

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE
Přírodovědecká fakulta

Organická chemie



EFEKT STŘÍBRA V HOMOGENNÍ ZLATÉ
KATALÝZE

EFFECT OF SILVER IN HOMOGENEOUS GOLD
CATALYSIS

Bc. Petr Motloch

Diplomová práce

Vedoucí práce: **prof. Mgr. Jana Roithová, Ph.D.**

Praha 2014

Tato diplomová práce byla vytvořena za podpory grantu GAČR P207/11/0338 a výzkumného záměru MS0021620857.

Prohlášení

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

V Praze dne 28. srpna 2014

Abstrakt

Katalýza zlatem v poslední době zažívá nevídaný rozmach a ve vědecké komunitě je jí věnovaná velká pozornost. Příval nových reakcí katalyzovaných zlatnými kationty je natolik značný, že o mechanismech mnoha těchto reakcí je známo jen velmi málo. Výzkum reakčních mechanismů (nejen daných) reakcí je proto velmi důležitou součástí vědeckého poznání a dalšího zlepšování reakcí katalyzovaných zlatnými kationty. Vznik kationtových π -komplexů je považován za první krok v mechanismech těchto reakcí. V této práci byly studovány vazebné disociační energie mezi různě substituovanými nenasycenými uhlovodíky (alkeny, alkadieny, alkyny a alleny) s kationty stříbra či zlata s různými ligandy (trifenylfosfin, acetonitril) v π -komplexech v plynné fázi pomocí hmotnostní spektrometrie a výpočetní chemie. Na základě zjištěných výsledků je diskutován možný „efekt stříbra“ v katalýze zlatem.

Klíčová slova

katalýza, zlato, stříbro, hmotnostní spektrometrie, DFT výpočty, reakční intermediáty

Abstract

Gold catalysis has recently experienced a sustained upswing in interest from scientific community. The amount of new reactions catalysed by gold is so significant that little is known about mechanisms of most of these reactions. Research into mechanisms of (not only) gold catalysed reactions is therefore very significant area of interest and important to the continued improvement of gold catalysed reactions. Formation of cationic π -complexes is considered a first mechanistic step in reactions catalysed by gold(I). The bond dissociation energies of gas phase cationic π -complexes were investigated by mass spectrometry and theory calculations in this thesis. These complexes consisted of differently substituted unsaturated hydrocarbons (alkenes, alkynes, alkadienes and allenes) and complex cations of silver and gold containing second ligand (triphenylphosphine, acetonitrile). On the basis of the results obtained from this study, a possible origin of the “silver effect” in gold(I) catalysis is discussed.

Key words

catalysis, gold, silver, mass spectrometry, DFT calculations, reaction intermediates

Seznam použitých zkratek

Ac	acetyl
arb. u.	arbitrární jednotky
<i>BDE</i>	vazebná disociační energie (<i>Bond Dissociation Energy</i>)
BINAP	2,2'-bis(difenylfosfino)-1,1'-binaftyl
BSSE	bázová superpoziční chyba (<i>Basis Set Superposition Error</i>)
CAAC	cyklické alkyl-amino karbeny (<i>Cyclic Alkyl Amino Carbenes</i>)
CID	kolizně indukovaná disociace (<i>Collision-Induced Dissociation</i>)
CLIO	Centre Laser Infrarouge d'Orsay
COD	cyklookta-1,5-dien
Cy	cyklohexyl
DOI	Digital Object Identifier
DFT	teorie funkcionálu hustoty (<i>Density Functional Theory</i>)
ekv.	ekvivalent
ESI	ionizace pomocí elektrospreje (<i>ElectroSpray Ionization</i>)
ee	enantiomerní přebytek (<i>Enantiomeric Excess</i>)
exp	experimentální hodnota
FEL	Free Electron Laser
HPLC	vysokotlaká kapalinová chromatografie (<i>High-Performance Liquid Chromatography</i>)
IRMPD	Infračervená multifonovová disociační spektroskopie (<i>Infrared Multiphoton Dissociation</i>)
kat.	katalyzátor
kol.	kolektiv
L	ligand
mol.	molární
MS	hmotnostní selekce (<i>Mass Selection</i>)

NHC	<i>N</i> -heterocyklické karbeny (<i>N-Heterocyclic Carbenes</i>)
Ph	fenyl (<i>Phenyl</i>)
<i>p</i> -Tol	<i>para</i> -tolyl
<i>s</i>	sraženina
SOMO	molekulární orbital obsazený jedním elektronem (<i>Single Occupied Molecular Orbital</i>)
<i>t</i> Bu	<i>terc</i> -butyl
teo	teoretická hodnota
TMS	trimethylsilyl
Tf	triflát
Ts	tosyl
Uhl./UHL	nenasycený uhlovodík
výt.	izolovaný výtěžek
XPhos	2-dicyklohexylfosfino-2',4',6'-triisopropylbifenyl

Obsah

1. Úvod.....	10
2. Současný stav poznání	11
2.1 Homogenní katalýza zlatem	11
2.2 Homogenní katalýza stříbrem.....	14
2.3 Stříbro v homogenní zlatné katalýze	16
2.4 Π -komplexy zlata a stříbra	21
2.5 Určování reakčních mechanismů pomocí hmotnostní spektrometrie.....	22
2.6 Určování reakčních mechanismů pomocí výpočetní chemie	24
3. Cíle práce.....	25
4. Experimentální část a teoretické výpočty.....	26
4.1 Obecné metody	26
4.2 Experimentální stanovení <i>BDE</i> komplexů obsahující trifenylofosfin.....	26
4.3 Experimentální stanovení <i>BDE</i> komplexů obsahující acetonitril.....	28
4.4 Teoretické výpočty	28
5. Výsledky a diskuze.....	29
5.1 Úvodní experimenty	29
5.2 Experimentální stanovení <i>BDE</i> komplexů obsahující trifenylofosfin.....	30
5.3 Stanovení teoretických <i>BDE</i> komplexů obsahující trifenylofosfin	38
5.4 Stanovení <i>BDE</i> v komplexech obsahující acetonitril	42
5.5 Stanovení <i>BDE</i> v komplexech obsahující jiný aditivní ligand.....	46
5.6 IRMPD.....	51
6. Závěr.....	52
7. Poděkování a omluvy	53
8. Seznam literatury.....	54

*Tuto diplomovou práci bych rád in memoriam věnoval člověku,
kterého jsem potkal pouze jednou v životě,
(když svému synovi kupoval v automatu čokoládu),
přesto můj život ovlivnil daleko více než většina lidí,
které potkávám dennodenně.*

Detlefu Schröderovi



1. Úvod

Zlato i stříbro je spojeno s historií lidstva od pradávna. Téměř v každé lidské kultuře náleží zlatu a stříbru obrovský význam. Snaha alchymistů vytvořit Kámen mudrců (jehož jedna z aplikací by byla výroba zlata z ostatních kovů) položila základy chemie, jakou známe dnes.¹ Alchymisté věřili, že spojením zlata a stříbra za určitých podmínek je možné synergicky vytvořit něco, co přesahuje oba dva použité kovy – právě již zmíněný Kámen mudrců (úvodní obrázek).²

Jako první z těchto dvou kovů bylo někdy během 14. století rozpuštěno stříbro pomocí kyseliny dusičné, která právě díky tomu nacházela uplatnění k oddělování stříbra od zlata.³ Příprava lučavky královské musela znamenat revoluci v tehdejšímu chápání nejen u (al)chemiků, ale u celého lidstva. Schopnost lučavky královské rozpouštět zlato a již zmíněná schopnost kyseliny dusičné rozpouštět stříbro otevřely dveře výzkumu sloučenin zlata a stříbra.⁴

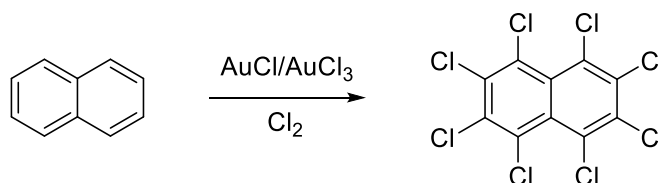
Po mnoha stoletích spíše-nezájmu se na konci dvacátého století začaly „rozpuštěné“ (homogenní) jak zlato, tak stříbro velmi uplatňovat při objevování nových chemických reakcí, přičemž však každý kov šel svou vlastní cestou.^{5,6} Po zhruba sedmi stech letech, kdy byly zlato a stříbro od sebe odděleny kyselinou dusičnou se zlato a stříbro opět spojily (tentokrát již v homogenní verzi) a alespoň v jednotkách případů ukazují, že spolu dokáží něco, co sám ani jeden kov nesvede.⁷ Zkoumání toho, jestli by se mohly předpovědi (a sny) alchymistů staré několik století zakládat alespoň trochu na pravdě či se jedná o shodu náhod a okolností, lze provést pomocí nejmodernějších metod současné experimentální a teoretické chemie – a právě tímto se zabývá předložená diplomová práce.

2. Současný stav poznání

2.1 Homogenní katalýza zlatem

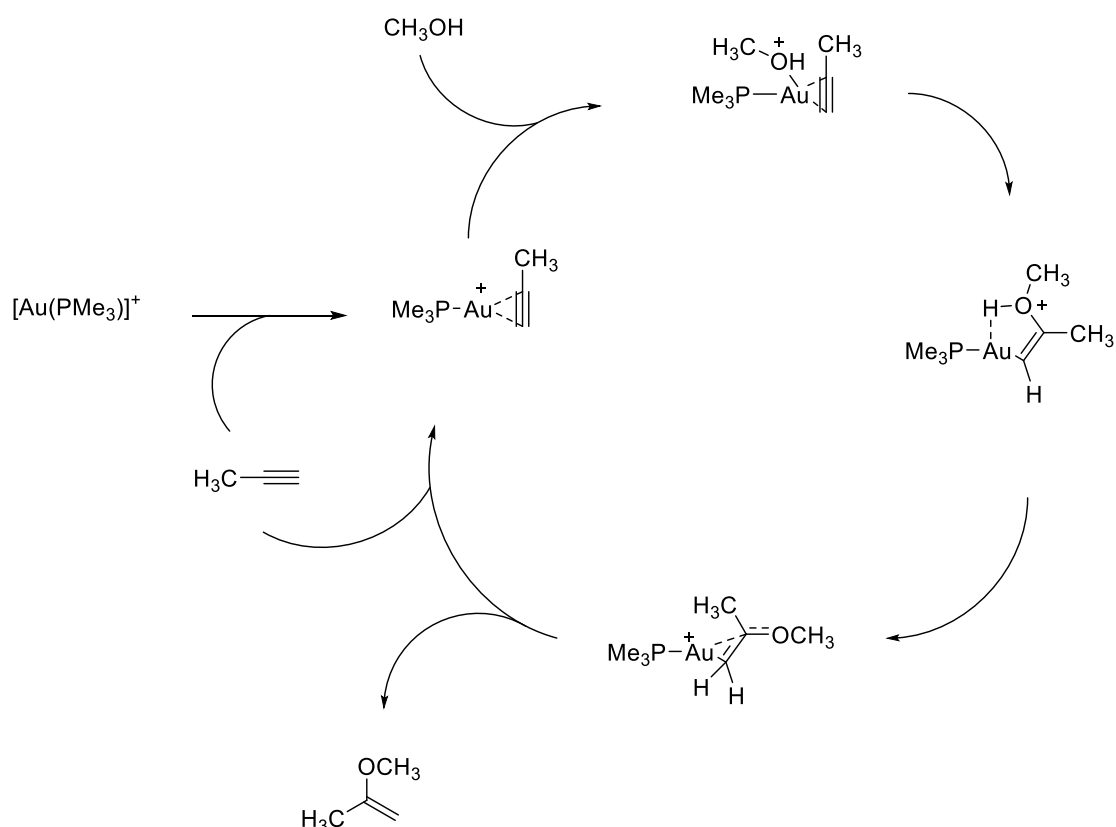
Zlato bylo dlouhou dobu považováno za „katalyticky mrtvé“ (*doslovný překlad*).⁸ První publikovaná práce, ve které byla zmíněna katalytická aktivita zlata za homogenních podmínek, byla uveřejněna v roce 1935. V této práci autoři označili katalytické vlastnosti zlatné a zlatité soli pro chloraci naftalenu za vzniku oktachloronaftalenu jako nejlepší ze zkoumaných katalyzátorů (schéma 2.1.1).⁹

Schéma 2.1.1. První publikovaná homogenní katalýza zlatem



Dlouhou dobu pak zlato hrálo roli „Šípkové Růženky“ (*doslovný překlad*)¹⁰ s občasným probuzením, kdy bylo použito například pro izomeraci substrátů obsahující malé pnuté cykly.¹¹ Úplné probuzení přišlo v roce 1998, kdy Teles a kol. publikovali obsah svého patentu z roku 1997,¹² ve kterém zlatné komplexní sloučeniny katalyzovaly adici jednoduchých alkoholů na alkyne. Mezi použitými ligandy vynikaly trifenyfosfit (jako neaktivnější, ale brzy deaktivovaný) a trifenyfosfin. Autoři v tomto článku zmiňují, že katalytickou částicí je $[\text{Au}(\text{L})]^+$, která musí být generována, například protonací komplexu $[\text{Au}(\text{L})\text{CH}_3]$ pomocí silné kyseliny, jejíž anion se příliš nekoordinuje k atomu zlata (například $\text{H}[\text{BF}_4]$). Autory byl také navržen reakční mechanismus dané reakce na základě experimentálního pozorování a doprovodných *ab initio* výpočtů (schéma 2.1.2). Navržený katalytický cyklus začíná vytvořením π -komplexu zlatného kationtu s trojnou vazbou (π -aktivací), které je následováno asociativním mechanismem adice methanolu na aktivovanou trojnou vazbu. Průběh reakce od tohoto intermediátu autoři nedokázali určit s přesností. Tento v dnešní době překonaný¹³ mechanismus však položil dobré základy vnímání katalytické aktivity zlatných kationtových komplexů – i v dnešní době je vznik kationtových zlatných π -komplexů považován za úvodní mechanistický krok většiny reakcí katalyzovaných zlatem(I), který je dále následován nukleofilní adicí.^{5,14-16}

Schéma 2.1.2. Mechanismus adice methanolu na propyn navržený Telesem a kol.



Po této práci, která znamenala revoluci ve zlatné katalýze,¹⁷ a nejspíše právě díky této publikaci se zlatá katalýza stala „milovanou oblastí chemie“ (*doslovný překlad*)^{10†}. Někteří jiní autoři přehledových prací do důležitých objevů, které nastartovaly další vývoj v homogenní zlaté katalýze, zahrnují ještě práci¹⁸ Itoa a Hayashiho a kol. z roku 1986, ve které publikovali asymetrickou aldolovou reakci isokyanoacetátu s aldehydem za katalýzy chirálního zlatného komplexu založeném na ferrocenylfosfinovém ligandu, který byl použit pouze v 1 mol. %, přičemž vznikal opticky aktivní oxazolin. Mezi další významné objevy patří syntéza fenolů z furanů od Hashmiho a kol. (schéma 2.1.3)¹⁹ a Conia-Ene reakce od Tosteho a kol. (schéma 2.1.4).²⁰

[†] Jako krásná ukázka vývoje situace v oblasti katalýzy zlatem stačí zmínit, že autorem všech tří doslovných citací v této kapitole zatím uvedených je stejná osoba. První a poslední citaci odděluje 19 let.

Schéma 2.1.3. Hashmiho syntéza fenolů

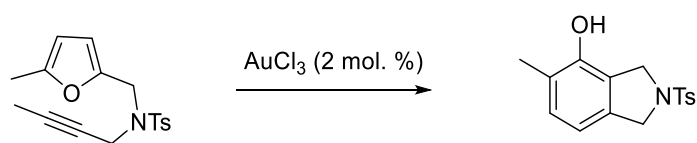
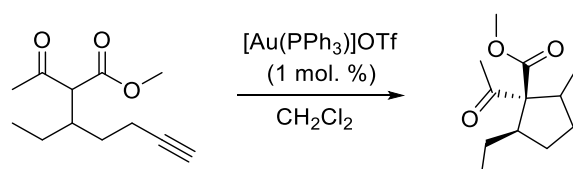


Schéma 2.1.4. Conia-Ene reakce dle Tosteho a kol.



Mezi největší výhody používání zlata patří jeho malá toxicita, relativně nízká cena, nízká sensitivita na přítomný kyslík a vodu, snadné přípravy aktivních katalyzátorů. Díky tomu množství reakcí katalyzovaných zlatem za homogenních podmínek neustále přibývá. Zlatná katalýza je v dnešní době využívána pro nejrůznější cyklizace například enynů, allenů, allenynů a allenů a při dalších reakcích tvořících nové vazby C-C a C-heteroatom.^{14,15,21,22} Díky velké toleranci funkčních skupin se zlatná katalýza stává velkým pomocníkem při posledních krocích totálních syntéz.^{23,24} Unikátní afinita zlata k trojným vazbám oproti ostatním jemu podobným transičním kovům (například měď, stříbro a platina) je vysvětlována relativistickými efekty, díky čemuž má atom zlata relativně malý průměr, což způsobuje jeho unikátní vysokou Lewisovu aciditu a tedy i reaktivitu.^{25,26}

Mezi nové směry ve zlatné katalýze patří například duální zlatná katalýza využívající dvou atomů zlata v jedné molekule katalyzátoru k novému druhu aktivace substrátů,²⁷ výzkum nových zlatných katalyzátorů s vysokou katalytickou aktivitou,²⁸ asymetrické verze výše zmíněných reakcí,²⁹ praktická syntéza oxo-zlatných karbenů z alkynů a jejich následné transformace,³⁰ fluorace³¹ a další. Mnoho těchto nových směrů bylo možné otevřít jen díky uvedení NHC ligandů do zlatné chemie a jejich unikátních vlastností.³²

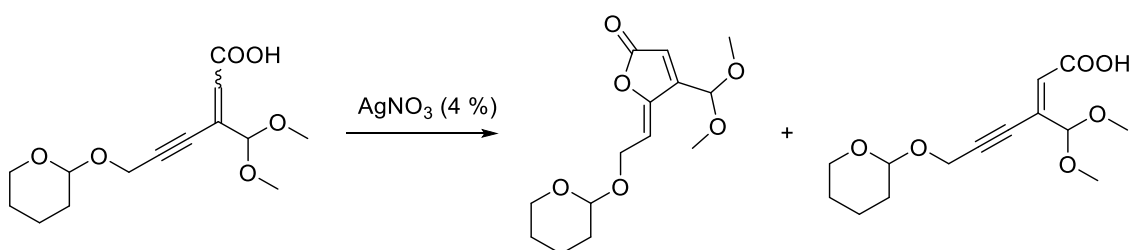
Množství nových reakcí katalyzovaných zlatnými sloučeninami je natolik velké, že se z nich v dnešní době nedá sestavit jeden všeobjímající přehledový článek, a tedy bohužel není v možnostech této podkapitoly zmínit všechny aplikace, příklady, efekty a vlivy.

Kromě zde diskutovaného využití zlata v homogenní katalýze je ve vědecké komunitě zlato velmi studováno v oblasti katalýzy heterogenní³³ a dále například i v oblastech biomedicínského výzkumu³⁴⁻³⁶

2.2 Homogenní katalýza stříbrem

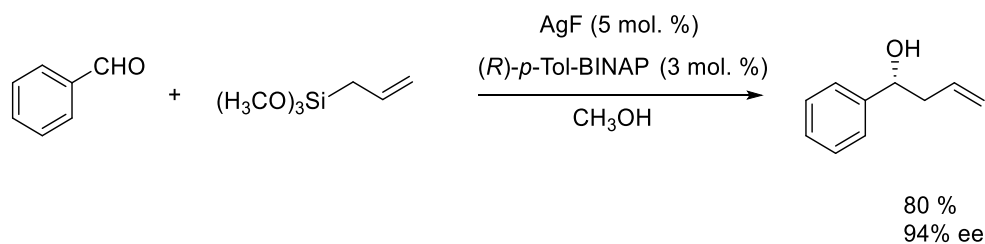
V homogenní katalýze stříbro zažilo podobný vývoj jako zlato. Do začátku dvacátého prvního století bylo publikováno jenom několik prací zabývajících se katalýzou pomocí stříbrných sloučenin. Jako příklad může sloužit katalytická tvorba γ -alkylidenbutenolidů³⁷ z roku 1961. Tato nejstarší publikovaná práce popisující katalytické vlastnosti stříbrných solí navíc byla regioselektivní – při reakci reagoval pouze *E*-izomer (v původní práci nazýván *cis*) výchozí kyseliny a nezreagovaný *Z*-izomer byl z reakční směsi následně odstraněn.³⁸

Schéma 2.2.1. První příklad homogenní stříbrné katalýzy[‡]



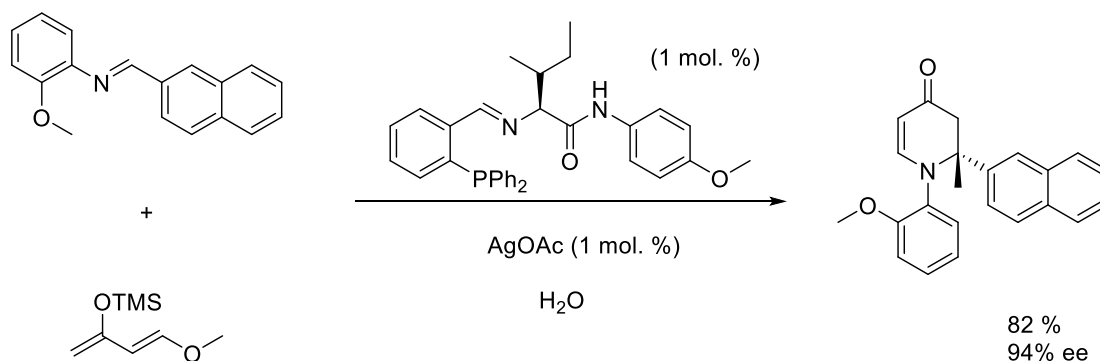
Po objevení katalytických schopností zlata započal čilý výzkum i v homogenní katalýze stříbrem.⁶ Mezi hlavní směry homogenní katalýzy stříbrem patřila a patří asymetrická syntéza. Nejvíce využívané katalytické systémy jsou stříbrné sloučeniny s fosfiny založenými na BINAPu, původně vyvinuté skupinou profesora Yamamoto pro enantioselektivní allylaci aldehydů pomocí allyltrimethoxysilanů (schéma 2.2.2),³⁹ a stříbrné sloučeniny spolu s fosfinem odvozeným od aminokyseliny použité v roce 2004 Hoveydou a Snapperem pro enantioselektivní [4+2] cykloadici aryliminů a Danishefského dienu (schéma 2.2.3).⁴⁰ Obě tyto práce poskytovaly i na dnešní poměry velmi vysokou asymetrickou indukci. Zjištěné hodnoty přímo volaly po dalším využití těchto systémů, což se taktéž stalo.⁴¹

Schéma 2.2.2. Enantioselektivní allylace katalyzovaná systémem BINAP/AgF



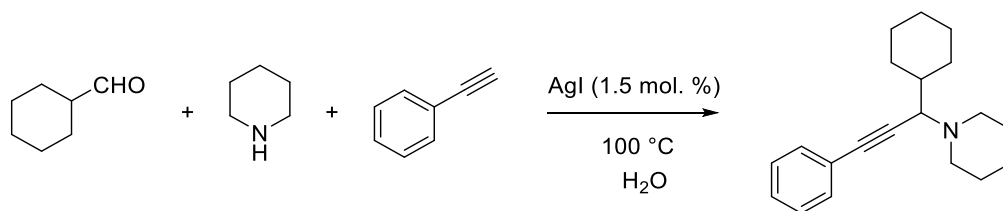
[‡] Autoři neuvádějí, zda-li se jedná o hmotnostní či molární procenta.

Schéma 2.2.3. Asymetrická [4+2] cykloadice katalyzovaná systémem se stříbrnou solí



Mezi další důležité reakce katalyzované stříbrnou sloučeninou patří tří-komponentní kaplink aldehydu, alkyne a aminu ve vodě za katalýzy iodidu stříbrného, publikovaný v roce 2003 Lim a kol. (schéma 2.2.4).⁴²

Schéma 2.2.4. Tří-komponentní kaplink aldehydu, alkyne a aminu katalyzovaný AgI



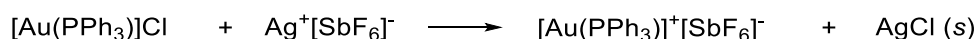
Do reakcí, které jsou stříbrnými sloučeninami dále katalyzovány, patří například [3+2] adice azometin-ylidů a nitriliminů,⁴³ fluorace v posledních krocích totálních syntéz,⁴⁴ funkcionalizace C-H a C-Si vazeb⁴⁵ a další.

Výhoda stříbra oproti ostatním běžně používaným kovům je jeho velmi nízká cena (v porovnání s „již levným“ zlatem je zhruba 66× levnější⁴⁶).

2.3 Stříbro v homogenní zlatné katalýze

Stříbro je v homogenní zlatné katalýze využíváno velmi hojně, jelikož slouží pro generování nestabilních aktivovaných zlatných katalyzátorů *in situ* či přímo před jejich použitím.⁴⁷ Využívá se (relativně) nízké ceny, dobré stability a dostupnosti zlatných prekatalyzátorů s chloridovým aniontem a nízké ceny a skvělé dostupnosti stříbrných sloučenin se slabě koordinujícími anionty. Zlatné prekatalyzátory jsou stříbrnými sloučeninami aktivovány reakcí, při níž vznikají zlatné kationty a sraženina chloridu stříbrného (schéma 2.3.1), která v některých případech následně bývá odfiltrována pomocí Celitu[®], což má sloužit pro odstranění veškerého stříbra – tato metoda nachází běžné uplatnění při syntéze nových zlatných komplexů pomocí stříbrných sloučenin, jak dokládá například Nolan a kol.⁴⁸

Schéma 2.3.1. Příklad funkce stříbra ve zlatné katalýze

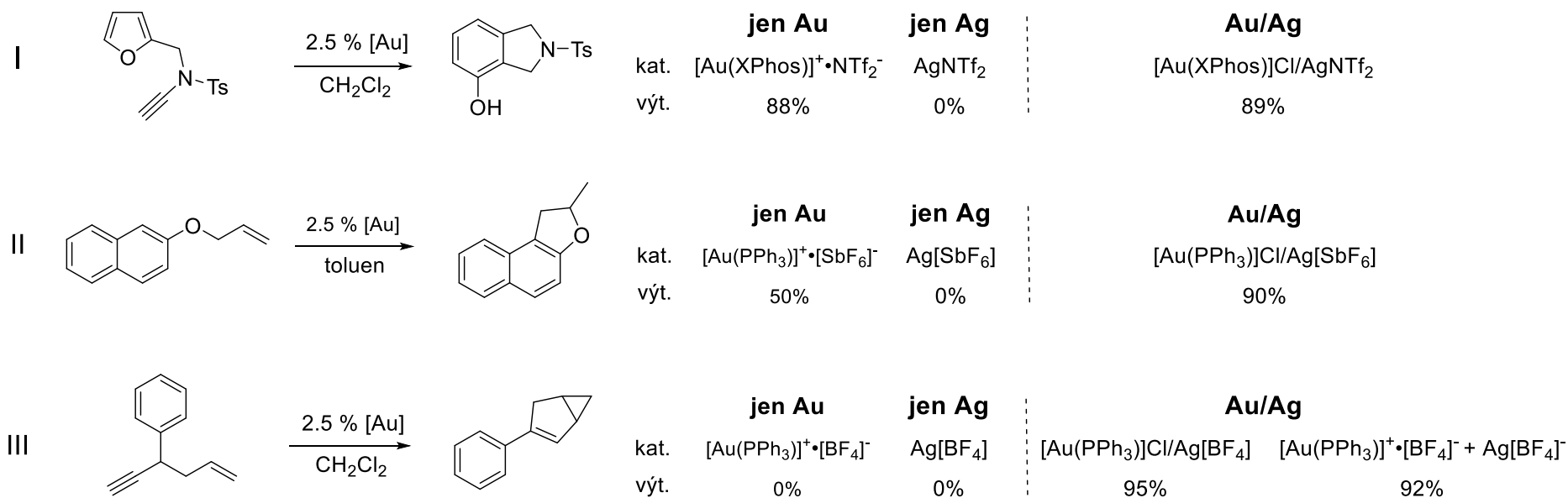


Kromě této primární funkce stříbrných solí nemohou být vyloučeny i jejich možné přímé katalytické⁴⁹ či ko-katalytické funkce, jelikož jsou sloučeniny stříbra většinou přidávány v nadbytku (mezi 1.1–2.0 ekvivalenty). Tato možná ko-katalytická funkce stříbra v homogenní katalýze zlatem(I) byla doložena Shi a kol., kteří na základě evaluace dříve publikovaných reakcí katalyzovaných zlatem(I) rozdělili tyto reakce na tři typy podle „efektu stříbra“ (schéma 2.3.2)⁷:

- I. Reakce katalyzované zlatem(I)
 - U reakcí tohoto typu nemá přítomnost stříbra vliv na reaktivitu a výtěžky reakcí.
- II. Reakce katalyzované zlatem(I) za asistence stříbra
 - Reakce probíhají i bez přítomnosti stříbra, stříbro však má pozitivní vliv na reaktivitu zlatného katalyzátoru.
- III. Reakce katalyzované pouze směsí zlatné a stříbrné sloučeniny
 - Reakce neprobíhají za přítomnosti samotného zlatného aktivovaného kationtového katalyzátoru ani za přítomnosti stříbrné sloučeniny, ale jen za přítomnosti zlatné a stříbrné soli zároveň.

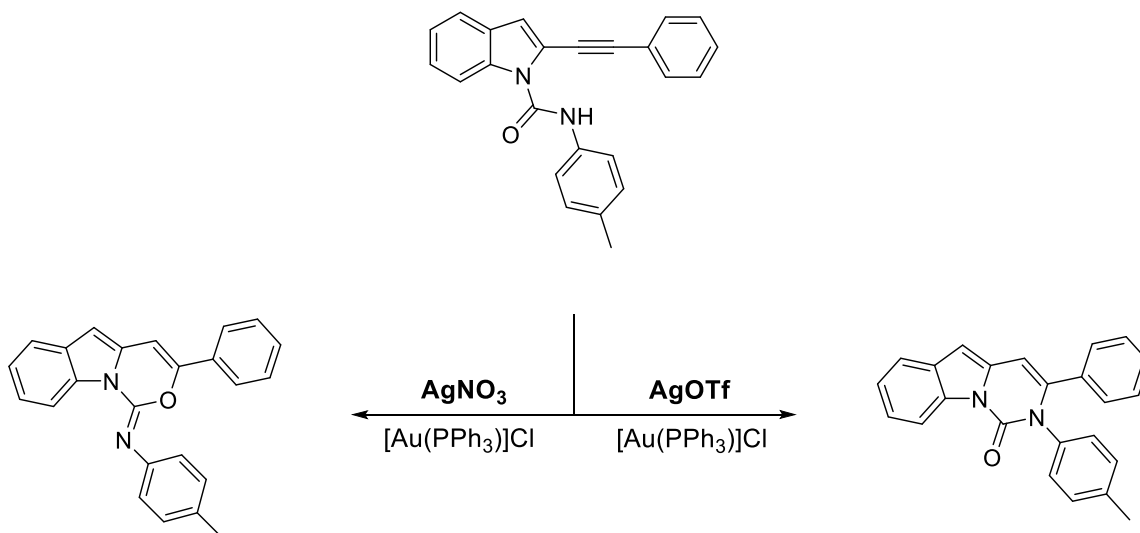
Schéma 2.3.2. Příklady jednotlivých typů reakcí ve zlatné katalýze dle efektu stříbra

Typ



Typ II těchto reakcí by navíc mohl být rozdělen ještě na dva podtypy, jelikož je z literatury známo, že stříbro ovlivňuje nejenom kinetiku některých reakcí katalyzovaných zlatem (příklad zmíněný ve schématu 2.3.2), ale má velký vliv i na samotnou chemoselektivitu těchto reakcí, přičemž roli hraje nejenom stříbrný kation,⁵⁰ ale mnohdy primárně jeho anion.⁵¹ Jako krásný příklad popsaného vlivu může posloužit práce Kundu a kol., kteří vytvořili metodiku pro syntézu různě substituovaných cyklických indolů pomocí zlatné katalýzy v závislosti na použité stříbrné sloučenině (schéma 2.3.3): při použití dusičnanu stříbrného vznikal *O*-cyklizační produkt, v případě použití triflátu stříbrného vznikal produkt *N*-cyklizace.

Schéma 2.3.3. Vliv stříbra na druh cyklizace při zlatné katalýze



Možným vysvětlením efektu stříbra v homogenní katalýze zlatem se v literatuře věnovalo pouze velmi málo publikací a navíc jen z poslední doby. Weber a Gagné v roce 2009 navázali na svou dřívější práci,⁵² ve které jako klidový stav zlatného katalyzátoru při reakci s allenovým systémem určili v té době netypickou diaurovanou sloučeninu. Ukázali, že přidaná stříbrná sůl nijak nereaguje s výchozím reaktantem, ale ovlivňuje výše zmíněný klidový stav zlatného katalyzátoru vytvořením sloučeniny obsahující zlato a stříbro zároveň. (schéma 2.3.4) Tato sloučenina měla jiné katalytické vlastnosti (horší) než samotný diaurovaný klidový stav katalyzátoru.⁵³

Straub a kol. v roce 2012 publikovali rentgenovou strukturu sloučeniny obsahující zlato a stříbro zároveň, kterou náhodou obdrželi aktivací zlatného prekatalyzátoru s chloridovým anionem pomocí stříbrné soli (schéma 2.3.5).⁵⁴ Původní snahou autorů bylo izolovat aktivovaný zlatný komplex. Nemožnost jej zcela vyčistit kvůli snadné inkluzi

chloridu stříbrného je však dovedla ke sloučenině obsahující trojúhelníkový strukturní motiv mezi Au, Ag a Cl s téměř nezměněnou délkou vazby Au-Cl (v porovnání s délkou této vazby v prekatalyzátoru), která byla v rovnováze právě s aktivovaným zlatným komplexem. Ligand použitý v tomto katalyzátoru je velmi prostorově náročný, díky čemuž stabilizoval i další reakční intermediáty, u kterých ostatní ligandy selhávaly.⁵⁵

Schéma 2.3.4. Změna klidového stavu zlatného katalyzátoru po přidání stříbrné sloučeniny

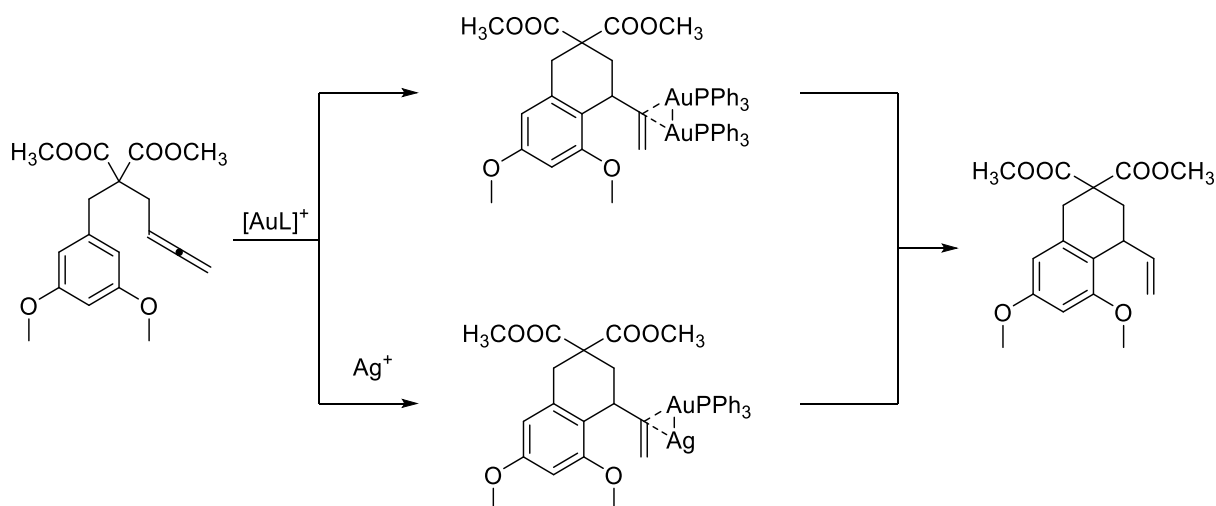
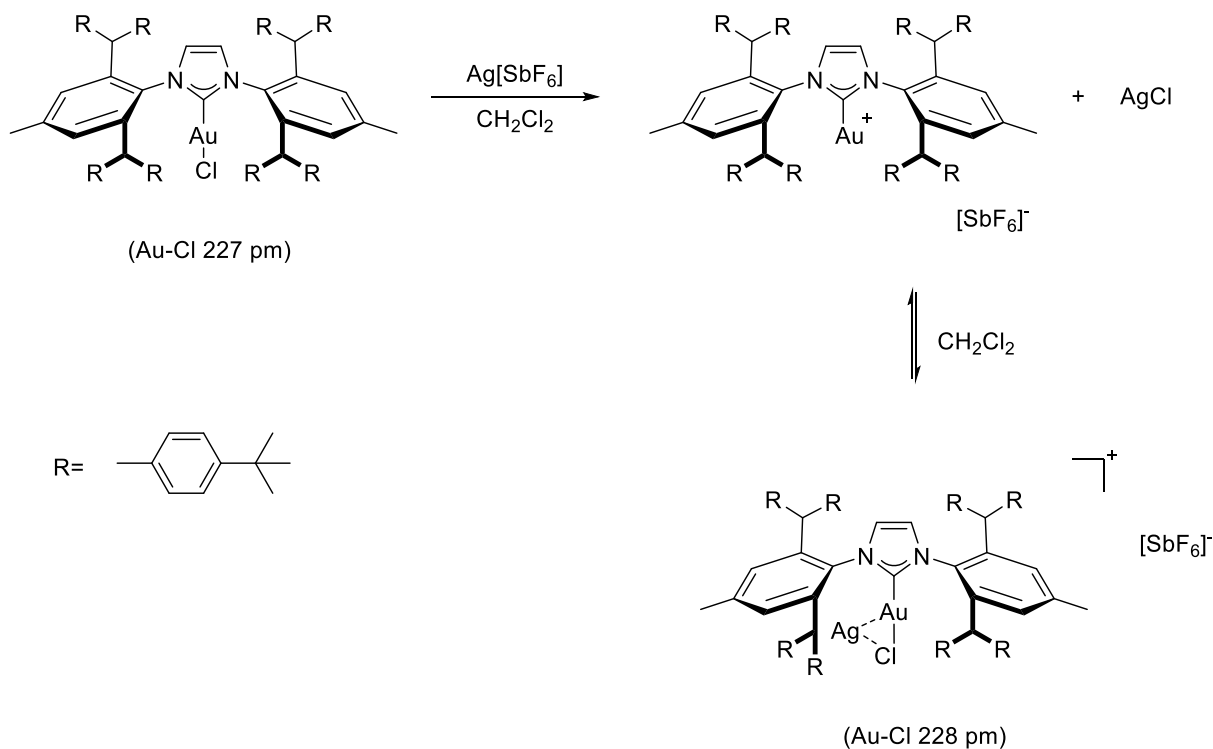


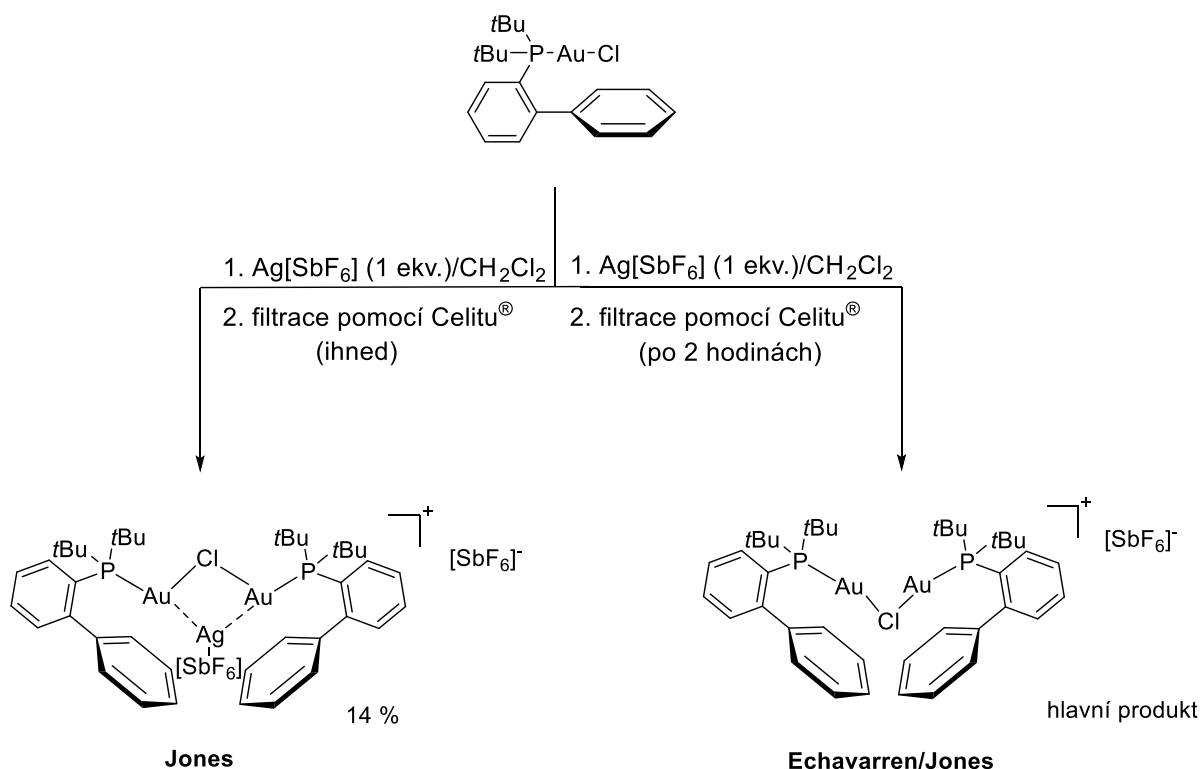
Schéma 2.3.5. Izolovaný Au-Ag produkt při aktivaci zlatného prekatalyzátoru



Jones a kol. v roce 2013 objevili sloučeninu stříbra s původním zlatným prekatalyzátorem založeném na fosfinu Buchwaldového typu, což jsou ve zlatné katalýze běžně používané ligandy. Tato sloučenina obsahuje strukturní motiv Au-Ag-Au a byla objevena ve filtrátu po okamžité filtraci roztoku zlatného prekatalyzátoru a stříbrné soli pomocí Celitu[®], která, jak již bylo zmíněno výše, měla teoreticky vést k odstranění veškerého přítomného stříbra (schéma 2.3.6). Autoři bohužel nezmiňují reaktivitu nově vzniklé částice.⁵⁶ Krátce po publikování této práce byla Echavarrenem a kol. uveřejněna práce zabývající se stejným zlatným katalyzátorem jako byl využit Jonesem a spolupracovníky. Echavarren a kol. ukázali, že při použití jednoho ekvivalentu stříbrné sloučeniny byla abstrakce všech přítomných chloridových atomů stříbrem neúplná, díky čemuž vznikaly zlatné komplexy obsahující dva atomy zlata spojené chloridovým můstkem (schéma 2.3.6). Vzniklé komplexy obsahující stříbro a zlato zároveň mají většinou jinou katalytickou aktivitu než plně aktivované zlatné sloučeniny. Autory byl taktéž diskutován vliv pořadí přidání stříbrné soli do reakční směsi.⁵⁷ Stejná sloučenina byla připravena i v práci Jonese a kol. použitím dvou ekvivalentů stříbrné sloučeniny postupem dle Schmidbaura a kolektivu.⁵⁸⁻⁶⁰ Echavarren a kol. pro potřeby charakterizace využil stejný postup, důležitost jejich práce však spočívala v ukázání vzniku takovýchto sloučenin i při použití jenom jednoho ekvivalentu stříbrné sloučeniny, čímž ukázali na značný vliv délky času od smíchání zlatných a stříbrných sloučenin dohromady do filtrace pomocí Celitu[®] na strukturu vznikajících sloučenin. Tento časový aspekt byl diskutován i v práci Jonese a kol, avšak pouze na změnu obsahu stříbra ve filtrátu po filtraci reakční směsi přes Celit[®].

Katalýza zlatem je ovlivněna mnoha dalšími aspekty, mezi které patří například ligandové efekty,⁶¹ druh aniontu,⁶² přítomná voda,⁶³ či další aditiva,⁶⁴ ve vědecké komunitě proto k přímému vlivu stříbra na mechanismy reakcí katalyzovaných zlatem(I) panuje velká skepse.

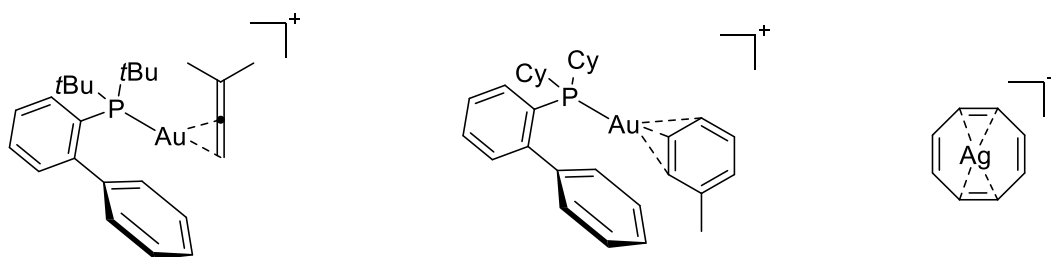
Schéma 2.3.6. Vliv odstupňování doby filtrace pomocí Celitu® na vznik produktů



2.4 π -komplexy zlata a stříbra

Jelikož jsou kationtové π -komplexy jak ve zlatné tak ve stříbrné katalýze předpokládanými prvními reakčními intermediáty, je jim v literatuře věnována velká pozornost. V průběhu let byly izolovány kationtové π -komplexy zlata s alkeny, alkyny, dieny, alleny a dokonce i s areny (příklady některých z nich jsou uvedeny ve schématu 2.4.1). Mnoho těchto π -komplexů bylo možné izolovat jen díky použití velmi objemově náročných ligandů (Buchwaldového typu) či ligandů s unikátními vlastnostmi (CAAC).^{65,66} V případě stříbra byly izolovány například různé π -komplexy s uhlovodíky typu alka-*n*-enů.⁶⁷

Schéma 2.4.1. Příklady izolovaných kationtových π -komplexů zlata a stříbra[§]



[§] Uvedeno bez aniontů, které byly v izolovaných sloučeninách samozřejmě přítomné.

Kromě snah hlavně syntetických chemiků izolovat kationtové π -komplexy se zlatem byla provedena i řada studií těchto komplexů v plynné fázi. Ve většině případů však byly podrobně studovány pouze základní alkeny a alkyny.^{68,69} Důležitost sledování substituce uhlovodíků a ne jen typu násobné vazby byla ukázána až Jašíkovou a Roithovou v roce 2012. Autorkami byly pomocí hmotnostní spektrometrie a podpůrných kvantových výpočtů studovány kationtové π -komplexy různě substituovaných nenasycených uhlovodíků s kationtem trimethylfosfinzlatným. Na základě určených termodynamických vlastností těchto komplexů a rychlostních konstant ligandových výměn určily vliv substituce uhlovodíků na jejich interakci s kationtem trimethylfosfinzlatným, u kterého byla největší afinita zjištěna k vnitřní trojné vazbě a nejmenší k aromatickému systému v benzenu. Tím autorky položily vysvětlení pro do té doby pouze empirické trendy pozorované v syntetické zlatné chemii.⁷⁰

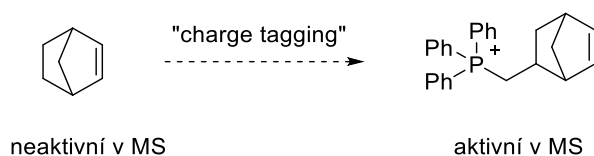
Přestože jsou π -komplexy zlata i stříbra předpokládanými úvodními reakčními intermediáty většiny zkoumaných reakcí a přestože jich již několik bylo izolováno, přímá adice nukleofilu na zlatý π -komplex za vzniku σ -zlatého komplexu ještě nebyla pozorována.⁶⁵

2.5 Určování reakčních mechanismů pomocí hmotnostní spektrometrie

Historie hmotnostní spektrometrie sahá do začátků 20. století, kdy F. W. Aston sestrojil první hmotnostní spektrometr, za což dostal v roce 1922 Nobelovu cenu, která položila základy dalším Nobelovým cenám⁷¹ uděleným za objevy v této oblasti a nepřímo i k několika dalším Nobelovým cenám (například objev fullerenu⁷²). Její nezastupitelnost v současné chemii je patrná již jen z hojného výskytu hmotnostních spektrometrů jako běžné součásti většiny chemických ústavů i přes jejich značnou cenu (nejlevnější přístroj se pohybuje v řádech miliónů korun), kde slouží pro charakterizaci nových sloučenin. Hlavní současné aplikace hmotností spektrometrie jsou však v bio- a lékařských vědách,⁷³⁻⁷⁶ které jsou i motorem pro vývoj nových metod a přístrojů v této oblasti. Právě například dnes běžně používaná metoda elektrosprejové ionizace byla vytvořena (ze zařízení používaného v oboru barvy/laky) jako metoda pro převod molekul s velkou molární atomovou hmotností (= proteinů) do plynné fáze bez jejich fragmentace, což ve spojení s jejich následnými zamýšlenými fragmentacemi pomocí například kolizně indukovaných disociací (CID)⁷⁷ značně ulehčilo jejich charakterizaci.⁷⁸⁻⁸⁰

Kromě výzkumů biomolekul se v posledních několika desetiletích hmotnostní spektrometrie uplatňuje nejen u systémů, pro které je přímo určená – tedy pro reakce probíhající v plynné fázi (za zmínku stojí například zkoumání sloučenin a reakcí v ionosférách různých planet (Země⁸¹ a Titanu⁸²) či obecně v mezihvězdném prostoru⁸³), pro studium termodynamických vlastností v plynné fázi,⁸⁴ ale i pro studování průběhů reakcí, které probíhají v kondenzované fázi. Průkopnické práce v tomto odvětví položili Chen a kol. v roce 1997, když pozorovali disociativní mechanismus C-H aktivace při použití komplexu iridia(III),⁸⁵ následované například prací o studiu mechanismu metateze.⁸⁶ Stejná skupina v roce 2003 položila důležitý základ metody zvané „fishing“ (doslovně *rybaření*) reakčních intermediátů pomocí „charge tagging“ (*nábojového značení*) substrátu polymerizační metateze s otevíráním cyklu v části molekuly, kde studovaná reakce přímo neprobíhá, čímž dokázali převést předpokládané vznikající neutrální reakční intermediáty, které v hmotnostní spektrometrii pozorovat nelze, na kladně nabitě a tím dokázat navrhovaný mechanismus studované polymerizační metateze (schéma 2.5.1).⁸⁷

Schéma 2.5.1. Nábojové značení substrátu pro provádění hmotnostních spektrometrů



Tyto pionýrské práce nastartovaly další směry využití hmotnostní spektrometrie, například k využití k rapidnímu screeningu katalyzátorů při sledování nejen jejich katalytických schopností⁸⁸ ale i asymetrické indukce.⁸⁹

Spojení výše zmíněných metodik určování reakčních mechanismů a reakčních intermediátů s novými spektroskopickými metodami⁹⁰ v plynné fázi, pomocí kterých je možné přímo studovat strukturu molekul, vytvořilo živnou půdu pro studium nejen organometalických reakcí. Jako příklad může posloužit ze zlatné chemie důkaz diaurovaných komplexů při adici methanolu na alkyne¹³, nebo z oblasti organokatalýzy důkaz enamínového radikálového kationtu v SOMO katalýze.⁹¹

Mezi nejvíce využívané metody generování iontů patří již zmíněná ESI metoda. Mezi výhody používání ESI v hmotnostní spektrometrii patří vysoká citlivost, velký dynamický rozsah, měkkost ionizace (v porovnání s laserovým dopadem, fotoionizací či elektroionizací)

a rychlost převedení vzorků do přístroje. Při používání ESI metody je však nutné zmínit i negativní aspekty této metody při určování mechanismů v kondenzované fázi. Metoda ESI je založena na sprejování přiváděného vzorku roztoku pomocí vysokého napětí při atmosférickém tlaku do malých nabitých kapiček, které následně při přenosu do hmotnostního spektrometru v tlakovém gradientu ztrácejí molekuly rozpouštědla a fragmentují až na desolvatované malé ionty.⁹² Přestože je metoda ESI považovaná za měkkou ionizační metodu, chemické reakce probíhající ve vznikajících nabitých kapičkách mohou být výrazně zrychleny oproti kondenzované fázi.⁹³ Dále mohou být vznikající ionty (a tím pádem vzniklá spektra) ovlivněny například použitým rozpouštědlem⁹⁴ či dalšími vlivy. Taktéž ne všechny ionty viditelné ve spektrech musí být součástí katalytického cyklu. Je tedy dobré mít při vytváření modelů pro kondenzovanou fázi pomocí experimentů v plynné fázi tyto aspekty vždy na paměti.⁹⁵

2.6 Určování reakčních mechanismů pomocí výpočetní chemie

Výpočetní chemie spatřila světlo světa na začátku dvacátého století díky vzniku oboru kvantové chemie. Většího uplatnění však našla až s rozvojem počítačů, jejichž vývoj kopírovala – od používání unikátních zařízení na nejbohatších amerických univerzitách je dnes běžně řešenou tématikou téměř každého chemického ústavu.⁹⁶ Původní, hardwarově náročné, *ab initio* metody⁹⁷ byly v homogenní organometalické chemii z velké části vyměněny za rychlé a dostatečně přesné metody založené na funkcionálu hustoty (DFT).⁹⁸ Možnost predikování nejenom termodynamických vlastností reakčních intermediátů, ale i kinetických aspektů (díky možnosti predikování transičních stavů) otevřela zešíroka dveře pro aplikaci výpočetní chemie pro studium reakčních mechanismů.⁹⁹

V dnešní době je výpočetní chemie, a konkrétně metoda DFT, běžnou součástí velké části publikovaných prací sloužících k racionalizaci pozorovaných experimentálních závislostí či pouze k teoretickým předpovědím. Jako příklad prvního z oblasti zlatné katalýzy může sloužit experimentální a teoretická studie zlatných allenylidenů publikovaná Hashmim a kol..¹⁰⁰ Vhodným příkladem druhého je například teoretická studie Comase-Vivese a Ujaqueho, ve které se zabývali mechanismem hydrogenace uhlovodíků pomocí zlatného katalyzátoru. Mechanismus určili jako iontový.¹⁰¹

3. Cíle práce

- 1) Nalezení metodiky pro generování iontů typů $[M(\text{UHL})\text{L}]^+$ v plynné fázi, kde M je zlato či stříbro; UHL nenasycený uhlovodík a L je další ligand (například acetonitril, methanol či trifenyfosfin).
- 2) Stanovení vazebných disociačních energií mezi kationtovým komplexem transitního kovu s dalším ligandem a nenasyceného uhlovodíku v těchto komplexech $[M(\text{UHL})\text{L}]^+$ v plynné fázi.
- 3) Stanovení těchto vazebných disociačních energií taktéž pomocí metod kvantové chemie.
- 4) Na základě dosažených výsledků diskutovat možný efekt stříbra v homogenní katalýze zlatem.

4. Experimentální část a teoretické výpočty

4.1 Obecné metody

K experimentální části byl použit hmotnostní spektrometr Finnigan™ LCQ™ DECA od firmy ThermoQuest pracující na principu iontové pasti dle Paula¹⁰². Ke generování iontů byla použita metoda ESI.⁷⁹ Jako kolizní plyn bylo využito helium při tlaku $\sim 10^{-3}$ mbar. Spektrometr byl nakalibrován dle publikovaného postupu¹⁰³ z důvodu převedení nominálních kolizních energií (atribut hmotnostního spektrometru) na absolutní energetickou škálu. Při samotném provádění experimentů bylo dbáno na co nejjednodušší podmínky, jelikož bylo předpokládáno z dříve publikovaných prací, že se získané hodnoty budou od sebe lišit jen malým rozdílem⁶⁵, a navíc vliv jednotlivých aspektů hmotnostní spektrometrie na energii vznikajících iontů při generování do plynné fáze pomocí ESI a celkově při CID experimentech není plně popsán a nepopíratelně hraje určitou roli.^{104,105} Všechny použité chemikálie a rozpouštědla (v HPLC kvalitě) byly pořízeny od komerčních dodavatelů (Sigma-Aldrich, Lachner) a byly použity bez dalších úprav.

4.2 Experimentální stanovení *BDE* komplexů obsahující trifenylofosfin

Roztoky pro sprejování byly připraveny následujícím postupem:

1. Experimenty se stříbrem: Byl připraven zásobní roztok stříbrné soli rozpuštěním hexafluoroantimoničnanu stříbrného (4 mg, 11.4 μmol) a trifenylofosfinu (3 mg, 11.4 μmol) v dichlormethanu (4 ml). Pro každé měření bylo odebráno 60–80 μl tohoto zásobního roztoku, ke kterému byl následně přidán uhlovodík (100–150 μl). Vzniklým roztokem bylo mícháno po dobu 15 minut, načež byl přidán dichlormethan (3 ml). Takto připravený roztok byl přímo použit. Finální analytická koncentrace stříbrného kationtu činila $\sim 10^{-5}$ $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.
2. Experimenty se zlatem: Byl připraven roztok chloridu trifenylofosfinzlatného (4 mg, 8.1 μmol) v dichlormethanu (2 ml), který byl přidán k roztoku hexafluoroantimoničnanu stříbrného (4 mg, 11.4 μmol , 1.4 ekv.) v dichlormethanu (2 ml). Ihned došlo k vyloučení bílé sraženiny chloridu stříbrného. Roztok byl ponechán stát ve tmě po dobu 30 minut a následně byl přefiltrován pomocí filtru Millex[®]-GV (0.22 μm) od firmy Merck Millipore. Pro každé měření bylo odebráno 100 μl tohoto zásobního roztoku, ke kterému byl

následně přidán uhlovodík (100 μl) a dichlormethan (1 ml). Takto připravený roztok byl přímo použit. Finální analytická koncentrace zlatného kationtu činila $\sim 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

V obou případech byly zásobní roztoky používány po dobu maximálně několika dní – roztok se stříbrným kationtem zhruba po dobu jednoho týdne, roztok se zlatným kationtem maximálně dva dny. V čase nepoužívání byly zásobní roztoky uschovány ve tmě při 25 °C

Podmínky pro hmotnostně spektrometrické experimenty: Průtoková rychlost roztoku byla $0.30 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$, sprejovací napětí bylo 6.5 kV, kapilára byla vyhřívána na 200 °C, jako sušící plyn byl využit dusík (2 arb. u., což odpovídá velmi malému průtoku/tlaku). Na vyhřívanou kapiláru a offset prstencové elektrody nebylo aplikováno žádné napětí vzhledem k zemi. Ionty odpovídající danému komplexu byly hmotově selektovány s šířkou rozlišení 1.6 u, přičemž byly hmotově selektovány izotopy obsahující pouze ^{12}C , v případě stříbrných komplexů byly selektovány izotopy obsahující pouze ^{107}Ag . Nízkoenergetické CID experimenty byly provedeny použitím střídavého napětí na koncových elektrodách sloužícího k excitaci oscilací hmotově selektovaných iontů a tím k indukování kolizí iontů s heliem po dobu 30 ms a záchytovým parametrem $q_z = 0.25$. Hmotnostní spektra CID jednotlivých hmotově vybraných komplexů byla měřena při různých nominálních kolizních energiích (od 0 do 25–35, což na absolutní energetické škále odpovídalo od -0.92 eV do $2.04\text{--}3.23 \text{ eV}$). Jednotlivá hmotnostní spektra byla zaznamenávána od m/z 300 do m/z 500 (pro komplexy se stříbrem), respektive od m/z 450 do m/z 550–600 (pro komplexy obsahující zlato), což bylo možné udělat díky faktu, že ani v jednom případě nebyla pozorována ztráta trifenyfosfinu z výchozích komplexů. Výsledná spektra pro jednotlivé kolizní energie vznikly průměrem z minimálně 55 skenů (pro intenzity daných hmotově selektovaných iontů vyšších než 10^5 , pro ionty s intenzitou $10^4\text{--}10^5$ byl počet skenů 111 či 222), přičemž 1 sken je tvořen 5 mikroskeny (každý trvající 50 ms). Relativní integrované intenzity zdrojového iontu a suma integrovaných intenzit iontů vzniklých při CID byly vyneseny do grafu v závislosti na kolizní energii, čímž vznikly rozpadové diagramy. Grafy byly manuálně modelovány pomocí sigmoidální funkce metodou nejmenších čtverců. *BDE* byly získány postupem¹⁰³ dle Schrödera a kol. jako lineární extrapolace derivace namodelované sigmoidální funkce v inflexním bodě této funkce. Průsečík vzniklé extrapolace s osou E_c poskytl hodnotu prahové energie (*AE*), která v plynné fázi přímo odpovídá hodnotě *BDE*.

Každé stanovení *BDE* pro jednotlivé komplexy bylo provedeno celkově 6krát (z toho minimálně ve dvou různých dnech pro omezení možných systematických chyb), na jednotlivé získané soubory hodnot byl vždy proveden test Deana a Dixona¹⁰⁶, který ani v jediném případě nenašel odlehlý výsledek. Jednotlivé soubory hodnot poté byly statisticky zpracovány na hladině významnosti 0.05.

4.3 Experimentální stanovení *BDE* komplexů obsahující acetonitril

Při experimentech využívající acetonitril jako aditivní ligand bohužel nebylo možné použít totožné podmínky jako při experimentech s trifenylfosfinem. Byl připraven zásobní roztok stříbrné soli rozpuštěním hexafluoroantimoničnanu stříbrného (4 mg, 11.4 μmol) s acetonitrem (0.4 ml) v dichlormethanu (4 ml). Pro každé měření bylo odebráno 60 μl tohoto zásobního roztoku, ke kterému byl přidán dichlormethan (2.5 ml) a uhlovodík (80–100 μl). Takto připravený roztok byl přímo použit. Finální analytická koncentrace stříbrného kationtu činila $\sim 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Podmínky pro hmotnostní experimenty: sprejovací napětí bylo 5.0 kV, kapilára byla vyhřívána na 150 °C, na vyhřívanou kapiláru a offset prstencové elektrody bylo aplikováno napětí -10 V . Hmotnostní spektra byla zaznamenávána od m/z 100 do m/z 300. Ostatní podmínky a způsoby vyhodnocování byly totožné jako u předešlých experimentech až na to, že rozpadové diagramy byly modelovány dvěma sigmoidálními funkcemi¹⁰³ pro dva různé rozpadové kanály, odpovídající ztrátě uhlovodíku respektive acetonitrilu. Stanovení *BDE* odpovídající ztrátě acetonitrilu však šlo spolehlivě určit pouze u komplexu se styrenem, v ostatních případech byla druhá ztráta pouze minoritní.

4.4 Teoretické výpočty

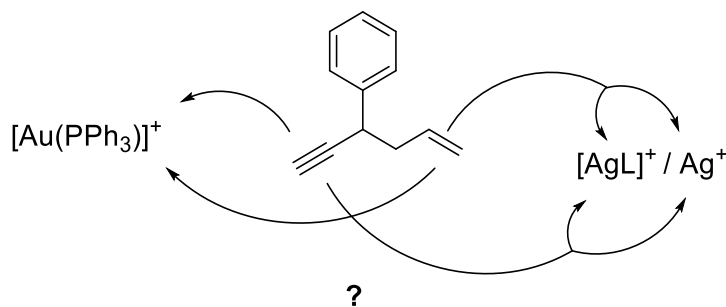
Teoretický výpočty byly uskutečněny pomocí programové sady *Gaussian 09*.¹⁰⁷ Pro výpočty byly využity DFT metody, konkrétně mPW1PW91¹⁰⁸ a M06¹⁰⁹, které jsou standardně využívanými metodami v oblasti zlatné chemie.^{110,111} Jako báze byly využity cc-pVTZ¹¹² (pro atomy H, N, C, O, P a Cl) a LanL2DZ¹¹³ (pro atomy Au a Ag). Výpočty zahrnují korekci na báзовou superpoziční chybu (BSSE)^{114,115}. Geometrie všech struktur byla plně optimalizována. Dosažení minim na hyperplochách potencionálních energií bylo ověřeno výpočtem Hessiánu, který zároveň vedl k výpočtu vibrační energie při 0 K. Uvedené hodnoty odpovídají teplotě 0 K a plynné fázi.

5. Výsledky a diskuze

5.1 Úvodní experimenty

Možným vysvětlením vlivu efektu stříbra ve zlatné katalýze se již zabývalo několik publikovaných prací, nikým však nebyl podrobněji zkoumán možný vliv stříbra přímo v úvodních předpokládaných krocích těchto reakcí – při vzniku kationtových π -komplexů. Na konkrétním případě substrátu reakce vykazující efekt stříbra v katalýze zlatem jsou navrženy možnosti prvního mechanistického kroku této reakce (schéma 5.1.1).

Schéma 5.1.1. Možné první kroky reakce vykazující efekt stříbra v katalýze zlatem



Rozhodli jsme se tedy navázat na studie⁷⁰ již uskutečněné v naší laboratoři, ve kterých byly metodami hmotnostní spektrometrie a kvantových výpočtů studovány vazebné disociační energie a rychlostní konstanty ligandové výměny v komplexech trimethylfosfinzlatného kationtu s různými nenasycenými uhlovodíky, a stanovit disociační vazebné energie i pro komplexy se stříbrem. Stříbro je oproti zlatným prekatalyzátorům do reakčních směsí přidáváno ve formě stříbrných solí bez dalších ligandů na stříbře. S ohledem na jeho velkou afinitu pro tvorbu komplexních sloučenin,¹¹⁶ umocněnou schopností tvořit komplexy i s „inertními“ rozpouštědly jako je dichlormethan^{117,118} byl vybrán acetonitril jako aditivní ligand s předpokladem, že komplexy nenasycených uhlovodíku s kationtem acetonitrilstříbrným bude snadné přenést do plynné fáze a dále s nimi pracovat. Generování takovýchto iontů s dostatečnou intenzitou pro stanovení *BDE* pomocí CID experimentů se však i při vyzkoušení mnoha různých podmínek nepodařilo.

5.2 Experimentální stanovení *BDE* komplexů obsahující trifenyfosfin

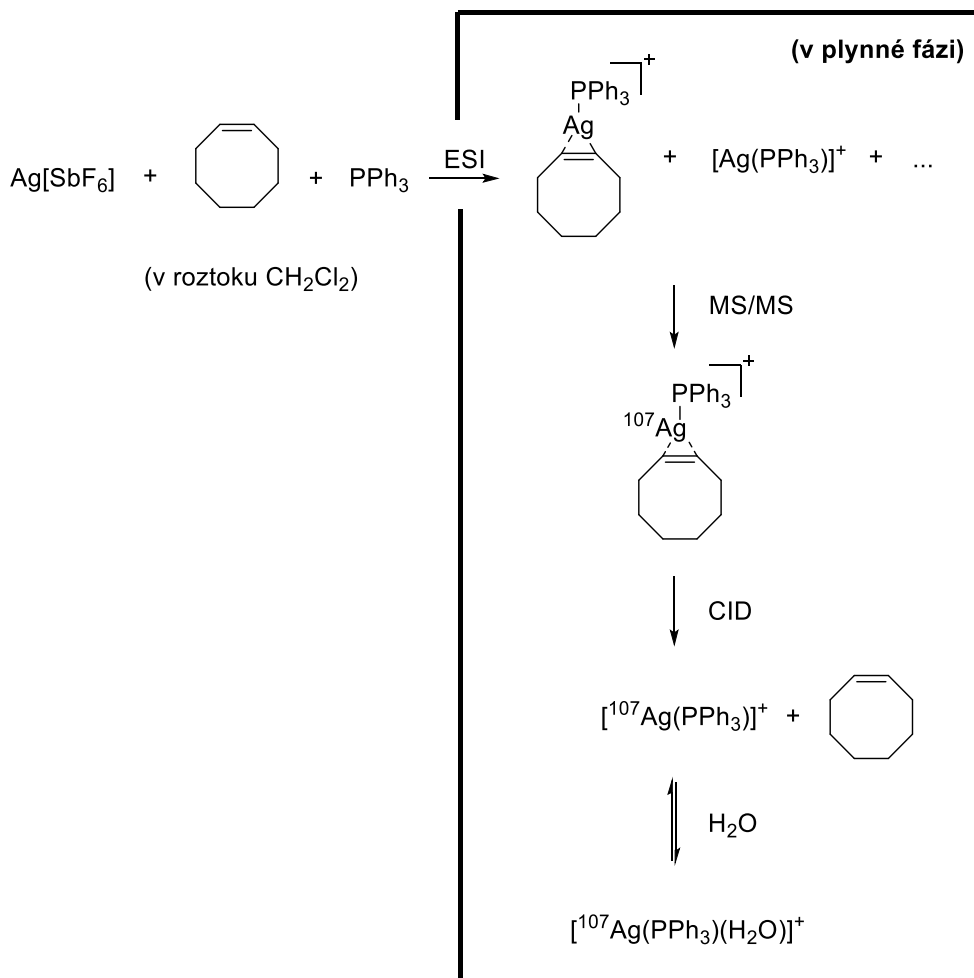
Na základě neúspěšných pokusů za použití acetonitrilu byl hledán jiný aditivní ligand pro generování π -komplexů stříbrného kationtu do plynné fáze. V již zmíněné předcházející studii uskutečněné v naší laboratoři byl jako aditivní ligand využit trimethylfosfin, který pocházel přímo ze zlatného prekatalyzátoru. Trimethylfosfin zde sloužil jako modelový ligand vhodný pro zjednodušení teoretických výpočtů. Nicméně v praktické zlatné katalýze není příliš využíván v porovnání s ostatními fosfinovými ligandy. Oproti tomu trifenyfosfin jako aditivní ligand je jeden ze „zlatých“ standardů syntetické zlatné chemie.^{5,119} Volba trifenyfosfinu se ukázala jako vhodná a byly nalezeny optimální podmínky pro generování hledaných π -komplexů s dostatečnou intenzitou pro provádění dalších CID experimentů nutných pro stanovení *BDE*. Nenasycené uhlovodíky byly použity všechny, které byly využity v původní práci (pent-1-en, pent-1-yn, pent-2-yn, benzen, styren, fenylacetylen, cyklookten, cyklookta-1,3-dien, cyklookta-1,5-dien) a byly k nim přidány další izomery pentenu (*cis*-penten, *trans*-penten, 2-methylbut-1-en, 2-methylbut-2-en) pro sledování vlivu substituce na disociační energie vazeb, která v původním článku byla nastíněna, avšak pro systém s dvojnou vazbou dále nestudována. Taktéž byly *BDE* stanoveny i pro komplexy obsahující další cyklické uhlovodíky se dvěma dvojnými vazbami (cyklohexa-1,3-dien, cyklohexa-1,4-dien) z důvodu sledování vlivu velikosti cyklu na *BDE*. Taktéž bylo stanovení provedeno pro komplexy s různě substituovanými alleny (dimethylallen, tetramethylallen) z důvodu častého využívání stříbra v allenové chemii.^{6,120}

Z důvodu značného množství získaných experimentálních dat (zdrojová a CID spektra, grafy stanovení pro každé měření), které jsou velmi podobné a které by neúměrně prodlužovaly délku této práce bez další přidané hodnoty, bude celý proces názorně a podrobně ukázán na konkrétním případě stanovení disociační vazebné energie v kationtu cyklookten-trifenyfosfinstříbrném.

Chemické a fyzikálně chemické děje, které byly základem použitého stanovení, jsou uvedeny ve schématu 5.2.1. Z roztoku hexafluoroantimoničnanu stříbrného, cyklooktenu a trifenyfosfinu v dichlormethanu byly metodou ESI do hmotnostním spektrometru pracujícím na principu iontové pasti generovány do plynné fáze komplexy stříbra. Kationty obsahující stříbro jsou z hmotnostních spekter ihned patrné, jelikož na nich lze vidět charakteristické izotopové rozdělení stříbra (schéma 5.2.2 a). Vždy byl pozorován vznik kationtů trifenyfosfinstříbrného a aqua-trifenyfosfinstříbrného, které se v závislosti na konkrétním

měření střídaly v pozici nejintenzivnějších píků ve zdrojových spektrech (příčemž kation aqua-trifenylfosfinstříbrný většinou převažoval).

Schéma 5.2.1. Chemické a fyzikálně-chemické děje při stanovování *BDE* pomocí MS



Dále byly ve zdrojových spektrech přítomny málo intenzivní píky odpovídající hledaným komplexům a v některých případech byly pozorovány další adukty stříbra například s methanolem či jinými dále neidentifikovanými látkami. Komplexy s methanolem, s vodou či jinými molekulami rozpouštědel se obvykle tvoří sekundárně v iontové pasti reakcí s plyny přítomnými na pozadí. Intenzita odpovídající signálu tudíž závisí na čistotě přístroje a na předchozích experimentech a nemusí mít žádnou přímou souvislost se skutečnou analytickou koncentrací odpovídajících komplexů v kondenzované fázi. Stříbrné kationy jsou v hmotnostní spektrometrii běžně využívány z důvodu snadného „značkování“ molekul.¹²¹ Taktéž případné nečistoty v zásobních roztocích nebo nečistoty, které se do roztoku dostanou při průchodu roztoku kapilárou, mohou vést k intenzivním píkům ve spektrech.

Hledaný stříbrný komplex byl pomocí MS/MS módu selektován (schéma 5.2.2 b), přesněji jeho izotop obsahující uhlík pouze ve formě ^{12}C a stříbro pouze ve formě ^{107}Ag (tedy izotop s nejnižší molární hmotností). S tímto hmotově selektovaným iontem byly prováděny CID experimenty při různých kolizních energiích (schéma 5.2.2 c-d). Mateřský ion se při nich rozpadal za vzniku kationtu trifenylofosfinstříbrného, který se v prostředí iontové pasti okamžitě částečně komplexoval se zbytkovou vodou přítomnou v iontové pasti, která nejspíše pocházela ze sušícího plynu a z důvodů používání nižšího pracovního vakua na těchto typech hmotnostních přístrojů nebyla zcela odstraněna. Pozorované chování je známo z literatury.¹²²

Z naměřených spekter byly sestrojeny rozpadové diagramy v závislosti na kolizní energii, z kterých byly určeny hodnoty *BDE* v π -komplexech kationtu trifenylofosfinstříbrného s nenasycenými uhlovodíky (graf 5.2.1). Experimentálně získané hodnoty, které byly statisticky zpracovány z šesti měření, jsou uvedeny v tabulce 5.2.1.

Graf 5.2.1. Stanovení *BDE* pro cyklookten-trifenylofosfinstříbrný

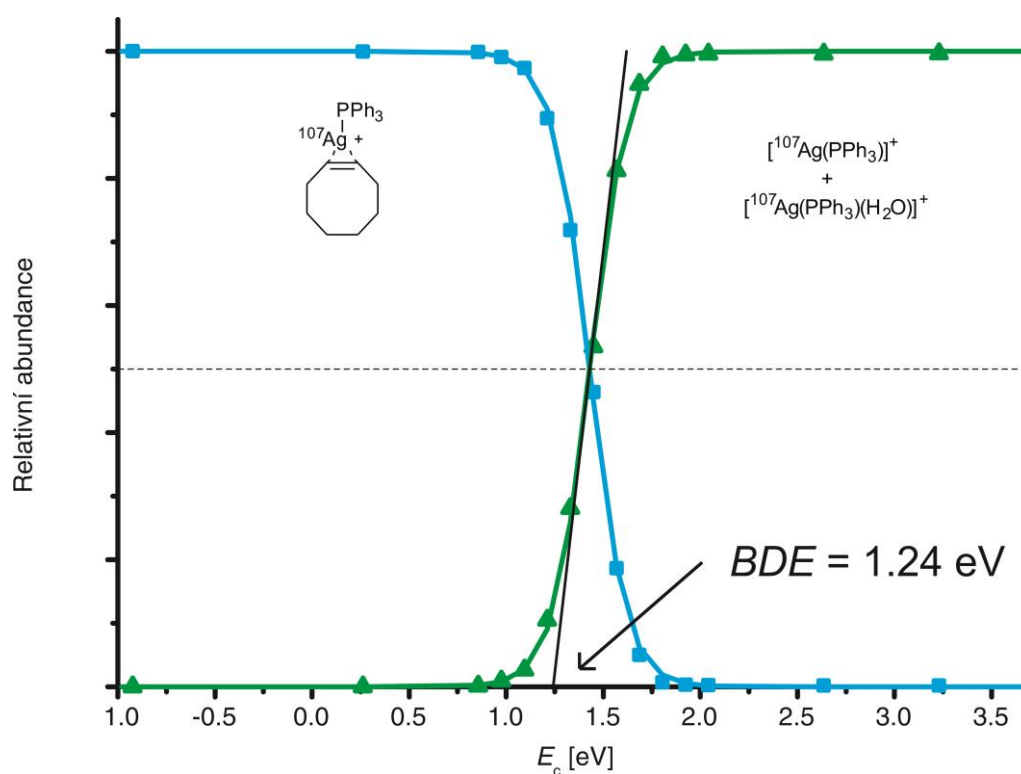
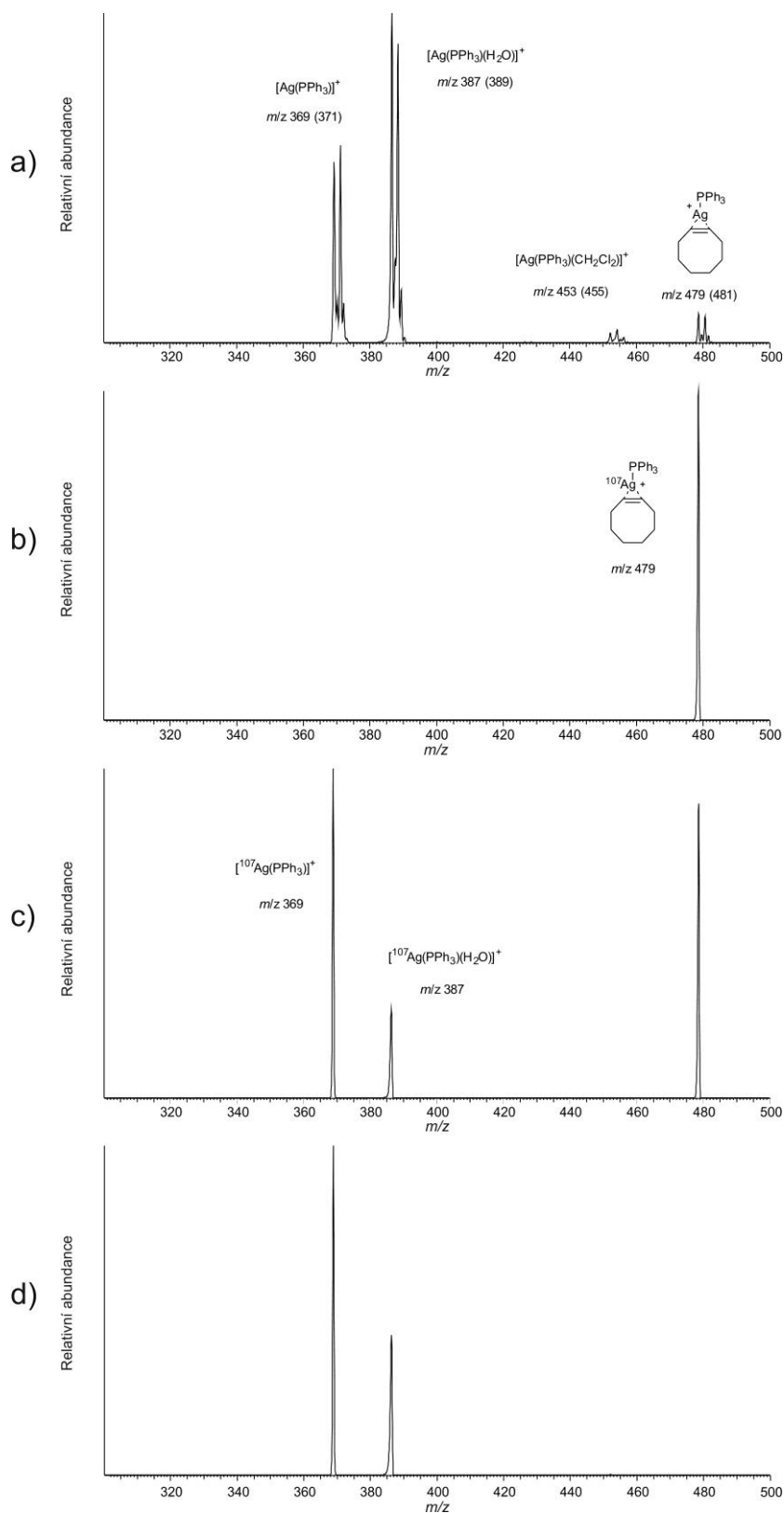
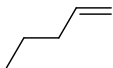
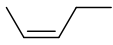
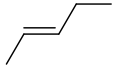
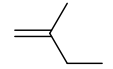
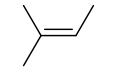
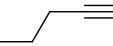
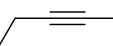
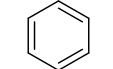
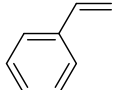
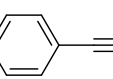
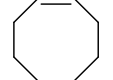
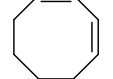

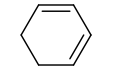


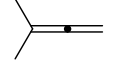


Schéma 5.2.2. Hmotnostní spektra při určování *BDE* pro kationt cyklookten-trifenylfosfin-stříbrný: a) zdrojové MS spektrum b) MS/MS selekce c-d) MS/MS spektra při různých kolizních energiích: c) $E_c = 1.45$ eV, d) $E_c = 2.64$ eV



Tabulka 5.2.1. Experimentálně zjištěné *BDE*

Vstup	Uhlovodík	[Ag(PPh ₃) ⁺ <i>BDE</i> _{exp} [eV]	[Au(PPh ₃) ⁺ <i>BDE</i> _{exp} [eV]
1		1.03 ± 0.01	1.36 ± 0.02
2		1.10 ± 0.01	1.44 ± 0.02
3		1.12 ± 0.02	1.46 ± 0.02
4		1.10 ± 0.01	1.49 ± 0.02
5		1.07 ± 0.01	1.46 ± 0.02
6		1.14 ± 0.02	1.44 ± 0.01
7		1.25 ± 0.01	1.62 ± 0.01
8		1.03 ± 0.02	1.19 ± 0.01
9		1.10 ± 0.02	1.38 ± 0.01
10		1.12 ± 0.01	1.45 ± 0.02
11		1.21 ± 0.02	1.60 ± 0.02
12		1.15 ± 0.03	1.50 ± 0.02
13		1.44 ± 0.01	1.60 ± 0.02
14		1.17 ± 0.01	1.45 ± 0.03
15		1.16 ± 0.01	1.45 ± 0.02
16		1.23 ± 0.01	1.67 ± 0.02
17		1.05 ± 0.02	1.45 ± 0.01

Všechny zjištěné hodnoty vazebných disociačních energií v komplexech s trifenyfosfinstříbrným kationtem se pohybovaly v rozmezí od 1.03 eV (benzen a pent-1-en) do 1.44 eV (cyklookta-1,5-dien). Obě dvě hraniční hodnoty byly zajímavé – v případě cyklookta-1,5-dienu byla získaná hodnota *BDE* v relativním porovnání s ostatními značně vyšší, což bylo nejspíše způsobeno ideální geometrií cyklookta-1,5-dienu pro komplexaci stříbrného kationtu, čemuž nasvědčuje i komerční dostupnost takového uspořádání¹²³ a empirická pozorování při argentační chromatografii.¹²⁴ Druhá hraniční hodnota byla stejná pro benzen i pro pent-1-en, neboli hodnota pro interakci kationtu trifenyfosfinstříbrného s aromatickým systémem byla stejná jako hodnota pro interakci s terminální dvojnou vazbou. Afinita stříbra k aromatickým systémům je známá¹²⁵ a je jí využíváno při tvorbě nových supramolekulárních¹²⁶ a polymerních¹²⁷ struktur. V kondenzované fázi však stejná hodnota pro oba dva různé typy substrátů nebyla pozorovaná a empiricky je považována vyšší pro dvojnou vazbu.¹²⁸

Při stejné substituci byly hodnoty pro interakci trifenyfosfinstříbrného kationtu s uhlovodíky obsahující trojnou vazbou vyšší než pro ty s dvojnou vazbou. V případě acyklických uhlovodíků byly všechny získané hodnoty vazebných disociačních energií pro komplexy s uhlovodíky obsahující dvojnou vazbu nižší než *BDE* určené v případě uhlovodíků s trojnou vazbou. Komplex s pent-2-ynem poskytoval celkově druhou nejvyšší zjištěnou hodnotu *BDE* po zmíněné extrémní hodnotě pozorované v komplexu s cyklookta-1,5-dienem. V případě isomerů pentenu byla pozorována nejvyšší hodnota *BDE* v komplexu *trans*-pentenu, nelze tedy obecně prohlásit, že se při zvyšující se substituci zvyšovala i hodnota *BDE*. Zvýšení substituce v uhlovodících obsahující trojnou vazbu mělo za následek zvýšení hodnot *BDE*. Efekt změny substituce z nasyceného bočního řetězce za fenyl byl rozdílný u uhlovodíků s dvojnou vazbou, kde došlo ke zvýšení hodnoty *BDE* o zhruba 0.1 eV, zatímco u uhlovodíků s trojnou vazbou byla pozorovaná hodnota trochu menší (o 0.02 eV). Nejvyšší naměřená hodnota *BDE* pro komplexy uhlovodíků obsahující jednu dvojnou vazbu byla naměřena pro cyklookten, přičemž byla vždy minimálně zhruba o 0.1 eV vyšší než ostatní naměřené hodnoty pro tento typ uhlovodíků. Hodnota *BDE* pro komplex s uhlovodíkem s *cis* dvojnou vazbou, která byla součástí kruhu (v případě cyklooktenu), byla o 0.1 eV vyšší než pro komplex s uhlovodíkem s *cis* dvojnou vazbou v acyklické molekule (*cis*-penten).

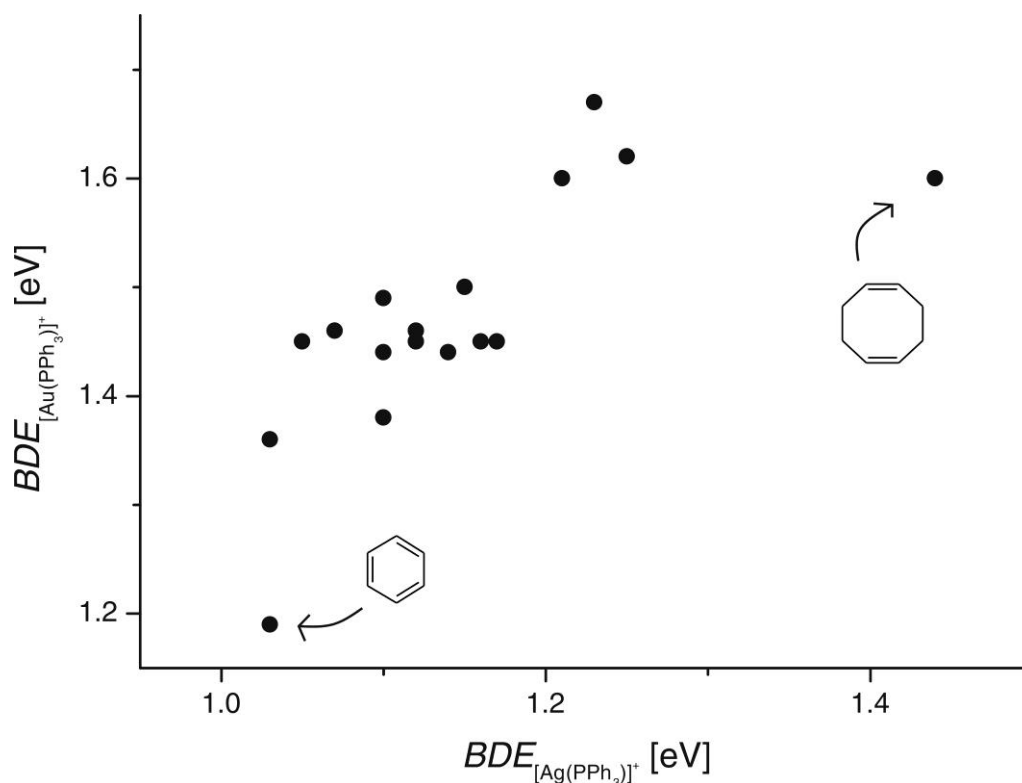
V případě komplexů s cyklickými uhlovodíky obsahující dvě dvojně vazby byly získané hodnoty disociační vazebné energie v komplexem s trifenyfosfinstříbrným kationtem v rámci experimentální chyby téměř shodné (kromě již zmíněné výjimky cyklookta-1,5-

dienu), z čehož vyplývá, že nezáleželo na vzájemné poloze těchto násobných vazeb v cyklu a ani na velikosti jednotlivých cyklů. Získané hodnoty *BDE* u tohoto typu uhlovodíků byly vyšší než hodnoty získané pro komplexy s acyklickými uhlovodíky s dvojnou vazbou (v průměru o 0.07 eV). Všechny získané hodnoty však byly o něco nižší než hodnota určená pro komplex s cyklooktenem. Allenové struktury vykazovaly krajní hodnoty – v případě dimethylallenu se jednalo o celkově druhou (respektive třetí) nejnižší naměřenou hodnotu (1.05 eV), v případě tetramethylallenu o třetí nejvyšší (1.23 eV), srovnatelnou s hodnotou pro interakce kationtu trifenyfosfinstříbrného s vnitřní trojnou vazbou.

Pro přímé srovnání získaných hodnot *BDE* komplexů s trifenyfosfinstříbrným kationtem a zlatným kationtem nebyly použity hodnoty uvedené v původní publikaci, ze které bylo vycházeno, jelikož, jak již bylo konstatováno, původní práce využívala jako další ligand trimethylfosfin a navíc byly hodnoty v ní získány jinou metodikou než byla využita v této práci. Stejným způsobem jako u kationtu trifenyfosfinstříbrného byly tedy stanoveny i disociační vazebné energie v komplexech s trifenyfosfinzlatným kationtem, které jsou pro větší přehlednost taktéž uvedeny v tabulce 5.2.1.

Získané hodnoty vazebných disociačních energií komplexů s trifenyfosfinzlatným kationtem se nacházely v intervalu od 1.19 eV (benzen) do 1.67 eV (tetramethylallen). Hodnoty *BDE* v případě komplexů obsahující zlato byly zhruba o 0.3–0.4 eV vyšší než v komplexech obsahujících stříbro, kromě dvou výjimek: v případě benzenu a cyklookta-1,5-dienu byl rozdíl v naměřených hodnotách v obou případech roven hodnotě pouze 0.16 eV, což nejspíše bylo způsobeno již zmíněnou velkou relativní afinitou stříbra k těmto strukturálním motivům. U obou by pozorovaná závislost mohla být způsobena rozdílnou velikostí zlatného a stříbrného kationtu, přičemž stříbrný kation je považován za prostorově větší.¹²⁹ Obě dvě nekolidující hodnoty lze vidět ze sestrojeného korelačního grafu 5.2.2.

Graf 5.2.2. Korelace mezi hodnotami *BDE* pro zlatný a stříbrný komplex



Pozorované relativní závislosti, které byly shodné u komplexů zlata i stříbra:

- Pro substráty se stejnou substitucí byly hodnoty *BDE* vyšší v případě komplexů uhlovodíků obsahující trojnou vazbu než pro ty s dvojnou vazbou.
- Zvýšení substituce v komplexech s uhlovodíky obsahující trojnou vazbu mělo za následek zvýšení hodnot *BDE*.
- Nejvyšší naměřená hodnota *BDE* pro komplexy obsahující jednu dvojnou vazbu byla v případě komplexu s cyklooktenem (s rozdílem minimálně o 0.1 eV).
- Hodnota *BDE* pro komplex obsahující dvojnou vazbu s *cis* uspořádáním v cyklickém uhlovodíku byla vyšší než v případě *cis*-vazby v acyklickém uhlovodíku (rozdíl byl 0.15 eV).

Relativní závislosti, které byly rozdílné u studovaných komplexů zlata a stříbra, převažovaly:

- V případě komplexů acyklických uhlovodíků s dvojnou vazbou byly některé naměřené hodnoty vyšší než hodnoty zjištěné pro komplexy s terminální dvojnou vazbou.
- V případě isomerů pentenu byla nejvyšší hodnota *BDE* stanovena pro 2-methylbut-1-en.

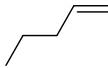
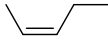
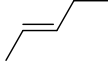
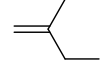
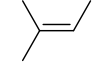
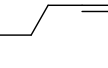
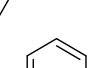
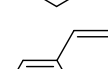
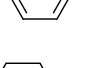
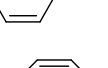
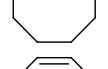
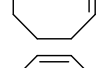
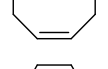
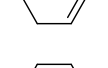
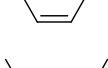

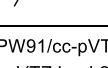
- Změna substituce z nasyceného bočního řetězce za fenyl téměř neměla vliv na hodnotu *BDE*.
- V případě komplexů kationtu trifenyfosfinzlatného s cyklickými uhlovodíky obsahujícími dvě dvojně vazby již v případě cyklooktadienového strukturního motivu záleželo na vzájemné poloze dvojných vazeb: Hodnota *BDE* pro komplex s polohou 1,5 byla stejná jako v případě komplexu s cykloktenem. Hodnota pro komplex s polohou 1,3 byla o 0.1 eV menší než hodnoty zjištěné pro výše zmíněné izomery, což bylo nejspíše způsobeno částečnou delokalizací dvojných vazeb a tedy vedlo ke zmenšení velikosti interakce s trifenyfosfinzlatným kationem. Absolutní hodnoty *BDE* pro tento strukturní motiv však stále byly vyšší než pro všechny komplexy s acyklickými uhlovodíky s jednou dvojnou vazbou. U komplexů s cyklohexadienovým skeletem nebyl pozorován vliv vzájemné polohy dvojných vazeb na hodnoty *BDE*. Stanovené hodnoty však byly srovnatelné či nižší než většina hodnot zjištěných pro komplexy s acyklickými uhlovodíky.
- Oba dva komplexy s alleny poskytovaly vysoké hodnoty *BDE*, v případě tetramethylallenu se jednalo o vůbec nejvyšší zjištěnou hodnotu pro studované zlatné komplexy a v případě dimethylallenu byla stanovená hodnota stejná nebo vyšší než pro komplexy s acyklickými uhlovodíky obsahující dvojnou vazbu.

Hodnoty *BDE* naměřené touto metodou byly o 0.3–0.5 eV menší, než hodnoty stanovené Roithovou a Jašíkovou, což lze vysvětlit použitím rozdílného ligandu. V původní studii nebyla použita iontová past, ale hmotnostní spektrometr na principu kvadrupól-oktupól-kvadrupól a jiné vyhodnocování výsledků, což mohlo také částečně ovlivnit výsledky.

5.3 Stanovení teoretických *BDE* komplexů obsahující trifenyfosfin

Vazebné disociační energie v komplexech kationtů trifenyfosfinstříbrného a trifenyfosfinzlatného s nenasycenými uhlovodíky byly studovány i pomocí teoretických výpočtů využívající DFT metody. Získané hodnoty pro stříbrné komplexy jsou uvedeny v tabulce 5.3.1, hodnoty pro zlatné komplexy v tabulce 5.3.2.

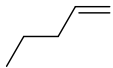
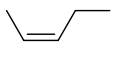
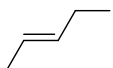
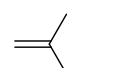
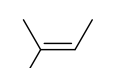
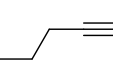
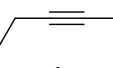
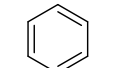
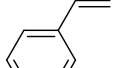
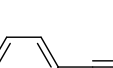
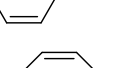
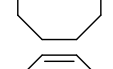
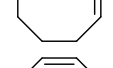
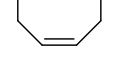
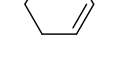
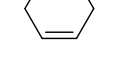
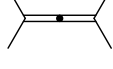
Tabulka 5.3.1. Experimentální a teoretické hodnoty *BDE* v komplexech s $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)]^+$

Vstup	Uhlovodík	BDE_{exp} [eV]	$BDE_{\text{teo}}^{\text{a}}$ [eV]	$BDE_{\text{teo}}^{\text{b}}$ [eV]
1		1.03 ± 0.01	1.06	1.14
2		1.10 ± 0.01	1.10	1.20
3		1.12 ± 0.02	1.07	1.14
4		1.10 ± 0.01	1.11	1.23
5		1.07 ± 0.01	1.09	1.21
6		1.14 ± 0.02	1.09	1.11
7		1.25 ± 0.01	1.14	1.17
8		1.03 ± 0.02	0.93	1.04
9		1.10 ± 0.02	1.09	1.21
10		1.12 ± 0.01	1.11	1.16
11		1.21 ± 0.02	1.20	1.29
12		1.15 ± 0.03	1.11	1.22
13		1.44 ± 0.01	1.24	1.44
14		1.17 ± 0.01	1.14	1.27
15		1.16 ± 0.01	1.17	1.21
16		1.23 ± 0.01	1.09	1.27
17		1.05 ± 0.02	1.07	1.20

^aPomocí DFT: mPW1PW91/cc-pVTZ:LanL2DZ s BSSE korekcí

^bPomocí DFT: M06/cc-pVTZ:LanL2DZ s BSSE korekcí

Tabulka 5.3.2. Experimentální a teoretické hodnoty *BDE* v komplexech s $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$

Vstup	Uhlovodík	BDE_{exp} [eV]	$BDE_{\text{teo}}^{\text{a}}$ [eV]	$BDE_{\text{teo}}^{\text{b}}$ [eV]
1		1.36 ± 0.02	1.43	1.43
2		1.44 ± 0.02	1.48	1.51
3		1.46 ± 0.02	1.44	1.46
4		1.49 ± 0.02	1.49	1.52
5		1.46 ± 0.02	1.47	1.53
6		1.44 ± 0.01	1.44	1.38
7		1.62 ± 0.01	1.52	1.45
8		1.19 ± 0.01	1.13	1.19
9		1.38 ± 0.01	1.45	1.47
10		1.45 ± 0.02	1.46	1.52
11		1.60 ± 0.02	1.58	1.60
12		1.50 ± 0.02	1.47	1.51
13		1.60 ± 0.02	1.53	1.66
14		1.45 ± 0.03	1.50	1.54
15		1.45 ± 0.02	1.44	1.49
16		1.67 ± 0.02	1.51	1.59
17		1.45 ± 0.01	1.43	1.48

^a Pomocí DFT: mPW1PW91/cc-pVTZ:LanL2DZ s BSSE korekcí

^b Pomocí DFT: M06/cc-pVTZ:LanL2DZ s BSSE korekcí

Získané teoretické hodnoty vazebných disociačních energií na první pohled u obou skupin poskytovaly velmi podobné výsledky, jako ty získané pomocí experimentů. V případě komplexů se stříbrem a metody mPW1PW91 byl rozdíl v těchto hodnotách u většiny substrátů do 0.05 eV (trendem bylo spíše podceňování interakcí mezi stříbrným kationem a uhlovodíky), s výjimkou komplexů benzenu a pent-2-ynu (rozdíl zhruba 0.1 eV), tetramethylallenu (0.14 eV) a nejvyšší pozorovaný rozdíl byl v případě komplexu s cyklookta-1,5-dienem (o 0.2 eV) – ve všech případech daná výpočetní metoda předpovídala hodnoty nižší o zmíněné rozdíly. Použitá metoda M06 stanovovala hodnoty *BDE* v průměru o 0.1 eV výše než byly zjištěné experimentální hodnoty, přičemž oproti metodě mPW1PW91 poskytovala velmi shodné hodnoty s experimentálními výsledky pro komplexy, pro které mPW1PW91 předpovídala největší rozdíly.

V případě komplexů se zlatem byly hodnoty získané pomocí obou použitých metod velmi podobné s experimentálními hodnotami (obě dvě výpočetní metody lehce nadhodnocovaly studované interakce o průměrnou hodnotu zhruba 0.05 eV). Největší rozdíly v teoretických a experimentálních hodnotách byly v případě metody mPW1PW91 u komplexu s pent-2-ynem (o 0.1 eV) a tetramethylallenem (o 0.16 eV), kdy pro oba dva komplexy byla teorií předpokládána hodnota nižší. Při použití metody M06 byl větší rozdíl pozorován jen v případě komplexu s pent-2-ynem.

Hodnoty předpovězené pro kationt trifenylfosfinzlatný, které byly stanoveny v této diplomové práci, byly v průměru o 0.15 eV nižší než hodnoty předpovězené stejnou výpočetní metodou ve studii Jašíkové a Roithové pro kationt trimethylfosfinzlatný, u komplexu s cyklookta-1,5-dienem byl rozdíl dokonce 0.3 eV, Rozdíl v experimentálních hodnotách zjištěných různými metodami byl zhruba 0.15–0.35 eV, za předpokladu dobře předpovězeného rozdílu pomocí teoretických modelů. Jašíková a Roithová zjištěné experimentální hodnoty považovaly za správné a rozdíl teoretických výsledků s experimentem vysvětlují jako nejistotu použitých DFT metod. Bylo by tedy zajímavé stanovit teoretické hodnoty pomocí přesnějších výpočetních metod (například metodou spřažených klastrů¹³⁰) a srovnat jednotlivé metody stanovení disociačních vazebných energií v závislosti na použité metodě hmotnostní spektrometrie a taktéž vhodnost běžně používaných konkrétních DFT výpočetních metod a bází pro předpověď reakčních mechanismů ve zlatné (a stříbrné) chemii.

5.4 Stanovení *BDE* v komplexech obsahující acetonitril

Po stanovení disociačních vazebných energií v komplexech uhlovodíků s kationy trifenyfosfínstříbrným a trifenyfosfínzlatným byla zopakována snaha určit *BDE* ve stříbrných komplexech s jiným aditivním ligandem (například acetonitrilem), jelikož je jejich výskyt v kondenzované fázi pravděpodobnější než výskyt komplexů s trifenyfosfinem, který by stříbrný kation musel abstrahovat z kationtu trifenyfosfínzlatného. A taktéž, protože experimentální chemie je obor velmi závislý na dovednostech člověka provádějícího experimenty, které se v čase mohou měnit.¹³¹ Právě díky získaných větších experimentátorových zkušenostech v oblasti hmotnostní spektrometrie bylo možné stanovit *BDE* pro komplexy acetonitrilstříbrného kationtu s alespoň některými uhlovodíky, které byly využity v předcházejících experimentech. Většinu hledaných komplexů však stále nebylo možné generovat vůbec (například v případě allenů) či s dostatečnou intenzitou pro potřebné návazné CID experimenty. Vyskytla se jedna výjimka – komplex acetonitrilstříbrného kationtu s cyklookta-1,5-dienem, který byl do plynné fáze generován velmi snadno a byl nejintenzivnějším iontem ve zdrojovém spektru (schéma 5.4.1. a), navíc ve zdrojovém spektru nebyly pozorovány ionty, které by neobsahovaly stříbrný kationt a cyklookta-1,5-dien zároveň. *BDE* mezi kationtem acetonitrilstříbrným a cyklookta-1,5-dienem v tomto komplexu však nebylo možné pomocí této metodiky stanovit, protože se mateřský iont při CID experimentech rozpadal pouze za ztráty acetonitrilu (schéma 5.4.1. c). Opět byla pozorována adice vody k iontům vzniklým při CID.

Typická zdrojová a MS/MS spektra pro komplexy, u kterých bylo možné stanovit *BDE* touto metodou, budou ukázána na stanovení *BDE* v acetonitril-(pent-1-en)stříbrném kationtu (schéma 5.4.2): Ve zdrojovém spektru byla na první pohled patrná přítomnost daleko většího počtu iontů než při stanovování komplexů s trifenyfosfinem. Nejintenzivnějším iontem byl bis(acetonitril)stříbrný kationt, který při úplně úvodních na začátku zmíněných experimentech, u kterých bylo využíváno vyššího množství přidaného acetonitrilu, byl téměř jediným pozorovaným kationtem přítomným ve spektru. Obdobné chování stříbrných iontů při použití acetonitrilu bylo pozorováno i v literatuře.¹³² Hmotově vybraný iont odpovídající hledanému komplexu se při CID experimentech rozpadal za ztráty uhlovodíku na kationt acetonitrilstříbrný (který se ihned komplexoval s další molekulou acetonitrilu (schéma 5.4.2. c), což ještě více svědčilo o značné afinitě stříbrného kationtu k dvěma dusíkovým ligandům) a kationt (pent-1-en)stříbrný, jehož zastoupení však bylo minoritní. Pouze u komplexu se styrenem bylo zastoupení druhého rozpadového kanálu dostatečné k určení

vazebné disociační energie vypovídající o interakci mezi acetonitrilem a kationem styrenstříbrným.

Schéma 5.4.1. Komplex acetonitril-(cyklookta-1,5-dien)stříbrný: a) zdrojové MS spektrum b) MS/MS selekce c) MS/MS spektrum při $E_c = 3.23$ eV

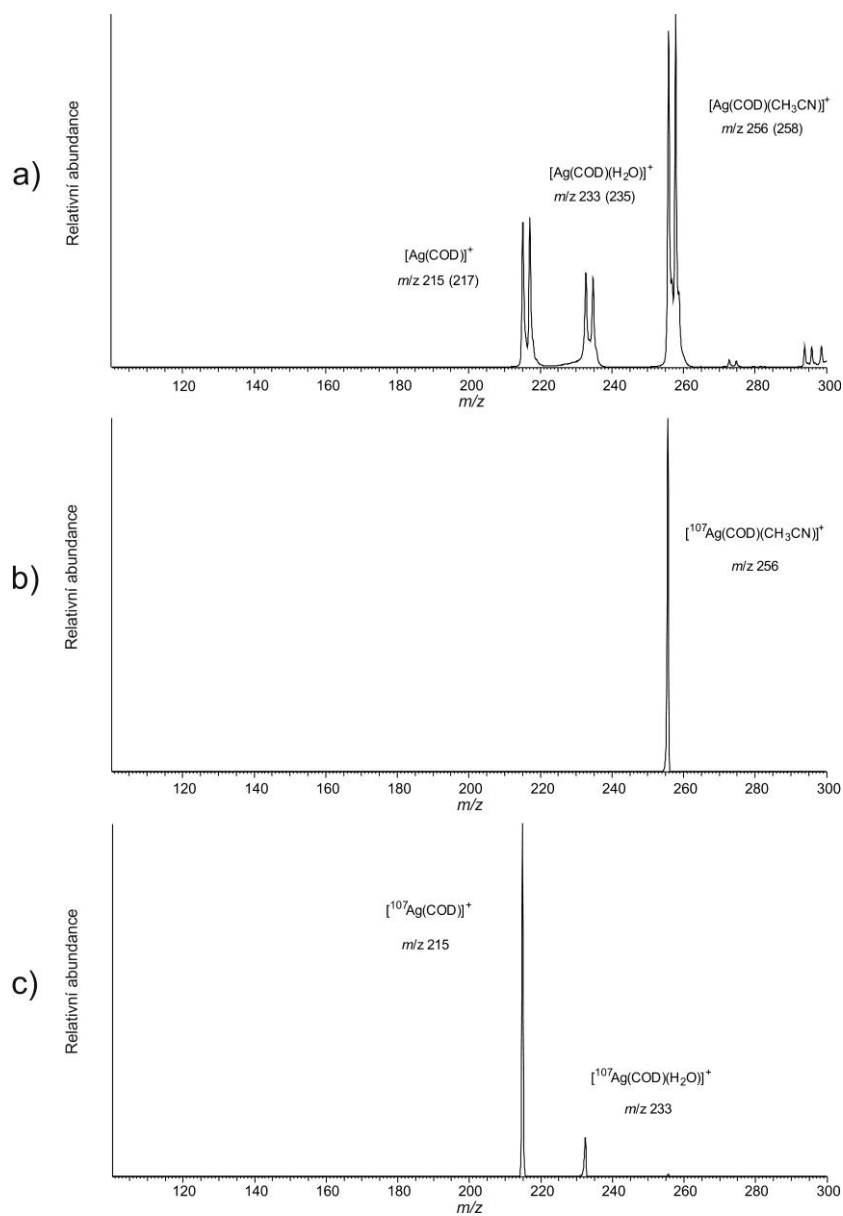
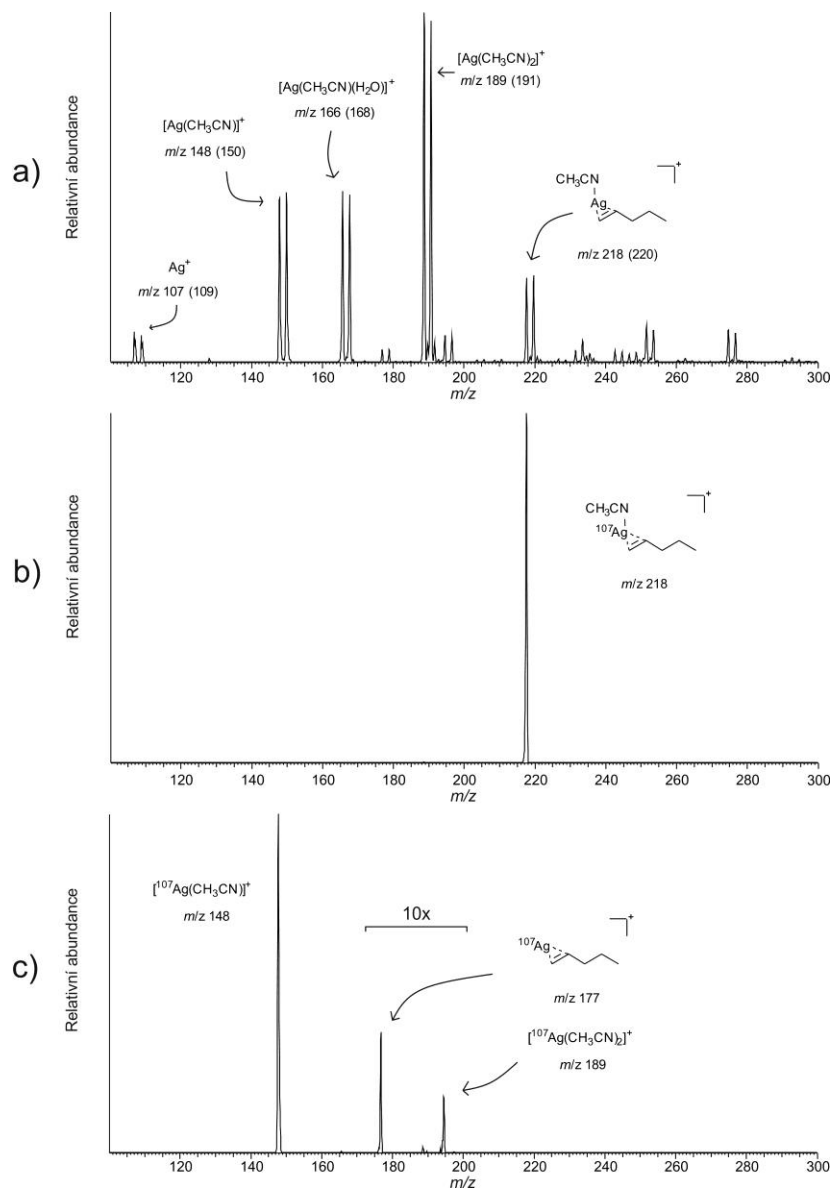
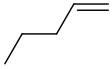
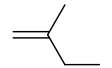
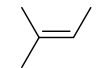
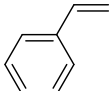


Schéma 5.4.2. Komplex acetonitril-(pent-1-en)stříbrný: a) zdrojové MS spektrum b) MS/MS selekce c) MS/MS spektrum při $E_c = 3.23$ eV



Experimentálně získané hodnoty vazebných disociačních energií některých uhlovodíků s kationtem acetonitrilstříbrným jsou uvedeny v tabulce 5.4.1. V případě komplexu se styrenem bylo možné stanovit i vazebnou disociační energii odpovídající interakci acetonitrilu s kationtem styrenstříbrným, jejíž hodnota je v tabulce 5.4.1 uvedena v závorce.

Tabulka 5.4.1. Experimentální a teoretické hodnoty *BDE* v komplexech s $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$

Vstup	Uhlovodík	BDE_{exp} [eV]	$BDE_{\text{teo}}^{\text{a}}$ [eV]	$BDE_{\text{teo}}^{\text{b}}$ [eV]
1		1.45 ± 0.03	1.47	1.48
2		1.53 ± 0.03	1.52	1.57
3		1.46 ± 0.04	1.49	1.56
4		1.51 ± 0.04 $(1.53 \pm 0.03)^{\text{c}}$	1.50 1.56^{c}	1.53 1.60^{c}

^a Pomocí DFT: mPW1PW91/cc-pVTZ:LanL2DZ s BSSE korekcí

^b Pomocí DFT: M06/cc-pVTZ:LanL2DZ s BSSE korekcí

^c *BDE* pro ztrátu acetonitrilu

Z již malého počtu získaných dat lze vidět zajímavé trendy: všechny získané hodnoty vazebných disociačních energií pro stříbrné komplexy s acetonitrilem jako aditivním ligandem byly zhruba o 0.4 eV vyšší než hodnoty pro stříbrné komplexy s trifenyfosfinem (vizte tabulka 5.2.1). Nejvíce zajímavé bylo, že všechny tyto hodnoty byly i vyšší než hodnoty *BDE* pro zlatné komplexy s trifenyfosfinem (o zhruba 0.05 eV), neboli použité nenasycené uhlovodíky se komplexovaly silněji ke stříbrným kationtům než ke kationtu trifenyfosfinzlatnému jen díky záměně ligandu na stříbře. V případě komplexu acetonitrilstříbrného kationtu se styrenem bylo možné určit vazebnou disociační energii odpovídající interakci acetonitrilu s kationtem styrenstříbrným – experimentálně zjištěná hodnota byla v rámci experimentální chyby stejná jako hodnota *BDE* odpovídající interakci kationtu acetonitrilstříbrného se styrenem.

Teoreticky předpovězené hodnoty opět byly ve vynikajícím souladu s experimentálními hodnotami (tabulka 5.4.1), přičemž metoda mPW1PW91 celkově poskytovala lepší shodu. Na základě této shody a pozorování velkého vlivu druhého ligandu na stříbře byly prozkoumány další myslitelné ligandy metodami výpočetní chemie. Experimentálně bylo zkoušeno stanovit *BDE* ve stříbrných komplexech obsahující methanol jako aditivní ligand, objevily se však stejné problémy s generováním hledaných iontů s dostatečnou intenzitou pro následné CID experimenty potřebné k určení *BDE*. Další studie tedy byly prováděny již jen pomocí metod výpočetní chemie.

5.5 Stanovení *BDE* v komplexech obsahující jiný aditivní ligand

Byly stanoveny hodnoty vazebných disociačních energií pro komplexy uhlovodíků s komplexním kationtem stříbrným obsahující další aditivní ligand metodou mPW1PW91. Jako aditivní ligand byly zvoleny nejběžněji používaná rozpouštědla (acetonitril, methanol, dichlormethan) a nejpravděpodobnější nečistota (voda), která je minimálně v plynné fázi schopná snadné komplexace s různými komplexy obsahující stříbrný kationt, jak již bylo dříve ukázáno. Stanovení *BDE* bylo taktéž provedeno pro komplexy, které na stříbře nemají žádný aditivní ligand. Získané hodnoty jsou uvedeny v tabulce 5.5.1. Taktéž byly stanoveny i vazebné disociační energie mezi samotnými aditivními ligandy a stříbrným kationtem v různých komplexech pro srovnání (tabulka 5.5.2).

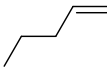
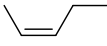
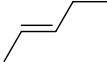
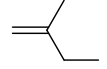
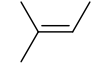
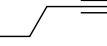
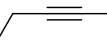
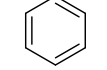
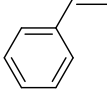
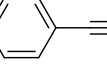
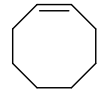
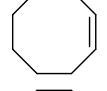
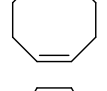
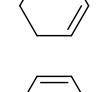
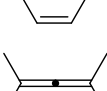
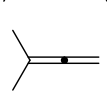
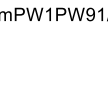
Z tabulky 5.5.1 lze vidět, že s měnícím se druhým ligandem na stříbrném kationtu se významně mění závislosti diskutované výše (například již neplatí, že hodnota vazebné disociační energie pro komplexy s uhlovodíky s trojnou vazbou je vyšší než pro komplexy s uhlovodíky se stejnou substitucí, ale dvojnou vazbou.). Toto zjištění by mohlo vysvětlovat značné efekty rozpouštědel známé v praktické syntetické stříbrné katalýze.⁴⁵

Z tabulky 5.5.2 popisující vazebné disociační energie mezi různými ligandy (acetonitril, methanol, voda a dichlormethan) a stříbrným kationtem v komplexech typu $[\text{Ag}(\text{L})]^+$ a $[\text{Ag}(\text{L})_2]^+$ lze vidět zajímavé aspekty – nejvyšší hodnotu vazebné disociační energie poskytovala vazba mezi stříbrným kationtem a acetonitrilem (v obou typech těchto komplexů). Vysoká vazebná energie acetonitrilu v komplexu bis(acetonitril)stříbrném vysvětluje, proč nebylo možné nebo snadné generovat smíšené komplexy uhlovodíků s kationtem acetonitrilstříbrným – za podmínek experimentu lze předpokládat, že většina stříbrných kationtů byla vázána v komplexu bis(acetonitril)stříbrném, výměna acetonitrilu za

nenасыčený uhlovodík v tomto komplexu u všech studovaných uhlovodíků kromě jednoho byla teorií predikována jako endotermní proces (tabulka 5.5.3). Jedinou výjimkou je výměna acetonitrilu za cyklookta-1,5-dien, kterou teorie předpovídala jako atermickou. Zjištěné hodnoty tedy přesně vysvětlují pozorovanou (ne)snadnost generovat tyto jednotlivé komplexy.

Oproti tomu srovnání vazebných disociačních energií dalších ligandů ke stříbru v komplexech $[\text{Ag}(\text{L})_2]^+$ uvedených v tabulce 5.5.2. s hodnotami vazebných disociačních energií mezi uhlovodíky a komplexními stříbrnými kationty s dalším ligandem v komplexech typu $[\text{Ag}(\text{UHL})(\text{L})]^+$ a mezi uhlovodíky a samotným stříbrným kationtem (tabulka 5.5.1) vede k závěru, že stříbro se bude snadno komplexovat k daným uhlovodíkům a mohlo by tedy v tvorbě π -komplexů konkurovat trifenyfosfinzlatným kationtům. První krok v mechanismech reakcí katalyzovaných zlatnými kationty, vznik π -komplexů, je v katalytickém cyklu následován ještě několika mechanistickými kroky, u kterých jsou důležité jiné aspekty.⁶¹ V případě použití pouze stříbra kvůli tomu některé následující kroky mohou být energeticky nevýhodné, a proto vznik produktů nemusí být pozorován. Vhodná kombinace těchto dvou protichůdných zmíněných vlivů by však mohla vysvětlovat pozorovaný efekt stříbra v katalýze zlatem, který je známý pouze u některých reakcí. Pokud je efekt stříbra v katalýze zlatem primárně způsoben zde pozorovaným chováním, tak nutným reakčním krokem v katalytickém cyklu takových reakcí by byla transmetalace vznikající stříbrné sloučeniny (ne nutně π -komplexu, spíše dalšího reakčního intermediátu) na zlatnou sloučeninu či tvorba sloučeniny obsahující zlato a stříbro zároveň, která by měla jinou katalytickou aktivitu než samotná sloučenina se stříbrem – vznik takových sloučenin ze zlatných reakčních intermediátů je znám z literatury (jak bylo ukázáno v teoretické části), nikým však nebyla studována možnost vzniku takových sloučenin ze stříbrných reakčních intermediátů, která by podpořila navrhované vysvětlení efektu stříbra v katalýze zlatem. V dalších studiích bude na vznik takovýchto intermediátů při reakcích vykazující typ III efektu stříbra v katalýze zlatem zaměřena naše pozornost, stejně tak na kinetické aspekty výše zmíněných reakcí, které na použité iontové pasti nebylo možné stanovit.

Tabulka 5.5.1. Teoretické hodnoty v závislosti na ligandu získané pomocí DFT metody

Vstup	Uhl.	$[\text{Ag}(\text{L})]^+$ BDE_{teo}^a [eV]					$[\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$
		L = CH ₃ CN	CH ₃ OH	H ₂ O	CH ₂ Cl ₂	∅	BDE_{teo}^a [eV]
1		1.47	1.53	1.54	1.38	1.70	1.43
2		1.51	1.57	1.59	1.42	1.76	1.48
3		1.47	1.53	1.55	1.38	1.71	1.44
4		1.52	1.58	1.60	1.42	1.75	1.49
5		1.49	1.55	1.56	1.40	1.73	1.47
6		1.46	1.51	1.52	1.42	1.63	1.44
7		1.53	1.58	1.59	1.47	1.72	1.52
8		1.30	1.35	1.36	1.26	1.53	1.13
9		1.50	1.57	1.58	1.46	1.76	1.45
10		1.51	1.58	1.59	1.46	1.77	1.46
11		1.62	1.69	1.70	1.53	1.87	1.58
12		1.51	1.58	1.60	1.43	1.76	1.47
13		1.71	1.83	1.86	1.72	2.23	1.53
14		1.55	1.62	1.64	1.47	1.84	1.50
15		1.49	1.56	1.57	1.41	1.80	1.44
16		1.52	1.60	1.62	1.43	1.82	1.51
17		1.47	1.53	1.54	1.37	1.69	1.43

^aPomocí DFT: mPW1PW91/cc-pVTZ:LanL2DZ s BSSE korekcí

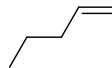
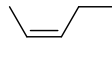
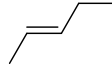
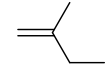
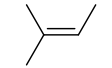
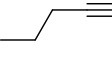

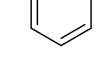
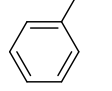
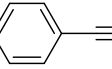
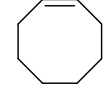
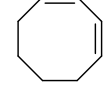
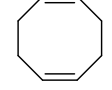
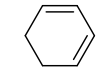

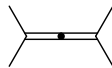
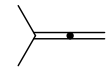
Tabulka 5.5.2. Vazebné disociační energie v komplexech obsahující jenom aditivní ligandy

Vstup	Vazba	BDE_{teo}^a [eV]
1	$\text{CH}_3\text{CN} - \text{Ag}^+$	1.81
2	$\text{CH}_3\text{CN} - \text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})^+$	1.71
3	$\text{CH}_3\text{OH} - \text{Ag}^+$	1.27
4	$\text{CH}_3\text{OH} - \text{Ag}(\text{CH}_3\text{OH})^+$	1.18
5	$\text{H}_2\text{O} - \text{Ag}^+$	1.17
6	$\text{H}_2\text{O} - \text{Ag}(\text{H}_2\text{O})^+$	1.12
7	$\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{Ag}^+$	1.18
8	$\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{Ag}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)^+$	0.92

^a Pomocí DFT: mPW1PW91/cc-pVTZ:LanL2DZ s BSSE korekcí

Tabulka 5.5.3. Výměna ligandu za uhlovodík (DFT:mPW1PW91/cc-pVTZ/LanL2DZ)

$$[\text{Ag}(\text{L})_2]^+ + \text{UHL} \xrightarrow{\Delta E [\text{eV}]} [\text{Ag}(\text{L})(\text{UHL})]^+ + \text{L}$$

Vstup	UHL	L = CH ₃ CN	CH ₃ OH	H ₂ O	CH ₂ Cl ₂
1		0.43	-0.32	-0.39	-0.48
2		0.21	-0.37	-0.44	-0.52
3		0.25	-0.32	-0.39	-0.48
4		0.20	-0.37	-0.45	-0.52
5		0.23	-0.34	-0.41	-0.50
6		0.26	-0.30	-0.37	-0.46
7		0.20	-0.38	-0.44	-0.52
8		0.43	-0.14	-0.21	-0.31
9		0.23	-0.36	-0.43	-0.51
10		0.21	-0.37	-0.43	-0.51
11		0.10	-0.48	-0.55	-0.63
12		0.20	-0.37	-0.44	-0.53
13		0.00	-0.62	-0.71	-0.83
14		0.17	-0.42	-0.49	-0.57
15		0.23	-0.35	-0.42	-0.52
16		0.19	-0.40	-0.48	-0.54
17		0.25	-0.33	-0.39	-0.47

5.6 IRMPD

Byla vyzkoušena strukturní charakterizace studovaných π -komplexů pomocí pokročilých spektroskopických metod, konkrétně pomocí tzv. infračervené multifotonové disociační spektroskopie (IRMPD), která využívá infračervený laser FEL a hmotnostní spektrometr Bruker Esquire 3000 v laboratoři CLIO (Paříž, Francie), které by na základě posunutého vlnočtu dvojně či trojně vazby poskytly jinou metodu stanovení afinity stříbrného či zlatného kationtu s různým dalším ligandem ke zkoumaným nenasyceným uhlovodíkům. Navíc by přidaly další informaci o celkové struktuře těchto komplexů. Pokusy generovat tyto π -komplexy pomocí hmotnostního spektrometru jiného výrobce však selhaly, což ještě více potvrdilo neshodnost generování těchto komplexů do plynné fáze.

6. Závěr

- 1) Byl vypracován postup pro stanovení vazebných disociačních energií pro komplexy nenasycených uhlovodíků (alkeny, alkyny, cyklické alkadieny a alleny) s kationty trifenylofosfínstříbrným a trifenylofosfínzlatným v plynné fázi pomocí CID experimentů v hmotnostním spektrometru založeném na iontové pasti. Ze získaných výsledků byly diskutovány vlivy druhu násobné vazby, substituce, cyklu a vzájemné pozice dvojných vazeb na hodnotu těchto energií v případě zlatných a stříbrných komplexů.
- 2) Byly experimentálně stanoveny hodnoty vazebných disociačních energií pro komplexy některých uhlovodíků s kationtem acetonitrilstříbrným. Stanovení hodnot pro ostatní uhlovodíky nebylo možné, jelikož se nepodařilo generovat odpovídající komplexy do plynné fáze s dostatečnou intenzitou.
- 3) Na základě vynikající shody experimentálně získaných hodnot s výsledky předpovězenými z teoretických výpočtů byl prozkoumán vliv druhého ligandu na *BDE* komplexů stříbrného kationtu s uhlovodíky metodami výpočetní chemie. Bylo ukázáno, že druhý ligand těchto komplexů hraje významnou roli nejen v samotné katalýze stříbrem, ale alespoň částečně by mohl vysvětlovat efekt stříbra ve zlatné katalýze.

7. Poděkování a omluvy

Má největší slova díky patří mým rodičům, bez nich bych nebyl na tomto světě a nepsal bych tyto řádky: Mami a tati, moc Vám děkuji za Vaši obrovskou podporu.

Paní profesorko Roithová, děkuji Vám za to, že jste mi umožnila nahlédnout na chemii z dosud nepoznaného úhlu a že jsem díky Vám poznal spoustu nových věcí, postupů a postojů nejen k chemii. Velmi si vážím Vaší trpělivosti (taktéž ji upřímně obdivuji) a toho, že jste mne ani jednou nezabila, i když jste pro to měla několik pádných důvodů.

Tono a Jirko, moc Vám děkuji za Vaši pomoc v laboratoři a za čas, který jste mi věnovali.

Všem ostatním členům naší skupiny děkuji za příjemnou pracovní atmosféru, taktéž děkuji všem lidem, kteří po mne čistili hmořák, a ještě jednou se jim moc omlouvám.

Moc děkuji Vám, pedagogický sbore mé alma mater, jmenovitě Vám, pane docente Veselý a pane doktore Dračínský, za to, že jste mi vysoce nadstandardně vycházeli vstříc s termíny zkoušek, což mi neskutečným způsobem pomohlo.

Radku, Davide, Béd'ο a Tomáši, děkuji Vám za skvělou přátelskou atmosféru nejen (a hlavně nejen) při studiu. Béd'ο, Tobě navíc děkuji za velmi přínosnou finální recenzi mé diplomové práce. Radku, Tobě (a Veronice) navíc i za vytištění barevných stránek.

Baruš by byla pěkně naštvaná, kdybych jí na tomto místě nějak pěkně a osobitě nepoděkoval: Baruš, pěkně Ti děkuji. Moc, beze srandy fakt moc.

Nakonec bych chtěl poděkovat Tobě, daňový poplatníku, za to, že to všechno platíš a díky tomu mohou lidé jako já bádát v oblasti základního výzkumu. Myslím, že oba dva doufáme v to, že Ti to jednou přinese něco hmatatelného. Já v to i věřím, tak v tom prosím Tě pokračuj.

8. Seznam literatury

- (1) Karpenko, V. *Chem. Listy* **1998**, 92, 894.
- (2) Šichmanová, Z. Diplomová práce; Masarykova univerzita v Brně; Přírodovědecká fakulta; 2007.
- (3) Karpenko, V. *Chem. Listy* **2009**, 103, 696.
- (4) Karpenko, V.; Norris, J. A. *Chem. Listy* **2002**, 96, 997.
- (5) Hashmi, A. S. K.; Hutchings, G. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 7896.
- (6) Álvarez-Corral, M.; Muñoz-Dorado, M.; Rodríguez-García, I. *Chem. Rev.* **2008**, 108, 3174.
- (7) Wang, D.; Cai, R.; Sharma, S.; Jirak, J.; Thummanapelli, S. K.; Akhmedov, N. G.; Zhang, H.; Liu, X.; Petersen, J. L.; Shi, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 9012.
- (8) Schmidbaur, H. *Naturwiss. Rundsch.* **1995**, 48, 443.
- (9) Schwemberger, W.; Gordon, W. *Chem. Zentralbl.* **1935**, 106, 514.
- (10) Raubenheimer, H. G.; Schmidbaur, H. *J. Chem. Educ.* **2014**. DOI: 10.1021/ed400782p
- (11) Gassman, P.; Meyer, G.; Williams, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 7741.
- (12) Teles, J. H.; Brode, S.; Chabanas, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, 37, 1415.
- (13) Roithová, J.; Janková, Š.; Jašíková, L.; Váňa, J.; Hybelbauerová, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, 51, 8378.
- (14) Fürstner, A.; Davies, P. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 3410.
- (15) Krause, N.; Winter, C. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 1994.
- (16) Hashmi, A. S. K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 5232.
- (17) Hashmi, A. S. K. *Gold Bull.* **2004**, 37, 51.
- (18) Ito, Y.; Sawamura, M.; Hayashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 6405.
- (19) Hashmi, A. S. K.; Frost, T. M.; Bats, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11553.
- (20) Kennedy-Smith, J. J.; Staben, S. T.; Toste, F. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4526.
- (21) Obradors, C.; Echavarren, A. M. *Acc. Chem. Res.* **2014**, 47, 902.
- (22) Aubert, C.; Fensterbank, L.; Garcia, P.; Malacria, M.; Simonneau, A. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 1954.
- (23) Hashmi, A. S. K.; Rudolph, M. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1766.
- (24) Rudolph, M.; Hashmi, A. S. K. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 2448.
- (25) Gorin, D. J.; Toste, F. D. *Nature* **2007**, 446, 395.

- (26) Schwarz, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 4442.
- (27) Hashmi, A. S. K. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 864.
- (28) Blanco Jaimes, M. C.; Rominger, F.; Pereira, M. M.; Carrilho, R. M. B.; Carabineiro, S. A. C.; Hashmi, A. S. K. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 4937.
- (29) Wang, Y.-M.; Lackner, A. D.; Toste, F. D. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 889.
- (30) Yeom, H.-S.; Shin, S. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 966.
- (31) Akana, J. A.; Bhattacharyya, K. X.; Müller, P.; Sadighi, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7736.
- (32) Wurm, T.; Mohamed Asiri, A.; Hashmi, A. S. K. *NHC–Au(I) Complexes: Synthesis, Activation, and Application In N-Heterocyclic Carbenes: Effective Tools for Organometallic Synthesis* (ed. Nolan, S. P.), Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Nēmecko, 2014, p 243.
- (33) Min, B. K.; Friend, C. M. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2709.
- (34) Xie, J.; Zheng, Y.; Ying, J. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 888.
- (35) Rosi, N. L.; Giljohann, D. A.; Thaxton, C. S.; Lytton-Jean, A. K. R.; Han, M. S.; Mirkin, C. A. *Science* **2006**, *312*, 1027.
- (36) Shaw, C. F. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2589.
- (37) Negishi, E.-i.; Kotori, M. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 6707.
- (38) Serratos, F. *Tetrahedron* **1961**, *16*, 185.
- (39) Yanagisawa, A.; Kageyama, H.; Nakatsuka, Y.; Asakawa, K.; Matsumoto, Y.; Yamamoto, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 3701.
- (40) Josephsohn, N. S.; Snapper, M. L.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4018.
- (41) Naodovic, M.; Yamamoto, H. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3132.
- (42) Wei, C.; Li, Z.; Li, C.-J. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4473.
- (43) Pandey, G.; Banerjee, P.; Gadre, S. R. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4484.
- (44) Tang, P.; Furuya, T.; Ritter, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12150.
- (45) Yamamoto, Y. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3199.
- (46) Monex Precious Metals. Live Current Prices. <http://www.monex.com/liveprices/> (staženo 25. srpna 2014).
- (47) Hashmi, A. S. K. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3180.
- (48) de Fremont, P.; Stevens, E. D.; Fructos, M. R.; Mar Diaz-Requejo, M.; Perez, P. J.; Nolan, S. P. *Chem. Commun.* **2006**, 2045.
- (49) Nevado, C.; Echavarren, A. M. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3155.

- (50) Tarselli, M. A.; Chianese, A. R.; Lee, S. J.; Gagné, M. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 6670.
- (51) Li, H.; Widenhoefer, R. A. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2671.
- (52) Weber, D.; Tarselli, M. A.; Gagné, M. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 5733.
- (53) Weber, D.; Gagné, M. R. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4962.
- (54) Weber, S. G.; Rominger, F.; Straub, B. F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 2863.
- (55) Hussong, M. W.; Rominger, F.; Krämer, P.; Straub, B. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 9372.
- (56) Zhu, Y.; Day, C. S.; Zhang, L.; Hauser, K. J.; Jones, A. C. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 12264.
- (57) Homs, A.; Escofet, I.; Echavarren, A. M. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5782.
- (58) Bayler, A.; Bauer, A.; Schmidbaur, H. *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 115.
- (59) Hamel, A.; Mitzel, N. W.; Schmidbaur, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5106.
- (60) Schmidbaur, H.; Hamel, A.; Mitzel, N. W.; Schier, A.; Nogai, S. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2002**, *99*, 4916.
- (61) Gorin, D. J.; Sherry, B. D.; Toste, F. D. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3351.
- (62) Zuccaccia, D.; Belpassi, L.; Macchioni, A.; Tarantelli, F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 4121.
- (63) Tang, Y.; Yu, B. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 12686.
- (64) Guérinot, A.; Fang, W.; Sircoglou, M.; Bour, C.; Bezzenine-Lafollée, S.; Gandon, V. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 5848.
- (65) Brooner, R. E. M.; Widenhoefer, R. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 11714.
- (66) Schmidbaur, H.; Schier, A. *Organometallics* **2009**, *29*, 2.
- (67) Burgess, J.; Steel, P. J. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2094.
- (68) Manard, M. J.; Kemper, P. R.; Bowers, M. T. *Int. J. Mass Spectrom.* **2005**, *241*, 109.
- (69) Barnett, N. J.; Slipchenko, L. V.; Gordon, M. S. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 7474.
- (70) Jašíková, L.; Roithová, J. *Organometallics* **2012**, *31*, 1935.
- (71) The Official Web Site of the Nobel Prize. <http://www.nobelprize.org> (staženo 23. srpna 2014).
- (72) Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature* **1985**, *318*, 162.
- (73) Green, L. C.; Wagner, D. A.; Glogowski, J.; Skipper, P. L.; Wishnok, J. S.; Tannenbaum, S. R. *Anal. Biochem.* **1982**, *126*, 131.
- (74) Aebersold, R.; Mann, M. *Nature* **2003**, *422*, 198.

- (75) Baker, M. *Nat. Methods* **2010**, 7, 157.
- (76) Dettmer, K.; Aronov, P. A.; Hammock, B. D. *Mass Spectrom. Rev.* **2007**, 26, 51.
- (77) Sleno, L.; Volmer, D. A. *J. Mass Spectrom.* **2004**, 39, 1091.
- (78) Cole, R. D. (ed.) *Electrospray Ionization Mass Spectrometry; Fundamentals, Instrumentation and Applications*, Wiley-Interscience, New York, USA, 1997.
- (79) Fenn, J.; Mann, M.; Meng, C.; Wong, S.; Whitehouse, C. *Science* **1989**, 246, 64.
- (80) Whitehouse, C. M.; Dreyer, R. N.; Yamashita, M.; Fenn, J. B. *Anal. Chem.* **1985**, 57, 675.
- (81) Ferguson, E. E. *Mass Spectrom. Rev.* **2007**, 26, 142.
- (82) Waite, J. H.; Niemann, H.; Yelle, R. V.; Kasprzak, W. T.; Cravens, T. E.; Luhmann, J. G.; McNutt, R. L.; Ip, W.-H.; Gell, D.; De La Haye, V.; Müller-Wordag, I.; Magee, B.; Borggren, N.; Ledvina, S.; Fletcher, G.; Walter, E.; Miller, R.; Scherer, S.; Thorpe, R.; Xu, J.; Block, B.; Arnett, K. *Science* **2005**, 308, 982.
- (83) Blagojevic, V.; Petrie, S.; Bohme, D. K. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **2003**, 339, L7.
- (84) Armentrout, P. B. *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 430.
- (85) Hinderling, C.; Plattner, D. A.; Chen, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, 36, 243.
- (86) Hinderling, C.; Adlhart, C.; Chen, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, 37, 2685.
- (87) Adlhart, C.; Chen, P. *Helv. Chim. Acta* **2000**, 83, 2192.
- (88) Chen, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, 42, 2832.
- (89) Ebner, C.; Müller, C. A.; Markert, C.; Pfaltz, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 4710.
- (90) Roithová, J. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 547.
- (91) Beel, R.; Kobialka, S.; Schmidt, M. L.; Engeser, M. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 3293.
- (92) Santos, L. S. (ed.) *Reactive Intermediates: MS Investigations in Solution*; Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Německo, 2009.
- (93) Girod, M.; Moyano, E.; Campbell, D. I.; Cooks, R. G. *Chem. Sci.* **2011**, 2, 501.
- (94) Steill, J. D.; Oomens, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 13570.
- (95) Schröder, D. *Acc. Chem. Res.* **2012**, 45, 1521.
- (96) Thiel, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, 53, 8605.
- (97) Hehre, W. J.; Radom, L.; Schleyer, P. v. R.; Pople, J. A. *Ab initio Molecular Orbital Theory*; Wiley, New York, USA, 1986.
- (98) Dreizler, R. M.; Engel, E. *Density Functional Theory*; Springer, Berlín, Německo, 2011.
- (99) Maseras, F.; Lledós, A. (eds.) *Computational Modeling of Homogeneous Catalysis*; Kluwer, Dordrecht, Nizozemí, 2002.

- (100) Hansmann, M. M.; Rominger, F.; Hashmi, A. S. K. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1552.
- (101) Comas-Vives, A.; Ujaque, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *135*, 1295.
- (102) Paul, W.; Steinwedel, H. *Z. Naturforsch.* **1953**, *8a*, 448.
- (103) Zins, E.-L.; Pepe, C.; Schröder, D. *J. Mass Spectrom.* **2010**, *45*, 1253.
- (104) Gabelica, V.; Pauw, E. D. *Mass Spectrom. Rev.* **2005**, *24*, 566.
- (105) Di Marco, V. B.; Bombi, G. G. *Mass Spectrom. Rev.* **2006**, *25*, 347.
- (106) Dean, R. B.; Dixon, W. J. *Anal. Chem.* **1951**, *23*, 636.
- (107) Gaussian 09, Revision D.01, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J.; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA, 2009.
- (108) Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 664.
- (109) Zhao, Y.; Truhlar, D. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215.
- (110) LaLonde, R. L.; Brenzovich, J. W. E.; Benitez, D.; Tkatchouk, E.; Kelley, K.; Goddard, I. I. I. W. A.; Toste, F. D. *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 226.
- (111) Schulz, J.; Jašíková, L.; Škríba, A.; Roithová, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11513.
- (112) Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
- (113) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.
- (114) Boys, S. F.; Bernardi, F. *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553.
- (115) Simon, S.; Duran, M.; Dannenberg, J. J. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 11024.
- (116) Holloway, C. E.; Melnik, M.; Nevin, W. A.; Liu, W. *J. Coord. Chem.* **1995**, *35*, 85.
- (117) Colman, M. R.; Newbound, T. D.; Marshall, L. J.; Noirot, M. D.; Miller, M. M.; Wulfsberg, G. P.; Frye, J. S.; Anderson, O. P.; Strauss, S. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2349.

- (118) Seppelt, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1993**, *32*, 1025.
- (119) Hashmi, A. S. K.; Toste F. D. (eds.) *Modern Gold Catalyzed Synthesis*; Wiley-VCH Verlag Weinheim, Německo, 2012.
- (120) Bates, R. W.; Satcharoen, V. *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 12.
- (121) Shevchenko, A.; Wilm, M.; Vorm, O.; Mann, M. *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 850.
- (122) Attygalle, A. B.; Kharbatia, N.; Bialecki, J.; Ruzicka, J.; Svatoš, A.; Stauber, E. J. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2006**, *20*, 2265.
- (123) Sigma-Aldrich[®]. 348198 - (1,5-Cyclooctadiene)(hexafluoroacetylacetonato)silver(I)-
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/348198>
(staženo 26. srpna 2014).
- (124) *Gmelin's Handbuch der Anorganischen Chemie*. Vol.61, T1. B5., Springer, Berlín, Německo, 1975.
- (125) Munakata, M.; Wu, L. P.; Ning, G. L. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *198*, 171.
- (126) Zang, S.-Q.; Han, J.; Mak, T. C. W. *Organometallics* **2009**, *28*, 2677.
- (127) Zheng, S.-L.; Tong, M.-L.; Tan, S.-D.; Wang, Y.; Shi, J.-X.; Tong, Y.-X.; Lee, H. K.; Chen, X.-M. *Organometallics* **2001**, *20*, 5319.
- (128) Nikolova-Damyanova, B. *Silver Ion Chromatography In Advances in Lipid Methodology - One* (ed. Christie, W. W.), Oily Press, Ayr, Skotsko, Velká Británie, 1992, p 181.
- (129) Bayler, A.; Schier, A.; Bowmaker, G. A.; Schmidbaur, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7006.
- (130) Purvis, G. D.; Bartlett, R. J. *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1910.
- (131) Bennett, S. W.; O'Neal, K. *U. Chem. Ed.* **1998**, *2*, 58.
- (132) Hirsch, K. A.; Wilson, S. R.; Moore, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10401.

Úvodní obrázek:

Originál: *Rosarium philosophorum* (nedatováno);

- (A) MPUUC. Rosarium3. <http://www.mpuuc.org/images/Rosarium3.JPG>
(staženo 10. srpna 2014)