

# STŘEDOŠKOLSKÁ ODBORNÁ ČINNOST

Obor č. 3: Chemie

Bambusurily, jejich vlastnosti a syntéza

**Jihomoravský kraj**

**Brno, 2017**

# STŘEDOŠKOLSKÁ ODBORNÁ ČINNOST

Obor č. 3: Chemie

Bambusurily, jejich vlastnosti a syntéza

Bambusurils, their properties and synthesis

**Autor:** Ondřej Lásko

**Škola:** Gymnázium Matyáše Lercha, Žižkova 980/55 616 00 Brno

**Kraj:** Jihomoravský kraj

**Konzultant:** doc. Ing. Vladimír Šindelář, Ph.D.

Brno 2017

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem svou práci SOČ vypracoval/a samostatně a použil/a jsem pouze prameny a literaturu uvedené v seznamu bibliografických záznamů.

Prohlašuji, že tištěná verze a elektronická verze soutěžní práce SOČ jsou shodné.

Nemám závažný důvod proti zpřístupnění této práce v souladu se zákonem č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) v platném znění.

V Brně dne 24. 2. 2017 .....

Ondřej Lásko



## Anotace:

V této práci se budu zabývat studiem bambusurilů konkrétněji tedy Dodekabenzylbambus[6]urilů a jejich syntézou. Dále pak tím, jak funguje jejich interakce s anionty a možnostmi jejich využití.

## Klíčová slova

Bambusuril; umělé receptory; receptory aniontů,

## Annotaition

In this document I will study bambusurils more specifically Dodekabenzylbambus[6]urils and their synthesis. I will also study the way their host-guest interaction with anions works and their usability

## Key words

Bambusuril; artifical hosts; neutral hosts for anions

## Obsah

1. Úvod.....	8
2. Teoretický úvod .....	9
2.1 Co jsou to bambusurily .....	9
2.1.1 Základní informace o bambusurilech .....	9
2.1.2 Historie Bambusurilů .....	10
2.2 Dělení bambusurilů .....	11
2.2.1 Dělení bambusurilů podle počtu jednotek.....	11
2.2.2 Dělení bambusurilů podle substituentů .....	11
2.2Výhody bambusurilů .....	12
2.3 Vlastnosti bambusurilů .....	13
2.4 Vazba iontů s bambusurilem.....	14
3. Praktická část .....	16
3.1 Syntéza Bn <sub>12</sub> BU[6] .....	16
3.1.1 Použité chemikálie .....	16
3.1.2 Syntéza 4,5-dihydroxyimidazolonu.....	16
3.1.3 Syntéza 1,3-dibenzylurey .....	17
3.1.4 Syntéza 2,4-dibenzylglykourylu.....	18
3.1.5 Polymerace .....	18
3.1.6 Závěrečné úpravy produktu.....	19
4.Závěr a diskuze .....	19
4.1 Závěr .....	19
4.2 Diskuze.....	20

# 1. ÚVOD

Bambusurily jsou velice zajímavými molekulami s velice zajímavými vlastnostmi. Když mi jednou bylo řečeno že pokud budu chtít tak mi bude na toto téma domluvena SOČ, neváhal jsem a ihned jsem řekl ano.

Tyto makromolekuly jsou totiž velice zajímavé a mají úžasný potenciál jako přenašeče či jako umělé receptory.

V této práci bych se chtěl zaměřit na studium jejich vlastností a jejich povahy a také na to, jak funguje jejich host-receptorová vazba mezi nimi a anionty.

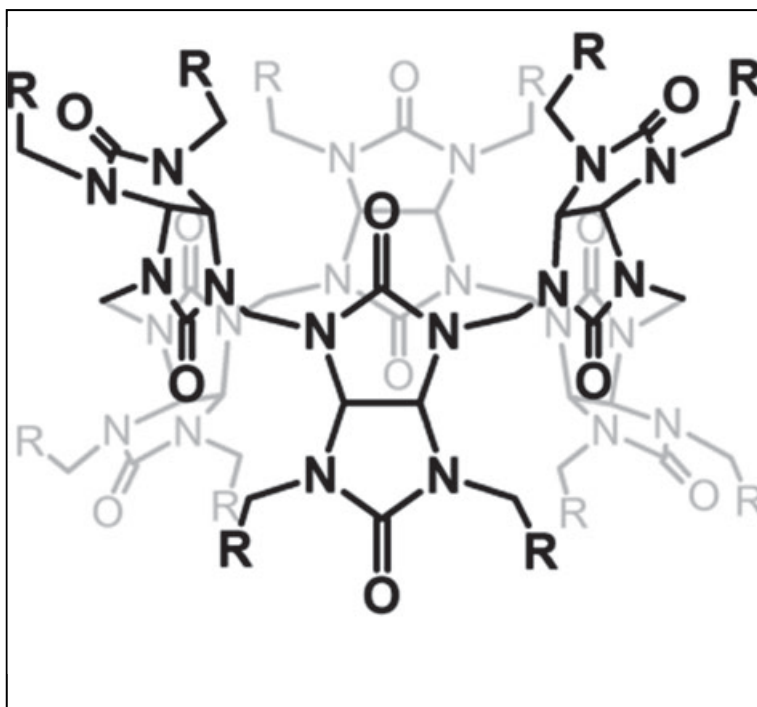
Dále bych chtěl obecně shrnout co je v tomto oboru již známo a to takovým způsobem, aby to bylo co nejsrozumitelnější pro většinu lidí.



## 2. TEORETICKÝ ÚVOD

### 2.1 Co jsou to bambusurily

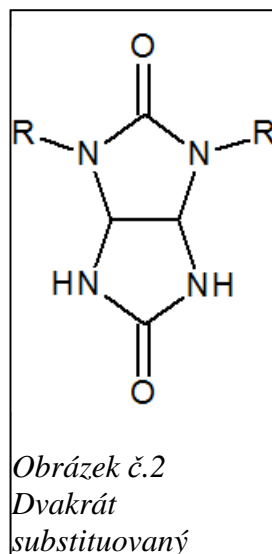
#### 2.1.1 Základní informace o bambusurilech



Převzato z: J.Švec a spol., *Anion-Free Bambus[6]uril and Its Supramolecular Properties*, *Chem. Eur. J.* 2011, 17, 5605 – 5612

Bambusurily je skupina látek, které jsou složeny z různého počtu jednotek glykourilu. Tyto jsou spojeny polymerizační reakcí a vzniká cyklus ve tvaru válce s dutinou uvnitř. Díky jejich tvaru a stavbě jsou schopny poutat do svého středu anionty (viz obr. 2), které jsou ale poutány pouze slabými vodíkovými můstky, což znamená, že je možné je ze středu bambusurilu vyvézt bez větších problémů. Tohoto lze dosáhnout například změnou koncentrace iontů, se kterými bambusurily reagují ochotněji. To znamená například pokud vložíme bambusuril ve kterém máme uložený například iont  $\text{Cl}^-$  do roztoku iontů  $\text{I}^-$ , všechny ionty chloru přejdou do roztoku a na jejich místo se vloží ionty iodu.

Bambusurily samotné jsou nepolární molekulou, což znamená, že nejsou samy o sobě rozpustné ve vodě, pokud je ale v jejich středu navázán anion, jejich rozpustnost ve vodě se mění a stávají se rozpustnými. Jejich rozpustnost ve vodě však závisí na aniontu navázaném uvnitř a také na konkrétním typu bambusurilu.



Samotný název bambusuril je složen ze dvou částí: „Bambus“ a „uryl“. Druhá část názvu odkazuje na fakt, že se jedná o derivát od urey což je močovina. Ta v samotném cyklu vystupuje ve formě glykourilu, což je základní stavební kámen bambusurilů. Smysl první části názvu ovšem nehledejme na poli chemickém či biologickém jak by se mohlo na první ohled zdát. Tato část odkazuje na fakt, že krystalová struktura bambusurilu vypadá jako článek bambusu.

### 2.1.2 Historie Bambusurilů

Bambusurily jako takové jsou poměrně mladou molekulou. Byla objevena na v laboratořích Masarykovy univerzity v Brně v roce 2010. V těchto laboratořích už po několik let probíhal výzkum předchůdců bambusurilů což jsou Kukurbiturily. Jejich struktura je podobná struktuře Bambusurilů, rozdílné jsou ale rozměry.

První zmínka o molekulách schopných plnit funkci receptorů pochází z 60. let 20. století. Od té doby se tyto molekuly dostávají čím dál více do popředí a už teď je pro ně spousta potenciálních využití ačkoliv jsou to molekuly relativně mladé. Od doby vzniku teorie host-receptorových interakcí již bylo vynalezeno spousta různých receptorů a pořád se objevují další. Kukurbiturily jakožto předchůdci bambusurilů si získaly svůj zájem zejména proto, že to jsou látky, které jsou jako jedny z mála schopné poutat anionty. Zatím co pro kationty známe receptorů již vícero, receptory na anionty jsou daleko větší oříšek. Má to totiž co do činění s velikostí aniontů oproti kationtům<sup>1</sup>. Kukurbiturily byly tudíž dobré v tom, co

1 V.Havel+V.Šindelář, Macroyclic Anion Receptors and Their Representatives – Bambusurils, Chemické listy, 2012, 730-738

ostatním šlo hůř. Ale i Kukurbiturily měli svoje mouchy. Byla to neschopnost vázat větší a složitější anionty popř. je vázat dostatečně silně. První zmínka o bambusurilech pochází z roku 2010 kdy se týmu, který pracoval na vývoji Kukurbiturilů povedlo syntetizovat molekulu s lepšími vlastnostmi než její předchůdci. Byly to zejména lépe tvarovaná dutina, větší výška celého cyklu a možnost vázat anionty silněji.

## **2.2 Dělení bambusurilů**

Bambusurily jsou celá skupina sloučenin vznikající polymerizací glykourilu s různě navázanými substituenty. Můžeme je tedy dělit podle toho, jaké substituenty jsou na glykourilu navázány nebo podle počtu glykourilů spojených ve výsledné molekule.

### **2.2.1 Dělení bambusurilů podle počtu jednotek**

Podle počtu jednotek můžeme zaznamenat hned několik skupin bambusurilů z nichž zmíním dvě. Počet zapojených jednotek je naznačen v hranatých závorkách za písmeny BU. Například  $\text{Me}_{12}\text{BU}[6]$  je bambusuril obsahující 6 jednotek glykourilu (viz. Obrázek č 2)

První skupinou jsou BU[4] bambusurily. Jak už název ukazuje, jedná se o bambusurily obsahující ve své struktuře čtyři jednotky glykourilu. Tyto jsou zpravidla menší a také vazba, kterou k sobě poutají ionty je slabší. Toto je způsobeno menším počtem možných vodíkových můstků. Protože jsou složeny pouze ze čtyř podjednotek, je počet vodíkových můstků, které jsou možné vytvořit omezen na 8. Těmito se ve své práci zabývat nebudu.

Další skupinou jsou BU[6] bambusurily. Tyto obsahují šest polymerizací spojených jednotek glykourilu a tudíž mají o něco větší průměr ale také větší výšku. Toto je předurčuje pro to, aby do sebe mohly přijímat větší množství iontů (zvláště pak větší ionty, které by se do BU[4] nevešly). Dále také vytvářejí s anionty pevnější vazbu, protože jejich maximální počet vodíkových můstků je 12. Dále se v této práci budu zabývat už jen BU[6]

### **2.2.2 Dělení bambusurilů podle substituentů**

Druhý parametr pro dělení bambusurilů je také počet a typ navázaného substituentu. Jak jsem již uváděl, tímto substituentem může být široká plejáda látek organického původu. Látka navázaná jako substituent je uvedena na začátku názvu samotného bambusurilu a je následována číslovkou udávající počet navázaných substituentů v celé molekule. Při udávání názvu substituentu se využívá zkratk jejich názvu:

Bn – Benzen

Pr – Propan

Me – Methyl

Výše je několik příkladů substituentů, které se mohou na glykourilu vyskytnout. Tyto nám pak dávají vznik  $Bn_{12}BU[6]$ ,  $Pr_{12}BU[6]$  a  $Me_{12}BU[6]$  respektive. Každý z nich má svoje vlastní výhody, např  $Me_{12}BU[6]$  je nejjednodušší bambusuril z rodiny  $BU[6]$ . To znamená, že jeho syntéza je nejjednodušší oproti ostatním. Já se ale v této práci budu zabývat pouze  $Bn_{12}BU[6]$  a to protože ze všech uvedených je to molekula s největším potenciálem a to z důvodů výše zmíněných (dostatečně široká dutina, výška a výhodná stavba molekuly pro vázání větších organických aniontů).

## 2.2 Výhody bambusurilů

Výhod oproti ostatním hostitelským molekulám přináší bambusurily hned několik.

První z nich je neutralita samotné molekuly, což znamená, že molekula nevstupuje do reakcí jako ion ale jako elektroneutrální molekula. Tohoto může být využito v situacích, kdy je třeba nepoužívat ionty například kvůli výskytu elektrického proudu (v průmyslu) nebo při laboratorních technikách založených na vodivosti (cyklus sám sobě nám nebude ovlivňovat výsledky, ale bude přítomen).

Druhou výhodou je také možnost přizpůsobit konkrétní strukturu podle potřeby. Na obrázcích č. 1 a č. 2 můžeme vidět několik variabilních skupin označených písmeny R. Na tyto pozice mohou být navázány různé substituenty, v rámci jedné molekuly bývají ale zpravidla stejné. Díky tomuto je možnost změny nejen afinity vůči různým iontům, či možnost vázání jiných iontů či větších molekul, ale také možnost změny reaktivity vůči okolnímu prostředí (sílu vazby, selektivitu reakcí atd.). Díky této obrovské variabilitě se jedná o velice výhodnou molekulu, jejíž potenciál je obrovský.

Další z mnoha výhod budiž fakt, že bambusurily samy o sobě jsou molekulou velice flexibilní. Podle výzkumu J. Ševce<sup>2</sup> se předpokládá, že díky tomu, že jsou základní stavební jednotky spojeny pouze jednou řadou methylenových můstků, je možné, že by struktura byla pružná a mohla se do jisté míry přizpůsobit tvaru a velikosti aniontu. Toto je velmi dobrá vlastnost, protože nejsme omezení striktní velikostí a tvarem cyklu proto, abychom ho mohli použít jako receptor pro daný ion. Pokud se do něj ion z rozměrových důvodů nevejde, cyklus se mírně

---

2 J.Švec a spol., Anion-Free Bambus[6]uril and Its Supramolecular Properties, Chem. Eur. J. 2011, 17, 5605 – 5612

roztáhne, aby se tam aniont vpassoval. Jak ale uvádí pan Švec, jedná se spíše o limitovanou flexibilitu tzn. tvar lze přizpůsobit spíše kosmeticky.

Předposlední výhodou je také jejich vysoká selektivita iontů. Jakožto hostující molekuly jsou bambusurily vysoce selektivní vůči různým iontům. Toto v praxi znamená, že je možné bambusurily v budoucnosti využít jako selektivní receptory určitých aniontů. Vzhledem k faktu že v dnešní době je většina léčiv při biologickém pH ve formě aniontů, mohli bychom se dočkat cílené léčby nemocí za pomoci makromolekulárních nosičů kdy makromolekulární receptor „donese“ aniont (léčivo) na správné místo a tam se rozpadne za současněho uvolnění léčiva.<sup>3</sup>

Poslední výhodou, kterou bych chtěl zmínit je fakt, že syntéza bambusurilů je spíše jednoduchá a hlavně je relativně levná. Základní surovinou pro jejich výrobu je totiž močovina, což je jednoduše dostupná a levná látka. Ostatní reaktanty zahrnují většinou běžně dostupné suroviny jako např. glyoxal nebo methanol. Co se jejich syntézy týče, jedná se o jednu z jednodušších syntéz, v porovnání s jinými organickými syntézami.

## 2.3 Vlastnosti bambusurilů

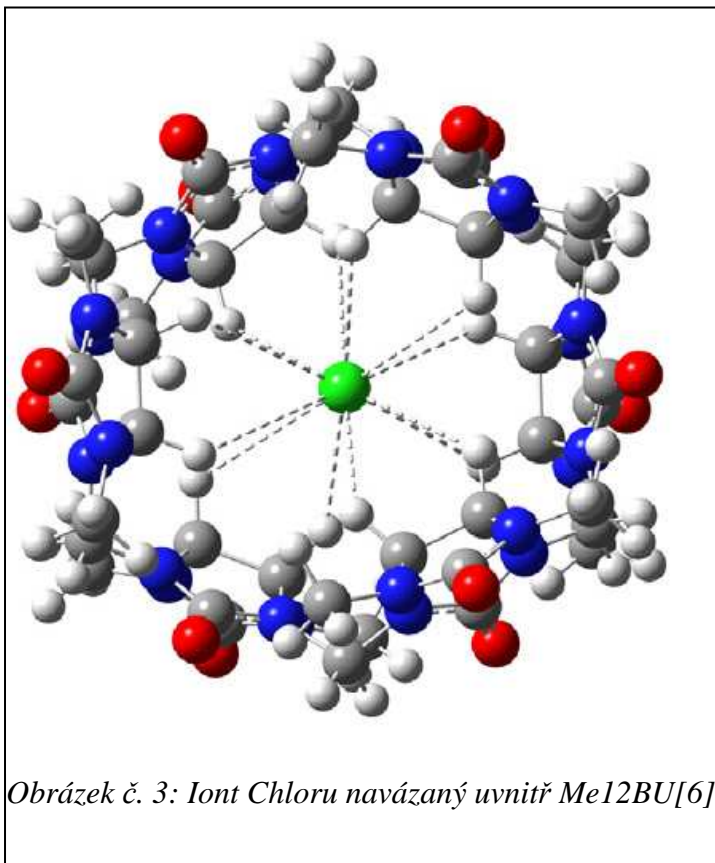
Na bambusuril můžeme narazit hned v několika podobách. První z nich je prázdný bambusuril, tzn. Bambusuril který v sobě nemá zrovna žádný anion. Takovýto bambusuril je většinou nerozpustný ve vodě (existuje pár výjimek) a velice špatně rozpustný v čistých organických rozpouštědlech. Na to abychom jej dostali do roztoku je třeba směsi několika organických rozpouštědel např. CCl<sub>4</sub>/MeOH (toto neplatí pro námi zkoumaný Bn<sub>12</sub>BU[6]). Pokud se ovšem dostane bambusuril např. do roztoku halidu, jeho rozpustnost se drasticky mění. V případě že k takovéto situaci dojde, bambusuril do sebe začne pohlcovat halidové ionty a jeho rozpustnost se zvýší. O kolik konkrétně už záleží na konkrétním bambusurilu a navázaném iontu.

## 2.4 Vazba iontů s bambusurilem

Jak již bylo řečeno, bambusurily jsou schopny poutat do svého středu anionty. Toto je dokázáno tzv. Vodíkovými můstky, které se tvoří uprostřed tohoto cyklu. Vodíkové můstky zde mohou vznikat díky velkému počtu vodíků orientovaných do středu molekuly a malém parciálním kladném náboji  $\delta^+$ . Síla této vazby ovšem záleží na několika faktorech.

---

3 V.Havel+V.Šindelář, Macrocylic Anion Receptors and Their Representatives – Bambusurils, Chemické listy, 2012, 730-738



Prvním z nich je o jaký aniont se přesně jedná. Pro ilustraci bych použil výsledky výzkumu V.Havla a spol.<sup>4</sup> afinita bambusurilů vůči halidovým aniontům klesá v pořadí  $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ . Jedá se o poznatek založený na mnohých pokusech, ale má to co do činění s více faktory. Jedním z nich je zamožřejmě velikost samotného aniontu. Zde platí, že čím větší aniont, tím pevnější pouto. Toto by měla být pravda, uvědomíme-li si, že anion je poután v cyklu pomocí vodíkových můstků, což je pouze elektromagnetické působení tudíž síla držící anion v cyklu je pouze síla elektrická. Ta se dá vyjádřit pomocí vztahu:

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{|q_1 \cdot q_2|}{d^2}$$

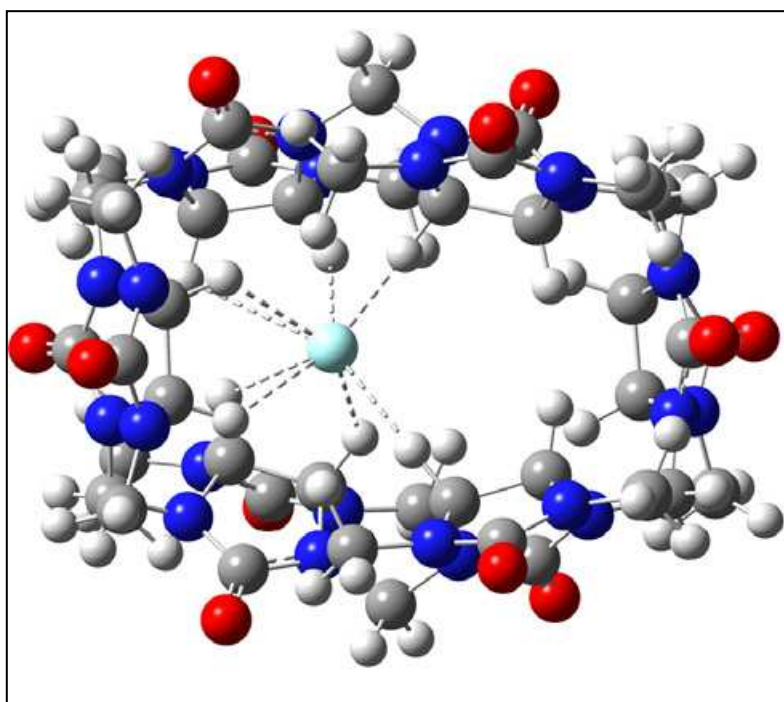
přičemž  $q_1$  a  $q_2$  jsou velikosti náboje zapojených částic,  $4\pi\epsilon$  je permitivita prostředí a  $d$  je vzdálenost mezi oběma částicemi. Z toho vyplývá, že čím menší vzdálenost mezi samotnými vodíky a valenční el. hladinou iontu, tím větší síla držící tento komplex pohromadě.

Dalším z těchto faktorů je například také počet vodíkových můstků, které aniont s bambusurilem vytvoří. Toto je již individuální pro každý bambusuril kvůli různým počtům

4 V.Havel a spol., Bambus[n]urils: a New Family of Macrocyclic Anion Receptors ORGANIC LETTERS 2011 Vol. 13, No. 15 4000–4003

Obr. 3 Převzato z: Electronic structure, vibrational spectra and  $^1\text{H}$  NMR of halide ion ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  and  $\text{Br}^-$ ) encapsulated bambus[6]uril from density functional theory, Computational and Theoretical Chemistry 976 (2011), 76–82

použitelných vodíků<sup>5</sup>. Budeme-li se ale zabývat pouze jedním typem bambusurilů a to BU[6] bambusurily, zjistíme, že zdaleka ne všechny anionty využijí ke své vazbě maximum možných a to 12 vazeb. Například fluor využívá zároveň pouze 8 vodíkových můstků (viz. Obrázek 4) a to i v molekule BU[6] ve které by jich teoreticky mohl využít až 126. Proto je také fluor až na posledním místě mezi halidy co se týče afinity bambusurilu vůči němu ale také stability výsledného komplexu v přítomnosti konkurenčních aniontů.



---

5 Viz. 2.2.1 Dělení bambusurilů podle počtu jednotek

6 Electronic structure, vibrational spectra and <sup>1</sup>H NMR of halide ion (F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> and Br<sup>-</sup>) encapsulated bambus[6]uril from density functional theory, Computational and Theoretical Chemistry 976 (2011), 76–82  
Obr. 4 Převzato z: Electronic structure, vibrational spectra and <sup>1</sup>H NMR of halide ion (F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> and Br<sup>-</sup>) encapsulated bambus[6]uril from density functional theory, Computational and Theoretical Chemistry 976 (2011), 76–82

## 3. PRAKTICKÁ ČÁST

### 3.1 Syntéza Bn<sub>12</sub>BU[6]

Naším cílem byla syntéza Bn<sub>12</sub>BU[6]. Některé použité chemikálie a produkty reakcí mohou být nebezpečné. Reakce byly tedy prováděny v digestoři za použití ochranného pláště, ochranných brýlí a jednorázových rukavic.

#### 3.1.1 Použité chemikálie

Prvotními prekurzory k samotné syntéze bambusurilu nebyl již hotový 2,4-dibenzylglykouril (dále jen jako „glykouril“) ale močovina, benzylamin, glyoxal (40% roztok) a paraformaldehyd.

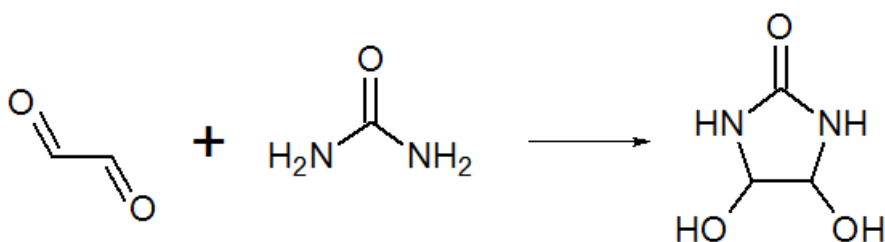
Dále byly také použity následující chemikálie:

Název	Zkratka
Methanol	MeOH
Kyselina chlorovodíková (35%)	HCl
Jodid Tetrabutylamonný	TBAI
P-toluensulfonová kyselina	PTSA
Toluen	-
Dichlormethan	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Kyselina octová	AcOH
Diethylether	EtO <sub>2</sub>
Anhydrid kyseliny octové	Ac <sub>2</sub> O
Peroxid vodíku (23%)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>

#### 3.1.2 Syntéza 4,5-dihydroxyimidazolonu

Nejprve bylo třeba vyrobit 4,5-dihydroxyimidazolonu, který následně sloužil jako jeden z prekurzorů k přípravě glykourilu.

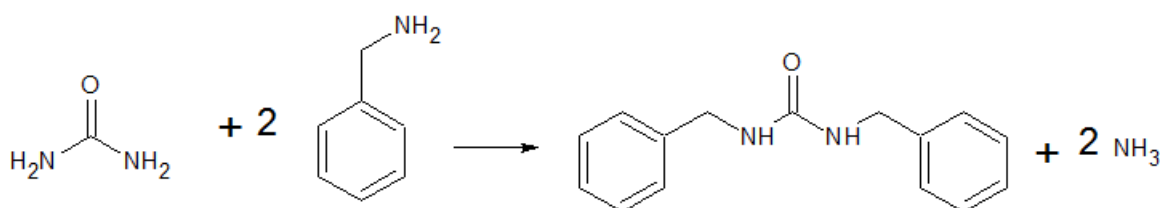




Nejprve jsme do baňky s kulatým dnem vložili 42.1 g močoviny následovně 40 mL glyoxalu (40% roztok). Směs byla následně za stálého míchání zahřátá na 80°C a poté bez dalšího zahřívání byla nechána zreagovat po dobu 1 h. Během celé reakce bylo pH upravováno roztokem NaOH a to tak, že se každých deset minut pomocí skleněné tyčinky a pH papírku zkontrolovalo aktuální pH a upravilo se přidávkem NaOH, aby bylo v rozmezí 8 – 9. Vzniklá sraženina byla přefiltrována a filtrát byl nechán v lednici po dobu několika dnů. Poté proběhla druhá filtrace a obě navážky produktu byly dány dohromady. Během reakce se ovšem sraženina vytvořila i na stěnách baňky a tudíž před první filtrací bylo nejprve třeba rozbít velké krystaly vytvořené v baňce, aby se sraženina dostala ven. Toho bylo docíleno za pomoci kopistě a ultrazvukového drtiče. Výsledná sraženina byla ale velice nekvalitní a plná nečistot, tudíž muselo následovat čištění. Na konci bylo obdrženo 22.3 g čistého produktu (výťažnost 54%)

### 3.1.3 Syntéza 1,3-dibenzylurey

Poté co jsme měli hotovou první část glykourilu, bylo třeba připravit si také jeho druhou část. Tohoto bylo docíleno reakcí močoviny s benzylaminem

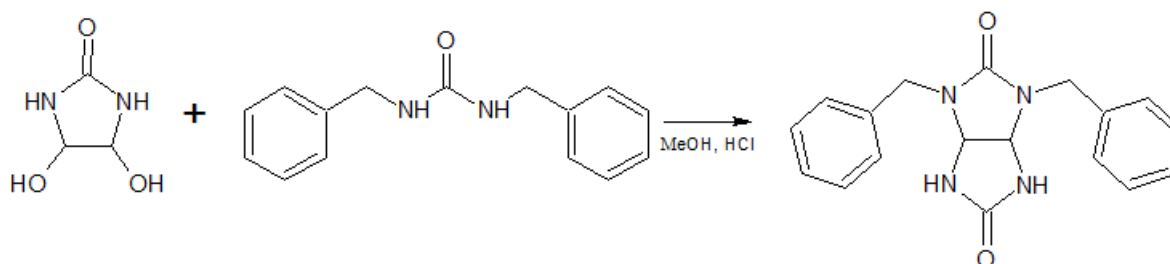


Do baňky s kulatým dnem bylo vloženo 19 ml benzylaminu a 5.0 g močoviny. Tato směs byla následně za stálého míchání zahřátá na teplotu 175 °C. Jakmile dosáhla teplota roztoku asi 130 °C, byla téměř všechna močovina rozpuštěná. Vznikl tak čirý roztok. Poté co dosáhla teplota 175 °C byla reakce nechána běžet dalších 6 hodin. V průběhu reakce se začal původně čirý roztok žloutnout a po 6 hodinách byla barva roztoku nažloutlá, roztok byl ale stále čirý. Ještě horký roztok byl opatrně vylit do kádinky se studenou vodou. Vytváří se nažloutlé krystalky, které byly z vody dostány filtrací a následně rozdrceny ve třecí misce. Následoval

reflux takto upraveného produktu ve vodě. Toto bylo provedeno proto, že náš žádaný produkt (1,3-dibenzylurea) není rozpustný ve vodě, na rozdíl od reaktantů a monobenzylurey). Ještě horký roztok byl přefiltrován a usušen ve vakuu. Hmotnost produktu 17.9 g (výtěžnost 90%).

### 3.1.4 Syntéza 2,4-dibenzylglykourilu

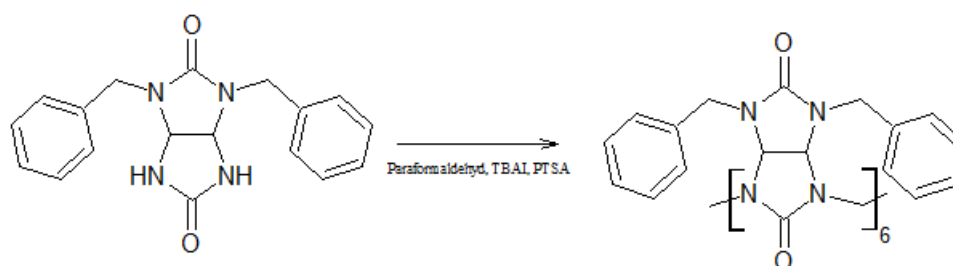
Nyní když jsme měli obě dvě části glykourilu, bylo třeba je ještě spojit dohromady. Toto jsme provedli v prostředí MeOH a HCl.



Nejprve bylo naváženo 15.1 g 1,3-dibenzylurey a 11.0 g 4,5-dihydroxyimidazolonu. Obě látky byly vloženy do baňky a k nim bylo přidáno 90 mL MeOH a 0.9 mL HCl (35%). Následoval reflux a po asi 5 minutách bylo vše rozpuštěno. Poté byla reakce nechána ještě 5h30min a následně byla zastavena. Poté byl ještě teplý roztok (asi 50-55 °C) přefiltrován, abychom odstranili sraženinu oranžové barvy, která se v roztoku vytvořila. Použitý filtrační papír byl následně promyt několika mL MeOH abychom z něj dostali co nejvíce roztoku. Po doplnění objemu výsledné tekutiny na 150 mL následovala krystalizace produktu. Roztok byl ponechán několik dní v lednici. Po této době se v roztoku zformovaly bílé krystalky. Tyto byly odstraněny vakuovou filtrací a ještě několikrát propláchnuty vodou. Výsledná hmotnost získaného produktu činila 14,7 g (Výtěžnost 73%)

### 3.1.5 Polymerace

Nyní když jsme již měli prekurzor, přestoupili jsme k samotné syntéze bambusurilu.



Do baňky s kulatým dnem jsme vložili 5.9 g glykourilu, 0.7 g paraformaldehydu, 3.0 g PTSA a 1.9 g TBAI. K tomu jsme přidali 200 mL toluenu. Následoval 23 hodin dlouhý reflux. Poté

byl veškerý toluen odpařen a zbylá sedlina byla vystavena dalšímu refluxu po dobu cca 1 h. Z ještě horkého MeOH jsme filtrací získali  $\text{Bn}_{12}\text{BU}[6]\cdot\text{HI}$ . Poté co byl odpařen zbylý MeOH, propláchli jsme získanou pevnou látku za použití 2x20mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a následně také  $\text{EtO}_2$ . Celkově jsme získali 3.0 g  $\text{Bn}_{12}\text{BU}[6]\cdot\text{HI}$  (výtěžnost 55%)

### 3.1.6 Závěrečné úpravy produktu

Nyní tedy máme náš požadovaný produkt, ovšem nikoliv ve formě prázdné hostitelské molekuly, ale ve formě s navázaným HI uvnitř cyklu. Vložili jsme získaný  $\text{Bn}_{12}\text{BU}[6]\cdot\text{HI}$  do menší baňky a přidali jsme 1.4 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 1.3mL  $\text{AcO}_2$ , 0.5 mL MeOH, 0.8 mL AcOH a 0.9 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a nechali za stálého míchání reagovat přes noc (asi 18 hodin). Poté jsme za pomoci rotavapu zakoncentrovali vzniklou suspenzi odstraněním  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a MeOH. Následně jsme suspenzi zředili 50 mL MeOH a přefiltrovali. Celá tato procedura byla zopakována a poté následoval reflux v MeOH po dobu asi 10 minut.

## 4. ZÁVĚR A DISKUZE

### 4.1 Závěr

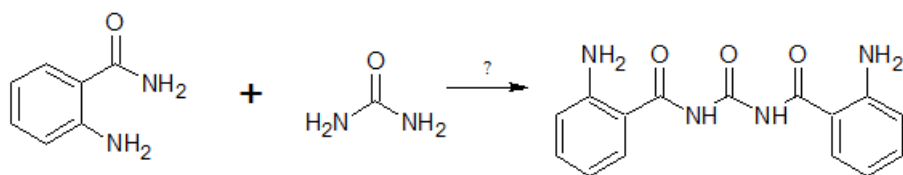
Během této práce jsme se zabývali studiem vlastností bambusurilů a jejich syntézou. Jedná se o makromolekuly s obrovským potenciálem, které se možná jednou budou využívat v lékařství a v průmyslu. Zatím ale ještě nějakou dobu neopustí půdu laboratoře. Povedlo se nám úspěšně nasyntetizovat čistý bambusuril bez iontu v komplexu a také jsme se dozvěděli spoustu věcí těchto výjimečných molekulách. Tudíž bych si troufnul říct, že se mi podařilo svůj cíl splnit.

### 4.2 Diskuze

Co se týče našeho pokusu tak bylo pár věcí, které by byly dobré změnit.

Za prvé při syntéze 4,5-dihydroxyimidazolonu se mi podařilo omylem posunout hodnotu pH do příliš vysokých hodnot což vedlo ke znečištění výsledného produktu a tudíž také k dalším krokům čištění a nižším hmotnostem získaného výrobku. Proto je taky výtěžnost jen kolem 54% I když papírově by se měla pohybovat kolem 69% Také by nebylo špatné kdyby byl použit pH metr namísto papírků. Je sice pravdou že pH nemusí při této reakci být s přesností na desetinná čísla, ale pH metr je obecně pohodlnější na používání a daleko jasnější na čtení informací.

Jako další obměnu bych syntetizoval bambusuril který je rozpustný ve vodných rozpouštědlech. Jak víme, bambusurily nejsou obecně ve vodě dobře rozpustné sloučeniny. Je to proto, že bambusurily jsou molekuly nepolárního charakteru a tudíž ve vodě nebudou rozpustné. Ačkoliv jsou již známy bambusurily s nízkou mírou rozpustnosti v D<sub>2</sub>O, Zkusil bych raději jít ještě dál a ještě polárnější bambusuril. Místo benzylaminu bych jako výchozí látku pro druhou polovinu molekuly použil kyselinu salicylovou se substituovaným aminem na pozici 2.



Takováto reakce by nám měla dát polárnější molekulu která by mohla být rozpustná e vodě a tudíž potenciálně využitelná i v medicíně popř. kdekoliv potřebujeme aby bambusurily fungovaly v polárním prostředí. Toto je opravdu pouze teorie která není podložena žádným výzkumem a je nanejvýš pravděpodobné že výsledný produkt by nereagoval tak jak bychom potřebovali.

## 5. POUŽITÁ LITERATURA

- (1) Julie Rivollier, Pierre Thuery, and Marie-Pierre Heck, Extension of the Bambusuril Family: Microwave Synthesis and Reactivity of Allylbambusurils ORGANIC LETTERS 2013 Vol. 15, No. 3, 480-483
- (2) Vivekanand V. Gobre a spol., Electronic structure, vibrational spectra and <sup>1</sup>H NMR of halide ion (F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> and Br<sup>-</sup>) encapsulated bambusuril from density functional theory, Computational and Theoretical Chemistry, 2011, 976, 76–82
- (3) Jan Svec, Marek Necas, and Vladimir Sindelar, Bambusuril, Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 2378–2381
- (4) Vaclav Havel, Mirza Arfan Yawer and Vladimir Sindelar, Real-time analysis of multiple anion mixtures in aqueous media using a single receptor, <http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2015/CC/C4CC10108A#!divAbstract>
- (5) J. Švec a spol., Anion-Free Bambusuril and Its Supramolecular Properties, Chem. Eur. J. 2011, 17, 5605–5612
- (6) J. Švec a spol., Anion-Free Bambusuril and Its Supramolecular Properties, Chem. Eur. J. 2011, 17, 5605–5612
- (7) J. Švec a spol., Anion-Free Bambusuril and Its Supramolecular Properties, Chem. Eur. J. 2011, 17, 5605–5612
- (8) V. Šindelář a spol., Anion Binding by Bambusuril Probed in the Gas Phase and in Solution, J. Phys. Chem. A 2011, 115, 11378–11386
- (9) Petr Toman, Emanuel Makrlík, Petr Vaňura, Theoretical study on the complexation of bambusuril with the chloride, bromide, and iodide anions, Monatsh Chem, 2011, 142, 881–884
- (10) Mirza Arfan Yawer, Vaclav Havel, Vladimir Sindelar, A Bambusuril Macrocycle that Binds Anions in Water with High Affinity and Selectivity, Angew. Chem. Int. Ed., 2015, 54, 276–279
- (11) V. Havel a spol., Bambusurils: a New Family of Macrocyclic Anion Receptors ORGANIC LETTERS 2011 Vol. 13, No. 15 4000–4003