým potřebám palladnatých kationů, pravděpodobně by se dal očekávat vznik pouze jednoatomového můstku.<sup>[30]</sup>

Stejně jako u komplexů mědi byla zjišťována deformace koordinačního okolí palladnatých kationtů v připravených látkách. Popisem deformace  $\text{D}_{4h} \rightarrow \text{T}_d$  se zabývá práce Muettertiese a Guggenbergera.<sup>[31]</sup> Jejich přístup lze zjednodušit do vztahu (2).

$$\delta = \frac{\alpha - 109,5}{109,5} \quad (2)$$

kde  $\alpha$  je přímý úhel A<sub>1</sub>-Pd-A<sub>2</sub> (A<sub>1</sub> a A<sub>2</sub> jsou atomy, kterými se koordinují protilehlé ligandy na palladium). Hodnota  $\delta$  byla vypočítána pro oba „přímé“ úhly na každém atomu palladia a z průměru výsledných hodnot byla určena míra deformace koordinační sféry palladnatých kationtů. Ideální čtvercové koordinaci (D<sub>4h</sub>) odpovídá hodnota  $\delta = 0,64$ , hodnota  $\delta = 0$  odpovídá kordina tetraedrické (T<sub>d</sub>). Výsledky pro připravené palladnaté komplexy udává tabulka 3.

		$\alpha 1$ [°]	$\delta 1$	$\alpha 2$ [°]	$\delta 2$	průměr $\delta 1$ a $\delta 2$
[Pd <sub>2</sub> L1(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> ] <sup>a</sup>	Pd1	173,1(1)	0,58	168,2(1)	0,54	0,56
	Pd2	172,1(1)	0,57	166,7(1)	0,52	0,55
[Pd <sub>2</sub> L1(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> ] <sup>b</sup>	Pd1	172,4(2)	0,57	168,5(2)	0,54	0,56
	Pd2	171,8(2)	0,57	169,3(2)	0,55	0,56
[Pd <sub>2</sub> L1(CF <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> ]	Pd1	172,4(1)	0,58	168,1(1)	0,54	0,56
	Pd2	175,0(1)	0,60	171,4(1)	0,57	0,59
[Pd <sub>2</sub> L1(Cl) <sub>4</sub> ]	Pd1	174,8(1)	0,60	168,5(1)	0,54	0,57
	Pd2	176,4(1)	0,61	175,2(1)	0,60	0,61

<sup>a</sup> Platí pro MeCN solvatomorf komplexu [Pd<sub>2</sub>L1(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>].

<sup>b</sup> Platí pro THF solvatomorf komplexu [Pd<sub>2</sub>L1(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>].

Tab.3: Údaje pro určení geometrie koordinačního okolí palladnatých kationtů v připravených komplexech.

Z tabulky 3 vyplývá, že koordinační okolí palladnatých kationtů v připravených komplexech není příliš deformované. Nejblíže ideálnímu čtverci je palladium v komplexu [Pd<sub>2</sub>L1(Cl)<sub>4</sub>], které je koordinováno třemi chloridovými anionty a pouze jedním dusíkem piperazinového pedantního ramena (viz kapitola 3.4.6 obr. 20).

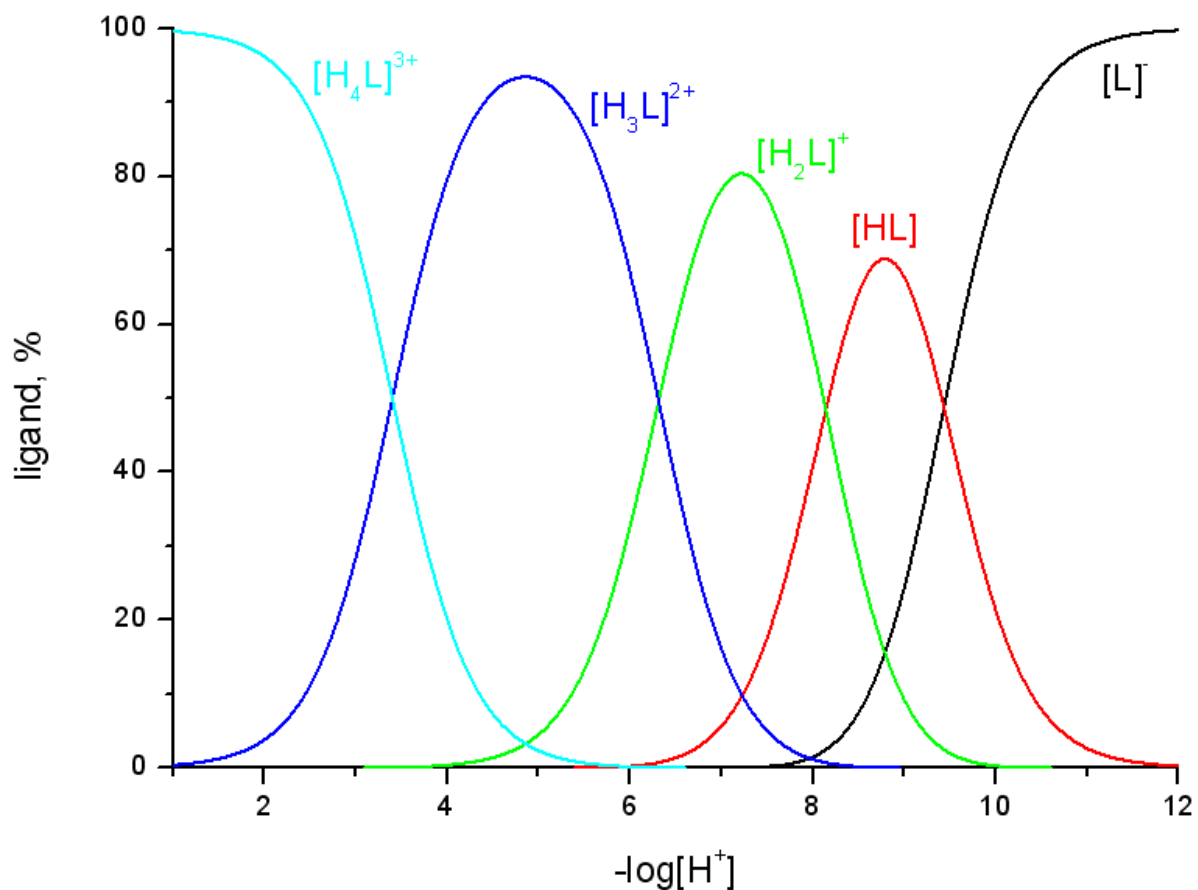
Dalším kritériem pomoci, kterého lze popsat míru deformace čtvercově planárního komplexu je prostý součet vazebných úhlů na palladiu a planarita komplexu vyjádřená průměrnou odchylkou od příslušné roviny proložené pěti atomy (Pd + čtyři donorové atomy). Podle tohoto kritéria jsou všechny komplexy ideálně planární, součet vazebných úhlů leží v rozmezí 359,7° až 360,2° a průměrná odchylka atomů od proložené roviny se pohybuje v rozmezí 0,018 Å až 0,073 Å.

### 4.3 Potenciometrické stanovení protonizačních konstant ligandu L1

Pro ligand L1 byly potenciometricky stanoveny protonizační konstanty (tabulka 4). Částice [HL] odpovídá protonizaci fenolového kyslíku. Určení pořadí, ve kterém se protonizují tři dusíkové atomy, je obtížné. Poslední dusíkový atom není protonizován v oblasti měřených pH. Distribuční diagram je znázorněn na obrázku 25.

	$[H_4L]^{3+}$	$[H_3L]^{2+}$	$[H_2L]^+$	[HL]
log $\beta$	27,290(8)	23,888(7)	17,575(5)	9,434(5)
pK	3,40	6,31	8,15	9,43

Tab.4: Protonizační konstanty pro ligand L1.



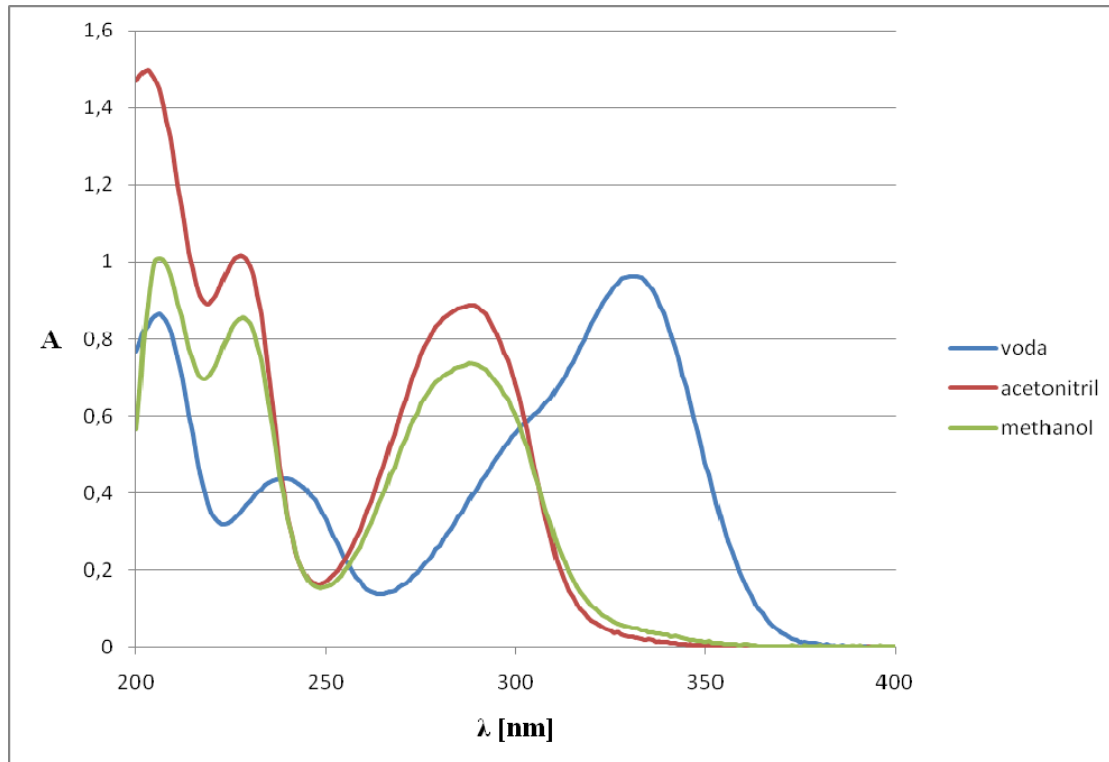
Obr.25: Distribuční diagram ligandu L1.

Po rozpuštění ligandu *L1* ve vodě ( $c = 10^{-5}$  M) bylo naměřeno pH roztoku asi 7,3 (viz kapitola 4.4 tab. 5). Vlastní pH roztoku ligandu je tedy mírně zásadité a podle distribučního diagramu je v tomto roztoku převažující částicí  $[\text{H}_2\text{L}]^+$ .

Z distribučního diagramu patrné, že k úplné protonizaci nedochází ani v silně kyselém prostředí. Maximální počet protonizovaných dusíků je tři, to odpovídá částici  $[\text{H}_4\text{L}]^{3+}$  a tato částice se začíná objevovat již při pH 6 a při pH 1 je jedinou částicí v roztoku. Plně deprotonizovaná částice  $[\text{L}]^-$  se ve vodném roztoku samotného ligandu objevuje při pH zhruba 7,5. Částice  $[\text{H}_3\text{L}]^{2+}$  dosahuje maximální koncentrace při pH asi 4,8. V rozmezí pH 4 až 10 se v roztoku objevuje částice  $[\text{H}_2\text{L}]^+$ , která své maximální koncentrace dosáhne při pH zhruba 7,3.

#### **4.4 UV-VIS měření**

Na obrázku 26 jsou znázorněna spektra látky *L1* ve vodě, methanolu a acetonitrilu v oblasti vlnových délek 200 až 400 nm

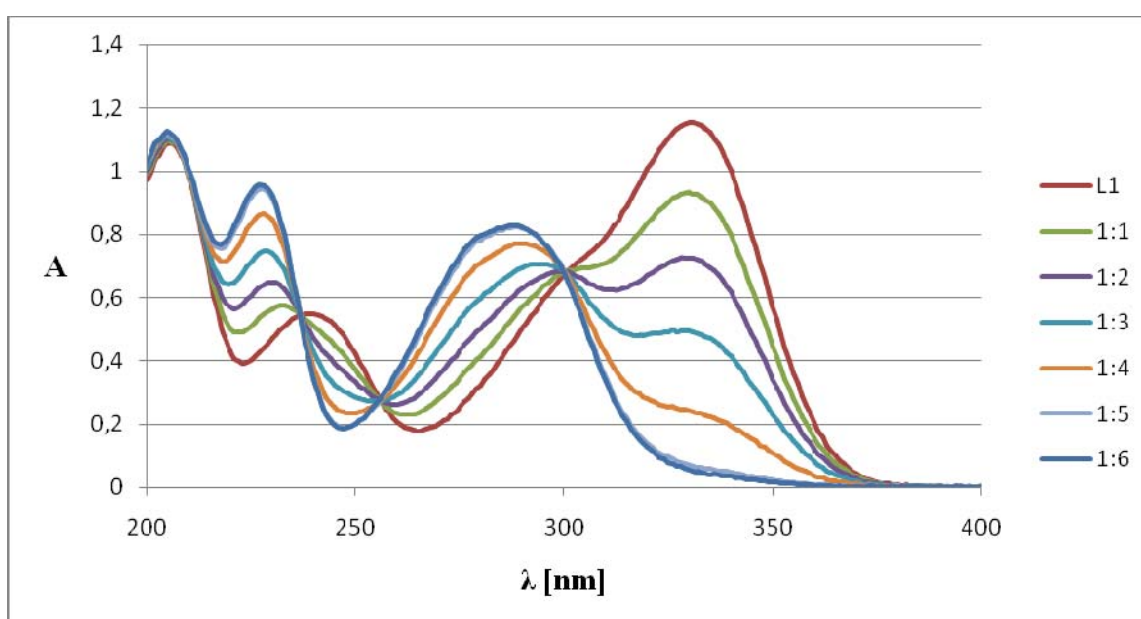


Obr.26: Absorpční spektra ligandu *L1* v  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MeCN}$ ,  $\text{MeOH}$ .

Koncentrace roztoků je přibližně  $6 \cdot 10^{-5}$  M.

Spektra ligandu v methanolu a acetonitrilu si přibližně odpovídají, ale významně se liší od spektra ligandu ve vodě. Maxima nejširších, vpravo položených pásů v methanolu a acetonitrilu jsou shodná a odpovídají vlnové délce 288 nm. Naproti tomu stejný pás pro vodný roztok je posunut více vpravo a odpovídá vlnové délce 330 nm. Spektra se liší i prostředním pásem, kde maximum pro methanol a acetonitril odpovídá vlnové délce 228 nm a pro vodu je to 238 nm.

Na obrázku 27 je znázorněna titrace vodného roztoku ligandu L1 (o koncentraci asi  $6 \cdot 10^{-5}$  M) kyselinou chloristou (o koncentraci asi  $2 \cdot 10^{-2}$  M). V tabulce 5 jsou uvedeny orientační hodnoty pH výsledných roztoků.



Obr.27: Absorpční spektra ligandu L1 s přidávkou kyseliny chloristé.

Poměr 1 : x (x = 1 až 6) vyjadřuje molární poměr ligandu a kyseliny chloristé.

L1:HClO <sub>4</sub>	pH
1:0	7,3
1:1	7,1
1:2	6,8
1:3	6,5
1:4	6,1
1:5	4,8
1:6	4,1

Tab.5: Hodnoty pH pro roztoky ligandu L1 s kyselinou chloristou v různém molárním poměru.

Jak je z obrázku 27 patrné, jsou spektra pro molární poměr ligandu a kyseliny 1 : 5 a 1 : 6 již stejná. Hodnoty pH těchto roztoků byly 4,8 a 4,1 (viz tab. 5), z distribučního diagramu (viz kapitola 4.3 obr. 25) vyplývá, že hlavní částicí je v této oblasti  $[\text{H}_3\text{L}]^{2+}$  (v rovnováze s částicí  $[\text{H}_4\text{L}]^{3+}$ ).

Maximum vpravo položeného absorpčního pásu pro poměr ligandu a kyseliny 1:5 je rovno 288 nm, což odpovídá maximu absorpčního pásu pro roztok ligandu *L1* v methanolu a acetonitrilu.

Interakce mezi ligandem *L1* a dvoumocnými kovy byla sledována ve vodném prostředí. Byla změřena spektra roztoku ligandu *L1* s postupnými přídávky roztoků dvoumocných kovů (Cu, Ca, Co, Ni, Zn, Cd, Mg, Hg) v poměrech 1 : 1 až 1 : 4. Některá spektra jsou ukázána v příloze 8.9. Kromě spekter měřených v přítomnosti měďnatých solí (dusičnan, octan, chlorid, chloristan) a trifluoroctanu rtuťnatého (bude diskutováno níže) nedocházelo ve spektru ligandu k významným změnám a to ani poté, když se spektra roztoků změřila znovu po několika dnech. Část spektra v rozmezí vlnových délek 200 až 300 nm byla méně či více ovlivňována absorpcí použitých solí.

Titrování roztoku ligandu roztoky různých měďnatých solí (dusičnan, octan, chlorid, chloristan) vedlo k podobným výsledkům. Pro molární poměr ligand : kov = 1 : 2 se posunul původní pás ligandu u vlnové délky 330 nm k vlnové délce 312 nm. Části spekter v rozmezí 200 až zhruba 300 nm nebylo možné, kvůli absorpci solí, porovnávat. Ze získaných spekter je však zřejmé, že v roztoku dochází přinejmenším k interakci ligand –  $\text{Cu}^{2+}$ . Obrázky spekter pro poměr ligand :  $\text{Cu}^{2+}$  = 1 : 2 jsou znázorněny na obrázku v příloze (8.10).

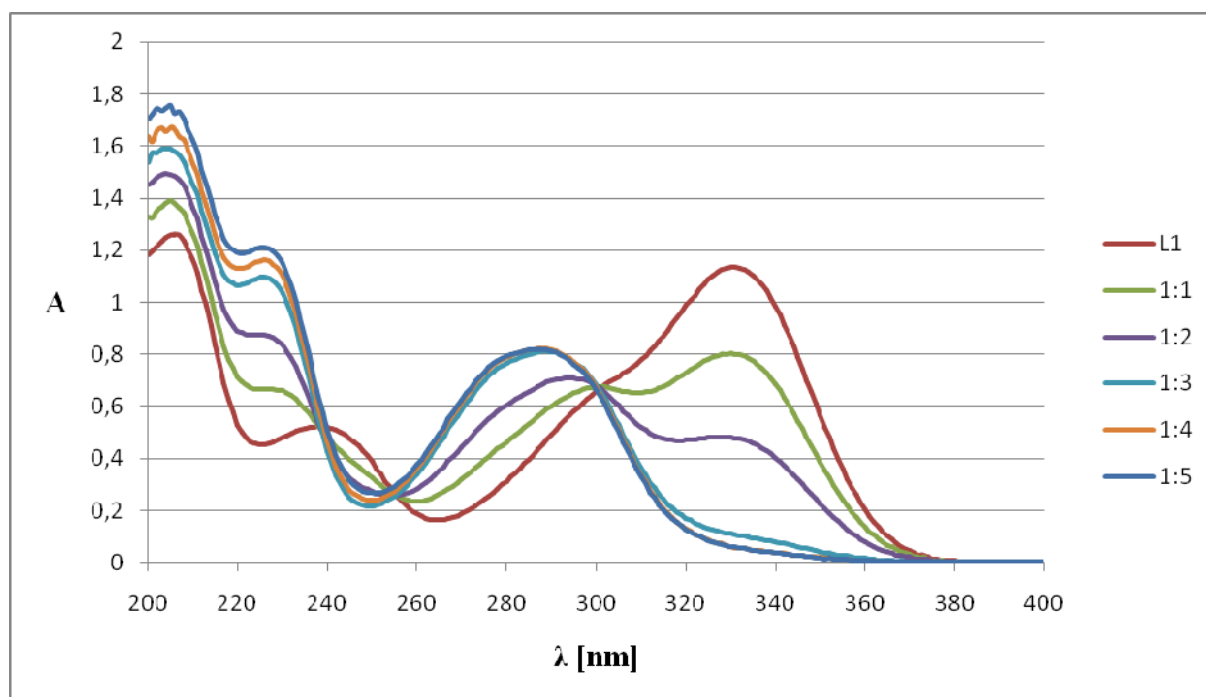
Pro stanovení konstant stability a stechiometrie vznikajících měďnatých komplexů byl ligand *L1* titrován roztoky octanu a dusičnanu měďnatého v poměrech ligand :  $\text{Cu}^{2+}$  = 1 : 0,1 až 1 : 3 v  $\text{H}_2\text{O}$ . Naměřená data byla dále zpracována programem OPIUM.<sup>[23]</sup> Spektra jsou vyobrazena v příloze (8.11a, b). Výsledky shodné pro obě použité měďnaté soli jsou shrnuty v tabulce 6.

	$4\text{L1}:3\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	$4\text{L1}:6\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	$4\text{L1}:3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	$4\text{L1}:6\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
<b>log <math>\beta</math></b>	29,8(1)	44,8(2)	30,0(1)	45,3(2)

*Tab.6: Konstanty stability pro komplexy vznikající ve vodném roztoku v poměru ligand *L1* :  $\text{Cu}^{2+}$  = 4 : 3 a 4 : 6.*

„Rozmazané“ isobestické body ve spektrech naznačují přítomnost více než dvou částic v systému.

Na obrázku 28 je znázorněno spektrum ligandu L1 s přidavky roztoku trifluorooctanu rtuťnatého. Koncentrace ligandu byla  $6 \cdot 10^{-5}$  M a rtuťnaté soli  $2 \cdot 10^{-2}$  M. Z obrázku 28 je zřejmé, že v tomto systému dochází k interakci, ale celkový charakter spekter připomíná titraci ligandu roztokem kyseliny chloristé (viz obr. 27). Odpovídají tomu i naměřené hodnoty pH (viz tab. 7).



Obr.28: Absorpční spektra ligandu L1 s přidavky trifluorooctanu rtuťnatého.

Poměr 1 : x (x = 1 až 5) vyjadřuje molární poměr ligandu a trifluorooctanu.

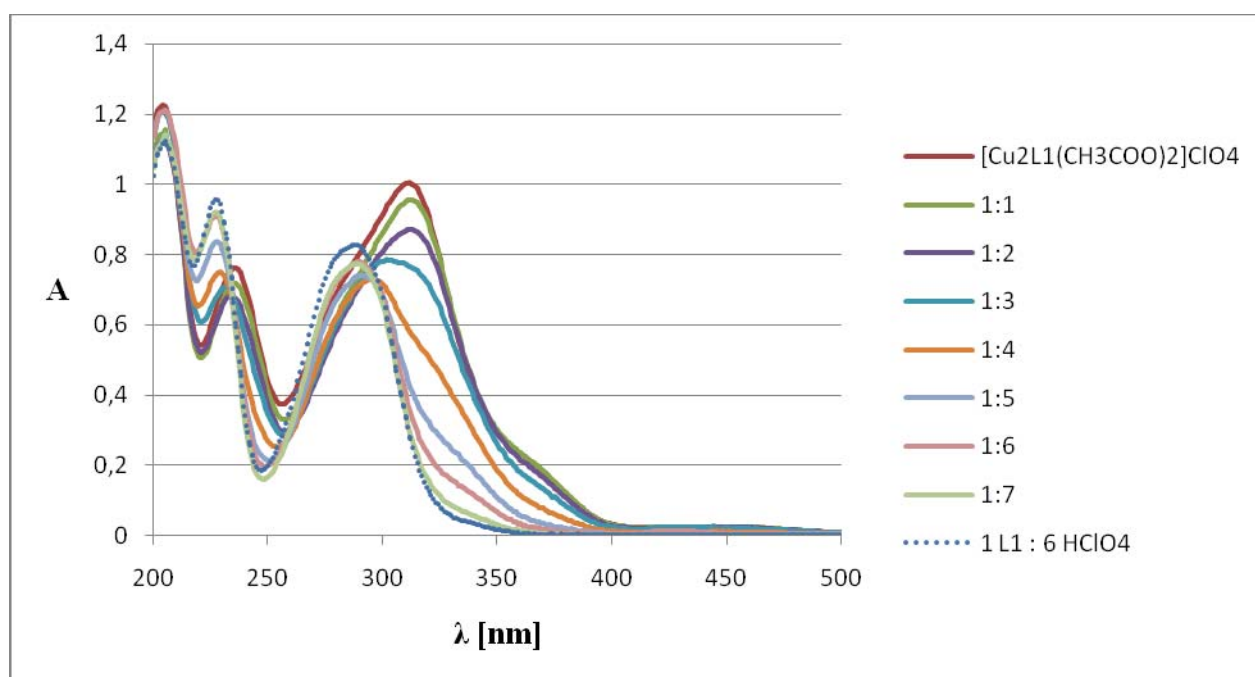
L1:HClO <sub>4</sub>	pH		L1:Hg(CF <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>
1:0	7,3	7,3	1:0
1:1	7,1	7,0	1:1
1:2	6,8	6,4	1:2
1:3	6,5	5,6	1:3
1:4	6,1	4,3	1:4
1:5	4,8	4,0	1:5
1:6	4,1	-	-

Tab.7: Hodnoty pH pro roztoky ligandu L1 s kyselinou chloristou a trifluorooctanem rtuťnatým v různém molárním poměru.

Spektra ligandu a trifluorooctanu rtuťnatého jsou pro poměr 1 : 4 a 1 : 5 stejná. Maximum pásu ležícího ve spektru (200 až 400 nm) vpravo odpovídá opět vlnové délce 288 nm.

Je tedy pravděpodobné, že pozorovaná interakce odpovídá spíše acido-bazické rovnováze než koordinaci ligandu na rtuť. Při pokusu o kvantitativní vyhodnocení výsledků „jemnější“ titrace, která byla provedena v rozmezí molárních poměrů ligandu a rtuti 1 : 0,1 až 1 : 3, programem OPIUM<sup>[23]</sup>, nebyla v roztocích nalezena žádná částice, která by odpovídala vzniku komplexu v poměru ligand : Hg<sup>2+</sup> menším než 1 : 3.

Absorpční spektra vodného roztoku komplexu  $[\text{Cu}_2\text{LI}(\text{CH}_3\text{COO})_2]\text{ClO}_4$  ( $6 \cdot 10^{-5}$  M) byla naměřena po přidání roztoku kyseliny chloristé ( $2,10^{-2}$  M). Spektra na obrázku 29 znázorňují postupné boření komplexu. Absorpční pás samotného komplexu odpovídá 312 nm a maximum absorpčního pásu komplexu s kyselinou v poměru 1 : 7, což je shodné pro ligand *LI* a kyselinu chloristou v poměru 1 : 6. Orientační hodnoty pH jsou uvedeny v tabulce 8.



Obr.29: Absorpční spektra komplexu  $[\text{Cu}_2\text{LI}(\text{CH}_3\text{COO})_2]\text{ClO}_4$  s přidávkou kyseliny chloristé.

Poměr 1 :  $x$  ( $x = 1$  až 7) vyjadřuje molární poměr komplexu a kyseliny chloristé.

Dále je znázorněno i spektrum ligandu *LI* s kyselinou v poměru 1 : 6.

L1 : HClO <sub>4</sub>	pH		[Cu <sub>2</sub> L1(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ]ClO <sub>4</sub> : HClO <sub>4</sub>
1:0	7,3	6,3	1:0
1:1	7,1	6,2	1:1
1:2	6,8	6,0	1:2
1:3	6,5	6,0	1:3
1:4	6,1	5,7	1:4
1:5	4,8	5,5	1:5
1:6	4,1	5,3	1:6
–	–	4,7	1:7

Tab.8: Hodnoty pH pro roztoky komplexu [Cu<sub>2</sub>L1(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> a ligandu L1 s kyselinou chloristou.

Ve spektrech získaných titrací komplexu [Cu<sub>2</sub>L1(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> roztoky různých sodných solí (viz kapitola 3.5) nebylo vidět žádné změny v oblasti vlnových délek 300 až 400 nm; v oblasti 200 až 300 nm bylo spektrum ovlivněno absorpcí aniontů. Na obrázku v příloze (8.12) jsou znázorněna spektra komplexu a solí v poměru 1 : 6. Maximum absorpčního pásu samotného komplexu zůstalo nezměněno a ve všech případech titrací odpovídalo vlnové délce 312 nm a to i v případě přidavku velkého nadbytku aniontu (molární poměr komplex : anion byl roven 1 : 6).

Roztoky ligandu L1, [Cu<sub>2</sub>L1(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> a Cu<sub>2</sub>L1(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> nevykazovaly fluorescenci, a proto nemohla být tato metoda využita ke studiu interakcí v těchto systémech.

#### 4.5 IR měření

IR spektra byla měřena z důvodu charakterizace látek a použita jako „otisk prstu“. Všechna spektra potvrzují, že se jedná o komplexní sloučeniny ligandu L1. Ve spektrech se nacházejí pásy, které lze očekávat pro koordinovaný ligand i pro přítomné anionty. Všechna naměřená spektra jsou velmi složitá (viz obrázky v příloze 8.13a až 8.13k), bylo možné identifikovat jen některé pásy.

Jedním z pásů, který lze nalézt ve všech spektrech okolo 1680 cm<sup>-1</sup> je pás patřící valenční vibraci aldehydové skupiny C=O (pás této vibrace patřící částici *p*-hydroxybenzaldehydu leží u 1698 cm<sup>-1</sup>)<sup>[32]</sup>. Dalším pásem odpovídajícím této skupině je pás deformační mimorovinné vibrace zhruba u 1380 cm<sup>-1</sup> (vibrace C=O benzaldehydu se nachází u 1394 cm<sup>-1</sup>)<sup>[32]</sup> a deformační rovinné vibrace (příslušející vibrace C=O benzaldehydu

se nachází u  $1010\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[32]</sup>, které se ale už ve všech spektrech nenacházejí ať už z důvodů slabé intenzity pásů (případ deformační rovinné vibrace) nebo jejich „slitím“ s pásy jinými.

V připravených komplexech mědi obsahujících jako kompenzující anion chloristan, lze najít pásy, které tomuto aniontu přísluší (928  $\text{cm}^{-1}$   $\nu_1(\text{A}_1)$ , 460  $\text{cm}^{-1}$   $\nu_2(\text{E})$ , 1120  $\text{cm}^{-1}$   $\nu_3(\text{F}_2)$ , 625  $\text{cm}^{-1}$   $\nu_4(\text{F}_2)$ )<sup>[32]</sup>. Porovnáme-li spektra látek obsahující chloristan se spektry látek, které ho neobsahují, lze nalézt pás odpovídající antisymetrické valenční vibraci  $\nu_3$  poměrně snadno. Této vibraci by měl patřit pás zhruba u  $1100\text{ cm}^{-1}$ . V oblasti mírně nad  $620\text{ cm}^{-1}$  lze nalézt středně intenzivní pás odpovídající pravděpodobně deformační vibraci  $\nu_4$ .

V látce  $\text{Cu}_2\text{LI}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  byly nalezeny pásy příslušející dusičnanu (1050  $\text{cm}^{-1}$   $\nu_1(\text{A}_1')$ , 830  $\text{cm}^{-1}$   $\nu_2(\text{A}_2'')$ , 1390  $\text{cm}^{-1}$   $\nu_3(\text{E}')$ , 720  $\text{cm}^{-1}$   $\nu_4(\text{E}')$ )<sup>[32]</sup>. Pás antisymetrické valenční vibrace by mohl být velmi intenzivní pás, jehož maximum odpovídá  $1383\text{ cm}^{-1}$ , který se nachází v širokém pásu (1500 až  $1200\text{ cm}^{-1}$ ) s několika ostrými píky.

Ve spektru komplexu  $[\text{Cu}_2\text{LI}(\text{phPO}_2\text{H})_2]\text{ClO}_4$  lze bez pochyby identifikovat méně intenzivní dublet valenční P–H vibrace s maximem u  $2324\text{ cm}^{-1}$  (dle citace [32] 2444 až  $2332\text{ cm}^{-1}$ ).

Přiřazení pásů octanového, trifluoro- a trichlorooctanového aniontu je velmi obtížné a nespolehlivé, protože se tyto pásy nacházejí v oblasti pod  $1700\text{ cm}^{-1}$ , která je „nečitelná“ vzhledem ke spektru samotného ligandu (viz obr. příloha 8.13a).

Ve spektru látky  $[\text{Pd}_2\text{LI}(\text{CF}_3\text{COO})_3]$ , lze vidět pásy rozpouštědla – acetonitrilu, který byl použit při syntéze a je součástí struktury látky. Pás odpovídající C–H vibraci leží u  $2924\text{ cm}^{-1}$  ( $2954\text{ cm}^{-1}$  pro plynný acetonitril)<sup>[32]</sup> a dublet u  $2335$  a  $2305\text{ cm}^{-1}$  by měl odpovídat vibraci trojné vazby mezi atomy C a N (dle citace [32] dublet u  $2266\text{ cm}^{-1}$  štěpený v důsledku Fermiho resonance).

## 5. Závěr

Byla připravena řada dvojjaderných komplexů ligandu 2,6-bis[(*N*-methylpiperazin-1-yl)methyl]-4-formyl fenolu s mědí a palladiem. Vzniklé komplexy by měly obsahovat strukturní motiv, umožňující výměnu navázaného aniontu.

- Byly stanoveny struktury připravených komplexů mědi:  $[\text{Cu}_2\text{LI}(\text{CH}_3\text{COO})_2]\text{ClO}_4$ ,  $[\text{Cu}_2\text{LI}(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{ClO}_4)][\text{Cu}_2\text{LI}(\text{CF}_3\text{COO})_2]\text{ClO}_4$ ; a palladia:  $[\text{Pd}_2\text{LI}(\text{CH}_3\text{COO})_3]$ ,  $[\text{Pd}_2\text{LI}(\text{CF}_3\text{COO})_3]$ ,  $[\text{Pd}_2\text{LI}(\text{Cl})_4]$ . Od komplexů  $[\text{Cu}_2\text{LI}(\text{CH}_3\text{COO})_2]\text{ClO}_4$  a  $[\text{Pd}_2\text{LI}(\text{CH}_3\text{COO})_3]$  byly připraveny dva různé solvatomorfy (THF a MeOH od  $\text{Cu}^{2+}$  komplexu a MeCN a THF od  $\text{Pd}^{2+}$  komplexu).
- Strukturní data byla využita ke stereochemické analýze připravených komplexů. Bylo zjištěno, že u můstkových komplexů obsahujících  $\text{Cu}^{2+}$  má tento kation koordinační okolí blízké tetragonální pyramidě. Naproti tomu komplexy obsahující  $\text{Pd}^{2+}$  nemají můstek a centrální atomy mají koordinační okolí jen mírně deformovaného čtverce.
- U komplexu  $[\text{Cu}_2\text{LI}(\text{CH}_3\text{COO})_2]\text{ClO}_4$  se podařilo „vyměnit“ můstkové octanové anionty za anionty kyseliny fenylofosfinové. Byla určena struktura vzniklého komplexu  $[\text{Cu}_2\text{LI}(\text{phPO}_2\text{H})_2]\text{ClO}_4$ .
- Byly stanoveny protonizační konstanty ligandu *LI*.
- Systémy ligand – kov – anion byly studovány v roztoku pomocí UV-VIS spektroskopie. Byl sledován vliv kyseliny chloristé na roztok ligandu *LI* a na roztok komplexu  $[\text{Cu}_2\text{LI}(\text{CH}_3\text{COO})_2]\text{ClO}_4$ . Dále byla sledována interakce mezi ligandem a vybranými dvoumocnými kovy. Prokázána byla jenom interakce s  $\text{Cu}^{2+}$ . Byly stanoveny konstanty stability komplexů L1 s  $\text{Cu}^{2+}$  v poměrech 4 : 3 a 4 : 6. Dále byla sledována interakce komplexu  $[\text{Cu}_2\text{LI}(\text{CH}_3\text{COO})_2]\text{ClO}_4$  se sodnými solemi některých jednoduchých aniontů.

## 6. Literatura

- [1] J. L. Sessler, P. A. Gale, W.-S. Cho; *Anion receptor chemistry*; The Royal Society of Chemistry, **2006**, Cambridge
- [2] C. C. Woodroffe, S. J. Lippard; *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 11458
- [3] X. He, N. Zhu, V. W.-W. Yam; *Organometallics*, **2009**, 28, 3621
- [4] P. D. Beer, P. Gale; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 486
- [5] E. A. Katayev, Y. A. Ustynyuk, J. L. Sessler; *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 3004
- [6] E. J. O'Neil, B. D. Smith; *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 3068
- [7] a) C. H. Park, H. E. Simmons; *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 2428  
b) C. H. Park, H. E. Simmons; *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 2429  
c) C. H. Park, H. E. Simmons; *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 2431
- [8] E. A. Katayev, N. V. Boev, V. N. Khrustalev, Y. A. Ustynyuk, I. G. Tananaev, J. L. Sessler; *J. Org. Chem.*, **2007**, 72, 2886
- [9] S. Sasaki, M. Mizuno, K. Naemura, Y. Tobe; *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 279
- [10] R. P. Dixon, S. J. Geib, A. D. Hamilton; *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 365
- [11] S. L. Tobey, B. D. Jones, E. V. Anslyn; *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 4026
- [12] A. M. J. Devoille, P. Richardson, N. L. Bill, J. L. Sessler, J. B. Love; *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 311
- [13] A. V. Koulov, K. A. Stucker, C. Lakshmi, J. P. Robinson, B. D. Smith; *Cell Death Diff.*, **2003**, 10, 1357
- [14] D. H. Lee, S. Y. Kim, J. Hong; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 4777
- [15] Y. J. Jang, E. J. Jun, Y. J. Lee, Y. S. Kim, J. S. Kim, J. Yoon; *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 9603
- [16] P. A. Gale, J. W. Steed; *Supramolecular Chemistry From Molecules to Nanomaterials – dil 3 – kapitola Metal Complexes as Receptors* (S. J. Loeb), **2012**, 1309
- [17] M. S. Han, D. H. Kim; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 3809
- [18] D. H. Lee, J. H. Im, S. U. Son, Y. K. Chung, J. Hong; *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 7752
- [19] Bruker APEXII. Bruker AXS Inc.; Madison, Wisconsin, USA: **2003**
- [20] G.M. Sheldrick; *Acta Cryst. A64*, **2008**, 112
- [21] A.L. Spek, *J. Appl. Cryst.*, **2003**, 36, 7

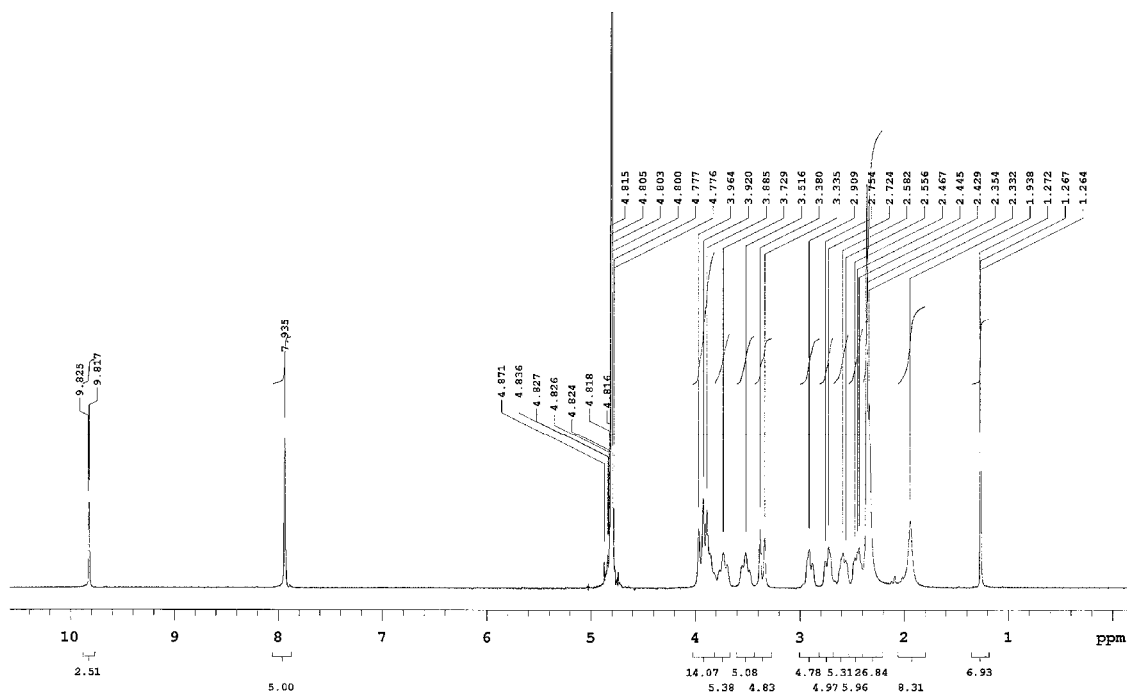
- [22] F. Opekar, I. Jelínek, P. Rychlovský, Z. Plzák; *Základní analytická chemie – pro studenty pro něž analytická chemie není hlavním studijním oborem*, Nakladatelství Karolinum, **2003**, Praha, 65
- [23] M. Kývala; *OPIUM*, **2000**; Karlova univerzita v Praze, Praha  
<http://web.natur.cuni.cz/~kyvala/opium.html>  
M. Kývala, I. Lukeš; *CHEMOMETRICS'95*, Pardubice, Česká republika
- [24] O. Červinka a kol.; *Chemie organických sloučenin - díl první*, Nakladatelství technické literatury, **1985**, Praha, 1058
- [25] V. Marečková; *Bakalářská práce – Komplexy kovů s možností vázat další jednoduché anionty*, PřF UK, **2010**, Praha
- [26] K. S. Bharathi, A. K. Rahiman, K. Rajesh, S. Sreedaran, P. G. Aravindan, D. Velmurugan, V. Narayanan; *Polyhedron*, **2006**, 25, 2859
- [27] P. Hrnčiar; *Organická chémia*, Slovenské pedagogické nakladateľstvo, **1982**, Bratislava, 469
- [28] O. Červinka, V. Dědek, M. Ferles; *Organická chemie*, Nakladatelství technické literatury, **1982**, Praha, 496
- [29] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1984**, 1349
- [30] K. Ohno, K. Arima, S. Tanaka, T. Yamagata, H. Tsurugi, K. Mashima; *Organometallics*, **2009**, 28, 3256
- [31] E. L. Muetterties, L. J. Guggenberger; *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 1748
- [32] M. Horák, D. Papoušek; *Infračervená spektra a struktura molekul*; **1976**, Academia, Praha

## 7. Seznam použitých zkratek

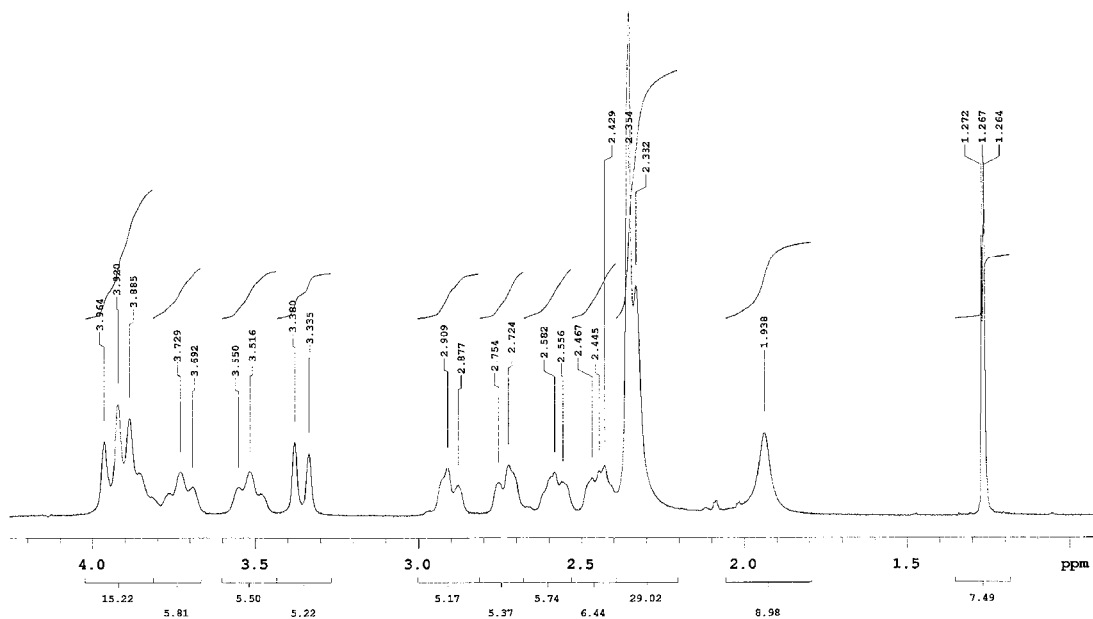
b	široký (broad) pík (u IR spektra)
COD	1,5-cyklooktadien
d	dublet (v NMR)
EtOAc	ethylacetát
EtOH	ethanol
IR	infračervené (záření)
ITC	isotermální titrační kalorimetrie
L1	2,6-bis[( <i>N</i> -methylpiperazin-1-yl)methyl]-4-formyl fenol
L2	2,6-bis[( <i>N</i> -methylpiperazin-1-yl)methyl]-4-formyl fenol dimethylacetal
m	multiplet (v NMR); středně silný (medium) pík (u IR spektra)
MeCN	acetonitril
MeOH	methanol
NMR	nukleární magnetická rezonance
s	singlet (v NMR); silný (strong) pík (u IR spektra)
THF	tetrahydrofuran
UV	ultrafialové (záření)
VIS	viditelné (záření)
vs	velmi silný (very strong) pík (u IR spektra)
vw	velmi slabý (very weak) pík (u IR spektra)
w	slabý (weak) pík (u IR spektra)

## 8. Příloha

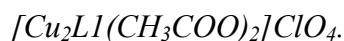
8.1a  $^1\text{H}$  NMR spektrum komplexu  $[\text{Pd}_2\text{L1}(\text{CH}_3\text{COO})_3]$  ve vodě.



8.1b Část  $^1\text{H}$  NMR spektra komplexu  $[\text{Pd}_2\text{L1}(\text{CH}_3\text{COO})_3]$  ve vodě.



8.2 Experimentální data pro RTG měření monokrystalu obou solvatomorfů komplexu

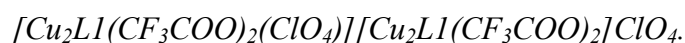


Vzorec	$\text{C}_{23}\text{H}_{35}\text{ClCu}_2\text{N}_4\text{O}_{10}\cdot\text{THF}$	$\text{C}_{23}\text{H}_{35}\text{ClCu}_2\text{N}_4\text{O}_{10}\cdot 2\text{MeOH}$
$M_r$	764,21	756,19
$T$ (K)	150(2)	150(2)
rozměry krystalu (mm)	0,15 × 0,31 × 0,62	—
tvar a barva	hranol, zelená	tenký hranol, modro-zelená
krystalová soustava	jednoklonná	jednoklonná
prostorová grupa	$P2_1/c$	$P2_1/n$
$a$ (Å)	18,796(1)	12,4627(9)
$b$ (Å)	14,6616(6)	20,525(2)
$c$ (Å)	23,9627(9)	13,492(1)
$\alpha$ (°)	90	90
$\beta$ (°)	99,757(2)	112,282(2)
$\gamma$ (°)	90	90
$V$ (Å <sup>3</sup> )	6508,2(5)	3193,5(4)
$Z$	8	4
$\rho_c$ (g·cm <sup>-3</sup> )	1,510	1,519
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1,449	1,474
$F(000)$	2912	1512
$T_{\min}, T_{\max}$	0,4665; 0,8120	—
$T_{\min}/T_{\max}$	—	0,852
korekce na absorpci	multi-scan	multi-scan
rozsah $\theta$ (°)	1,63 – 26,00	1,90 – 24,01
rozmezí indexů $h, k, l$	-23 až 10; -16 až 12; -29 až 23	-11 až 14; -20 až 22; -15 až 14
počet měřených reflexí	15519	13558
$R(\sigma)$	0,0562	0,0587
počet pozorovaných reflexí [ $I > 2s(I)$ ]	7880	3480
počet nezávislých reflexí	11168	4899
$R(\text{int})$	0,0205	0,0397
koeficienty ve váhovém schématu <sup>a</sup>	0,0683; 14,5571	0,0417; 7,3103
Goodness-of-fit on $F^2$	1,018	1,021
konečné hodnoty $R, R'$ [ $I > 2s(I)$ ] <sup>b</sup>	0,0505; 0,1442	0,0442; 0,1092
maximální změna / e.s.d.	0,000	0,012
zbytková maxima el. hustoty (e Å <sup>-3</sup> )	1,522; -0,983	0,928; -0,704

$$^a w = 1/[\sigma(F_0^2) + (A * P)^2 + B * P], \text{ kde } P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3 \quad (\text{SHELXL97})$$

$$^b R = \Sigma |F_0 - F_c| / \Sigma |F_c| \quad R' = [\Sigma w(F_0^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_0^2)^2]^{1/2} \quad (\text{SHELXL97})$$

8.3 Experimentální data pro RTG měření monokrystalu komplexu

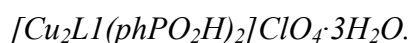


Vzorec	$\text{C}_{46}\text{H}_{58}\text{Cl}_2\text{Cu}_4\text{F}_{12}\text{N}_8\text{O}_{20}$
$M_r$	1596,10
$T$ (K)	150(2)
rozměry krystalu (mm)	$0,14 \times 0,15 \times 0,56$
tvar a barva	hranol, modro-zelená
krystalová soustava	jednoklonná
prostorová grupa	$P2_1$
$a$ (Å)	10,4788(3)
$b$ (Å)	17,9182(6)
$c$ (Å)	15,9881(4)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	95,750(1)
$\gamma$ (°)	90
$V$ (Å <sup>3</sup> )	2986,8(2)
$Z$	4
$\rho_c$ (g·cm <sup>-3</sup> )	1,712
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1,609
$F(000)$	1504
$T_{\min}, T_{\max}$	0,4676; 0,8002
korekce na absorpci	numerická
rozsah $\theta$ (°)	1,28 – 27,50
rozmezí indexů $h, k, l$	-13 až 13; -23 až 23; -20 až 19
počet měřených reflexí	39075
$R(\sigma)$	0,0261
počet pozorovaných reflexí [ $I > 2s(I)$ ]	12724
počet nezávislých reflexí	13681
$R(\text{int})$	0,0208
koeficienty ve váhovém schématu <sup>a</sup>	0,0376; 1,6103
Goodness-of-fit on $F^2$	1,048
konečné hodnoty $R, R'$ [ $I > 2s(I)$ ] <sup>b</sup>	0,0285; 0,0738
Flack $x$ parametr	0,037(6)
maximální změna / e.s.d.	0,000
zbytková maxima el. hustoty (e Å <sup>-3</sup> )	1,097; -0,674

$$^a w = 1/[\sigma(F_0^2) + (A * P)^2 + B * P], \text{ kde } P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3 \text{ (SHELXL97)}$$

$$^b R = \sum |F_0 - F_c| / \sum |F_c| \quad R' = [\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_0^2)^2]^{1/2} \text{ (SHELXL97)}$$

8.4 Experimentální data pro RTG měření monokrystalu komplexu



Vzorec	$C_{31}H_{41}ClCu_2N_4O_{10}P_2 \cdot 3H_2O$
$M_r$	908,22
$T$ (K)	150(2)
rozměry krystalu (mm)	$0,08 \times 0,13 \times 0,23$
tvar a barva	hranol, zeleno-modrá
krystalová soustava	trojklonná
prostorová grupa	P-1
$a$ (Å)	12,5095(4)
$b$ (Å)	12,5572(4)
$c$ (Å)	12,9268(4)
$\alpha$ (°)	88,004(1)
$\beta$ (°)	87,915(1)
$\gamma$ (°)	68,205(1)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	1883,7(1)
$Z$	2
$\rho_c$ (g·cm <sup>-3</sup> )	1,534
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1,349
$F(000)$	856
$T_{min}, T_{max}$	0,7458; 0,8997
korekce na absorpci	multi-scan
rozsah $\theta$ (°)	1,58 – 26,06
rozmezí indexů $h, k, l$	-15 až 15; -15 až 15; -15 až 15
počet měřených reflexí	20677
$R(\sigma)$	0,0613
počet pozorovaných reflexí [ $I > 2s(I)$ ]	5392
počet nezávislých reflexí	7428
$R(int)$	0,0396
koeficienty ve váhovém schématu <sup>a</sup>	0,0355; 0,3835
Goodness-of-fit on $F^2$	0,952
konečné hodnoty $R, R'$ [ $I > 2s(I)$ ] <sup>b</sup>	0,0372; 0,0841
maximální změna / e.s.d.	0,013
zbytková maxima el. hustoty (e Å <sup>-3</sup> )	0,387; -0,375

<sup>a</sup>  $w = 1/[\sigma(F_o^2) + (A * P)^2 + B * P]$ , kde  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$  (SHELXL97)

<sup>b</sup>  $R = \Sigma |F_o - F_c| / \Sigma |F_c|$      $R' = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}$  (SHELXL97)

8.5 Experimentální data pro RTG měření monokrystalu obou solvatomorfů komplexu



Vzorec	$C_{25}H_{38}N_4O_8Pd_2 \cdot 0,85MeCN \cdot 5H_2O$	$C_{25}H_{38}N_4O_8Pd_2 \cdot 2THF$
$M_r$	860,40	879,64
$T$ (K)	150(2)	150(2)
rozměry krystalu (mm)	0,17 × 0,37 × 0,52	0,12 × 0,24 × 0,36
tvar a barva	destička, světle žlutá	hranol, světle oranžovo-žlutá
krystalová soustava	trojklonná	trojklonná
prostorová grupa	P-1	P-1
$a$ (Å)	10,9702(4)	10,9306(5)
$b$ (Å)	12,4721(4)	10,9976(6)
$c$ (Å)	14,5204(4)	16,7375(7)
$\alpha$ (°)	77,443(1)	104,891(1)
$\beta$ (°)	88,573(1)	99,666(1)
$\gamma$ (°)	68,582(1)	90,937(2)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	1802,0(1)	1913,1(2)
$Z$	2	2
$\rho_c$ (g·cm <sup>-3</sup> )	1,632	1,435
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1,068	0,997
$F(000)$	908	846
$T_{min}, T_{max}$	0,6062; 0,8427	0,7172; 0,8914
korekce na absorpci	numerická	multi-scan
rozsah $\theta$ (°)	1,44 – 27,50	1,89 – 27,00
rozmezí indexů $h, k, l$	-14 až 14; -16 až 15; -18 až 18	-13 až 13; -14 až 12; -21 až 14
počet měřených reflexí	22942	11749
$R(\sigma)$	0,0325	0,0478
počet pozorovaných reflexí [ $I > 2s(I)$ ]	6773	5833
počet nezávislých reflexí	8254	7555
$R(int)$	0,0236	0,0200
koeficienty ve váhovém schématu <sup>a</sup>	0,0280; 2,4449	0,0341; 3,1870
Goodness-of-fit on $F^2$	1,072	0,998
konečné hodnoty $R, R'$ [ $I > 2s(I)$ ] <sup>b</sup>	0,0296; 0,0736	0,0362; 0,0925
maximální změna / e.s.d.	0,003	0,000
zbytková maxima el. hustoty (e Å <sup>-3</sup> )	0,963; -0,761	1,454; -0,594

<sup>a</sup>  $w = 1/[\sigma(F_o^2) + (A * P)^2 + B * P]$ , kde  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$  (SHELXL97)

<sup>b</sup>  $R = \Sigma |F_o - F_c| / \Sigma |F_c|$   $R' = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}$  (SHELXL97)

8.6 Experimentální data pro RTG měření monokrystalu komplexu  $[Pd_2L1(CF_3COO)_3] \cdot MeCN$ .

Vzorec	$C_{25}H_{29}F_9N_4O_8Pd_2 \cdot MeCN$
$M_r$	938,40
$T$ (K)	150(2)
rozměry krystalu (mm)	$0,10 \times 0,17 \times 0,23$
tvar a barva	hranol, žlutá
krystalová soustava	trojklonná
prostorová grupa	P-1
$a$ (Å)	9,2706(2)
$b$ (Å)	11,0633(3)
$c$ (Å)	17,1891(3)
$\alpha$ (°)	85,949(1)
$\beta$ (°)	75,051(1)
$\gamma$ (°)	89,269(1)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	1699,02(7)
$Z$	2
$\rho_c$ (g·cm <sup>-3</sup> )	1,836
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1,162
$F(000)$	934
$T_{min}, T_{max}$	0,7727; 0,8926
korekce na absorpci	Numerická
rozsah $\theta$ (°)	1,23 – 27,50
rozmezí indexů $h, k, l$	-12 až 12; -13 až 14; -20 až 22
počet měřených reflexí	28869
$R(\sigma)$	0,0327
počet pozorovaných reflexí [ $I > 2s(I)$ ]	6424
počet nezávislých reflexí	7801
$R(int)$	0,0282
koeficienty ve váhovém schématu <sup>a</sup>	0,0301; 5,3006
Goodness-of-fit on $F^2$	1,018
konečné hodnoty $R, R'$ [ $I > 2s(I)$ ] <sup>b</sup>	0,0363; 0,0858
maximální změna / e.s.d.	0,000
zbytková maxima el. hustoty (e Å <sup>-3</sup> )	1,690; -1,178

<sup>a</sup>  $w = 1/[\sigma(F_o^2) + (A * P)^2 + B * P]$ , kde  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$  (SHELXL97)

<sup>b</sup>  $R = \Sigma |F_o - F_c| / \Sigma |F_c|$   $R' = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}$  (SHELXL97)

8.7 Experimentální data pro RTG měření monokrystalu komplexu  $[Pd_2L1(Cl)_4] \cdot 3MeCN$ .

Vzorec	$C_{19}H_{30}Cl_4N_4O_2Pd_2 \cdot 3MeCN$
$M_r$	824,27
$T$ (K)	150(2)
rozměry krystalu (mm)	$0,13 \times 0,18 \times 0,35$
tvar a barva	hranol, oranžová
krystalová soustava	jednoklonná
prostorová grupa	$P2_1/c$
$a$ (Å)	14,6068(4)
$b$ (Å)	18,8385(5)
$c$ (Å)	13,0286(4)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	114,320(1)
$\gamma$ (°)	90
$V$ (Å <sup>3</sup> )	3266,9(2)
$Z$	4
$\rho_c$ (g·cm <sup>-3</sup> )	1,598
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1,460
$F(000)$	1504
$T_{min}, T_{max}$	0,6321; 0,8374
korekce na absorpci	numerická
rozsah $\theta$ (°)	1,53 – 27,50
rozmezí indexů $h, k, l$	-18 až 18; -24 až 24; -16 až 16
počet měřených reflexí	56113
$R(\sigma)$	0,0218
počet pozorovaných reflexí [ $I > 2s(I)$ ]	6109
počet nezávislých reflexí	7500
$R(int)$	0,0326
koeficienty ve váhovém schématu <sup>a</sup>	0,0349; 8,1077
Goodness-of-fit on $F^2$	1,072
konečné hodnoty $R, R'$ [ $I > 2s(I)$ ] <sup>b</sup>	0,0369; 0,0968
maximální změna / e.s.d.	0,006
zbytková maxima el. hustoty (e Å <sup>-3</sup> )	1,160; -0,629

<sup>a</sup>  $w = 1/[\sigma(F_o^2) + (A * P)^2 + B * P]$ , kde  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$  (SHELXL97)

<sup>b</sup>  $R = \Sigma |F_o - F_c| / \Sigma |F_c|$   $R' = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}$  (SHELXL97)

8.8 Experimentální data pro RTG měření monokrystalu komplexu



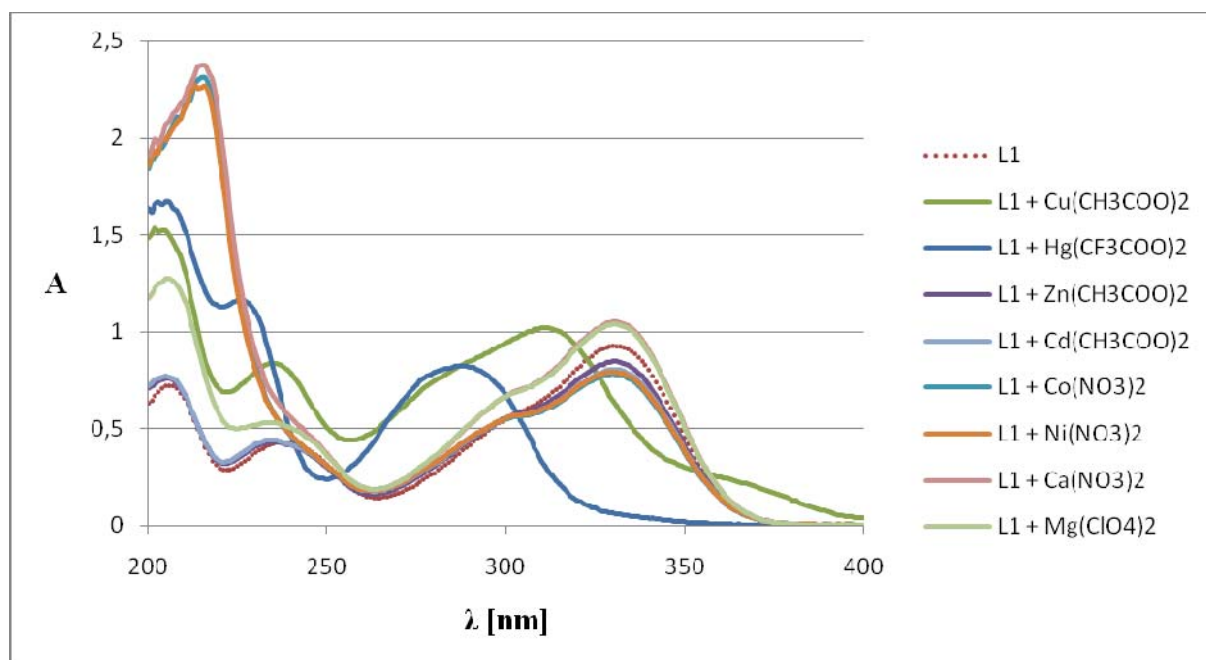
Vzorec	$C_{25}H_{41}ClCu_2N_4O_{11} \cdot MeOH$
$M_r$	770,22
$T$ (K)	150(2)
rozměry krystalu (mm)	$0,09 \times 0,19 \times 0,83$
tvar a barva	dlouhá destička, zelená
krystalová soustava	orthorombická
prostorová grupa	Pbca
$a$ (Å)	19,390(1)
$b$ (Å)	14,399(1)
$c$ (Å)	23,378(2)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	90
$\gamma$ (°)	90
$V$ (Å <sup>3</sup> )	6526,7(8)
$Z$	8
$\rho_c$ (g·cm <sup>-3</sup> )	1,500
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1,447
$F(000)$	3048
$T_{min}, T_{max}$	0,5509; 0,9252
korekce na absorpci	numerická
rozsah $\theta$ (°)	1,74 – 25,00
rozmezí indexů $h, k, l$	-21 až 23; -17 až 17; -27 až 27
počet měřených reflexí	71199
$R(\sigma)$	0,0368
počet pozorovaných reflexí [ $I > 2s(I)$ ]	4383
počet nezávislých reflexí	5537
$R(int)$	0,0667
koeficienty ve váhovém schématu <sup>a</sup>	0,0324; 59,0241
Goodness-of-fit on $F^2$	1,155
konečné hodnoty $R, R'$ [ $I > 2s(I)$ ] <sup>b</sup>	0,0761; 0,1600
maximální změna / e.s.d.	0,000
zbytková maxima el. hustoty (e Å <sup>-3</sup> )	1,595; -0,824

<sup>a</sup>  $w = 1/[\sigma(F_o^2) + (A * P)^2 + B * P]$ , kde  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$  (SHELXL97)

<sup>b</sup>  $R = \Sigma |F_o - F_c| / \Sigma |F_c|$      $R' = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}$  (SHELXL97)

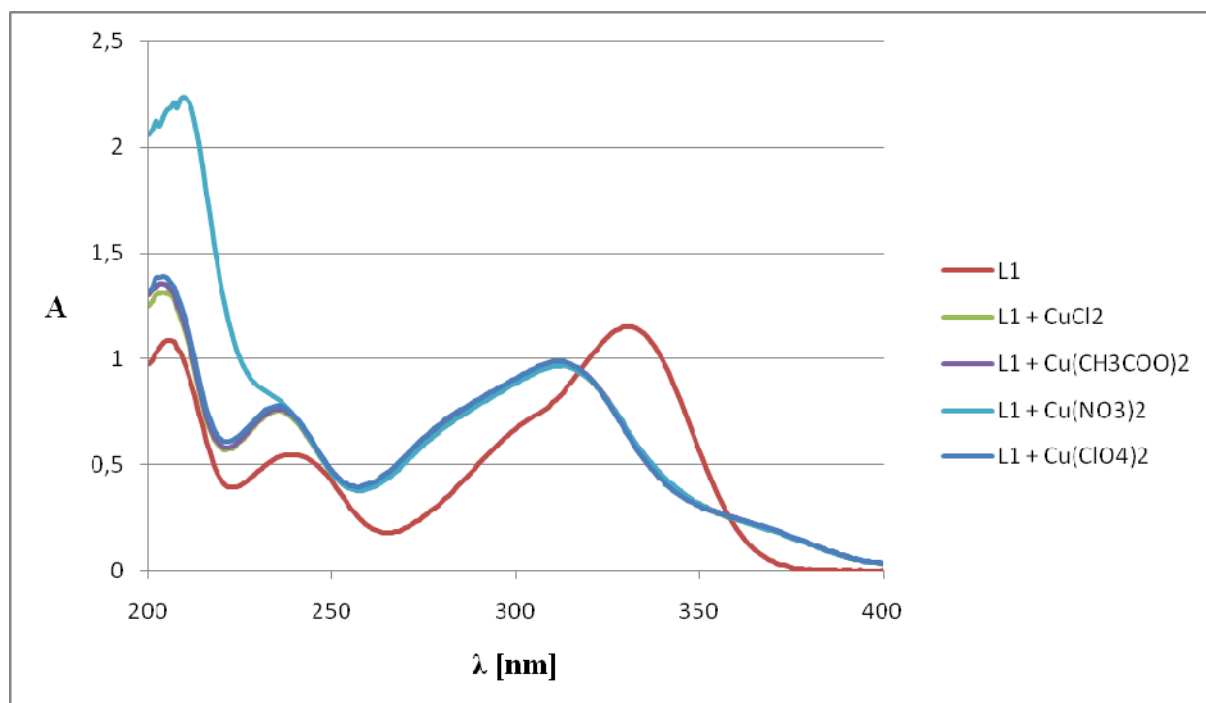
8.9 Absorpční spektra ligandu L1 s dvoumocnými kovy v poměru 1 : 4 ve vodě.

Koncentrace ligandu byla  $6 \cdot 10^{-5}$  M, koncentrace přidávaného roztoku solí byla  $2 \cdot 10^{-2}$  M.

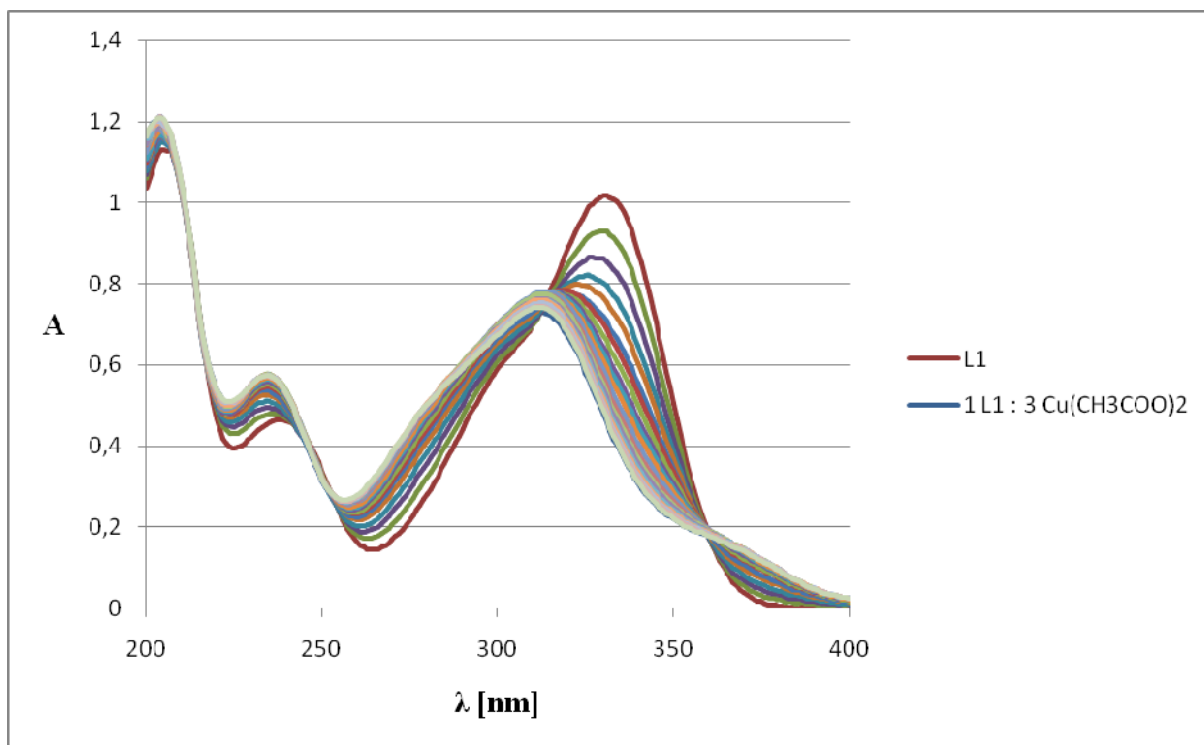


8.10 Absorpční spektra ligandu L1 s měďnatými solemi v poměru 1 : 2 ve vodě.

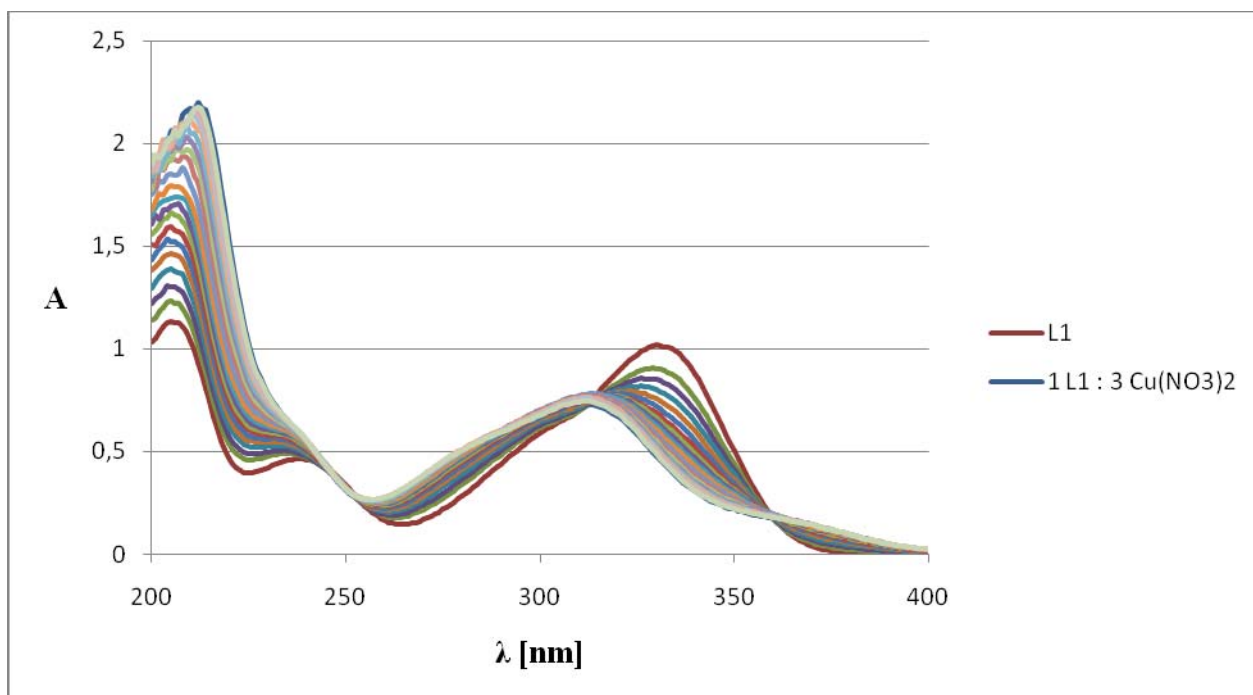
Koncentrace ligandu byla  $6 \cdot 10^{-5}$  M, koncentrace přidávaných roztoků solí byla  $2 \cdot 10^{-2}$  M.



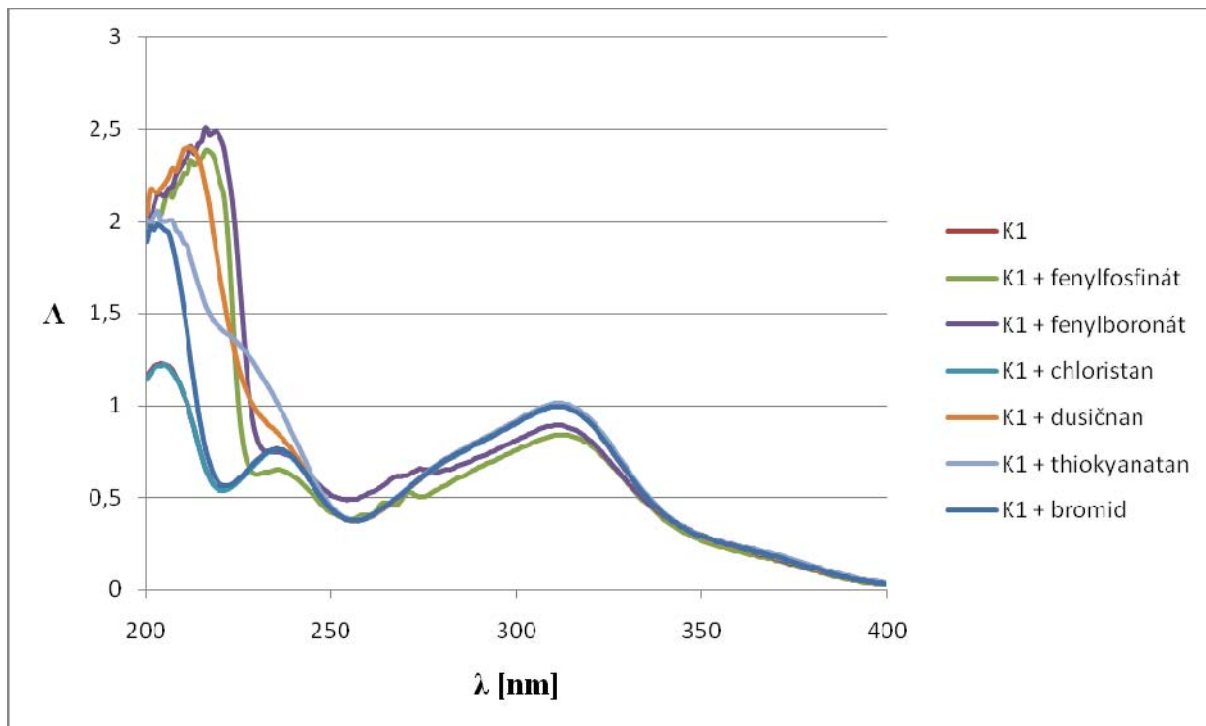
8.11a Absorpční spektra ligandu L1 s octanem měďnatým v poměru 1 : 0,0 až 1 : 3,0 ve vodě. Koncentrace ligandu byla  $5,77 \cdot 10^{-5}$  M, koncentrace přidávaného roztoku octanu měďnatého byla  $7,21 \cdot 10^{-4}$  M.



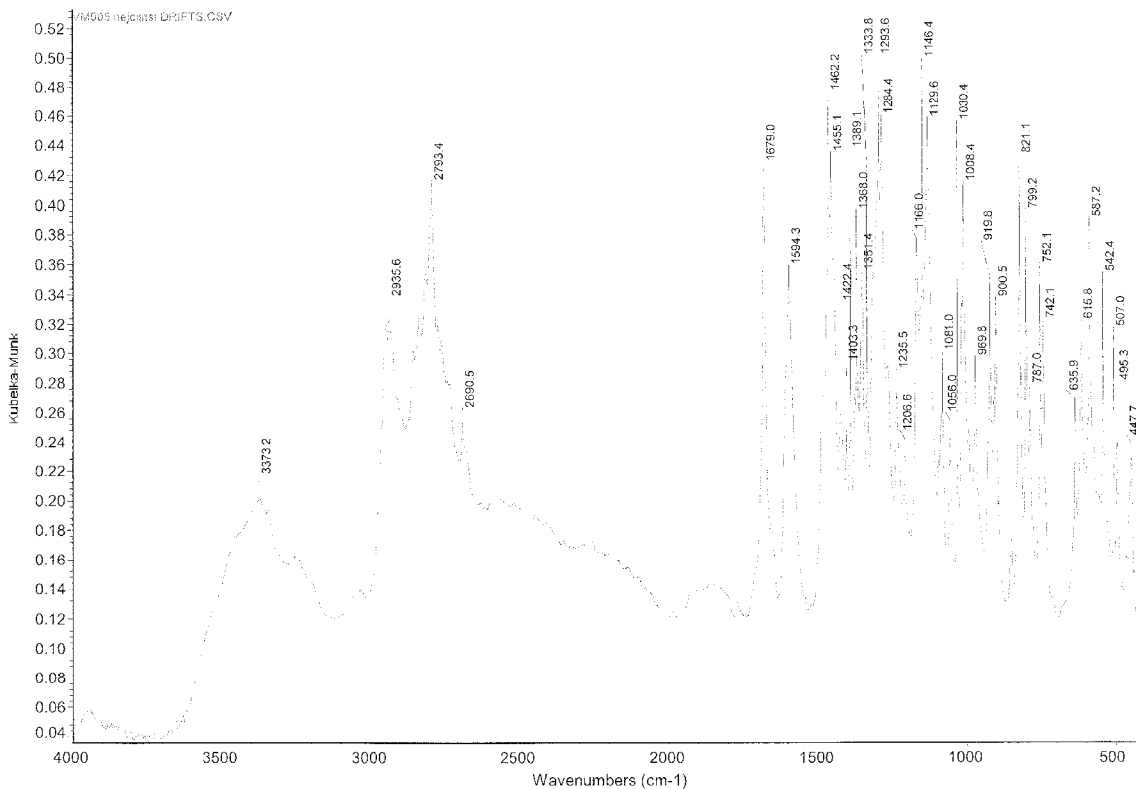
8.11b Absorpční spektra ligandu L1 s dusičnanem měďnatým v poměru 1 : 0,0 až 1 : 3,0 ve vodě. Koncentrace ligandu byla  $5,77 \cdot 10^{-5}$  M, koncentrace přidávaného roztoku dusičnanu měďnatého byla  $7,21 \cdot 10^{-4}$  M.



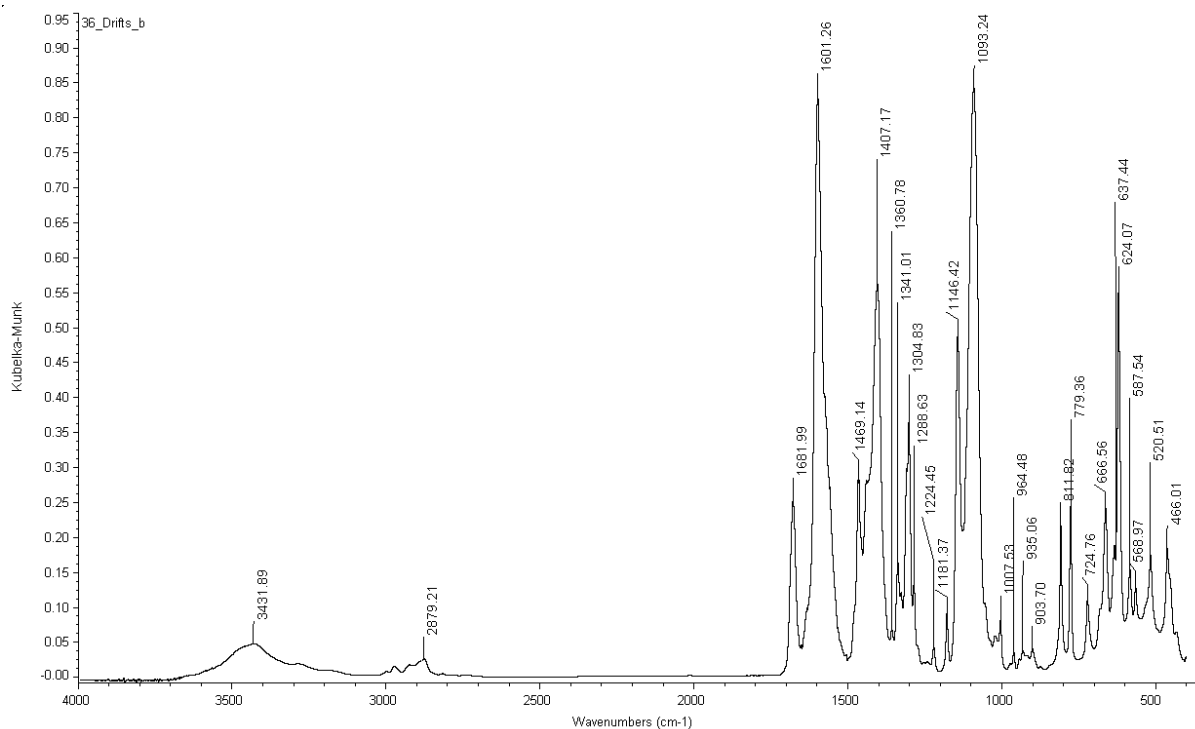
8.12 Absorpční spektra komplexu  $[\text{Cu}_2\text{L}(\text{CH}_3\text{COO})_2]\text{ClO}_4$  (K1) se sodnými solemi v poměru 1 : 6 ve vodě. Koncentrace komplexu byla  $6 \cdot 10^{-5}$  M, koncentrace přidávaných roztoků solí byla  $2 \cdot 10^{-2}$  M.



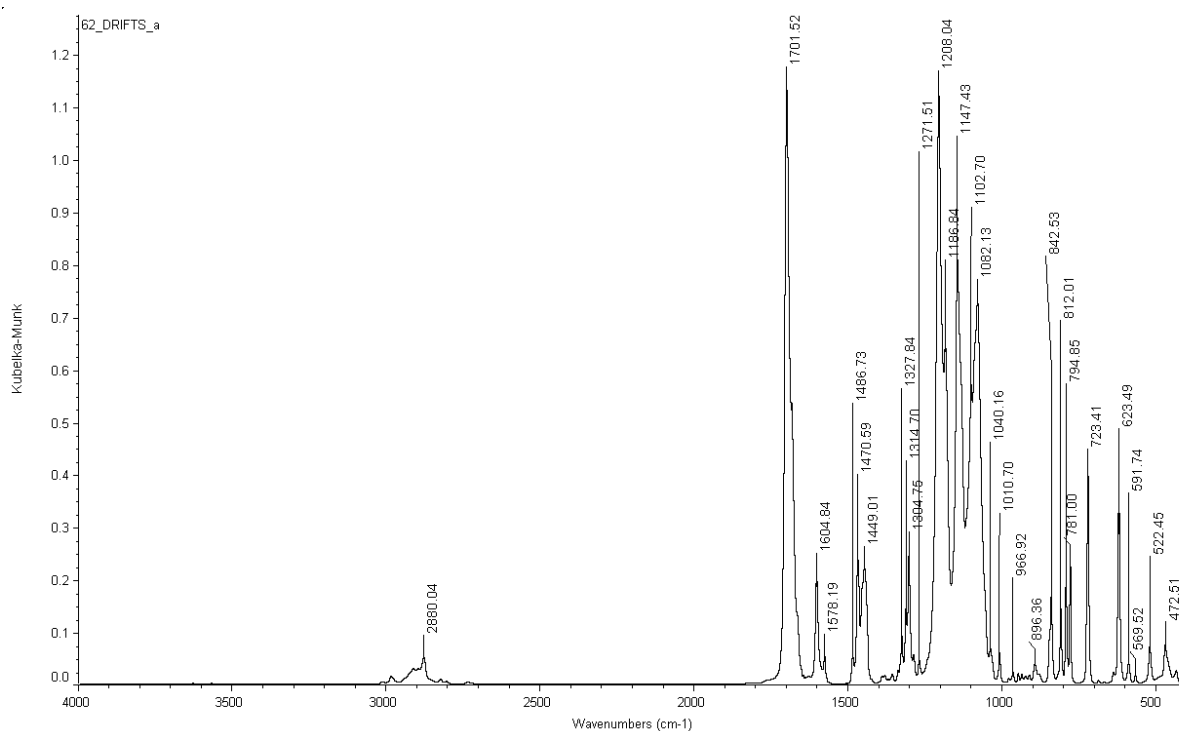
8.13a Infračervené spektrum ligandu L1.



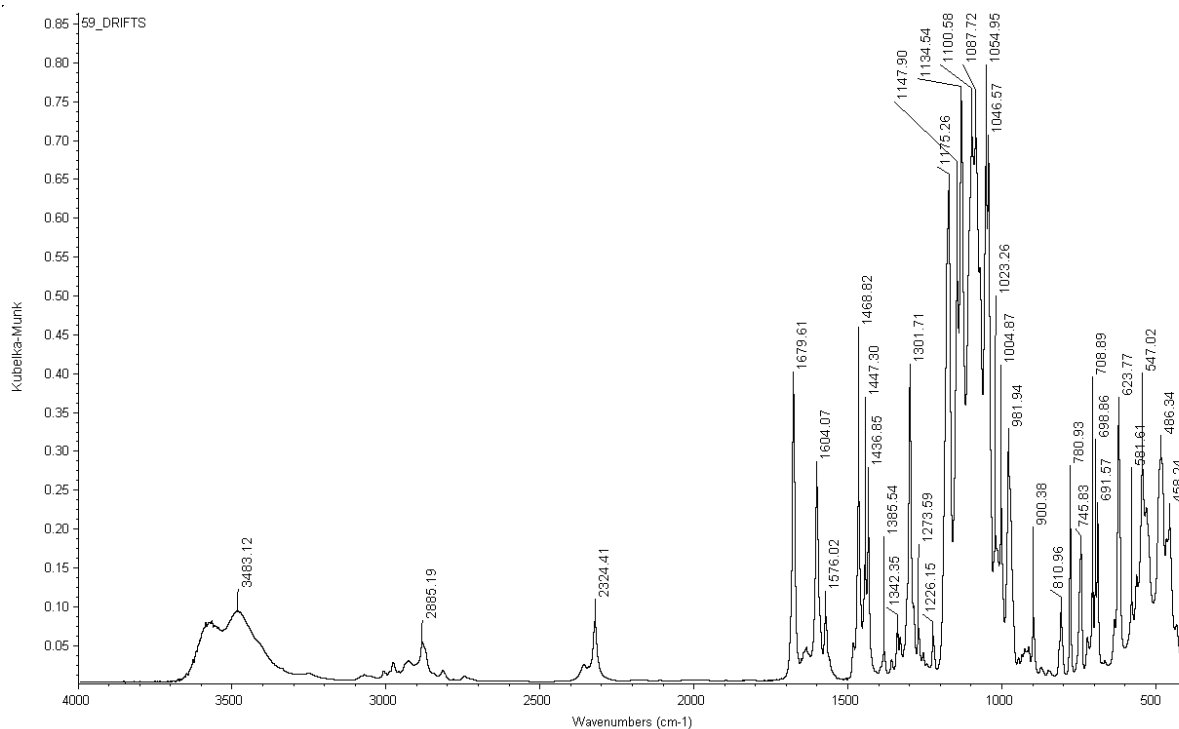
8.13b Infračervené spektrum komplexu  $[Cu_2L(CH_3COO)_2]ClO_4$ .



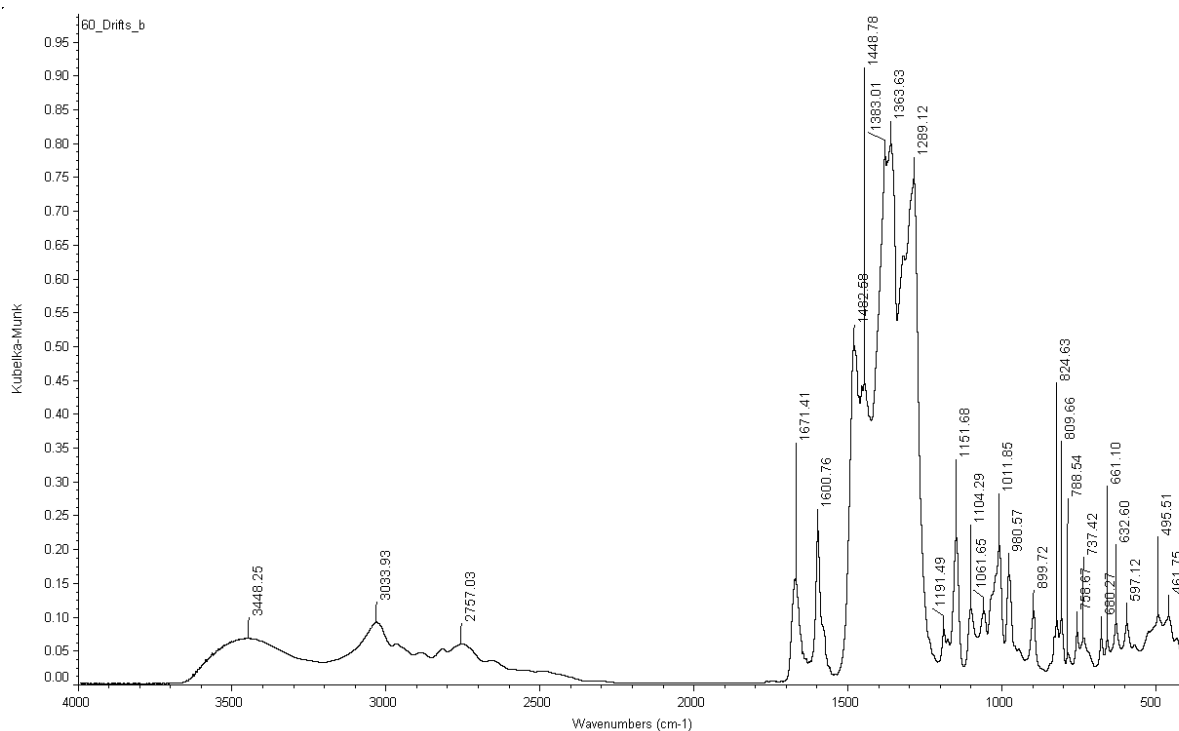
8.13c Infračervené spektrum komplexu  $[Cu_2L(CF_3COO)_2(ClO_4)][Cu_2L(CF_3COO)_2]ClO_4$ .



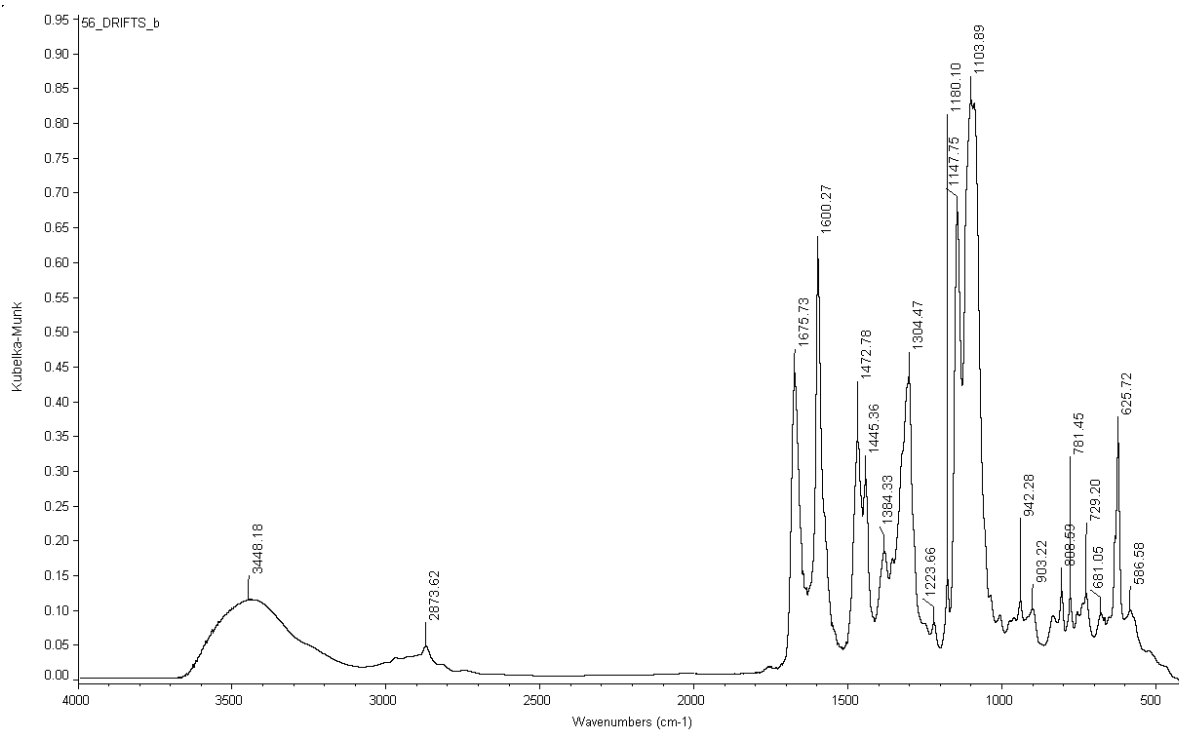
### 8.13d Infračervené spektrum komplexu $[\text{Cu}_2\text{L1}(\text{phPO}_2\text{H})_2]\text{ClO}_4$ .



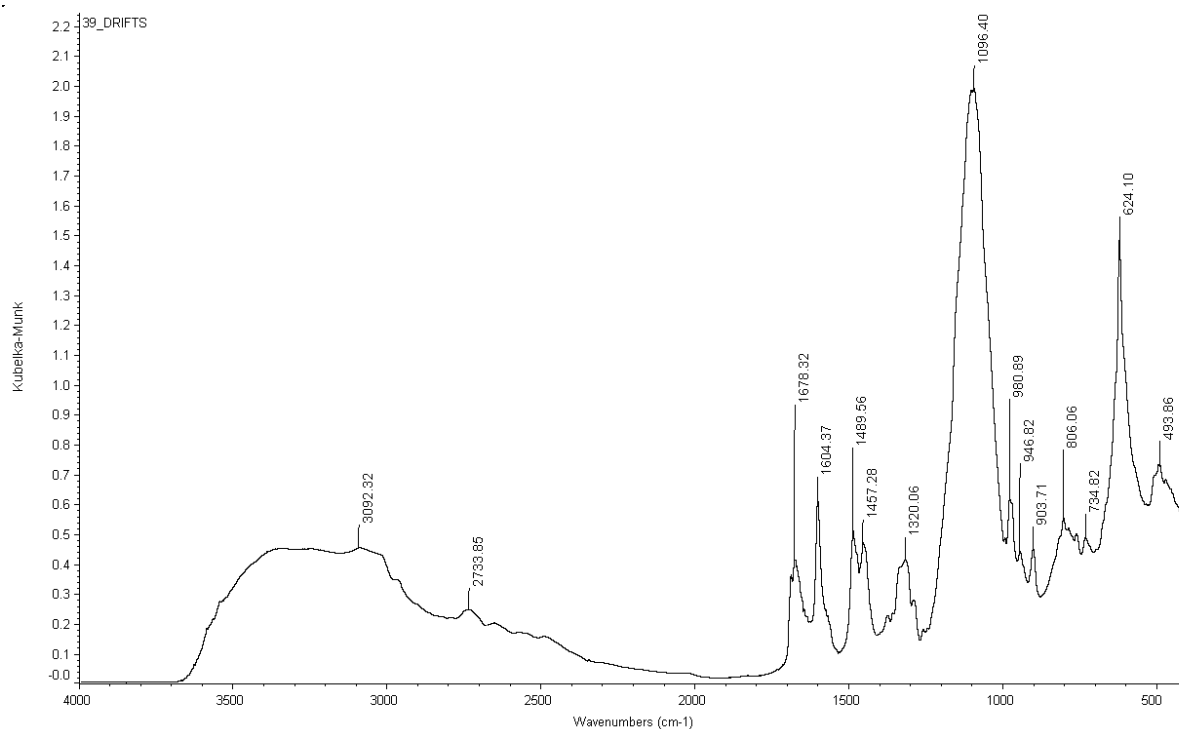
### 8.13e Infračervené spektrum komplexu $\text{Cu}_2\text{L1}(\text{NO}_3)_4$ .



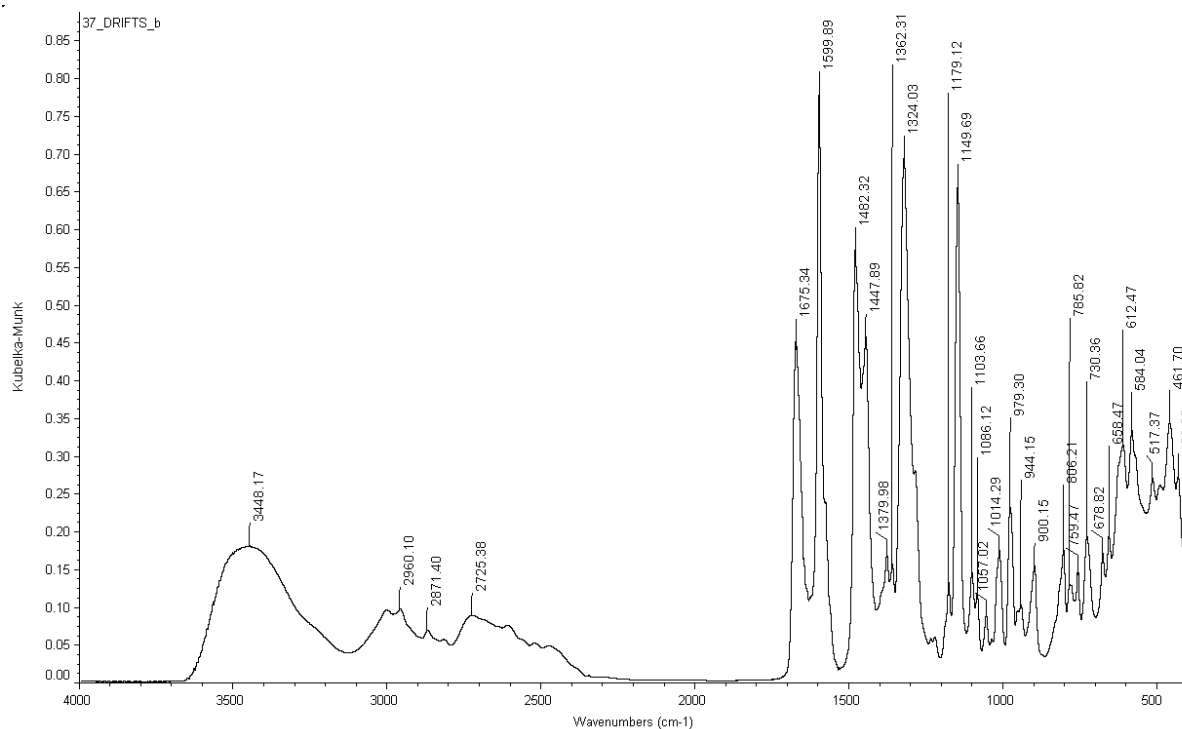
### 8.13f Infračervené spektrum komplexu z trichlorooctanu měďnatého.



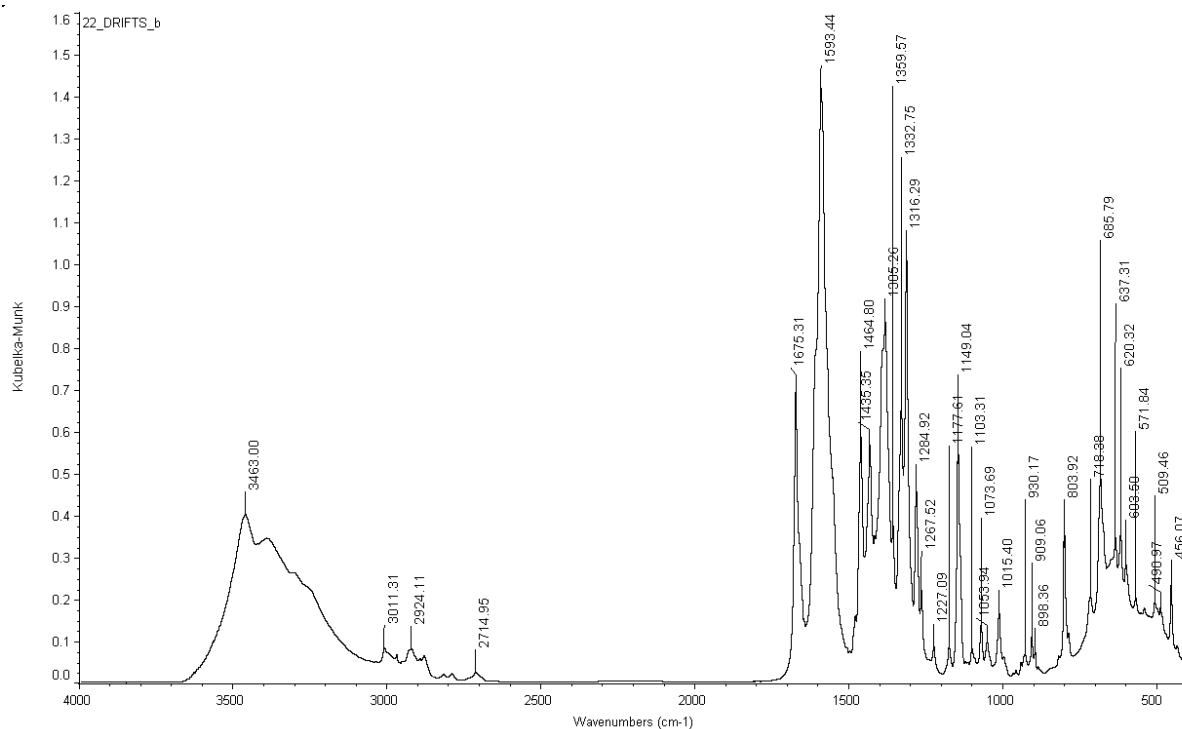
### 8.13g Infračervené spektrum komplexu z chloristanu měďnatého.



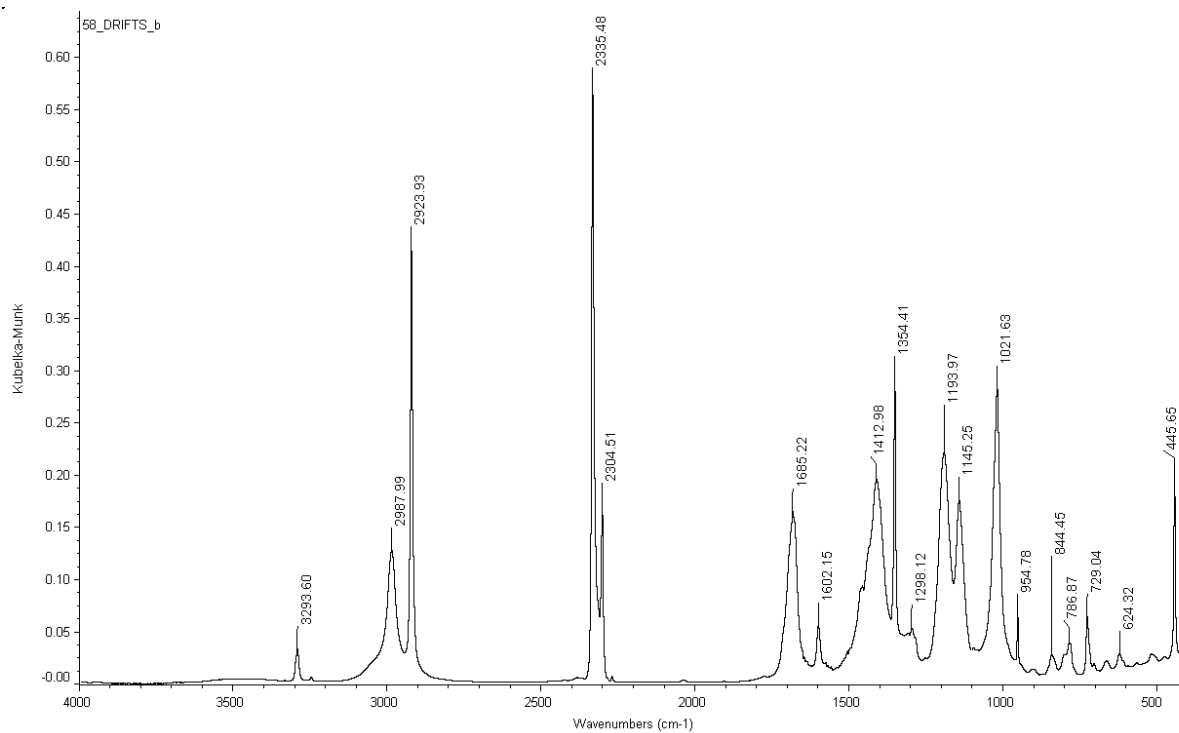
8.13h Infračervené spektrum komplexu z chloridu měďnatého.



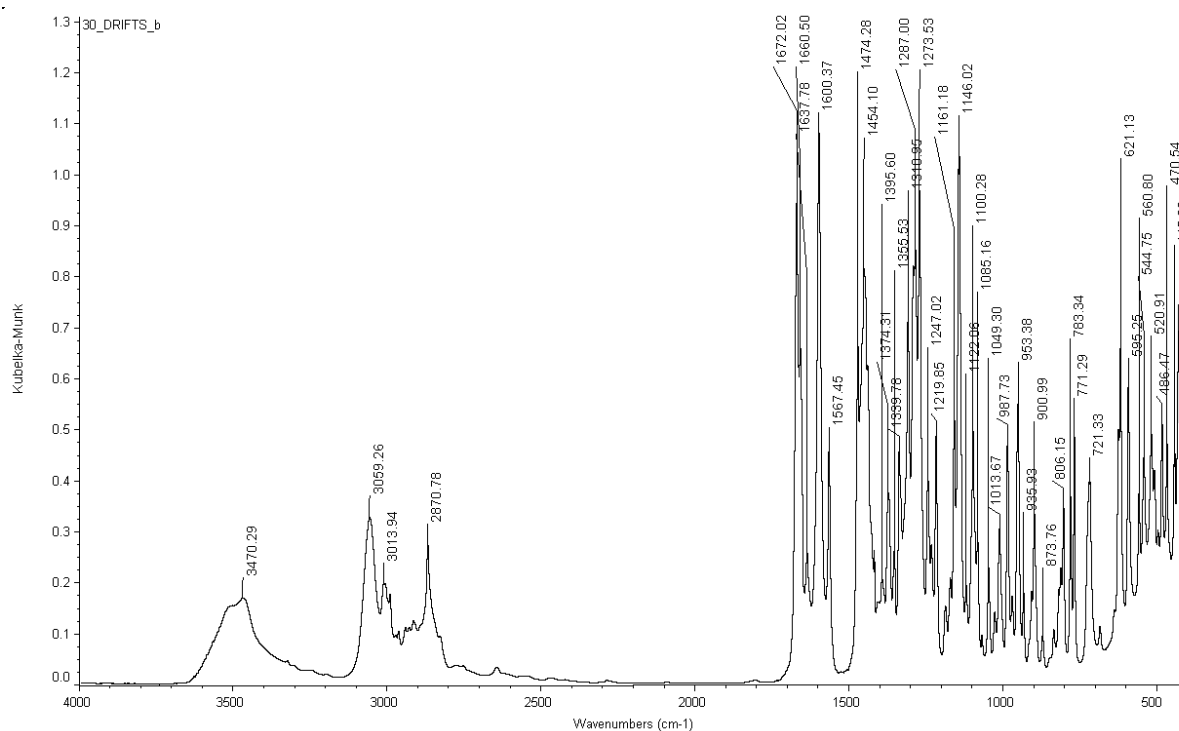
8.13i Infračervené spektrum komplexu  $[Pd_2L(CH_3COO)_3]$ .



### 8.13j Infračervené spektrum komplexu $[Pd_2L1(CF_3COO)_3]$ .



### 8.13k Infračervené spektrum komplexu $[Pd_2L1(Cl)_4]$ .



## **Poděkování**

Zde bych ráda poděkovala všem, kteří mi pomáhali při vzniku této diplomové práce. Děkuji především svému školiteli doc. RNDr. Pavlu Vojtíškovi, CSc. za připomínky a čas, který věnoval této práci, RNDr. Ivaně Císařové, CSc. za naměření rentgenových struktur připravených látek, RNDr. Janě Havlíčkové za potenciometrické stanovení protonizačních konstant, doc. RNDr. Janu Kotkovi, Ph.D. za pomoc při vyhodnocování naměřených UV-VIS dat, RNDr. Ireně Matulkové, Ph.D. za pomoc při měření IR spekter a všem z laboratoře č. „19“ za příjemnou atmosféru pracovního prostředí. Můj dík patří také ostatním lidem z katedry anorganické chemie za jejich připomínky a ochotu.

Na závěr bych ráda poděkovala své rodině za velkou psychickou podporu.