

Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta
Katedra organické chemie

Charles University in Prague, Faculty of Science
Department of Organic Chemistry

Doktorský studijní program: Organická chemie
Ph.D. study program: Organic chemistry

Autoreferát disertační práce
Summary of the Ph.D. Thesis



Výzkum reakcí katalyzovaných zlatem
Research of gold catalyzed reactions

Mgr. Lucie Jašíková

Školitelka/Supervisor: Prof. Mgr. Jana Roithová, Ph.D.

Praha, 2016

Abstrakt

V předkládané disertační práci se zabývám výzkumem reakcí katalyzovaných zlatem. Jako hlavní experimentální metodu jsem použila hmotnostní spektrometrii spojenou s elektrosprejovou ionizací. Abych získala ucelený pohled do studované problematiky, použila jsem také infračervenou multifotonovou disociační spektroskopii, spektroskopii nukleární magnetické rezonance a kvantově chemické výpočty. V první části disertační práce jsem se zaměřila na studium interakce zlatného kationtu s nenasycenými uhlovodíky. Ve druhé části jsem studovala afinitu zlatného nebo stříbrného kationtu k zlatným acetylidům. V poslední části disertační práce jsem zkoumala mechanismus adice methanolu na alkyne katalyzované zlatem. Zjistila jsem, že se zlatný kationt silněji váže k zlatným acetylidům než k neaktivovaným trojným CC vazbám. Ukázala jsem, že komplexy obsahující dvě zlata představují klíčové intermediáty v mechanismu adice methanolu na alkyne a že ligand vázaný na atom zlata hraje zásadní roli v určení mechanismu.

Abstract

The main focus of the current dissertation thesis is research of gold catalyzed reactions. I was using mass spectrometry as the primary research technique. I complemented the results with infrared multiphoton dissociation spectroscopy, nuclear magnetic resonance spectroscopy and quantum chemical calculations. I have investigated the interaction of the gold(I) cation with unsaturated hydrocarbons in the first part of my thesis. Secondly, I have studied gold(I) or silver(I) affinity to gold acetylides. In the last part, I have investigated the reaction mechanism of a gold mediated addition of methanol to alkynes. I found out that the gold(I) cation interacts stronger with gold acetylides than with nonactivated triple CC bonds. I showed that the complexes containing two gold atoms represent the key intermediates in the mechanism of addition of methanol to alkynes and that the ligand on the gold catalyst plays a fundamental role in the determination of the mechanism.

Seznam zkratek

BDE	vazebná energie
BSSE	superpoziční chyba báze
CID	disociace vyvolaná srážkou
DFT	teorie funkcionálu hustoty
ESI	elektrosprejová ionizace
FEL	laser na volných elektronech
IČMFD	infračervená multifotonová disociace
IPr	1,3-bis(2,6-diisopropylfenyl)imidazol-2-yliden
NHC	<i>N</i> -heterocyklický karben
NMR	nukleární magnetická rezonance
MS	hmotnostní spektrometrie
L-CID	disociace ligandu vyvolaná srážkou
SP	single point
TsOH	<i>p</i> -toluensulfonová kyselina

List of abbreviations

BDE	binding energy
BSSE	basis set superposition error
CID	collision induced dissociation
DFT	density functional theory
DRL	delayed reactant labeling
ESI	electrospray ionization
FEL	free electron laser
IRMPD	infrared multiphoton dissociation
IPr	1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene
NHC	<i>N</i> -heterocyclic carbene
NMR	nuclear magnetic resonance
MS	mass spectrometry
L-CID	ligand collision-induced dissociation
SP	single point
TsOH	<i>p</i> -toluenesulfonic acid

Obsah / Contents

Česky	1
1 Úvod	1
2 Cíle práce	1
3 Metodika	2
4 Výsledky a diskuze	2
4.1 Interakce zlatného kationtu $\text{Au}(\text{PMe}_3)^+$ s nenasycenými uhlovodíky . . .	2
4.2 Interakce zlatných acetylidů se zlatným nebo stříbrným kationtem . . .	5
4.3 Mechanismus adice nukleofilů na alkyne katalyzované zlatem	10
5 Závěr	13
English	16
6 Introduction	16
7 Aims of the study	16
8 Methods	17
9 Results and discussion	17
9.1 Interaction of the Gold(I) Cation $\text{Au}(\text{PMe}_3)^+$ with Unsaturated Hydrocarbons	17
9.2 Interaction of Gold Acetylides with Gold(I) or Silver(I) Cations	20
9.3 Mechanism of Gold Catalyzed Addition of Nucleophiles to Alkynes . .	24
10 Conclusions	28
Literatura / References	30
Curriculum vitae	33
Seznam publikací/ Selected publications	34

Česky

1 Úvod

V rámci předkládané disertační práce se zabývám výzkumem reakcí katalyzovaných zlatem. Funkcionalizace násobných CC vazeb katalyzovaná komplexy jednomocného zlata představuje v poslední době jednu z nejdynamičtější se rozvíjejících oblastí ve výzkumu organokovových reakcí.¹ Příkladem takových reakcí katalyzovaných zlatem může být cykloadice enynů nebo adice nukleofilů na násobné CC vazby.²⁻⁵ Všeobecně přijímaný mechanismus těchto reakcí zahrnuje v prvním kroku aktivaci substrátu pomocí π -koordinace ke zlatu. Jelikož π -komplexy mezi zlatným katalyzátorem a nenasycenými uhlovodíky představují klíčovou roli v celém mechanismu reakce, jsou předmětem intenzivního výzkumu.⁶⁻⁸ Další možností jak aktivovat substrát v reakcích katalyzovaných zlatem je kromě π -aktivace také σ, π -duální aktivace, u které vznikají jako možné intermediáty dinukleární komplexy zlata. Tyto komplexy můžeme rozdělit do dvou skupin. Do první skupiny můžeme zařadit σ, π -dikoordinované acetylidy.⁹⁻¹² Do druhé skupiny patří *gem*-diaurované vinyl nebo aryl komplexy.^{13, 14} Předpokládá se, že dinukleární komplexy představují klíčový intermediát v adici nukleofilů na trojnou CC vazbu.^{13, 15-17} Nicméně zde existují různé názory na roli těchto komplexů v reakčním mechanismu. Jedni navrhují, že diaurované intermediáty nejsou aktivní součástí katalytického cyklu a tvoří se jen jako vedlejší produkt reakce.^{15, 16} Druhá skupina zastává názor, že adice nukleofilů na alkyny probíhá tzv. duálním mechanismem, kde diaurované komplexy jsou aktivní součástí katalytického cyklu.^{13, 17}

2 Cíle práce

- určit vazebné energie mezi nenasycenými uhlovodíky a $\text{Au}(\text{PMe}_3)^+$
- určit strukturu zlatných acetylidů se zlatným nebo stříbrným kationtem a vazebné energie pro ztrátu $\text{Au}(\text{PMe}_3)^+$, $\text{Au}(\text{PMe}_3)_2^+$ nebo $\text{Ag}(\text{PMe}_3)^+$
- studovat mechanismus adice nukleofilů na alkyny katalyzované zlatem

3 Metodika

Hlavní experimentální metodou byla hmotnostní spektrometrie (MS). Experimenty jsem prováděla na tandemovém hmotnostním spektrometru Finnigan TSQ 7000 s geometrií QQQ (Q - kvadrupól, O - oktupól).¹⁸ Ionty jsou v tomto hmotnostním spektrometru tvořeny pomocí elektrosprejové ionizace (ESI). Sledování změn fragmentace v závislosti na kolizní energii vede k podrobnějším rozpadovým diagramům. Pro jednotlivé fragmentace je možné určit vazebné energie (BDE). Pro analýzu rozpadových diagramů jsem použila program L-CID (ligand collision-induced dissociation, disociace ligandu vyvolaná srážkou), který byl vyvinut Chenem a spolupracovníky.¹⁹

Infračervenou multifotonovou disociační (IČMFD) spektroskopii jsem použila pro určení struktury iontů v plynné fázi. IČMFD spektra jsem měřila v laboratoři CLIO (Center Laser Infrarouge d'Orsay) v Paříži.²⁰ IČMFD spektroskopie využívá infračerveného laseru na volných elektronech (FEL - free electron laser). Záření laseru je přivedeno do hmotnostního spektrometru Bruker Esquire 3000. IČMFD spektrum jsem získala ze závislosti fragmentačního výtěžku na vlnové délce infračerveného světla.

NMR spektra jsem měřila na přístroji Varian NMR System 300 MHz v roztoku CD₃OD. Jako vnitřní standard jsem použila CD₂Cl₂.

Pro kvantově chemické výpočty jsem využila program Gaussian 09.²¹ Pro určování vazebných energií a pro získání teoretických infračervených spekter jsem použila hybridní funkcionál mPW1PW91.²² Pro studium mechanismu adice methanolu na alkyne jsem použila hybridní funkcionál B3LYP²³ s empirickou korekcí disperzních interakcí D3.²⁴

4 Výsledky a diskuze

4.1 Interakce zlatného kationtu Au(PMe₃)⁺ s nenasycenými uhlovodíky

Pro určení vazebných energií mezi nenasycenými uhlovodíky a Au(PMe₃)⁺ jsem jako experimentální metodu použila hmotnostní spektrometrii. Ionty jsem generovala pomocí elektrosprejové ionizace (ESI) methanolového roztoku AuCl(PMe₃) a nenasycených uhlovodíků C_nH_m (benzen, styren, pent-1-en, pent-1-yn, pent-2-yn, fenylacetylen, cyklookten, cyklookta-1,5-dien nebo cyklookta-1,3-dien). Prvním kvadrupólem jsem vybrala ionty odpovídající komplexu [Au(PMe₃)(C_nH_m)]⁺. Vybrané ionty byly disociovány v kolizní cele srážkou s neutrálními atomy xenonu. Docházelo k ztrátě

Tabulka 4.1: Experimentální vazebné energie (BDE) určené pomocí L-CID programu a teoretické vazebné energie (BDE_{teor})^a pro ztrátu C_nH_m z komplexu $[Au(PMe_3)(C_nH_m)]^+$. Relativní rychlostní konstanty k_{rel} pro výměnné reakce mezi $[Au(PMe_3)(C_nH_m)]^+$ a fenylacetylenem^b.

C_nH_m	BDE [eV]	BDE_{teor} [eV]	k_{rel}
benzen	$1,68 \pm 0,03$	1,31	$0,461 \pm 0,017$
styren	$1,85 \pm 0,04$	1,61	$0,435 \pm 0,025$
pent-1-en	$1,82 \pm 0,05$	1,57	$0,315 \pm 0,029$
pent-1-yn	$1,88 \pm 0,07$	1,60	$0,129 \pm 0,011$
pent-2-yn	$1,91 \pm 0,04$	1,69	$0,015 \pm 0,002$
fenylacetylen	$1,87 \pm 0,04$	1,64	-
cyklookten	$1,89 \pm 0,02$	1,72	$0,018 \pm 0,002$
cyklookta-1,5-dien	$1,93 \pm 0,03$	1,83	$0,006 \pm 0,002$
cyklookta-1,3-dien	$1,83 \pm 0,03$	1,63	$0,072 \pm 0,007$

^aTeoretické vazebné energie (BDE_{teor}) jsem spočítala pomocí metody mPW1PW91/cc-pVTZ:LanL2DZ s korekcí na BSSE.

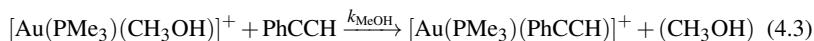
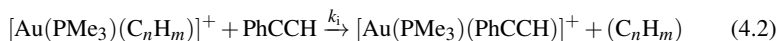
^bTlak fenylacetyleny v kolizní cele byl 0,2 mTorr.

nenasyceného uhlovodíku (C_nH_m):



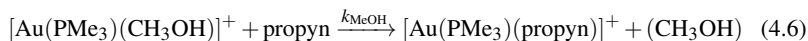
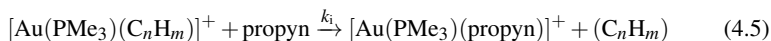
Sledováním změn fragmentace v závislosti na kolizní energii jsem získala podrobnější rozpadové diagramy pro všechny studované komplexy. Pro analýzu rozpadových diagramů jsem použila program L-CID¹⁹ a pomocí tohoto programu jsem získala vazebné energie mezi nenasyčenými uhlovodíky a zlatým kationtem (Tab. 4.1).

Pomocí hmotnostní spektrometrie jsem také studovala výměnné reakce u komplexů $[Au(PMe_3)(C_nH_m)]^+$, kde C_nH_m je benzen, styren, pent-1-en, pent-1-yn, pent-2-yn, cyklookten, cyklookta-1,5-dien nebo cyklookta-1,3-dien, s fenylacetylenem. Prvním kvadrupólem jsem nejdříve vybrala studovaný komplex $[Au(PMe_3)(C_nH_m)]^+$. Tento ion jsem poté v kolizní cele srážela s fenylacetylenem při nulové kolizní energii (Rov. 4.2). Reakční rychlost výměny k_i byla normalizovaná na reakční rychlost k_{MeOH} výměny methanolu za fenylacetylen v komplexu $[Au(PMe_3)(CH_3OH)]^+$ (Rov. 4.3). Výsledné relativní rychlostní konstanty k_{rel} (Rov. 4.4) jsem uvedla v Tab. 4.1.



$$k_{\text{rel}} = \frac{k_i}{k_{\text{MeOH}}} \quad (4.4)$$

Dále jsem studovala výměnné reakce pro malé nenasyčené uhlovodíky (acetylen, ethylen a buta-1,3-dien) v komplexech $[\text{Au}(\text{PMe}_3)(\text{C}_n\text{H}_m)]^+$ s propynem jako neutrálním reaktantem v kolizní cele (Rov. 4.5 a Tab. 4.2). Rychlostní konstantu k_i jsem znovu normalizovala na výměnnou reakci v komplexu $[\text{Au}(\text{PMe}_3)(\text{CH}_3\text{OH})]^+$ (Rov. 4.6).



Vazebné energie mezi zlatným kationtem a nenasyčenými uhlovodíky jsem také studovala pomocí teoretických výpočtů. U všech studovaných komplexů jsem zjistila, že teoretické vazebné energie jsou nižší než experimentální o 0,1 - 0,37 eV, což je nejspíše dáno nepřesným popsáním koordinační vazby mezi zlatem a nenasyčenými uhlovodíky pomocí DFT (Tab. 4.1 a 4.2).

Určila jsem vazebné energie mezi $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$ a nenasyčenými C₅ - C₈ uhlovodíky. Výsledky ukazují, že se zlatný kationt silněji koordinuje k trojně vazbě, kdežto nejslabší interakci má k aromatickému kruhu (Tab. 4.1). Ukázala jsem, že vazebná energie mezi zlatným kationtem a trojnou CC vazbou je o 0,1 eV větší než pro dvojnou CC vazbu a o 0,2 eV větší než pro interakci s aromatickým kruhem. Stejný trend jsem potvrdila i z měření relativních rychlostní konstant k_{rel} , které klesají s rostoucí vazebnou energií uhlovodíků k zlatnému kationtu (Tab. 4.1 a Obr. 4.1). Dále jsem studovala interakci zlatného kationtu s malými nenasyčenými uhlovodíky (ace-

Tabulka 4.2: Relativní rychlostní konstanty k_{rel} pro výměnné reakce mezi $[\text{Au}(\text{PMe}_3)(\text{C}_n\text{H}_m)]^+$ a propynem^a a teoretické vazebné energie (BDE_{teor})^b pro ztrátu C_nH_m z komplexu $[\text{Au}(\text{PMe}_3)(\text{C}_n\text{H}_m)]^+$.

C_nH_m	k_{rel}	BDE_{teor} [eV]
acetylen	$0,52 \pm 0,05$	1,27
ethylen	$0,41 \pm 0,05$	1,41
propyn		1,51
propen		1,52
but-2-yn		1,64
but-2-en		1,56
buta-1,3-dien	$0,11 \pm 0,01$	1,50
penta-1,3-dien		1,65
hexa-2,4-dien		1,62

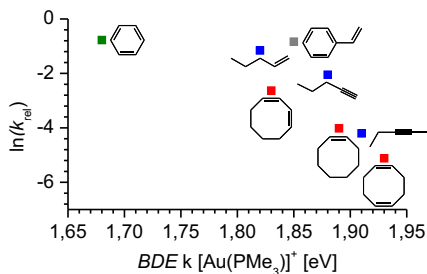
^aTlak propynu v kolizní cele byl 0,2 mTorr.

^bTeoretické vazebné energie (BDE_{teor}) jsem spočítala pomocí metody mPW1PW91/cc-pVTZ:LanL2DZ s korekcí na BSSE.

tylen, ethylen, propyn a propen). Z výsledků je zřejmé, že alkyl a aryl substituenty na trojné CC vazbě mají zásadní vliv na sílu interakce mezi zlatem a trojnou CC vazbou (Tab. 4.2). Acetylen má menší vazebnou energii k zlatnému kationtu než ethylen, což se ukazuje jako důležitý výsledek vzhledem k modelovým studiím, ve kterých se často používají malé substráty jako ekvivalent ke skutečným větším reaktantům. Pokud se v těchto studiích nevezme v potaz efekt substituentů můžou být získány zavádějící výsledky. Stejně tak konkurenční koordinace mezi vnitřní trojnou a terminální dvojnou vazbou, jak ukazují výsledky pro but-2-en a propyn, může vést přednostně k interakci zlata s dvojnou vazbou. Tyto výsledky mohou být nápomocny např. při studování mechanismu zlatem katalyzované cyklizace diynů nebo enynů, kde reaktanty s vnitřní a terminální trojnou vazbou poskytují různé produkty nebo reakce pravděpodobně probíhají jiným mechanismem.^{25–27}

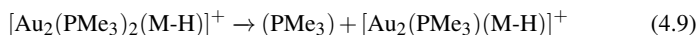
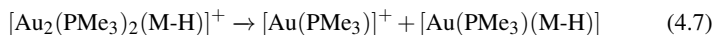
4.2 Interakce zlatných acetylidů se zlatným nebo stříbrným kationtem

Dále jsem studovala diaurované a smíšené (obsahující zlatu a stříbro) komplexy sloučenin obsahujících jednu nebo dvě trojné CC vazby. Pro určení vazebných energií v komplexech $[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2(\text{M}-\text{H})]^+$, kde M je fenylacetylen, diethyl 2-propargylmalonát, diethyl 2,2-dipropargylmalonát nebo diethyl 2-butylyl-2-propargylmalonát jsem jako experimentální metodu použila hmotnostní

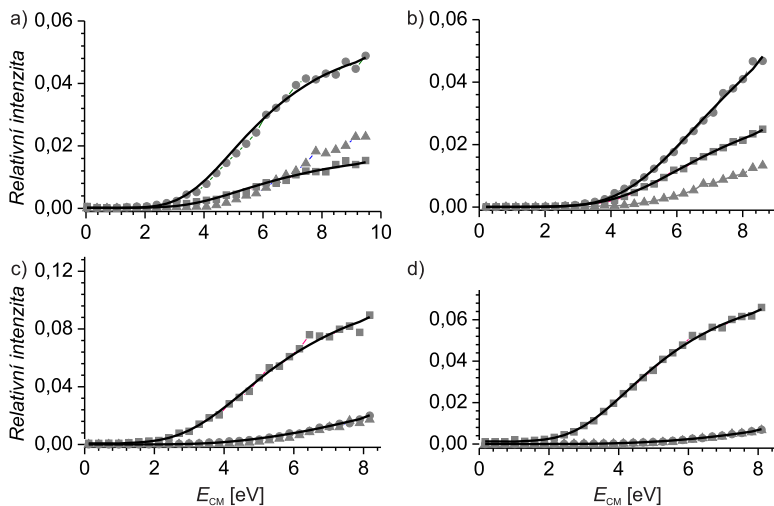


Obrázek 4.1: Závislost $\ln(k_{\text{rel}})$ na vazebné energii (BDE) studovaných nenasyčených uhlovodíků k zlatnému kationtu $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$.

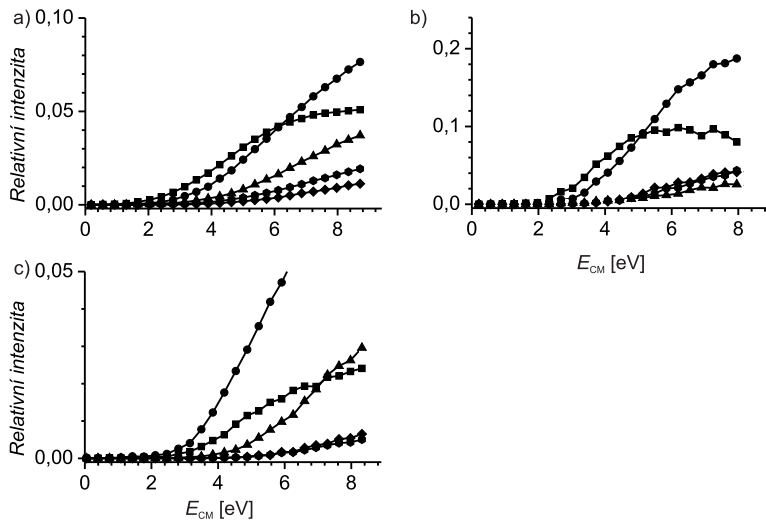
spektrometrii. Disociace vyvolaná srážkou s neutrálními atomy xenonu u komplexů $[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2(\text{M-H})]^+$ vedla ke vzniku tří fragmentačních kanálů, které odpovídají ztrátě $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$ (Rov. 4.7), $[\text{Au}(\text{PMe}_3)_2]^+$ (Rov. 4.8) a (PMe_3) (Rov. 4.9) (Obr. 4.2). Sledováním změn fragmentace v závislosti na kolizní energii jsem získala podrobnější rozpadové diagramy pro všechny studované komplexy. Pro analýzu rozpadových diagramů jsem použila program L-CID.¹⁹ Fitovala jsem fragmentační kanály pro ztrátu $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$ a $[\text{Au}(\text{PMe}_3)_2]^+$ (Tab. 4.3).



Dále jsem pomocí hmotnostní spektrometrie studovala smíšené komplexy acetylidů s kationtem stříbra a (trimethylfosfino)zlatným kationtem $[\text{AuAg}(\text{PMe}_3)(\text{M-H})]^+$, kde M je diethyl 2-propargylmalonát, diethyl 2,2-dipropargylmalonát nebo diethyl 2-butynyl-2-propargylmalonát. Disociace vyvolaná srážkou neutrálními atomy xenonu u komplexů $[\text{AuAg}(\text{PMe}_3)(\text{M-H})]^+$ vedla ke vzniku pěti fragmentačních kanálů, které odpovídají ztrátě $[\text{Ag}(\text{PMe}_3)]^+$ (Rov. 4.10), $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$ (Rov. 4.11), (PMe_3) (Rov. 4.12), Ag^+ (Rov. 4.13) a $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{H}_2)]^+$ (Rov. 4.14) (Obr. 4.3). Protože fragmentace smíšených komplexů byla moc složitá, nemohla jsem použít k určení vazebných

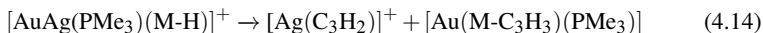
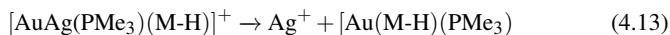
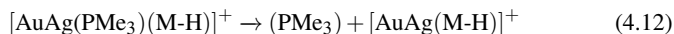


Obrázek 4.2: Rozpadové diagramy komplexů $[Au_2(PMe_3)_2(M-H)]^+$, kde M je a) fenylacetylen, b) diethyl 2-propargylmalonát, c) diethyl 2,2-dipropargylmalonát a d) diethyl 2-butynyl-2-propargylmalonát, v závislosti na kolizní energii jsou znázorněny pomocí symbolů. Plnou čarou jsou znázorněny fity získané pomocí programu L-CID. Kroužky je znázorněna ztráta $[Au(PMe_3)]^+$, čtverci $[Au(PMe_3)_2]^+$ a trojúhelníky (PMe_3).



Obrázek 4.3: Rozpadové diagramy komplexů $[\text{AuAg}(\text{PMe}_3)(\text{M-H})]^+$, kde M je a) diethyl 2-propargylmalonát, b) diethyl 2,2-dipropargylmalonát a c) diethyl 2-butynyl-2-propargylmalonát, v závislosti na kolizní energii jsou znázorněny pomocí symbolů. Čtverci je znázorněna ztráta $[\text{Ag}(\text{PMe}_3)]^+$, kroužky $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$, trojúhelníky (PMe_3) , šestiúhelníky Ag^+ a kosočtverci $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{H}_2)]^+$.

energií L-CID program.



Tabulka 4.3: Experimentální vazebné energie (BDE) určené pomocí L-CID programu a teoretické vazebné energie (BDE_{teor})^a pro diaurované a smíšené komplexy.^b

ztráta	BDE [eV] [Au(PMe ₃)] ⁺	BDE _{teor} [eV] [Au(PMe ₃)] ⁺	BDE [eV] [Au(PMe ₃) ₂] ⁺	BDE _{teor} [eV] [Au(PMe ₃) ₂] ⁺
[Au ₂ (PMe ₃) ₂ (PhCC)] ⁺	2,37 ± 0,03	2,66	2,58 ± 0,05	2,22
[Au ₂ (PMe ₃) ₂ ((monoy)n-H)] ⁺	2,53 ± 0,07	2,90	2,46 ± 0,06	2,42
[Au ₂ (PMe ₃) ₂ ((diyn)-H)] ⁺	2,63 ± 0,03	2,67	2,21 ± 0,04	2,22
[Au ₂ (PMe ₃) ₂ ((mediyn)-H)] ⁺	2,80 ± 0,10	2,72	2,22 ± 0,02	2,26
ztráta	[Au(PMe ₃)] ⁺		[Ag(PMe ₃)] ⁺	
[AuAg(PMe ₃)((monoy)n-H)] ⁺	3,59		3,51	
[AuAg(PMe ₃)((diyn)-H)] ⁺	3,53		3,36	
[AuAg(PMe ₃)((mediyn)-H)] ⁺	3,58		3,40	

^aTeoretické vazebné energie (BDE_{teor}) jsem spočítala pomocí metody mPW1PW91/cc-pVDZ:LanL2DZ(SP:cc-pVTZ:LanL2TZ) s korekcí na BSSE.

^bMonyn je diethyl 2-propargylmalonát, diyn je diethyl 2,2-dipropargylmalonát a mediyn je diethyl 2-butynyl-2-propargylmalonát.

Určila jsem vazebné energie pro komplexy mezi $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$ nebo stříbrným kationtem a různými zlatnými acetylidy (Tab. 4.3). Výsledky ukazují, že kation zlata stejně jako kation stříbra se váže silněji k zlatným acetylidům než k neaktivovaným trojným CC vazbám. Rozdíl mezi vazebnými energiemi $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$ k zlatným acetylidům a neaktivovaným trojným vazbám se pohybuje okolo 0,5 eV. Studovala jsem také struktury diaurovaných a smíšených komplexů. Ukázala jsem, že komplex $[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2(\text{PhCC})]^+$ je geminálně diaurovaný, kdežto komplexy $[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2(\text{M-H})]^+$, kde M je diethyl 2-propargylmalonát, diethyl 2,2-dipropargylmalonát a diethyl 2-butynyl-2-propargylmalonát, představují tzv. dinukleární σ, π -acetylidy zlata. Jeden kation zlata se váže σ vazbou na trojnou vazbu a druhý kation zlata interaguje se stejnou trojnou vazbou pomocí π -koordinace. V případě smíšených komplexů se stejně jako v předchozím případě kation zlata váže σ vazbou na trojnou vazbu a kation stříbra interaguje pomocí π -koordinace s oběma trojnými vazbami. Podle Mullikenovy populační analýzy oba atomy aktivované trojné vazby nesou záporný náboj jak v případě dizlatných tak smíšených komplexů. Tudiž tvorba komplexů mezi zlatnými acetylidy a zlatným nebo stříbrným kationtem vede k deaktivaci studovaných alkynů vůči nukleofilní adici.

Tabulka 4.4: Rychlostní konstanty v $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ získané pomocí NMR spektroskopie.

katalyzátor	k_1	k_2	k_{11}	k_{22}
Au(PPh ₃)	$0,19 \pm 0,03$	$0,12 \pm 0,02$	$1,3 \pm 0,3$	51 ± 14
Au(PPh ₃)/TsOH	$0,26 \pm 0,01$	$0,18 \pm 0,01$	$3,4 \pm 0,8$	56 ± 40
Au(IPr)	$5,6 \pm 0,3$	$16,9 \pm 0,9$	$0,3 \pm 0,1$	$7,2 \pm 0,7$
Au(IPr)/TsOH	$7,2 \pm 0,9$	30 ± 6	$1,4 \pm 0,3$	120 ± 4
Au(PPh ₃)/Au(IPr)	$1,0 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,3$	3 ± 2	27 ± 5
Au(PPh ₃)/Au(IPr)/TsOH	$1,1 \pm 0,2$	$3,8 \pm 0,2$	2 ± 1	81 ± 15

4.3 Mechanismus adice nukleofilů na alkyne katalyzované zlatem

Nakonec jsem studovala kinetiku reakčních intermediátů u zlatem katalyzované adice nukleofilů na alkyne. Zaměřila jsem se na studii adice methanolu na 1-fenylpropyn katalyzovanou různými zlatnými katalyzátory (AuCl(PPh₃) a/nebo AuCl(IPr)) pomocí hmotnostní spektrometrie spojené s elektrosprejovou ionizací, NMR spektroskopie a teoretických výpočtů.

Výsledky získané pomocí NMR spektroskopie ukazují, že první adice methanolu na 1-fenylpropyn katalyzovaná pomocí AuCl(IPr) je mnohokrát rychlejší než adice druhého methanolu (Tab. 4.4). Pro obě reakce platí, že přednostně vzniká produkt C2 adice. Pokud jsem k reakční směsi přidala kyselinu, probíhaly obě reakce rychleji (Tab. 4.4). Pomocí hmotnostní spektrometrie a nově vyvinuté metody zpožděného značení reaktantu jsem zjistila, že diaurovaný komplex $[\text{Au}_2(\text{IPr})_2(\text{PhCCCH}_3, \text{CH}_3\text{O})]^+$ $5\text{-}^5\text{IPr}$ není v rovnováze ani s reaktanty nebo produkty, ale tvoří stabilní komplex, který se rozpadá jen velmi pomalu. To je důvod, proč reakce neprobíhá přes tvorbu diaurovaných intermediátů, které v tomto případě tvoří vedlejší produkt reakce.

Adice methanolu na 1-fenylpropyn katalyzovaná pomocí AuCl(PPh₃) je pomalejší než reakce katalyzovaná zlatným katalyzátorem obsahující karbenový ligand (Tab. 4.4). Hlavním důvodem je velmi pomalá první adice methanolu. Nicméně druhá adice methanolu je rychlejší než první adice, a dokonce je rychlejší než analogická reakce katalyzovaná pomocí AuCl(IPr). Regioselektivita je u první adice methanolu opačná než pro reakci katalyzovanou AuCl(IPr) a přednostně vzniká produkt C1 adice. Nicméně u druhé adice methanolu vzniká rychleji stejně jako pro AuCl(IPr) produkt C2 adice. Obě reakce jsou v případě katalýzy AuCl(PPh₃) urychleny přidáním kyseliny (Tab. 4.4). Pomocí metody zpožděného značení reaktantu jsem zjistila, že v pří-

Tabulka 4.5: Poločasy života komplexu $5\text{-}5^{\text{PPh}_3}$ $[\text{Au}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{PhCCCH}_3, \text{CH}_3\text{O})]^+$ a rychlostní konstanty k_{III} odpovídající zániku komplexu $5\text{-}5^{\text{PPh}_3}$.

katalyzátor	přidaný reaktant	aditiva	$5\text{-}5^{\text{PPh}_3}$	$5\text{-}5^{\text{PPh}_3}$
			$t_{1/2}$ [min]	k_{III} [min^{-1}]
Au(PPh ₃)/ 1,2 ekv. Ag	CD ₃ OH	-	11,3 ± 1,7	0,063 ± 0,009
	CD ₃ OD	-	12,2 ± 0,8	0,057 ± 0,004
Au(PPh ₃)/ 0,5 ekv. Ag	CD ₃ OH	-	10,9 ± 1,1	0,064 ± 0,007
Au(PPh ₃)/ 2 ekv. Ag	CD ₃ OH	-	10,3 ± 0,8	0,068 ± 0,005
Au(PPh ₃)/ 5 ekv. Ag	CD ₃ OH	-	11,0 ± 1,3	0,063 ± 0,008
Au(PPh ₃)/ 1,2 ekv. Ag	CD ₃ OH	TsOH	7,0 ± 1,6	0,101 ± 0,023
	PhCCCD ₃	-	4,2 ± 0,4	0,167 ± 0,018

padě diaurovaného komplexu $[\text{Au}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{PhCCCH}_3, \text{CH}_3\text{O})]^+$ $5\text{-}5^{\text{PPh}_3}$ můžu použít aproximaci stacionárního stavu. Díky tomu jsem byla schopna určit rychlostní konstantu k_{III} , která určuje s jakou rychlostí dochází k zániku toho komplexu, a také určit poločas života komplexu $5\text{-}5^{\text{PPh}_3}$ (Tab. 4.5). Ukázala jsem, že pokud do reakční směsi přidám kyselinu TsOH dojde k urychlení zániku diaurovaného komplexu $5\text{-}5^{\text{PPh}_3}$ a zvýšení konstanty k_{III} o 50% (Tab. 4.5). V případě výsledků z NMR spektroskopie jsem zjistila, že po přidání kyseliny je první adice methanolu do C1 polohy urychlena o 37% a do C2 polohy urychlena o 50% (Tab. 4.4). Díky této shodě mezi experimenty předpokládám, že rychlost určujícím krokem pro reakci katalyzovanou pomocí AuCl(PPh₃) je právě zánik diaurovaného intermediátu $5\text{-}5^{\text{PPh}_3}$. Diaurovaný komplex může zanikat pomocí protodeaurace. Zjistila jsem, že pokud dojde ke zdvojnásobení koncentrace alkynu v reakční směsi, dochází také k rychlejšímu zániku komplexu $5\text{-}5^{\text{PPh}_3}$ (Tab. 4.5). Díky tomu předpokládám, že alkyň hraje aktivní roli při zániku diaurovaných komplexů $5\text{-}5^{\text{PPh}_3}$ nejspíše zapojením do protodeaurace.

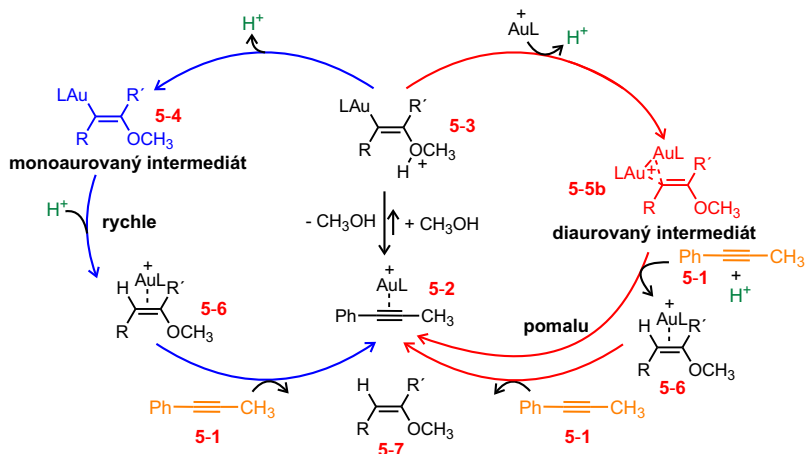
Dalším argumentem, proč předpokládám, že adice methanolu na 1-fenylpropyn katalyzovaná pomocí AuCl(PPh₃) probíhá přes diaurovaný intermediát $5\text{-}5^{\text{PPh}_3}$, je srovnání s dříve publikovanou analogickou reakcí,¹³ kde je adice methanolu katalyzována pomocí AuCl(PMe₃). Zánik a také vznik diaurovaného komplexu $[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2(\text{PhCCCH}_3, \text{CH}_3\text{O})]^+$ stejně jako celková rychlost reakce je u katalýzy pomocí AuCl(PMe₃) rychlejší než pro katalýzu pomocí AuCl(PPh₃). Pokud bych ale předpokládala alternativní vysvětlení s tím, že pouze dochází k vedlejší rovnovážné reakci mezi monoaurovaným a diaurovaným intermediátem a reakce běží pouze přes monoaurovaný komplex a diaurovaný komplex se tvoří jen jako vedlejší produkt re-

akce. Poté by musela být reakce katalyzovaná pomocí AuCl(PPh₃) rychlejší než s AuCl(PMe₃), protože pomalejší tvorba diaurovaného komplexu méně brzdí reakci vedoucí přes monoaurovaný intermediát. Jenomže reakce katalyzovaná AuCl(PPh₃) není rychlejší než reakce katalyzovaná AuCl(PMe₃), což je pádný argument proto, že reakce katalyzovaná pomocí AuCl(PPh₃) probíhá přes diaurované intermediáty.

Dále jsem prováděla experiment, kde byla adice methanolu katalyzována oběma katalyzátory dohromady, to znamená jak pomocí AuCl(PPh₃) tak i pomocí AuCl(IPr). Pomocí NMR spektroskopie jsem zjistila, že první adice je nejspíše katalyzována převážně pomocí AuCl(IPr) (Tab. 4.4). Je to jednak proto, že je reakce rychlejší než reakce katalyzovaná pomocí AuCl(PPh₃). Dále je selektivita stejná jako reakce katalyzovaná jenom pomocí AuCl(IPr), což znamená, že vzniká více produktu C2 adice. Druhá adice methanolu je nejspíše katalyzovaná hlavně pomocí AuCl(PPh₃), protože rychlostní konstanty jsou si velmi podobné.

Adici methanolu na 1-fenylpropyn katalyzovanou buď AuCl(PPh₃) nebo AuCl(IPr) jsem studovala také pomocí kvantově chemických výpočtů. Zjistila jsem, že výsledky teoretických výpočtů nenaznačují, proč je regioseletivita první adice methanolu na 1-fenylpropyn mírně posunuta k C1 adici pro katalyzátor obsahující fosfinový ligand, kdežto pro katalyzátor obsahující karbenový ligand je posunuta k C2 adici. Dále také nevysvětlují, proč reakce s AuCl(PPh₃) vede ke vzniku diaurovaného intermediátu oproti reakci katalyzované pomocí AuCl(IPr), protože energetický profil je velmi podobný pro oba katalyzátory.

Na základě všech experimentálních a teoretických výsledků jsem navrhla mechanismus pro adici methanolu na 1-fenylpropyn (Obr. 4.4). Prvním vratným krokem, který je stejný pro oba katalyzátory AuCl(PPh₃) i AuCl(IPr), je endotermní adice methanolu na zlatem aktivovaný alkyn **5-2**, kdy vzniká komplex **5-3**. Dalším krokem je deprotonace. Jenomže v tom kroku se mechanismus pro oba katalyzátory odlišuje. Předpokládám, že v případě katalýzy pomocí AuCl(IPr) vzniká jednoduchou deprotonací monoaurovaný komplex **5-4**. Kdežto pro reakci katalyzovanou pomocí AuCl(PPh₃) je deprotonace asistovaná koordinací zlatného kationtu a vzniká diaurovaný komplex **5-5b**. Tato reakce je silně exotermní a nejspíše mnohem rychlejší než jednoduchá protonace. To je také důvod proč reakce probíhá přes diaurované komplexy **5-5b**. Nicméně může být potlačena v případě použití katalyzátoru s objemným ligandem jako je IPr. Zánik jak monoaurovaného **5-4** tak i diaurovaného **5-5b** komplexu představuje rychlost určující krok reakce. Předpokládám, že zánik diaurovaného



Obrázek 4.4: Navrhovaný mechanismus adice methanolu na 1-fenylpropyn katalyzované buď AuCl(PPh₃) (cesta přes diaurovaný intermediát) nebo AuCl(IPr) (cesta přes monoaurovaný intermediát).

komplexu **5-5b** je asistován reaktantem a probíhá za vzniku aktivovaného komplexu **5-2** a komplexu mezi produktem a zlatým katalyzátorem **5-6**. Je jasné, že protonace neutrálního monoaurovaného intermediátu **5-4** bude probíhat rychleji než asistovaná protonace pozitivně nabitého diaurovaného komplexu **5-5b**. Což vysvětluje, proč je reakce s objemným katalyzátorem jako je AuCl(IPr), kde je potlačen vznik diaurovaného intermediátu **5-5b**, rychlejší než se stericky méně objemnými katalyzátory, kde reakce probíhá přes diaurované intermediáty **5-5b**. Při druhé adici methanolu diaurované komplexy nemohou vznikat, proto je reakce rychlejší s použitím méně bráněného katalyzátoru AuCl(PPh₃).

5 Závěr

Katalýza zlatem představuje hlavní téma mé disertační práce. Jako klíčovou experimentální metodu jsem použila hmotnostní spektrometrii, kterou jsem doplnila o infračervenou multifotonovou disociační spektroskopii nebo nukleární magnetickou rezonanční spektroskopii nebo teoretické výpočty.

Prvním krokem ve většině reakcí katalyzovaných zlatem je tvorba π -komplexů

zlata s reaktanty obsahující násobné CC vazby. Protože zde chyběla ucelená studie, kde by se pro stejný zlatný kation porovnávaly substráty obsahující aromatický kruh, terminální nebo vnitřní dvojnou či trojnou CC vazbu, více dvojných vazeb, které jsou buď v konjugaci nebo jsou izolované, mým cílem bylo provést takovou studii. Zjistila jsem, že se zlatný kation váže silněji k vnitřní než k terminální trojné CC vazbě. Slabší interakci než k trojným CC vazbám má k dvojným CC vazbám a nejslaběji se váže k aromatickému kruhu. Překvapujícím výsledkem bylo zjištění, že v případech malých systémů se zlatný kation váže silněji k dvojně než trojné CC vazbě. Ukázala jsem, že alkylové substituenty mají zásadní vliv na sílu interakce mezi zlatem a nenasyčenými uhlovodíky. Tento výsledek je důležitý, protože ukazuje, že je potřeba si dávat velký pozor, pokud k závěrům používáme modelové studie s malými substráty jako ekvivalent ke skutečným větším reaktantům.

Na předešlou studii jsem navázala výzkumem interakcí mezi zlatným nebo stříbrným kationem a zlatnými acetylidy. Ukázala jsem, že kation zlata stejně jako kation stříbra se váží silněji k zlatným acetylidům než k neaktivované trojné CC vazbě. Studovala jsem strukturu diaurovaných a smíšených komplexů. Zjistila jsem, že pokud vzniká komplex, který je geminálně diaurovaný, je trojná vazba silně polarizovaná s velkým záporným nábojem na terminálním atomu uhlíku. Tyto komplexy pak budou nejspíše reagovat jako klasické acetylidy. U komplexů tvořící dinukleární σ, π -acetylidy zlata, kde se jeden kation zlata váže σ vazbou na trojnou CC vazbu a druhý kation zlata interaguje se stejnou trojnou CC vazbou pomocí π -koordinace, je aktivovaná trojná CC vazba méně polarizovaná. Oba atomy uhlíku trojné CC vazby nesou záporný náboj jak v případech dinukleárních σ, π -acetylidů zlata obsahující kation zlata tak i kation stříbra. Tudíž tvorba těchto komplexů vede k deaktivaci studovaných alkenů vůči nukleofilní adici.

Na základě předešlých poznatků jsem studovala mechanismus zlatem katalyzované adice nukleofilů na trojnou CC vazbu. Zjistila jsem, že pomocí hmotnostní spektrometrie spojené s elektrosprejovou ionizací můžu pro intermediáty, které jsou ve stacionárním stavu, určit jejich poločas života. Dále jsem byla schopná zkoumat vliv přídavku kyseliny nebo koncentrace katalyzátoru či reaktantu na získaná kinetická data. Ukázala jsem, že je zásadní rozdíl v mechanismu adice nukleofilů na alkyne, pokud použijeme méně stericky bráněný ligand vázaný ke zlatu nebo stericky objemný ligand. V případě použití méně stericky bráněného ligandu reakce probíhá pomaleji tzv. duálním mechanismem přes diaurované intermediáty, kdy rychlost určujícím kro-

kem je právě rozpad těchto komplexů. Kdežto pokud použijeme katalyzátor obsahující stericky objemný ligand, reakce probíhá rychleji přes monoaurované intermediáty.

Ukázala jsem, že díky kombinaci experimentálních metod v plynné fázi a v roz-
toku a teoretických výpočtů jsem byla schopná detailně studovat vlastnosti a reaktivitu
komplexů obsahujících zlatný kation a nenasycené uhlovodíky, dinukleární komplexy
zlata obsahující buď zlatný nebo stříbrný kation nebo mechanismus adice nukleofilů
na alkyne katalyzované zlatem.

Výsledky získané v rámci mé disertační práce jsou publikovány v článcích:

- 'Interaction of the Gold(I) Cation $\text{Au}(\text{PMe}_3)^+$ with Unsaturated Hydrocarbons' L. Jašíková, J. Roithová; *Organometallics* 31, 1935 (2012).
- 'Interaction of Gold Acetylides with Gold(I) or Silver(I) Cations' L. Jašíková, J. Roithová; *Organometallics* 32, 7025 (2013).
- 'Reaction Intermediates Kinetics in Solution Investigated by Electrospray Ionization Mass Spectrometry' L. Jašíková, M. Anania, S. Hybelbauerová, J. Roithová; *Journal of the American Chemical Society* 137, 13647 (2015).

English

6 Introduction

The dissertation thesis is focused on the research of gold catalyzed reactions. Gold-catalyzed reactions have emerged as a powerful tool for the construction of a diverse array of molecular architectures.¹ Cycloadditions of enynes or additions of nucleophiles to multiple CC bonds represent an example of reactions catalyzed by gold.²⁻⁵ It is generally accepted that the first step of the mechanism of gold catalyzed reaction is π -coordination of the gold(I) cation to the reactant. Because these π -complexes between gold catalyst and unsaturated hydrocarbons play a fundamental role in the mechanism, they are in the interest of many research groups.⁶⁻⁸ σ,π -dual activation is another possibility how to activate reactants in gold catalysis, when dinuclear gold complexes are formed as intermediates. It is possible to classify the dinuclear complexes to two categories. The first one is represented by σ,π -dicoordinated acetylides.⁹⁻¹² *Gem*-diaurated vinyl or aryl complexes are in the second one.^{13,14} It is assumed that the diaurated complexes represent intermediates in the addition of nucleophiles to triple CC bonds.^{13,15-17} However there are two concepts about the role of these complexes. The first theory is based on an assumption that the diaurated complexes are not an active part of the catalytic cycle and that they are formed as a by-product.^{15,16} The second group assumed that the addition of nucleophiles to alkynes goes through the dual mechanism, where the diaurated complexes are an active part of the catalytic cycle.^{13,17}

7 Aims of the study

- to determine binding energies between unsaturated hydrocarbons and $\text{Au}(\text{PMe}_3)^+$
- to determine structures of gold acetylides with gold(I) or silver(I) cation and binding energies for the loss of $\text{Au}(\text{PMe}_3)^+$ or $\text{Au}(\text{PMe}_3)_2^+$ or $\text{Ag}(\text{PMe}_3)^+$
- to study the mechanism of gold catalyzed addition of nucleophiles to alkynes.

8 Methods

I used mass spectrometry (MS) as the primary research technique. I did experiments on the mass spectrometer Finnigan TSQ 7000 with geometry QQQ (Q - quadrupole, O - octupole).¹⁸ The ions were generated by electrospray ionization (ESI). It is possible to determine binding energies (BDE) by analysis of energy-resolved collision-induced dissociation (CID) spectra. I used L-CID (ligand collision-induced dissociation) program¹⁹ for the analysis.

I used infrared multiphoton dissociation (IRMPD) spectroscopy for the determination of structures of ions in the gas phase. I measured IRMPD spectra in the laboratory CLIO (Center Laser Infrarouge d'Orsay) in Paris.²⁰ IRMPD spectroscopy works with the free electron laser (FEL). The light of the laser is transferred to the mass spectrometer Bruker Esquire 3000. The dependence of the fragmentation intensities on the wavelength of the laser light gives IRMPD spectrum.

I measured nuclear magnetic resonance (NMR) spectra on Varian NMR System 300 MHz in the solution of CD₃OD. I used CD₂Cl₂ as an internal standard.

I used Gaussian 09 for the theoretical calculations.²¹ I used hybrid functional mPW1PW91 for the determination of binding energies and theoretical infrared spectra.²² I used hybrid functional B3LYP²³ with empirical corrections for dispersion interactions D3²⁴ for the determination of the mechanism of addition of nucleophiles to alkynes.

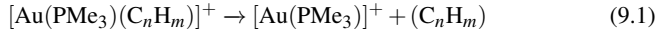
9 Results and discussion

9.1 Interaction of the Gold(I) Cation Au(PMe₃)⁺ with Unsaturated Hydrocarbons

I used mass spectrometry to determine the binding energies between unsaturated hydrocarbons and Au(PMe₃)⁺. I generated the ions using electrospray ionization (ESI) of methanol solution of AuCl(PMe₃) and unsaturated hydrocarbons C_nH_m (benzene, styrene, 1-pentene, 1-pentyne, 2-pentyne, phenylacetylene, cyclooctene, 1,5-cyclooctadiene or 1,3-cyclooctadiene). I selected the ions appropriate for the complex [Au(PMe₃)(C_nH_m)]⁺ by the first quadrupole. The selected ions were dissociated by collision with neutral xenon atoms in the collision cell. They lost unsaturated hydrocarbon (C_nH_m):

Table 9.1: Experimental binding energies (BDE) determined by L-CID program and theoretical binding energies (BDE_{theor}) (method:mPW1PW91/cc-pVTZ:LanL2DZ corrected to BSSE) for the loss of C_nH_m from complex $[Au(PMe_3)(C_nH_m)]^+$. Relative rate constant k_{rel} for ligand-exchange reaction between $[Au(PMe_3)(C_nH_m)]^+$ and phenylacetylene.

C_nH_m	BDE [eV]	BDE_{theor} [eV]	k_{rel}
benzene	$1,68 \pm 0,03$	1,31	$0,461 \pm 0,017$
styrene	$1,85 \pm 0,04$	1,61	$0,435 \pm 0,025$
1-pentene	$1,82 \pm 0,05$	1,57	$0,315 \pm 0,029$
1-pentyne	$1,88 \pm 0,07$	1,60	$0,129 \pm 0,011$
2-pentyne	$1,91 \pm 0,04$	1,69	$0,015 \pm 0,002$
phenylacetylene	$1,87 \pm 0,04$	1,64	-
cyclooctene	$1,89 \pm 0,02$	1,72	$0,018 \pm 0,002$
1,5-cyclooctadiene	$1,93 \pm 0,03$	1,83	$0,006 \pm 0,002$
1,3-cyclooctadien	$1,83 \pm 0,03$	1,63	$0,072 \pm 0,007$



I obtained more detailed fragmentation patterns by scanning the dependency of fragmentation on collision energy for all studied complexes. I used the L-CID software¹⁹ to analyse the fragmentation patterns. The output was the binding energy between unsaturated hydrocarbons and the gold cation (Tab. 9.1).

Further, I studied the ligand-exchange reactions in complexes $[Au(PMe_3)(C_nH_m)]^+$, where C_nH_m is benzene, styrene, 1-pentene, 1-pentyne, 2-pentyne, cyclooctene, 1,5-cyclooctadiene or 1,3-cyclooctadiene, with phenylacetylene, using mass spectrometry. I chose the studied complex $[Au(PMe_3)(C_nH_m)]^+$ with the first quadrupole. The complex was collided with the phenylacetylene at zero collision energy in the collision cell (Eq. 9.2). The relative rate constant k_i was normalised to the rate k_{MeOH} of methanol and phenylacetylene exchange in the complex $[Au(PMe_3)(CH_3OH)]^+$ (Eq. 9.3). I showed the final relative rate constant k_{rel} (Eq. 9.4) in the Tab. 9.1.

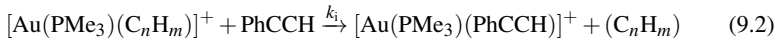
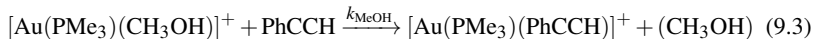


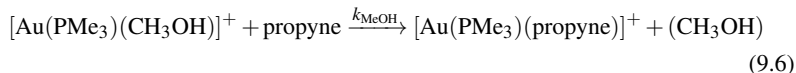
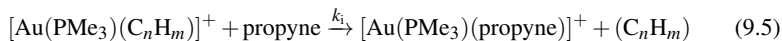
Table 9.2: Relative rate constants k_{rel} for the ligand-exchange reactions between $[\text{Au}(\text{PMe}_3)(\text{C}_n\text{H}_m)]^+$ and propyne. Theoretical binding energies ($\text{BDE}_{\text{theor}}$) (method:mPW1PW91/cc-pVTZ:LanL2DZ corrected to BSSE) for the loss of C_nH_m from complex $[\text{Au}(\text{PMe}_3)(\text{C}_n\text{H}_m)]^+$.

C_nH_m	k_{rel}	$\text{BDE}_{\text{theor}}$ [eV]
acetylene	$0,52 \pm 0,05$	1,27
ethylene	$0,41 \pm 0,05$	1,41
propyne		1,51
propene		1,52
2-butyne		1,64
2-butene		1,56
1,3-butadiene	$0,11 \pm 0,01$	1,50
1,3-pentadiene		1,65
2,4-hexadiene		1,62



$$k_{\text{rel}} = \frac{k_i}{k_{\text{MeOH}}} \quad (9.4)$$

Following that, I studied the ligand-exchange reaction between unsaturated hydrocarbons (acetylene, ethylene and 1,3-butadiene) in complexes $[\text{Au}(\text{PMe}_3)(\text{C}_n\text{H}_m)]^+$ with propyne, as a neutral reactant, in the collision cell (Eq. 9.5 and Tab. 9.2). Again, I used the exchange reaction in the complex $[\text{Au}(\text{PMe}_3)(\text{CH}_3\text{OH})]^+$ as a normalisation for the relative rate constant k_i (Eq. 9.6).



I used theoretical calculations for the study of complexes between the gold cation and unsaturated hydrocarbons as well. I found that in all of the studied complexes, the theoretical binding energies were lower than the experimental ones by

0,1 - 0,37 eV which is most probably due to imprecise description of the coordination bonds between the gold cation and unsaturated hydrocarbons using DFT (Tab. 9.1 and 9.2).

I determined the binding energies between $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$ and unsaturated $\text{C}_5 - \text{C}_8$ hydrocarbons. The results show that the gold cation is strongly coordinated to the triple bond and the weakest interaction is with the aromatic ring (Tab. 9.1). I showed that the binding energy between the gold cation and the triple CC bond is stronger by 0,1 eV than between the double bond and by 0,2 eV stronger than the interaction with aromatic ring. I endorsed the same trend by measurements of the relative rate constants k_{rel} which decrease with the increasing binding energies of the hydrocarbons to the gold cation (Tab. 9.1 and Fig. 9.1). Further, I studied the interaction of the gold cation with the small unsaturated hydrocarbons (acetylene, ethylene, propyne and propene). It is clear from the results that the alkyl and aryl substituents on the triple CC bond have the fundamental impact factor on the intensity of the gold cation and triple CC bond interaction (Tab. 9.2). Acetylene has a lower binding energy to the gold cation than ethylene. This seems to be an important result, according to the model studies, where small substrates are very often used as an equivalent to the real bigger reactants. Misleading results could be obtained if the effect of substituents is not considered. The results for 2-butene and propyne show that concurrent coordination between the inner triple and the terminal double bond can lead to the preferred gold double bond interaction. These results could be helpful for investigation of the mechanism of gold-catalyzed diyne or enyne cyclization where the reactants, with the internal and terminal triple bonds, afford different products or the reactions follow by the different mechanisms.

9.2 Interaction of Gold Acetylides with Gold(I) or Silver(I) Cations

I have investigated diaurated and mixed (containing silver and gold cations) complexes of compounds containing one or two triple CC bonds. I used mass spectrometry for the determination of binding energies for complexes $[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2(\text{M-H})]^+$, where M is phenylacetylene, diethyl 2-propargylmalonate, diethyl 2,2-dipropargylmalonate or diethyl 2-butyne-2-propargylmalonate. Collision-induced dissociation (CID) of complexes $[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2(\text{M-H})]^+$ with neutral xenon atoms leads to the elimination of $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$ (Eq. 9.7), $[\text{Au}(\text{PMe}_3)_2]^+$ (Eq. 9.8) and (PMe_3) (Eq. 9.9) (Fig. 9.2). It is possible to determine binding energies (BDE) by analysis of energy-resolved

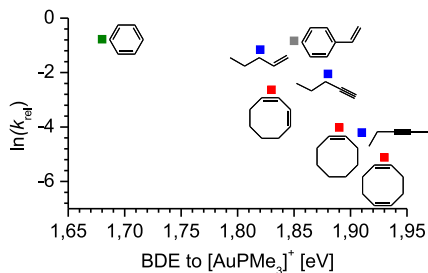


Figure 9.1: Dependence of $\ln(k_{\text{rel}})$ on the binding energies (BDE) of the investigated unsaturated hydrocarbons to the gold cation.

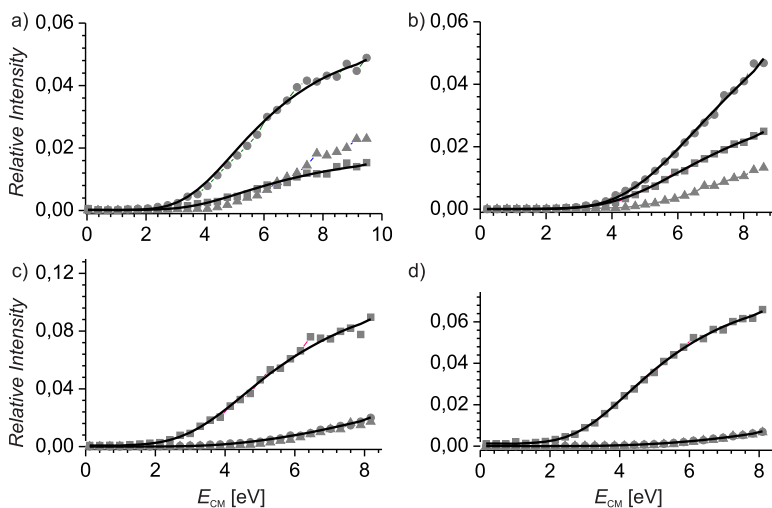
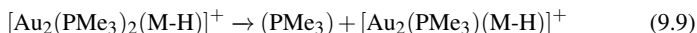
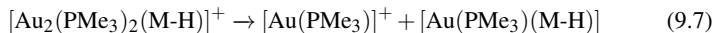
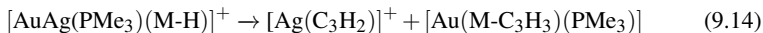
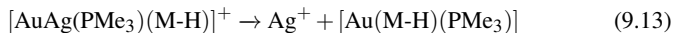
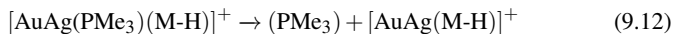


Figure 9.2: Energy-resolved CID (symbols) of complexes $[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2(\text{M-H})]^+$, where M is a) phenylacetylene, b) diethyl 2-propargylmalonate, c) diethyl 2,2-dipropargylmalonate and d) diethyl 2-butynyl-2-propargylmalonate. The solid lines correspond to the L-CID fits. The experimental data for elimination of $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$, $[\text{Au}(\text{PMe}_3)_2]^+$, and (PMe_3) are given in circles, squares, and triangles, respectively.

collision-induced dissociation spectra. I used L-CID program¹⁹ for the analysis. I fitted fragmentation channels for the losses of $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$ and $[\text{Au}(\text{PMe}_3)_2]^+$ (Tab. 9.3).



Next, I have studied the mixed complexes $[\text{AuAg}(\text{PMe}_3)(\text{M-H})]^+$, where M is diethyl 2-propargylmalonate, diethyl 2,2-dipropargylmalonate or diethyl 2-butynyl-2-propargylmalonate. Collision-induced dissociation of complexes $[\text{AuAg}(\text{PMe}_3)(\text{M-H})]^+$ with neutral xenon atoms leads to the elimination of $[\text{Ag}(\text{PMe}_3)]^+$ (Eq. 9.10), $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$ (Eq. 9.11), (PMe_3) (Eq. 9.12), Ag^+ (Eq. 9.13) and $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{H}_2)]^+$ (Eq. 9.14) (Fig. 9.3). Because fragmentation of mixed complexes was too complicated, it was not possible to use L-CID program to determine the binding energies.



I determined the binding energies between $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$ or silver cation and series of gold acetylides also by means of theoretical calculations (method: mPW1PW91/cc-

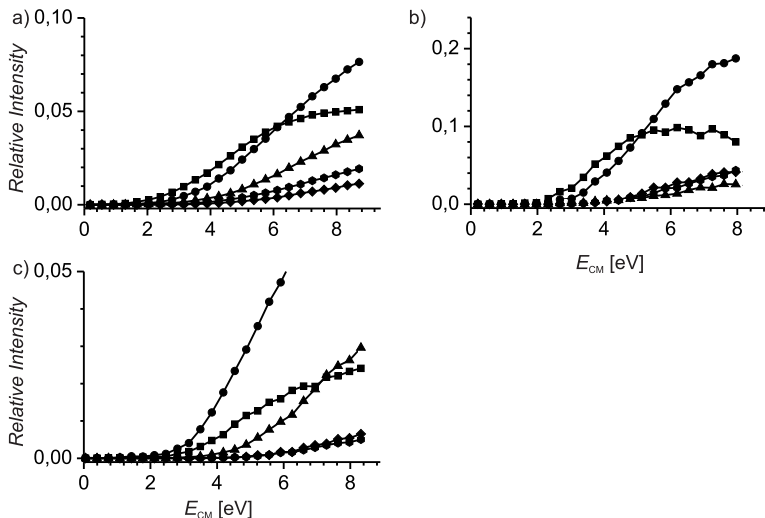


Figure 9.3: Energy-resolved CID (symbols) of complexes $[\text{AuAg}(\text{PMe}_3)(\text{M-H})]^+$, where M is a) diethyl 2-propargylmalonate, b) diethyl 2,2-dipropargylmalonate, and c) diethyl 2-butynyl-2-propargylmalonate. The losses of $[\text{Ag}(\text{PMe}_3)]^+$, $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$, (PMe_3) , Ag^+ , and $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{H}_2)]^+$ are given in squares, circles, triangles, hexagons, and diamonds, respectively.

Table 9.3: Experimental binding energies (BDE) determined by L-CID program and theoretical binding energies ($\text{BDE}_{\text{theor}}$) (method: mPW1PW91/cc-pVDZ:LanL2DZ(SP:cc-pVTZ:LanL2TZ) corrected to BSSE) of the diaurated and mixed complexes.

Loss	BDE [eV]	$\text{BDE}_{\text{theor}}$ [eV]	BDE [eV]	$\text{BDE}_{\text{theor}}$ [eV]
	$[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$	$[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$	$[\text{Au}(\text{PMe}_3)_2]^+$	$[\text{Au}(\text{PMe}_3)_2]^+$
$[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2(\text{PhCC})]^+$	$2,37 \pm 0,03$	2,66	$2,58 \pm 0,05$	2,22
$[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2(\text{monoyne-H})]^+$	$2,53 \pm 0,07$	2,90	$2,46 \pm 0,06$	2,42
$[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2(\text{diyne-H})]^+$	$2,63 \pm 0,03$	2,67	$2,21 \pm 0,04$	2,22
$[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2(\text{mediyne-H})]^+$	$2,80 \pm 0,10$	2,72	$2,22 \pm 0,02$	2,26
Loss	$[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$		$[\text{Ag}(\text{PMe}_3)]^+$	
$[\text{AuAg}(\text{PMe}_3)(\text{monoyne-H})]^+$	3,59		3,51	
$[\text{AuAg}(\text{PMe}_3)(\text{diyne-H})]^+$	3,53		3,36	
$[\text{AuAg}(\text{PMe}_3)(\text{mediyne-H})]^+$	3,58		3,40	

pVDZ:LanL2DZ(SP:cc-pVTZ:LanL2TZ) corrected to BSSE) (Tab. 9.3).

I showed that the gold cation as well as the silver cation interacts stronger with gold acetylides than with the nonactivated triple CC bonds. The difference between binding energies of $[\text{Au}(\text{PMe}_3)]^+$ to gold acetylides and nonactivated triple CC bonds is around 0,5 eV. I have studied structures of diaurated and mixed complexes. I showed that complex $[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2(\text{PhCC})]^+$ is geminally diaurated, whereas complexes $[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2(\text{M-H})]^+$, where M is diethyl 2-propargylmalonate, diethyl 2,2-dipropargylmalonate and diethyl 2-butyryl-2-propargylmalonate, correspond to dinuclear σ,π -acetylides. The first gold cation is σ -bound to triple bond of acetylides and the second one interacts with the same triple bond by π -coordination in dinuclear σ,π -acetylides. In the case of mixed complexes, the gold cation is also σ -bound to triple bond and the silver cation interacts with both triple bonds by π -coordination. According to the Mulliken population analysis, both carbon atoms of activated triple bond bear a negative charge in the diaurated and also mixed complexes. Therefore formation of these complexes leads to the deactivation of studied alkynes for possible nucleophilic reactions.

9.3 Mechanism of Gold Catalyzed Addition of Nucleophiles to Alkynes

Finally, I have studied reaction intermediates kinetics of gold catalyzed addition of nucleophiles to alkynes. I focused on the investigation of addition of methanol to 1-phenylpropyne catalyzed by $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$ or $\text{AuCl}(\text{IPr})$ or both catalysts together by ESI-MS, NMR spectroscopy and theoretical calculations.

I showed that the first addition of methanol to 1-phenylpropyne catalyzed by $\text{AuCl}(\text{IPr})$ is faster than the second addition by means of NMR spectroscopy (Tab. 9.4). The product of C2 addition is formed for both reactions. When I added the acid to the reaction mixture then both reactions proceeded faster (Tab. 9.4). I found out by ESI-MS and DRL (Delayed reactant labeling) method that diaurated complex $[\text{Au}_2(\text{IPr})_2(\text{PhCCCH}_3, \text{CH}_3\text{O})]^+ \mathbf{5-5}^{\text{IPr}}$ is not in equilibrium with reactants or products, rather it forms a stable complex which degrades very slowly. This is the reason why reaction does not proceed by the formation of diaurated intermediates, which forms by-products in this case.

I found out by NMR spectroscopy that the addition of methanol to 1-phenylpropyne catalyzed by $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$ is slower than the reaction catalyzed by gold catalyst containing carbene as a ligand (Tab. 9.4). The main reason for this phenomena is that

Table 9.4: Rate constants in $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ determined by NMR spectroscopy.

catalyst	k_1	k_2	k_{11}	k_{22}
Au(PPh ₃)	0,19 ± 0,03	0,12 ± 0,02	1,3 ± 0,3	51 ± 14
Au(PPh ₃)/TsOH	0,26 ± 0,01	0,18 ± 0,01	3,4 ± 0,8	56 ± 40
Au(IPr)	5,6 ± 0,3	16,9 ± 0,9	0,3 ± 0,1	7,2 ± 0,7
Au(IPr)/TsOH	7,2 ± 0,9	30 ± 6	1,4 ± 0,3	120 ± 4
Au(PPh ₃)/Au(IPr)	1,0 ± 0,1	2,5 ± 0,3	3 ± 2	27 ± 5
Au(PPh ₃)/Au(IPr)/TsOH	1,1 ± 0,2	3,8 ± 0,2	2 ± 1	81 ± 15

the first addition is very slow. However, the second addition of methanol is faster than the first one and, furthermore, it is faster than an analogous reaction catalyzed by AuCl(IPr). The regioselectivity is the opposite for the first addition to the reaction catalyzed by AuCl(IPr) and the product of C1 addition is formed preferentially. Nevertheless the product of C2 addition is formed faster for the second addition of methanol as well as for AuCl(IPr). Both reactions are accelerated by the addition of the acid in the case of catalysis by AuCl(PPh₃) (Tab. 9.4). I found out by ESI-MS and DRL method that I could use the steady state approximation in the case of diaurated complex $[\text{Au}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{PhCCCH}_3, \text{CH}_3\text{O})]^+ \mathbf{5-5}^{\text{PPh}_3}$. Because of that I was able to determine the rate constant k_{III} , which determines how fast the complex degrades and also I determined the half-life of complex $\mathbf{5-5}^{\text{PPh}_3}$ (Tab. 9.5). I showed that addition of acid leads to acceleration of degradation of complex $\mathbf{5-5}^{\text{PPh}_3}$ and the rate constant k_{III} increases by 50% (Tab. 9.5). I determined by NMR spectroscopy that the first addition of methanol to C1 carbon atom is accelerated by 37% and to C2 carbon atom by 50% after the addition of acid (Tab. 9.4). Because of agreement between the results from NMR spectroscopy and MS, I assume that the rate determining step of the reaction catalyzed by AuCl(PPh₃) is the degradation of diaurated intermediate $\mathbf{5-5}^{\text{PPh}_3}$. Diaurated complex can degrade by protodeauration. I found out that if the concentration of alkynes in the reaction mixture is doubled then the degradation of complex $\mathbf{5-5}^{\text{PPh}_3}$ is faster (Tab. 9.5). Because of that I suppose that the alkyne plays an active part in the degradation of diaurated complex $\mathbf{5-5}^{\text{PPh}_3}$.

Another argument why I assume the addition of methanol to 1-phenylpropyne catalyzed by AuCl(PPh₃) proceeds by diaurated intermediate $\mathbf{5-5}^{\text{PPh}_3}$, is a comparison with a similar reaction recently published,¹³ where the addition of methanol is catalyzed by AuCl(PMe₃). The degradation and also formation of diaurated complex $[\text{Au}_2(\text{PMe}_3)_2(\text{PhCCCH}_3, \text{CH}_3\text{O})]^+$ as well as the overall rate of the reaction is faster

Table 9.5: The half-life of complex **5-5^{PPh3}** [Au₂(PPh₃)₂(PhCCCH₃,CH₃O)]⁺ and the rate constant *k*_{III} for degradation of complex **5-5^{PPh3}**.

catalyst	addition	additive	5-5^{PPh3}	5-5^{PPh3}
			<i>t</i> _{1/2} [min]	<i>k</i> _{III} [min ⁻¹]
Au(PPh ₃)/ 1,2 eq. Ag	CD ₃ OH	-	11,3 ± 1,7	0,063 ± 0,009
	CD ₃ OD	-	12,2 ± 0,8	0,057 ± 0,004
Au(PPh ₃)/ 0,5 eq. Ag	CD ₃ OH	-	10,9 ± 1,1	0,064 ± 0,007
Au(PPh ₃)/ 2 eq. Ag	CD ₃ OH	-	10,3 ± 0,8	0,068 ± 0,005
Au(PPh ₃)/ 5 eq. Ag	CD ₃ OH	-	11,0 ± 1,3	0,063 ± 0,008
	CD ₃ OH	TsOH	7,0 ± 1,6	0,101 ± 0,023
Au(PPh ₃)/ 1,2 eq. Ag	CD ₃ OH	-	4,2 ± 0,4	0,167 ± 0,018
	PhCCCD ₃	-		

for AuCl(PMe₃) then for AuCl(PPh₃). So if I assumed that the reaction proceeds by monoaurated intermediate (not through diaurated intermediate) then the reaction catalyzed by AuCl(PPh₃) should be faster than for AuCl(PMe₃) because slower formation of diaurated intermediates leads to slower obstruction of the reaction, which goes through monoaurated intermediates. However the reaction catalyzed by AuCl(PPh₃) is not faster than the reaction catalyzed by AuCl(PMe₃). This is a valid argument that the reaction catalyzed by AuCl(PPh₃) proceeds by diaurated intermediates.

Next, I did experiments where the addition was catalyzed by AuCl(PPh₃) and AuCl(IPr) together. I found out by NMR spectroscopy that the first addition is most probably catalyzed by AuCl(IPr) (Tab. 9.4). The reason is that the reaction is faster than the reaction catalyzed by AuCl(PPh₃) and that the selectivity of the reaction is the same as for the reaction catalyzed by AuCl(IPr). The second addition of methanol is most probably catalyzed mainly by AuCl(PPh₃), because the rate constants are very similar.

I have studied the addition of methanol to 1-phenylpropyne catalyzed by AuCl(PPh₃) or AuCl(IPr) by means of theoretical calculations. I found out that the results do not indicate why regioselectivity of the first addition of methanol to 1-phenylpropyne is shifted to C1 addition for AuCl(PPh₃). Neither do the results suggest why the reaction with AuCl(PPh₃) leads to the formation of diaurated intermediates, whereas the reaction with AuCl(IPr) proceeds by monoaurated intermediate, since the energetic profile is very similar for both catalysts.

I proposed the mechanism of addition of methanol to 1-phenylpropyne on the basis of experimental and theoretical results (Fig. 9.4). The first reversible step, which is

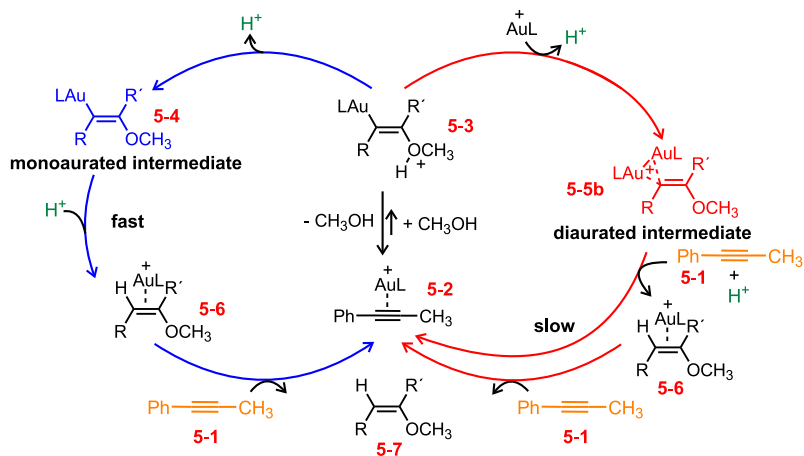


Figure 9.4: Proposed mechanism of addition of 1-phenylpropyne catalyzed by AuCl(PPh₃) (pathway through diaurated intermediate) or AuCl(IPr) (pathway through monoaurated intermediate).

similar for AuCl(PPh₃) and AuCl(IPr), is endothermic addition of methanol to activated alkyne **5-2**, when the complex **5-3** is formed. Next step is deprotonation. But then the mechanism is different for both catalysts. I assume that monoaurated complex **5-4** is formed by simple deprotonation in the case of catalysis by AuCl(IPr), whereas the deprotonation assisted by the coordination of gold cation leads to diaurated complex **5-5b** in the reaction catalyzed by AuCl(PPh₃). This reaction is strongly exothermic and most probably faster than simple protonation. This is the reason why the reaction proceeds by diaurated complex **5-5b**. However this pathway can be suppressed in the case of using a catalyst with sterically demanding ancillary ligands (IPr). Degradation of monoaurated complex **5-4** as well as diaurated complex **5-5b** represents the rate-determining step. I suppose that the degradation of diaurated complex **5-5b** is assisted by the reactant and proceeds by the formation of **5-2** and the complex between the product and the gold cation **5-6**. It is evident that the protonation of neutral monoaurated intermediate **5-4** will be faster than assisted protonation of diaurated complex **5-5b**. This fact explains why the reaction with ancillary catalyst (AuCl(IPr)), where the formation of diaurated intermediate **5-5b** is suppressed, is faster than the reaction catalyzed by less sterically demanding ligand, where the reaction proceeds by diaur-

ated intermediate **5-5b**. Diaurated complexes cannot be formed in the second addition of methanol, because of that the reaction is faster with less sterically demanding ligand (AuCl(PPh₃)).

10 Conclusions

Research of gold catalyzed reactions represents the main topic of my Ph.D. thesis. I used mass spectrometry as the key experimental method, complemented by infrared multiphoton dissociation spectroscopy or nuclear magnetic resonance spectroscopy or theoretical calculations.

The formation of π -complexes between the gold(I) cation and multiple CC bonds of reactants represents the first step of gold catalyzed reactions. I found out that the gold cation interacts stronger with internal than with terminal triple CC bond. Interaction of the gold cation to double CC bonds is smaller than to triple CC bonds and the weakest interaction is for aromatic ring. Surprisingly, the gold cation interacts stronger with double CC bond than with triple CC bond in the case of small unsaturated hydrocarbons. I showed that alkyl substitution is crucial for the generally accepted view of the interaction between gold cation and unsaturated hydrocarbons. These findings are important according to the model studies, where small substrates are very often used as an equivalent to the real bigger reactants.

Then I continued with the investigation of interaction between gold(I) or silver(I) cation and gold acetylides. I showed that gold cation interacts stronger with gold acetylides than with nonactivated triple CC bonds. I have studied the structures of diaurated and mixed complexes. I found out that if geminally diaurated complex is formed then the activated triple bond is strongly polarized and the terminal atom of triple CC bond bears a large negative charge. These complexes will most probably react in analogy to the usual acetylide. Polarization is smaller for the complexes which form dinuclear σ,π -acetylides, where the first gold cation σ bonds to triple CC bond and the second gold cation interacts with the same triple CC bond by π -coordination. Both carbon atoms of activated triple CC bond bear a negative charge in the case of dinuclear σ,π -acetylides containing gold cation as well as silver cation. Therefore the formation of these complexes leads to deactivation of studied alkynes in the addition of nucleophiles.

Next, I have investigated the mechanism of gold catalyzed addition of nucleophiles

to triple CC bonds. I found out that I can determine the half-life of intermediates formed in the steady-state approximation by means of mass spectrometry. I was able to extract the effect of addition of acid or concentration of reactants or catalyst on the kinetic data. I showed that there is a fundamental difference between the mechanism of addition of nucleophiles to alkynes if less sterically demanding ligands or sterically demanding ancillary ligands are used. The reaction proceeds by dual mechanism with the formation of diaurated intermediates in the case of less sterically demanding ligand on gold atom. Whereas the reaction proceeds faster by monoaurated intermediates for catalysts containing sterically demanding ancillary ligand.

I showed that I was able to study the reactions catalyzed by gold in details by means of the combination of experimental methods in the gas phase and in the solution.

The results of my Ph.D. thesis are published in papers:

- 'Interaction of the Gold(I) Cation $\text{Au}(\text{PMe}_3)^+$ with Unsaturated Hydrocarbons' L. Jasikova, J. Roithova; *Organometallics* 31, 1935 (2012).
- 'Interaction of Gold Acetylides with Gold(I) or Silver(I) Cations' L. Jasikova, J. Roithova; *Organometallics* 32, 7025 (2013).
- 'Reaction Intermediates Kinetics in Solution Investigated by Electrospray Ionization Mass Spectrometry' L. Jasikova, M. Anania, S. Hybelbauerova, J. Roithova; *Journal of the American Chemical Society* 137, 13647 (2015).

Literatura / References

- [1] C. Obradors, A. M. Echavarren; *Accounts of Chemical Research* 47, 902–912 (2014).
- [2] D. Qian, J. Zhang; *Chemical Society Reviews* 44, 677–698 (2015).
- [3] B.-L. Lu, L. Dai, M. Shi; *Chemical Society Reviews* 41, 3318–3339 (2012).
- [4] N. Krause, C. Winter; *Chemical Reviews* 111, 1994–2009 (2011).
- [5] A. Corma, A. Leyva-Perez, M. J. Sabater; *Chemical Reviews* 111, 1657–1712 (2011).
- [6] C. Obradors, A. M. Echavarren; *Chemical Communications* 50, 16–28 (2014).
- [7] A. S. K. Hashmi; *Angewandte Chemie International Edition* 49, 5232–5241 (2010).
- [8] R. E. M. Brooner, R. A. Widenhoefer; *Angewandte Chemie International Edition* 52, 11714–11724 (2013).
- [9] T. J. Brown, R. A. Widenhoefer; *Journal of Organometallic Chemistry* 696, 1216–1220 (2011).
- [10] A. Grirrane, H. Garcia, A. Corma, E. Alvarez; *Acs Catalysis* 1, 1647–1653 (2011).
- [11] A. Simonneau, F. Jaroschik, D. Lesage, M. Karanik, R. Guillot, M. Malacria, J.-C. Tabet, J.-P. Goddard, L. Fensterbank, V. Gandon, Y. Gimbert; *Chemical Science* 2, 2417–2422 (2011).
- [12] A. Grirrane, H. Garcia, A. Corma, E. Alvarez; *Chemistry - A European Journal* 19, 12239–12244 (2013).
- [13] J. Roithova, S. Jankova, L. Jasikova, J. Vana, S. Hybelbauerova; *Angewandte Chemie International Edition* 51, 8378–8382 (2012).
- [14] K. L. Vikse, A. Zavras, T. H. Thoinas, A. Ariafard, G. N. Khairallah, A. J. Canty, B. F. Yates, R. A. J. O’Hair; *Organometallics* 34, 3255–3263 (2015).

- [15] A. Leyva, A. Corma; *Journal of Organic Chemistry* 74, 2067–2074 (2009).
- [16] A. Zhdanko, M. E. Maier; *Chemistry - A European Journal* 20, 1918–1930 (2014).
- [17] Y. Oonishi, A. Gomez-Suarez, A. R. Martin, S. P. Nolan; *Angewandte Chemie International Edition* 52, 9767–9771 (2013).
- [18] L. Duchackova, J. Roithova; *Chemistry - A European Journal* 15, 13399–13405 (2009).
- [19] S. Narancic, A. Bach, P. Chen; *Journal of Physical Chemistry A* 111, 7006–7013 (2007).
- [20] J. M. Ortega, F. Glotin, R. Prazeres; *Infrared Physics & Technology* 49, 133–138 (2006).
- [21] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, . Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox; *Gaussian 09 Revision E.01*; Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [22] C. Adamo, V. Barone; *Journal of Chemical Physics* 108, 664–675 (1998).
- [23] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch; *Journal of Physical Chemistry* 98, 11623–11627 (1994).
- [24] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg; *Journal of Chemical Physics* 132, 154104 (2010).

- [25] C. Sperger, A. Fiksdahl; *Organic Letters* 11, 2449–2452 (2009).
- [26] C. Nieto-Oberhuber, M. R. Munoz, S. Lopez, E. Jemenez-Nunez, C. Nevado, E. Herrero-Gomez, M. Raducan, A. M. Echavarren; *Chemistry - A European Journal* 14, 5096–5096 (2008).
- [27] C. H. M. Amijs, V. Lopez-Carrillo, M. Raducan, P. Perez-Galan, C. Ferrer, A. M. Echavarren; *Journal of Organic Chemistry* 73, 7721–7730 (2008).

Curriculum vitae

Education

- 2010 Ph.D. study (Charles University in Prague, Faculty of Science, Organic Chemistry, Ph.D. Thesis: "Research of gold catalyzed reactions", supervisor: Prof. Jana Roithová)
- 2008 – 2010 Master study (Charles University in Prague, Faculty of Science, Organic Chemistry, Master Thesis: "Properties of Bipyridine N,N' -Dioxides in the Gas Phase", supervisor: Prof. Jana Roithová)
- 2005 – 2008 Bachelor study (Charles University in Prague, Faculty of Science, Organic Chemistry, Bachelor Thesis: "Derivates of Dihydrobetulinic Acid", supervisor: Dr. Jan Šarek)

Grant project

- 2009 Charles University Grant Agency n. 259029 (Influence of Structure, Substituents and Aromaticity on Properties of Bipyridine N,N' -Dioxides)

Prizes

- 2016 Martina Roeselová Memorial Fellowship
- 2012 Hlávka Prize (The Hlávka Foundation)
- 2011 Bolzano Prize of the Rector of Charles University in Prague
- 2010 3rd place at The Competition for the Best Publication in Spectroscopy for Scientists Below 35 Years

Seznam publikací/ Selected publications

1. **Jašíková (Ducháčková) L.**, Anania M., Hybelbauerová S., Roithová J.: Reaction Intermediates Kinetics in Solution Investigated by Electrospray Ionization Mass Spectrometry (2015). *Journal of the American Chemical Society* 137, 13647.
2. Borkova L., **Jašíková (Ducháčková) L.**, Rehulka J., Frisonsova K., Urban M., Frydrych I., Popa I., Hajduch M., Dickinson N. J., Vlk M., Dzubak P., Sarek J.: Synthesis of cytotoxic 2,2-difluoroderivates of dihydrobetulinic acid and allobetulin and study of their impact on cancer cells (2015). *European Journal of Medicinal Chemistry* 96, 482.
3. Schulz J., **Jašíková (Ducháčková) L.**, Škríba A., Roithová J.: Role of Gold(I) α -Oxo Carbenes in the Oxidation Reactions of Alkynes Catalyzed by Gold(I) Complexes (2014). *Journal of the American Chemical Society* 136, 11513.
4. **Jašíková (Ducháčková) L.**, Roithová J.: Interaction of Gold Acetylides with Gold(I) or Silver(I) Cations (2013). *Organometallics* 32, 7025.
5. Roithová J., Janková Š., **Jašíková (Ducháčková) L.**, Váňa J., Hybelbauerová S.: Gold-Gold Cooperation in the Addition of Methanol to Alkynes (2012). *Angewandte Chemie International Edition* 51, 8378.
6. Škríba A., **Jašíková (Ducháčková) L.**, Roithová J.: Silver(I) and gold(I) complexes of diethylmalonate (2012). *International Journal of Mass Spectrometry* 226, 330.
7. Shaffer C. J., Révész Á., Schroder D., Severa L., Teplý F., Zins E. L., **Jašíková (Ducháčková) L.**, Roithová J.: Can Hindered Intramolecular Vibrational Energy Redistribution Lead to Non-Ergodic Behavior of Medium-Sized Ion Pairs (2012). *Angewandte Chemie International Edition* 51, 1.
8. **Jašíková (Ducháčková) L.**, Hanikýřová E., Schroder D., Roithová, J.: Aromatic C-H Bond Activation Revealed by Infrared Multiphoton Dissociation Spectroscopy (2012). *Journal of Mass Spectrometry* 47, 460.
9. **Jašíková (Ducháčková) L.**, Roithová J.: Interaction of the Gold(I) Cation $\text{Au}(\text{PMe}_3)^+$ with Unsaturated Hydrocarbons (2012). *Organometallics* 31, 1935.

10. **Jašíková (Ducháčková) L.**, Hanikýřová E., Skříba A., Jašík J., Roithová J.: Metal-assisted Lossen Rearrangement (2012). *Journal of Organic Chemistry* 77, 2829.
11. **Ducháčková L.**, Jašík J., Žabka J., Ascenzi D., Zins E. L., Schröder D., Price S. D., Alcaraz C., Roithová J.: Energetics and rearrangements of the isomeric picoline dications (2011). *International Journal of Mass Spectrometry* 308, 81.
12. **Ducháčková L.**, Schröder D., Roithová J.: Effect of the Carboxylate Shift on the Reactivity of Zinc Complexes in the Gas Phase (2011). *Inorganic Chemistry* 50, 3153.
13. Schröder D., **Ducháčková L.**, Tarábek J., Karwowska M., Fijalkowski K. J., Ončák M., Slavíček P.: Direct Observation of Triple Ions in Aqueous Solutions of Nickel(II) Sulfate: A Link Between the Gas Phase and Bulk Behaviour (2011). *Journal of the American Chemical Society* 133, 2444.
14. **Ducháčková L.**, Roithová J., Milko P., Žabka J., Tsierkezos N., Schröder D.: Comparative Study of Mono- and Dinuclear Complexes of Late 3d-Metal Chlorides with *N,N*-Dimethylformamide in the Gas Phase (2011). *Inorganic Chemistry* 50, 771.
15. **Ducháčková L.**, Kadlčíková A., Kotora M., Roithová J.: Oxygen Superbases as Polar Binding Pockets in Non-Polar Solvents (2010). *Journal of the American Chemical Society* 132, 12660.
16. Rezabel E., **Ducháčková L.**, Milko P., Holthausen M. C., Roithová J.: Ligand Effects on the [Cu(PhO)(PhOH)]⁺ Redox Active Complex (2010). *Inorganic Chemistry* 49, 8421.
17. **Ducháčková L.**, Steinmetz V., Lemaire J., Roithová J.: Comparison of 2,2'-Bipyridine and 2,2'-Bipyridyl-*N,N'*-dioxide as Ligands in Zinc complexes (2010). *Inorganic Chemistry* 49, 8897.
18. Kadlčíková A., Valterová I., **Ducháčková L.**, Roithová J., Kotora M.: Lewis Base Catalyzed Enantioselective Allylation of Alfa,Beta-Unsaturated Aldehydes (2010). *Chemistry - A European Journal* 16, 9442.

19. Schröder D., **Ducháčková L.**, Jušinski I., Eckert-Maksic M., Heyda J., Tůma L., Jungwirth P.: Characterization of Triple Ion $[(\text{CH}_3)_4\text{N}^+ \cdot \text{PF}_6^- \cdot (\text{CH}_3)_4\text{N}^+]$ in the Gas - Phase (2010). *Chemical Physics Letters* 490, 14.
20. **Ducháčková L.**, Roithová J.: The Interaction of Zinc(II) and Hydroxamic Acids and a Metal-Triggered Lossen Rearrangement (2009). *Chemistry - A European Journal* 15, 13399.