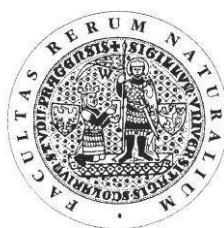


UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza



Bc. Eva Hanikýřová

STUDIUM C-C SPOJOVÁNÍ DIENŮ KATALYZOVANÉHO
KOMPLEXY RUTHENIA(II)

Study of C-C coupling of dienes catalyzed by ruthenium(II)
complexes

Diplomová práce

Vedoucí diplomové práce: Mgr. Jana Roithová, Ph.D.

Praha 2011

Tato diplomová práce vznikla v souvislosti s řešením výzkumného záměru MSM0021620857 a za podpory Grantové agentury České republiky (GAČR 204/11/0338).

Prohlášení

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

Jsem si vědoma toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 19. května 2011.

Tímto bych ráda poděkovala Mgr. Janě Roithové, Ph.D. a Mgr. Lucii Ducháčkové za odborné vedení, cenné rady a ochotu diskutovat a řešit všechny problémy, které se vyskytly při zpracování této diplomové práce.

Děkuji rodičům a svým blízkým za podporu při sepsání této diplomové práce.

OBSAH

Seznam grafů	3
Abstrakt	6
Abstract.....	7
Seznam zkratk a symbolů	8
Úvod	9
1 Metody	9
1.1 Hmotnostní spektrometrie s elektrosprejovou ionizací	9
2 Studovaný katalyzátor	10
2.1 Ruthenium.....	10
2.2 Příprava $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$	11
2.3 Reakce katalyzované rutheniovými katalyzátory	12
2.4 Teoretické výpočty	12
2.5 Výpočet vazebné energie	13
Cíle diplomové práce	14
3 Experimentální část	14
3.1 Podmínky experimentu	14
3.2 Stabilita $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ v roztoku acetonitrilu	14
3.2.1 Analýza iontu $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$	16
3.2.2 Analýza iontu $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$	18
3.2.3 Analýza iontu $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]^+$	20
3.3 Teoretické výsledky	22
3.4 Reakce s alkeny	24
3.4.1 Reakce s cis-cyklooktenem	24
3.5 Reakce s dieny	27

3.5.1	Reakce s cyklookta-1,3-dienem.....	27
3.5.2	Reakce s cyklookta-1,5-dienem.....	29
3.5.3	Reakce s diethyl 2,2-diallylmalonátem	33
3.5.4	Reakce s diethyl 2-allyl-2-(2-methylallyl)malonátem.....	36
4	Závěr.....	40
5	Literatura.....	41

SEZNAM GRAFŮ

- Graf 3.1** Zdrojové spektrum $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ v roztoku acetonitrilu za měkkých podmínek. Ve vloženém spektru jsou zobrazené píky odpovídající ionizovanému katalyzátoru $[\text{Cp}^{102}\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ (m/z 249) a teoretická simulace izotopického rozdělení je znázorněna červeně..... 15
- Graf 3.2** CID při kolizní energii 2,2 eV a) CID iontu $[\text{Cp}^{102}\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ (m/z 208), b) CID iontu $[\text{Cp}^{104}\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ (m/z 210). Tlak helia v kolizní cele byl $6,7 \cdot 10^{-6}$ torr ($8,9 \cdot 10^{-4}$ Pa). Adice molekuly vody je znázorněna modrou šipkou a adice molekuly methanolu je znázorněna šipkou světle modrou..... 17
- Graf 3.3** Graf závislosti relativní intenzity iontu $[\text{Cp}^{104}\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ (m/z 210) a příslušných fragmentů na kolizní energii..... 18
- Graf 3.4** CID při kolizní energii 1,78 eV a) CID iontu $[\text{Cp}^{102}\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ (m/z 249), b) CID iontu $[\text{Cp}^{104}\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ (m/z 251). Tlak helia v kolizní cele byl $6,7 \cdot 10^{-6}$ torr ($8,9 \cdot 10^{-4}$ Pa). Adice vody je znázorněna modrou šipkou a adice methanolu je znázorněna světle modrou šipkou. 19
- Graf 3.5** Graf závislosti relativní intenzity mateřského iontu $[\text{Cp}^{104}\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ (m/z 251) a hlavního fragmentu na kolizní energii. 20
- Graf 3.6** CID iontu $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]^+$ při kolizní energii 1,42 eV. Tlak helia v kolizní cele byl $6,7 \cdot 10^{-6}$ torr ($8,9 \cdot 10^{-4}$ Pa)..... 21
- Graf 3.7** Graf závislosti relativní intenzity mateřského iontu $[\text{Cp}^{102}\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3]^+$ (m/z 290) a hlavního fragmentu na kolizní energii. 21
- Graf 3.8** a) Zdrojové spektrum $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ v roztoku acetonitrilu, b) zdrojové spektrum $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ a cis-cyklooktenu v roztoku acetonitrilu. c) Vložené spektrum ukazuje zastoupení izotopických píků a teoretickou simulaci izotopických píků pro komplex $[\text{Cp}^{102}\text{Ru}(\text{cis-cyklookten})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ (m/z 359) (červeně)..... 24
- Graf 3.9** CID iontů $[\text{CpRu}(\text{cis-cyklookten})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ (hmotnostně vybraný ionty s m/z 353 - 363) při kolizní energii 1,42 eV. Tlak helia v kolizní cele byl $6,7 \cdot 10^{-6}$ torr ($8,9 \cdot 10^{-4}$ Pa). 25

Graf 3.10	Graf závislosti relativní intenzity mateřského iontu $[\text{CpRu}(\text{cis-cyklookten})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ (hmotnostně vybrány ionty s m/z 353 - 363) a dvou fragmentů na kolizní energii.....	26
Graf 3.11	a) Zdrojové spektrum $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ v roztoku acetonitrilu, b) zdrojové spektrum $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ a cyklookta-1,3-dienu v roztoku acetonitrilu. c) Vložené spektrum ukazuje zastoupení izotopických píků a teoretickou simulaci izotopických píků pro komplex $[\text{Cp}^{102}\text{Ru}(\text{COT})(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+$ (m/z 437) (červeně).....	27
Graf 3.12	CID iontu $[\text{Cp}^{102}\text{Ru}(\text{COT})(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+$ (m/z 437). a) MS^1 při kolizní energii 2,22 eV, b) MS^2 při kolizní energii 2,22 eV, c) MS^3 při kolizní energii 1,78 eV, d) MS^4 při kolizní energii 2,22 eV, e) MS^5 při kolizní energii 2,67 eV. Tlak helia v kolizní cele byl $6,7 \cdot 10^{-6}$ torr ($8,9 \cdot 10^{-4}$ Pa). Ztráta acetonitrilu je znázorněna červenou šipkou.	28
Graf 3.13	a) Zdrojové spektrum $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ v roztoku acetonitrilu, b) zdrojové spektrum $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ a cyklookta-1,5-dienu v roztoku acetonitrilu. c) Vložené spektrum ukazuje zastoupení izotopických píků a teoretickou simulaci izotopických píků pro komplex $[\text{Cp}^{102}\text{Ru}(1,5\text{-COD})]^+$ (m/z 275) (červeně)..	29
Graf 3.14	CID při kolizní energii 1,78 eV a) CID iontu $[\text{Cp}^{102}\text{Ru}(1,5\text{-COD})]^+$ (m/z 275), b) CID iontu $[\text{Cp}^{104}\text{Ru}(1,5\text{-COD})]^+$ (m/z 277). Tlak helia v kolizní cele byl $6,7 \cdot 10^{-6}$ torr ($8,9 \cdot 10^{-4}$ Pa).	30
Graf 3.15	Graf závislosti relativní intenzity mateřského iontu $[\text{Cp}^{104}\text{Ru}(1,5\text{-COD})]^+$ (m/z 277) a dvou fragmentů na kolizní energii.	31
Graf 3.16	CID iontu $[\text{Cp}^{102}\text{Ru}(1,5\text{-COD})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ (m/z 316) při kolizní energii 1,51 eV. Tlak helia v kolizní cele byl $6,7 \cdot 10^{-6}$ torr ($8,9 \cdot 10^{-4}$ Pa).....	31
Graf 3.17	Graf závislosti relativní intenzity mateřského iontu $[\text{Cp}^{102}\text{Ru}(1,5\text{-COD})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ (m/z 316) a hlavního fragmentu na kolizní energii. ...	32
Graf 3.18	a) Zdrojové spektrum $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ v roztoku acetonitrilu, b) zdrojové spektrum $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ a dienu1 v roztoku acetonitrilu. c) Vložené spektrum ukazuje zastoupení izotopických píků a teoretickou simulaci izotopických píků pro komplex $[\text{Cp}^{102}\text{Ru}(\text{dien1})]^+$ (m/z 407) (červeně).....	33

Graf 3.19 CID při kolizní energii 2,22 eV a) CID iontu $[\text{Cp}^{102}\text{Ru}(\text{dien1})]^+$ (m/z 407), b) CID iontu $[\text{Cp}^{104}\text{Ru}(\text{dien1})]^+$ (m/z 409). Světlemodrou šipkou je znázorněna adice methanolu. Tlak helia v kolizní cele byl $6,7 \cdot 10^{-6}$ torr ($8,9 \cdot 10^{-4}$ Pa).....	34
Graf 3.20 a) Zdrojové spektrum $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ v roztoku acetonitrilu, b) zdrojové spektrum $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ a dienu2 v roztoku acetonitrilu. c) Vložené spektrum ukazuje zastoupení izotopických píků a teoretickou simulaci izotopických píků pro komplex $[\text{Cp}^{102}\text{Ru}(\text{dien2})]^+$ (m/z 421) (červeně).....	36
Graf 3.21 CID při kolizní energii 2,22 eV a) CID iontu $[\text{Cp}^{102}\text{Ru}(\text{dien2})]^+$ (m/z 421), b) CID iontu $[\text{Cp}^{104}\text{Ru}(\text{dien2})]^+$ (m/z 423). Světlemodrou šipkou je znázorněna adice methanolu. Tlak helia v kolizní cele byl $6,7 \cdot 10^{-6}$ torr ($8,9 \cdot 10^{-4}$ Pa).....	37
Graf 3.22 Graf závislosti relativní intenzity fragmentu H_2 v komplexu $[\text{Cp}^{104}\text{Ru}(\text{dien2})]^+$ (m/z 423) na kolizní energii.	38
Graf 3.23 Graf závislosti relativních intenzit následných fragmentací v komplexu $[\text{Cp}^{104}\text{Ru}(\text{dien2})]^+$ (m/z 423) na kolizní energii.	39

ABSTRAKT

Název práce: Studium C-C spojování dienů katalyzovaného komplexu ruthenia (II).

Autor: Bc. Eva Hanikýřová

Katedra: Katedra organické a jaderné chemie

Vedoucí diplomové práce: Mgr. Jana Roithová, Ph.D.

Abstrakt

Přechodné kovy katalyzující cykloadice značně přispívají do organické syntézy. Použití ruthenioých komplexů v reakcích tohoto typu je stále významnější vzhledem k jejich známým schopnostem v katalytických tvorbách C-C vazeb přes ruthenacykly jako meziprodukty.

V naší studii cykloadičních reakcí katalyzovaných komplexu ruthenia jsme se zaměřili na studium interakce mezi rutheniem (II) a alkeny pomocí hmotnostní spektrometrie s elektrosprejovou ionizací. Tato měkká ionizační technika umožňuje zkoumat pětičlenné ruthenacykly v ionizovaném stavu a dovoluje vzniklé ionty analyzovat MS/MS analýzou. Náš experimentální výzkum je doplněn o kvantově chemické výpočty s použitím metody funkcionálu hustoty.

Tato práce vede k detailnějšímu porozumění mechanismů reakcí dienů katalyzovaných komplexu ruthenia.

Klíčová slova

Chemie v plynné fázi, Reakční mechanismy, Elektrosprejová ionizace, $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$, Hmotnostní spektrometrie, Katalyzátor.

ABSTRACT

Title: Study of C-C coupling of dienes catalyzed by ruthenium (II) complexes.

Author: Bc. Eva Hanikýřová

Department: Department of Organic Chemistry

Supervisor: Mgr. Jana Roithová, Ph.D.

Abstract

Transition metal catalyzed cycloadditions have contributed extensively to organic synthesis. The use of ruthenium complexes in those reactions gain importance due to their demonstrated ability in the catalytic carbon-carbon bond formations via ruthenacycle intermediates.

In our studies, we have concentrated on the interaction between ruthenium (II) and alkenes using mass spectrometry with electrospray ionization. This technique allows to investigate ruthenium complexes in the ionized states, and allows to investigate these structures by using MS/MS analyse. Our experimental research was complemented by quantum chemical calculations using Density functional theory.

The research leads to a more detailed understanding to Ruthenium complexes with unsaturated hydrocarbons reaction mechanism.

Key words

Gas-phase chemistry, Reaction mechanisms, Electrospray Ionization, Catalyst, $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$, Mass Spectrometry

SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

ESI Elektrosprejová ionizace (Electrospray Ionization)

MS Hmotnostní spektrometrie (Mass spectrometry)

CID Kolize vyvolaná srážkou (Collision-induced dissociation)

Cp cyklopentadienyl

COD cyklooktadien

COT cyklooktatrien

dien1 diethyl 2,2-diallylmalonát

dien2 diethyl 2-allyl-2-(2-methylallyl)malonát

ÚVOD

1 METODY

1.1 Hmotnostní spektrometrie s elektrosprejovou ionizací

Experimentální měření bylo prováděno na iontové pasti Thermo Finnigan LCQ DECA XP s kolmým ESI zdrojem [1, 2] a oktupólovým analyzátozem (Schéma 1.1).

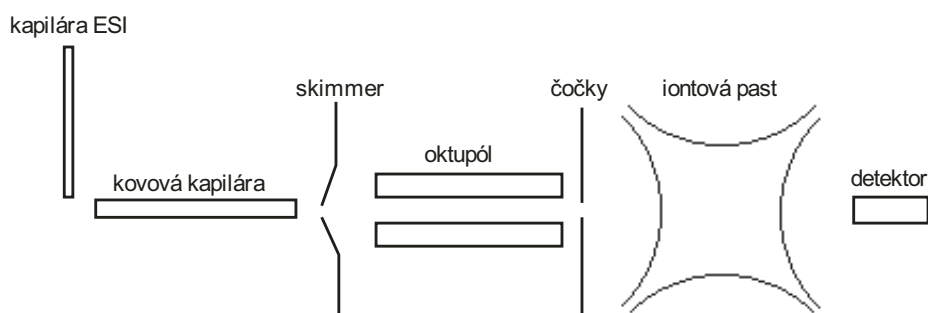


Schéma 1.1 Schéma hmotnostního spektrometru s iontovou pastí.

Elektrosprejová ionizace (ESI) [1, 2] (Schéma 1.2) patří mezi měkké ionizační techniky. Tato ionizační technika byla poprvé předvedena Dolem a jeho spolupracovníky v roce 1968 [3] a spojena s hmotnostním spektrometrem profesorem Fennem a jeho skupinou [2]. Princip této ionizace spočívá v rozpuštění analytu ve vhodném rozpouštědle a jeho přivedení kapilárou do iontového zdroje, přičemž na kapiláru je vloženo vysoké napětí (3 - 6 kV). Kapičky, které vznikají po rozprášení na výstupu z kapiláry a pomocí koaxiálně přiváděného dusíku jako zmlžujícího plynu, nesou velké množství nábojů. Takto vytvořené kapičky procházejí vyhřívanou kapilárou (100 °C), kde ztrácejí poslední molekuly rozpouštědla [4].

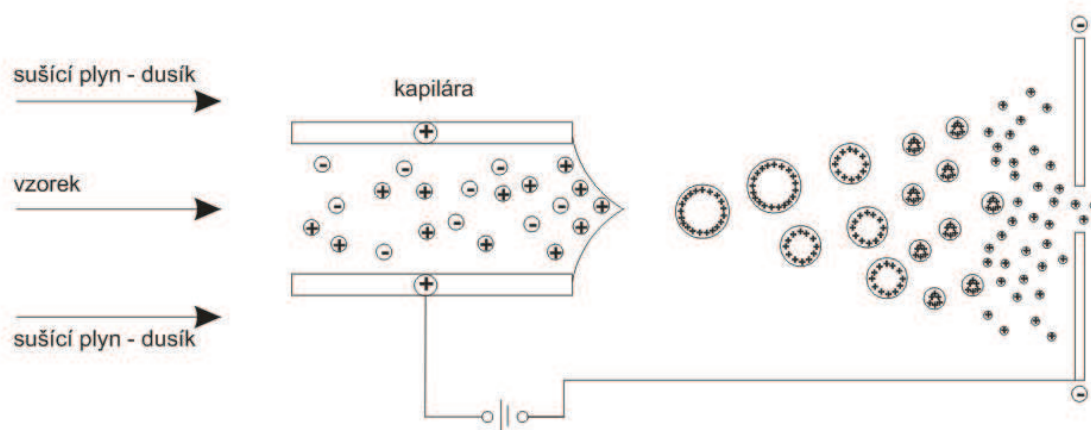


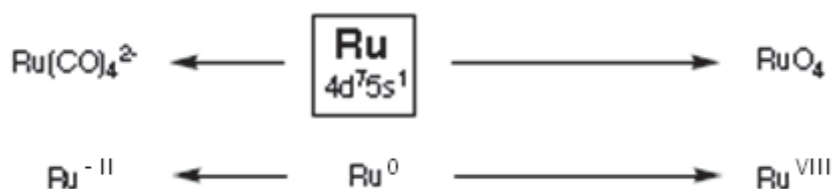
Schéma 1.2 Schéma elektrosprejové ionizace (ESI).

Iontová past Thermo Finnigan LCQ DECA XP s kolmým ESI zdrojem je ideální pro studium reakcí katalyzovaných komplexů ruthenia. Vhodnost je odůvodněna jak měkkou ionizací elektrosprejem (ESI), tak i možností několikanásobné MS/MS analýzy (až MS¹⁰) vybraného iontu.

2 STUDOVANÝ KATALYZÁTOR

2.1 Ruthenium

Ze všech prvků periodické soustavy má ruthenium [35] nejširší oblast oxidačních stavů.



Molekuly rutheniových komplexů mohou mít v každém oxidačním stavu několik geometrií (Tabulka 2.1). Mezi charakteristické vlastnosti rutheniových komplexů patří například silná schopnost přenosu elektronu, silná kyselost Lewisovské kyseliny, nízký

redoxní potenciál a schopnost stabilizovat reaktivní skupiny (např. oxidy kovů, cyklické kovy) [5].

Oxidační stav	Koordinační číslo	Geometrie molekuly	Příklad
Ru ⁰	5	trigonální bipyramida	Ru(CO) ₅
Ru ^{II}	5	trigonální bipyramida	RuHCl(PPh ₃) ₃
	6	oktaedr	RuCl ₂ CO(PPh ₃) ₃
Ru ^{III}	6	oktaedr	[Ru(NH ₃) ₅ Cl] ²⁺
Ru ^{VI}	4	tetraedr	RuO ₄ ²⁻
Ru ^{VII}	4	tetraedr	RuO ₄ ⁻
Ru ^{VIII}	4	tetraedr	RuO ₄

Tabulka 2.1 Geometrie molekul rutheniových katalyzátorů.

Velký rozsah oxidačních stavů, koordinační geometrie a laditelné podmínky rozhodly o schopnosti rutheniových komplexů katalyzovat významnou oblast chemických reakcí. V této práci jsme se zaměřili na studium mechanismu C-C spojování dienů katalyzované komplexem ruthenia [CpRu(CH₃CN)₃]PF₆ [6] v roztoku acetonitrilu.

2.2 Příprava [CpRu(CH₃CN)₃]PF₆

Komplex kationtu [CpRu(CH₃CN)₃]⁺, poprvé připraven Gillem a Mannem v roce 1982 [7], je všestranně použitelný v organické syntéze. [CpRu(CH₃CN)₃]PF₆ [8, 9] se připravuje ze snadno dostupného [(C₆H₆)RuCl₂]₂ [10-12]. Původní příprava za použití thalia byla velmi neatraktivní z důvodu vysoce toxického thalného odpadu [7]. Nově navržená tříkroková syntéza [6] nepoužívá ani toxické thalium, ani drahé stříbrné reaktanty a tím je příprava jednodušší a levnější.

V prvním kroku dojde ke zpracování $[(C_6H_6)RuCl_2]_2$ **1** s cyklopentadienem **2** za přítomnosti uhličitanu draselného v bezvodém ethanolu při $60^\circ C$ po dobu 7 hodin. Po přidání hexafluorofosfátu ve formě NH_4PF_6 a acetonitrilu lze vzniklý roztok **3** kvantitativně převést na $[CpRu(CH_3CN)_3]PF_6$ [6] (Schéma 2.1).

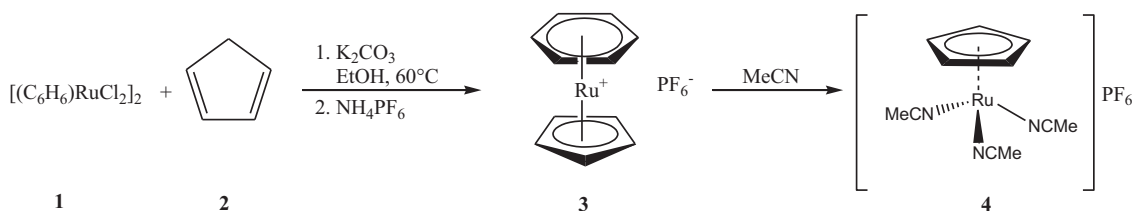


Schéma 2.1 Příprava $[CpRu(CH_3CN)_3]PF_6$.

2.3 Reakce katalyzované ruthenioými katalyzátory

Stejně jako komplexy palladia [13], zirkonu [14] či titanu [15] i komplexy ruthenia, například $Cp^*Ru(COD)Cl$ [28, 32], mohou katalyzovat cykloizomerizaci dienu v alkoholu jako rozpouštědle za vzniku pětičlenného ruthenacyklu jako meziprojektu [16, 17] (Schéma 2.2).

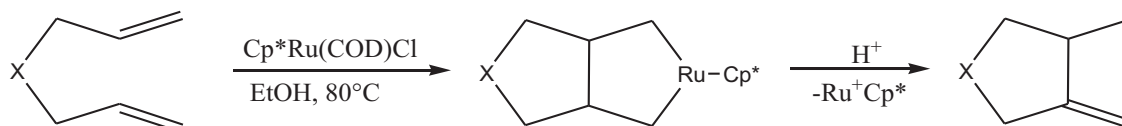


Schéma 2.2 Cykloizomerizace dienu katalyzovaná komplexem ruthenia.

2.4 Teoretické výpočty

Pro kvantově chemické výpočty [18] byl využit laboratorní klastr počítačů se standardním počítačovým vybavením. Geometrické optimalizace studovaných iontů a výpočty vazebných energií probíhaly s použitím metody funkcionálu hustoty (DFT) [18, 19, 30, 31] na úrovni B3LYP [20-23] / DGDZVP [25, 26, 33, 34] v programu Gaussian 03 [24].

Zde použitá DFT metoda zahrnuje metodu B3LYP, která patří mezi hybridní DFT/Hartree-Fockovy metody používající Beckův tříparametrový funkcionál (B3) s Lee-Yang-Parr (LYP) korelačním funkcionálem. Plně elektronový bázevý set DGDZVP [25, 26, 33, 34] (density Gauss double-zeta with polarization functions) zahrnující 36 bázeových funkcí a 114 Gaussovských primitivních funkcí lze použít i pro přechodné kovy jako je ruthenium.

2.5 Výpočet vazebné energie

Za použití lineární extrapolace [27] CID analýzy získané pomocí hmotnostního spektrometru Finnigan LCQ DECA XP lze určit vazebnou energii studovaných ligandů. Podrobný postup sestavení kalibrační křivky a její vyhodnocení je popsáno v citovaném článku [2].

CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem této práce je:

- 1) Analýza iontů získaných elektrosprejovou ionizací katalyzátoru $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ v roztoku acetonitrilu, včetně určení vazebných energií acetonitrilových ligandů jak experimentálně, tak teoretickými výpočty.
- 2) Určení vazebných energií v komplexech vytvořených interakcí mezi ruthenioým katalyzátorem $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ a dieny.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

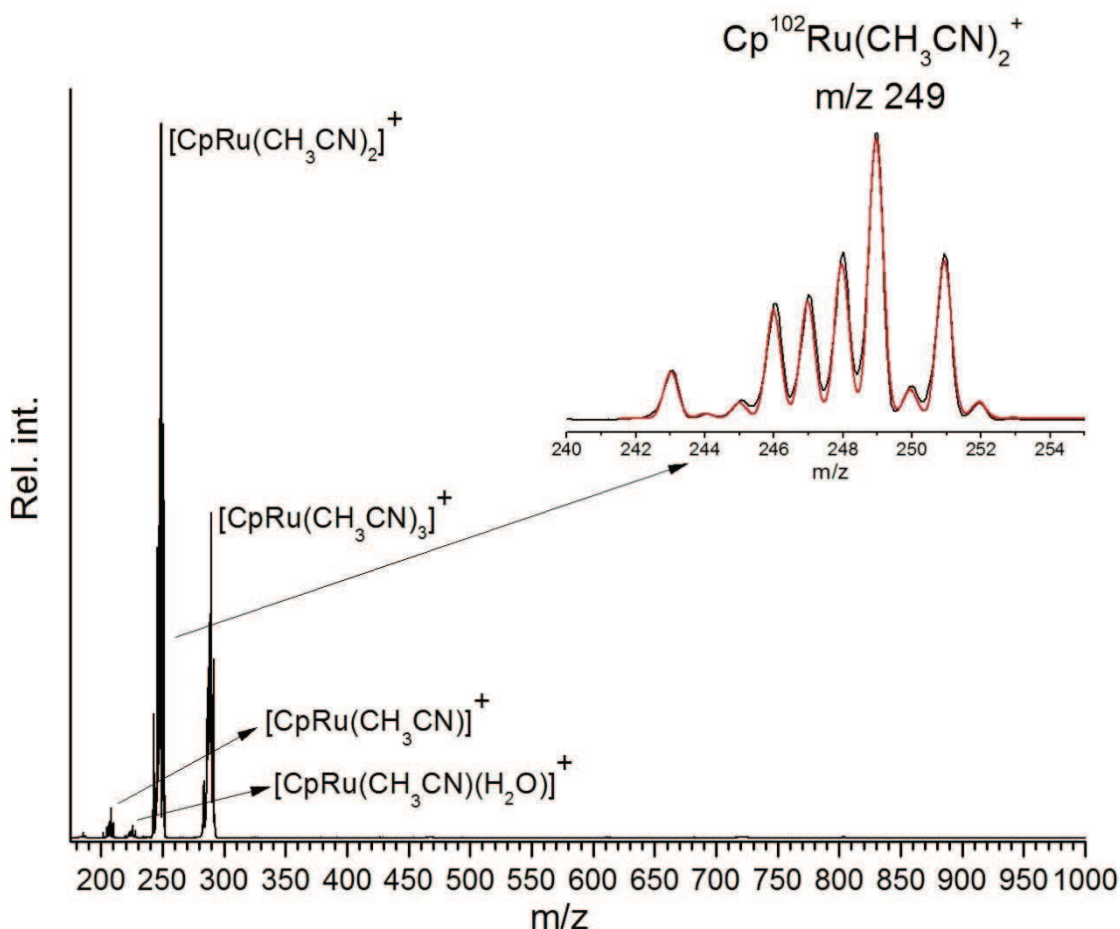
3.1 Podmínky experimentu

Experimenty byly prováděny na hmotnostním spektrometru Finnigan LCQ DECA XP s elektrosprejovou ionizací, který je podrobněji popsán v předchozí kapitole. Získaná data byla zpracována pomocí programu Xcalibur 2.0.7. SP1 (Thermo Scientific). Ionty byly generovány z roztoku acetonitrilu (bezvodý acetonitril, Sigma-Aldrich Co.), který obsahoval 0,004 mmol/l roztoku katalyzátoru $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ (Sigma-Aldrich Co.). Teplota vyhřívání kapiláry byla nastavena na 100 °C. Napětí na vyhřívání kapiláry a na čočce bylo 0 V, není-li uvedeno jinak.

3.2 Stabilita $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ v roztoku acetonitrilu

Komplex $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ v roztoku acetonitrilu byl analyzován za měkkých podmínek, při kterých vznikají čtyři ionty studovaného katalyzátoru s různou solvatací molekulami acetonitrilu. Signály iontů $[\text{Cp}^{102}\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ (m/z 208), $[\text{Cp}^{102}\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{O})]^+$ (m/z 226), $[\text{Cp}^{102}\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ (m/z 249) a $[\text{Cp}^{102}\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3]^+$ (m/z 290) (Graf 3.1) vykazovaly správné izotopické zastoupení, jak je patrné z teoretické simulace iontu $[\text{Cp}^{102}\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ (m/z 249) (vložené

spektrum Grafu 3.1). Strukturu jednotlivých iontů jsme určili na základě MS/MS spekter pro jednotlivé hmotnostně vybrané ionty.



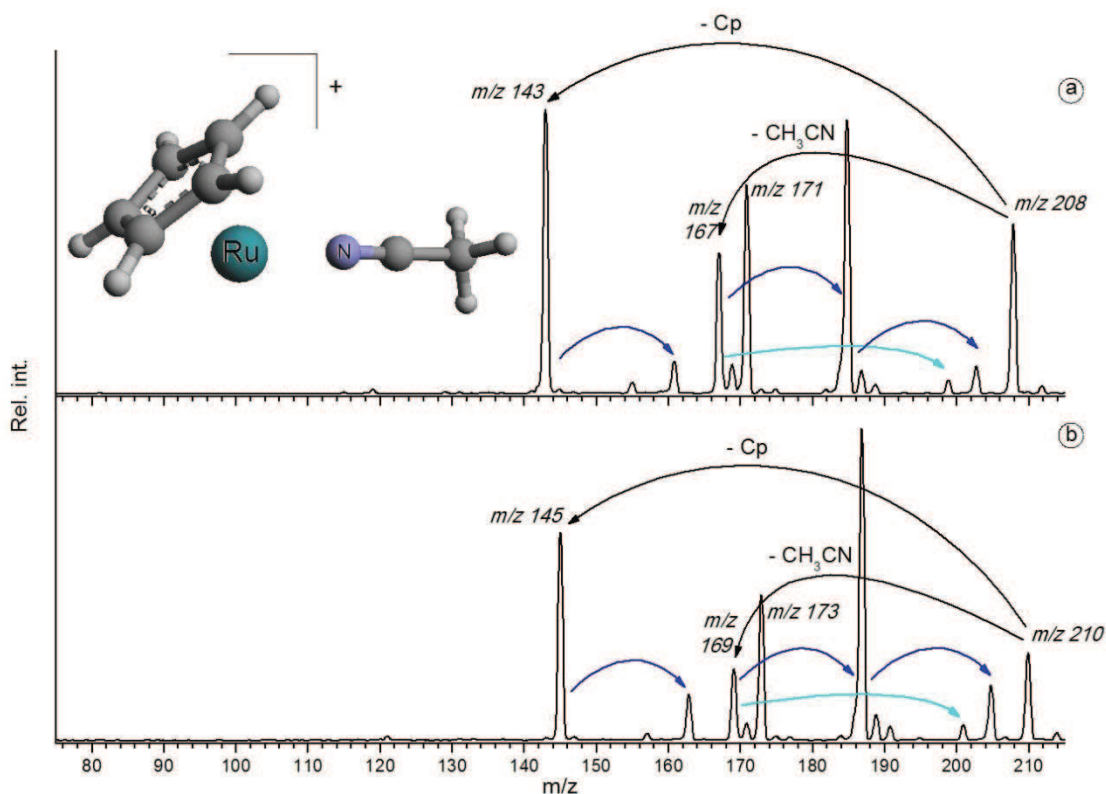
Graf 3.1 Zdrojové spektrum $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ v roztoku acetonitrilu za měkkých podmínek. Ve vloženém spektru jsou zobrazené píky odpovídající ionizovanému katalyzátoru $[\text{Cp}^{102}\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ (m/z 249) a teoretická simulace izotopického rozdělení je znázorněna červeně.

Píky s charakteristickým rozložením izotopů byly podrobeny CID analýze s heliem jako kolizním plynem. K CID analýze byl vybrán vždy pík izotopu ruthenia ^{102}Ru a pro kontrolu ^{104}Ru , není-li uvedeno jinak. V iontu obsahujícím ^{104}Ru předpokládáme minimální izobarické nečistoty, které by mohly zkreslit výsledek, zatímco mezi ionty obsahující ^{102}Ru jsou v malé míře obsaženy také ionty s jedním ^{13}C uhlíkem a izotop ruthenia ^{101}Ru .

3.2.1 Analýza iontu $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$

V analyzovaném roztoku se vyskytovalo minimální množství iontu $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ obsahující pouze jednu molekulu acetonitrilu. K tomuto iontu se snadno adovala molekula vody za vzniku iontu $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{O})]^+$. Tento iont jsme dále neanalyzovali, jelikož k jeho tvorbě docházelo až v hmotnostním spektrometru, a proto nebylo možné vybrat ionty k následné CID analýze.

Při CID analýze hmotnostně vybraných iontů $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ obsahujících ^{102}Ru a ^{104}Ru iontu docházelo shodně ke ztrátě acetonitrilu i ztrátě cyklopentadienu za tvorby fragmentů odpovídající komplexům $[\text{CpRu}]^+$ (m/z 167, m/z 169) a $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ (m/z 143, m/z 145), na které se následně adovala jedna nebo dvě molekuly vody či methanolu, což je při měření reaktivních iontů s iontovou pastí běžné. Z daných fragmentací lze usoudit, že struktura tohoto iontu odpovídala $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ (Graf 3.2).

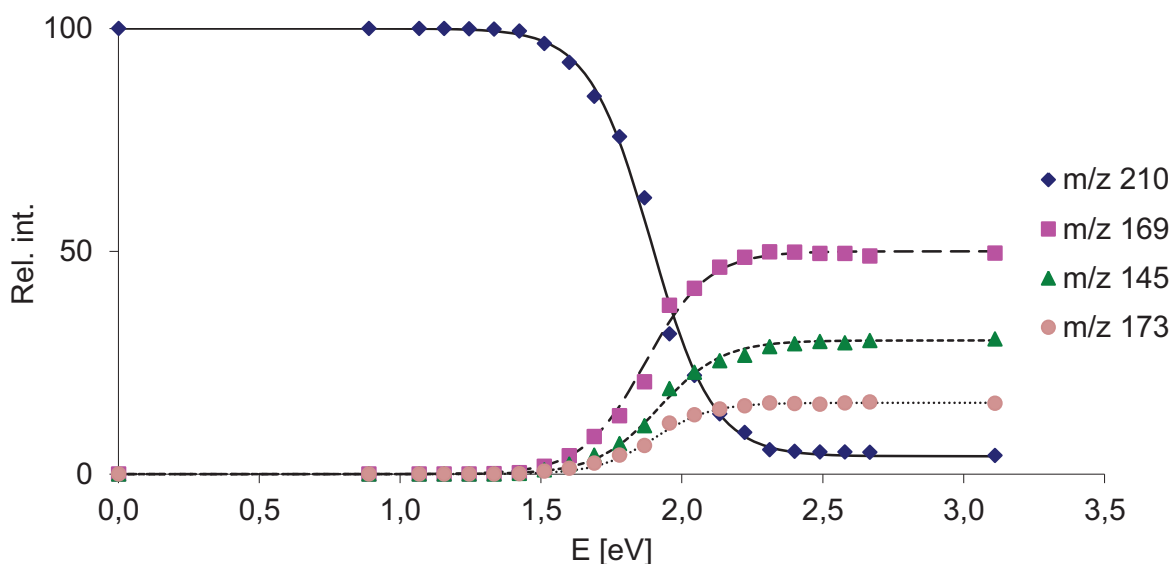


Graf 3.2 CID při kolizní energii 2,2 eV a) CID iontu $[\text{Cp}^{102}\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ (m/z 208), b) CID iontu $[\text{Cp}^{104}\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ (m/z 210). Tlak helia v kolizní cele byl $6,7 \cdot 10^{-6}$ torr ($8,9 \cdot 10^{-4}$ Pa). Adice molekuly vody je znázorněna modrou šipkou a adice molekuly methanolu je znázorněna šipkou světle modrou.

Na Grafu 3.3 je zobrazena závislost fragmentace iontu $[\text{Cp}^{104}\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ (m/z 210) na kolizní energii. Do prvního fragmentačního kanálu byly započteny píky iontů $[\text{M} - \text{CH}_3\text{CN}]^+$ (m/z 169), $[\text{M} - \text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O}]^+$ (m/z 187), $[\text{M} - \text{CH}_3\text{CN} + 2\text{H}_2\text{O}]^+$ (m/z 205) a $[\text{M} - \text{CH}_3\text{CN} + \text{CH}_3\text{OH}]^+$ (m/z 201). Do druhého fragmentačního kanálu byly započteny píky iontů $[\text{M} - \text{Cp}]^+$ (m/z 145) a $[\text{M} - \text{Cp} + \text{H}_2\text{O}]^+$ (m/z 163). Třetí fragmentační kanál obsahoval pouze ion $[\text{M} - 37]^+$ (m/z 173), který by mohl vznikat degradací cyklopentadienylového kruhu, nebo odštěpením Cp a následnou adicí N_2 , který by mohl být přítomný díky pronikání zmlžujícího plynu až do iontové pasti.

Ze závislosti ztráty CH_3CN a Cp na kolizní energii jsme určili energii potřebnou na odštěpení jednoho z ligandů v katalyzátoru. Pomocí lineární extrapolace jsme

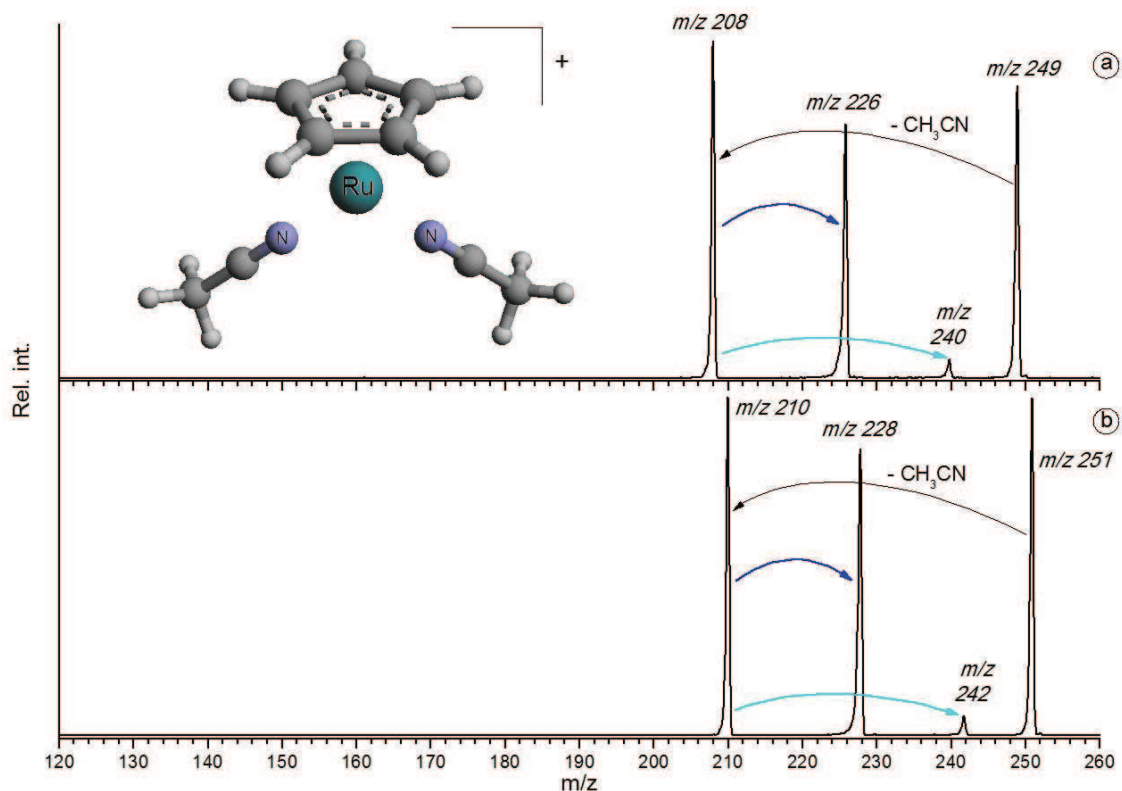
experimentálně určili, že vazebná energie acetonitrilu v komplexu $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ je $1,65 \pm 0,15$ eV, Cp $1,70 \pm 0,15$ eV a pro fragment $[\text{M} - 37]^+$ (m/z 173) je vazebná energie 1,70 eV (Graf 3.3). Stejná vazebná energie pro Cp a ion s m/z 37 naznačuje, že se pravděpodobně jedná o odštěpení Cp a následnou adici N_2 .



Graf 3.3 Graf závislosti relativní intenzity iontu $[\text{Cp}^{104}\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ (m/z 210) a příslušných fragmentů na kolizní energii.

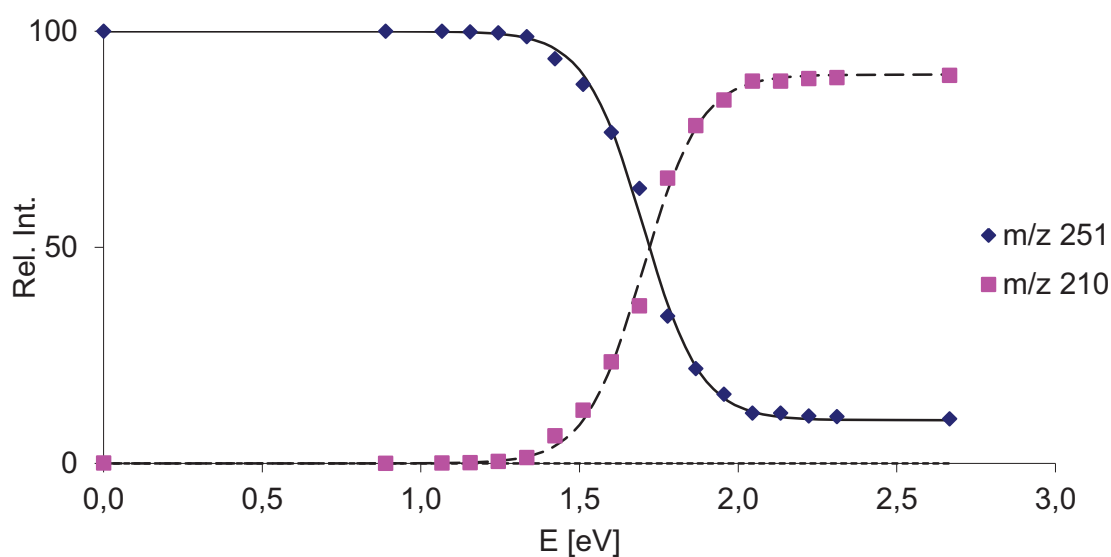
3.2.2 Analýza iontu $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$

V roztoku byl nejvíce zastoupen ion katalyzátoru obsahující dvě molekuly acetonitrilu $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$. Při podrobení tohoto iontu CID analýze s heliem docházelo jednoznačně k odštěpení jedné molekuly acetonitrilu (m/z 208, m/z 210), k následné adici molekuly vody (m/z 226, m/z 228) nebo v menší míře i k adici molekuly methanolu (m/z 240, m/z 242) (Graf 3.4).



Graf 3.4 CID při kolizní energii 1,78 eV a) CID iontu $[\text{Cp}^{102}\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ (m/z 249), b) CID iontu $[\text{Cp}^{104}\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ (m/z 251). Tlak helia v kolizní cele byl $6,7 \cdot 10^{-6}$ torr ($8,9 \cdot 10^{-4}$ Pa). Adice vody je znázorněna modrou šipkou a adice methanolu je znázorněna světle modrou šipkou.

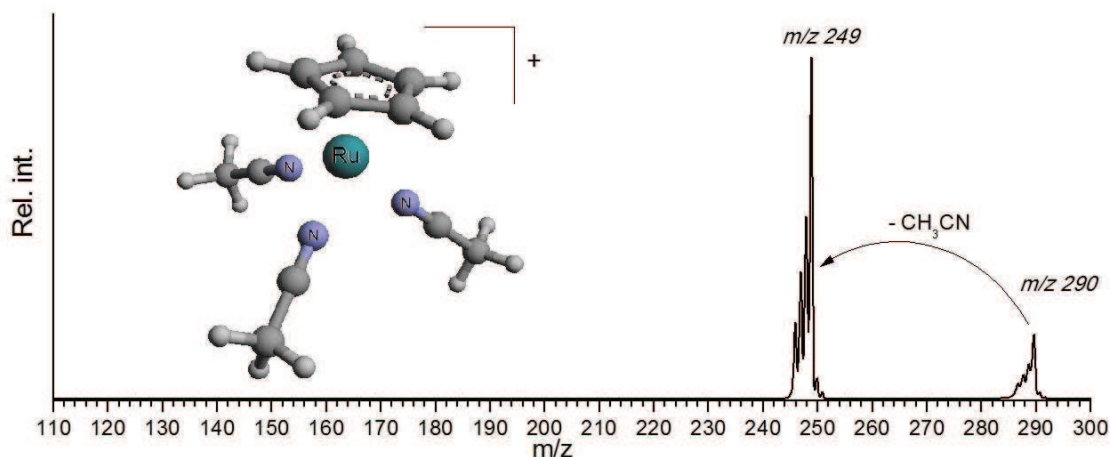
Při modelaci sigmoidních křivek pro výpočet vazebné energie pomocí lineární extrapolace jsme do hlavního fragmentačního kanálu započítali píky iontů $[\text{M} - \text{CH}_3\text{CN}]^+$ (m/z 208), $[\text{M} - \text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O}]^+$ (m/z 226) a $[\text{M} - \text{CH}_3\text{CN} + \text{CH}_3\text{OH}]^+$ (m/z 240). Výsledná vazebná energie molekuly acetonitrilu v komplexu $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ byla $1,52 \pm 0,15$ eV (Graf 3.5).



Graf 3.5 Graf závislosti relativní intenzity mateřského iontu $[\text{Cp}^{104}\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ (m/z 251) a hlavního fragmentu na kolizní energii.

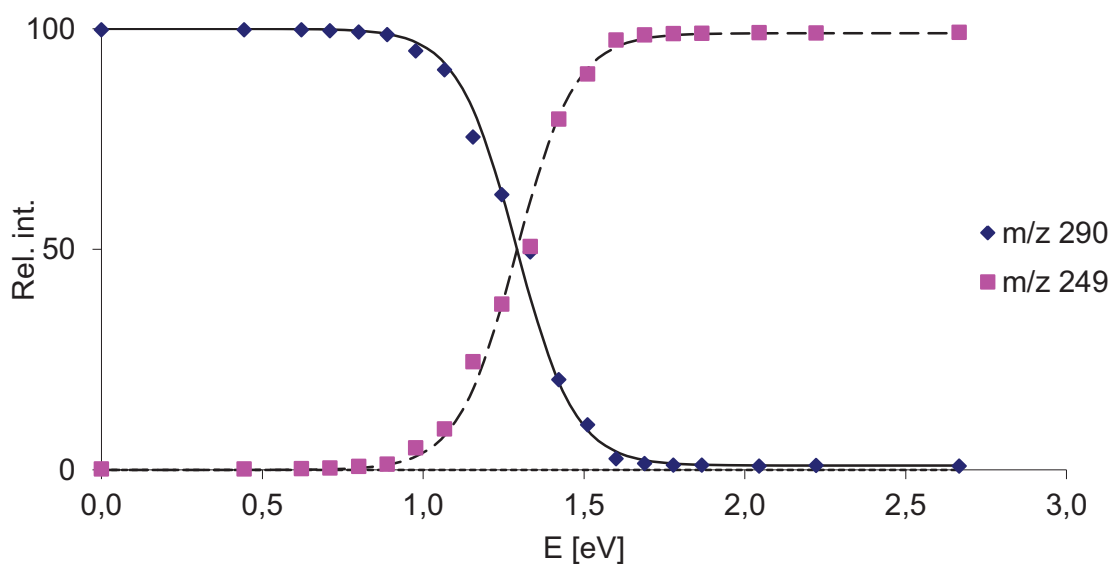
3.2.3 Analýza iontu $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]^+$

Ion $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]^+$ byl podroben stejné CID analýze jako ion $[\text{Cp}^{102}\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ (m/z 208) za shodných podmínek (Graf 3.6). Z důvodu špatného signálu bylo pro CID analýzu vybráno celé izotopické zastoupení studovaného iontu ($\Delta m/z = 290 \pm 4$).



Graf 3.6 CID iontu $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]^+$ při kolizní energii 1,42 eV. Tlak helia v kolizní cele byl $6,7 \cdot 10^{-6}$ torr ($8,9 \cdot 10^{-4}$ Pa).

Pro modelaci sigmoidních křivek byla do hlavního fragmentu započtena jediná pozorovaná fragmentace a to izotopické zastoupení iontu $[\text{M} - \text{CH}_3\text{CN}]^+$ s nejintenzivnějším píkem m/z 249. Výsledná vazebná energie molekuly acetonitrilu v komplexu $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]^+$ byla $1,11 \pm 0,15$ eV (Graf 3.7).



Graf 3.7 Graf závislosti relativní intenzity mateřského iontu $[\text{Cp}^{102}\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3]^+$ (m/z 290) a hlavního fragmentu na kolizní energii.

V následujících kapitolách budeme pomocí hmotnostní spektrometrie s ESI sledovat reaktivitu rutheniového katalyzátoru ve formě $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ s cis-cyklooktenem jako zástupcem alkenů, s cyklookta-1,5-dienem, cyklookta-1,3-dienem, diethyl 2,2-diallymalonátem a diethyl 2-allyl-2-(2-methylallyl)malonátem jako zástupci dienů. Veškerá měření jsou prováděna za měkkých ionizačních podmínek.

Výsledkem fragmentačních studií jsou vazebné energie molekul acetonitrilu k iontu $[\text{CpRu}]^+$. První molekula acetonitrilu se váže s energií $1,65 \pm 0,15$ eV, druhá s energií $1,50 \pm 0,15$ eV a třetí s energií $1,11 \pm 0,15$ eV. Zajímavé je také zjištění, že vazebné energie Cp a acetonitrilu v komplexu $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ jsou srovnatelné, nebo dokonce v rámci experimentální chyby shodné.

3.3 Teoretické výsledky

Vazebné energie jsme zkoumali také pomocí DFT výpočtů metodou B3LYP / DGDZVP. Teoretické hodnoty pro vazbu první, druhé a třetí molekuly acetonitrilu k $[\text{CpRu}]^+$ jsou 1,82 eV, 1,48 eV a 1,02 eV (Tabulka 3.1). Hodnoty jsou ve velmi dobré shodě s experimentálním měřením.

	BDE _{teor} (eV)	BDE _{exp} (eV)
	- (CH ₃ CN)	- (CH ₃ CN)
$\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})^+$	1.87	$1,65 \pm 0,15$
$\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_2^+$	1.53	$1,52 \pm 0,15$
$\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3^+$	1.08	$1,11 \pm 0,15$

Tabulka 3.1 Experimentální a teoretické vazebné energie iontů generovaných z katalyzátoru $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$.

Následně jsme určovali teoretickou hodnotu pro odštěpení Cp z iontu $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ (Tabulka 3.2), která odpovídá hodnotě 4,36 eV při tvorbě dubletového stavu $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ a 3,77 eV při tvorbě $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ v kvartetovém stavu (neutrální fragment Cp^\bullet je v dubletovém stavu). Teoretické hodnoty vazebných energií jsou mnohem vyšší než hodnota určená experimentálně, což může být způsobeno participací molekuly dusíku, nebo molekuly vody při tomto typu fragmentace.

	$\text{BDE}_{\text{teor}} \text{ (eV)}$	$\text{BDE}_{\text{teor}} \text{ (eV)}$	$\text{BDE}_{\text{exp}} \text{ (eV)}$
	- Cp ^a	- Cp ^b	- Cp
$\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})^+$	4,36	3,77	$1,70 \pm 0,15$

^a vzniklý $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ je dublet, ^b vzniklý $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ je kvartet

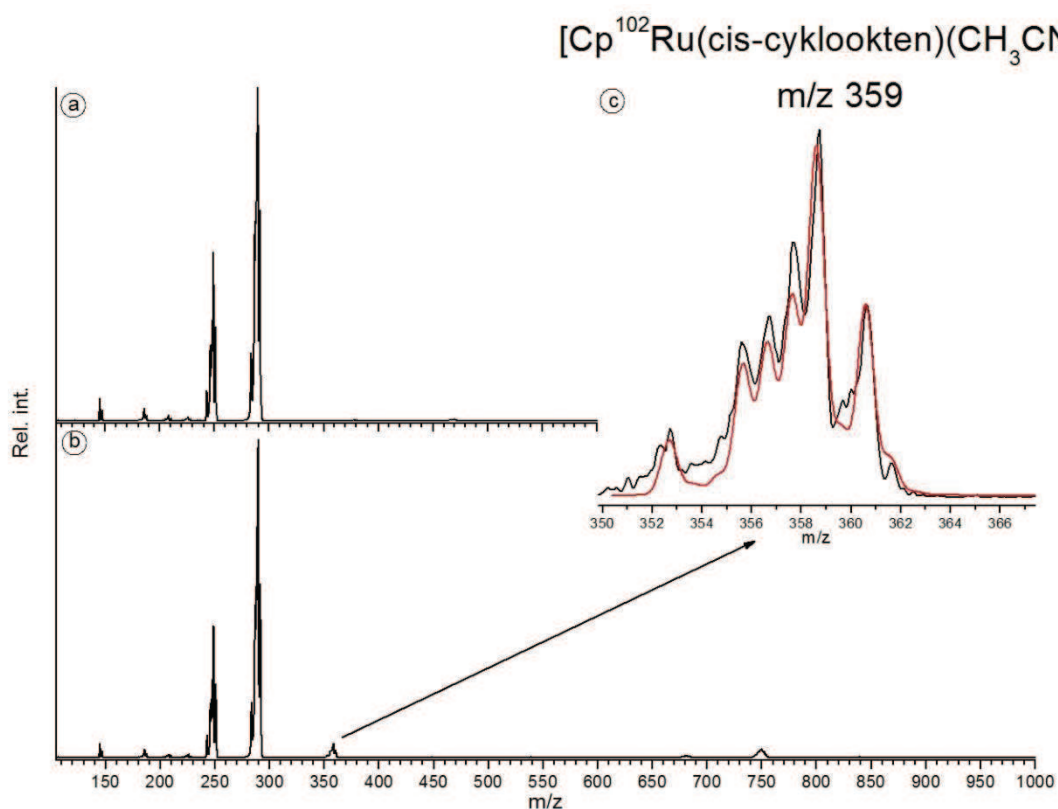
Tabulka 3.2 Experimentální a teoretické vazebné energie iontu $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$.

Optimalizované geometrie jsou vyobrazeny u CID analýz příslušných iontů.

3.4 Reakce s alkeny

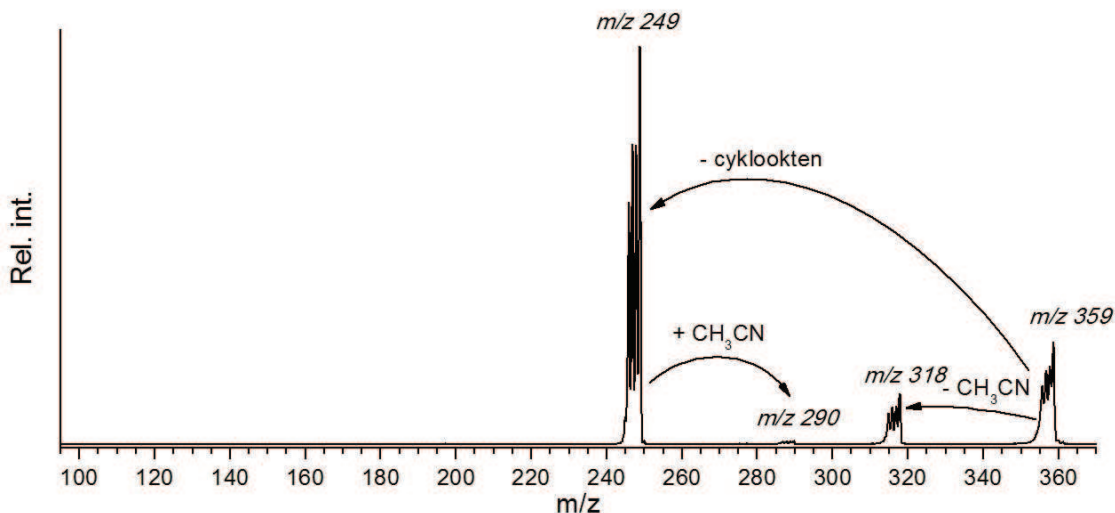
3.4.1 Reakce s cis-cyklooktenem

ESI/MS analýza roztoku katalyzátoru $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ s cis-cyklooktenem v acetonitrilu indikuje přítomnost iontu $[\text{Cp}^{102}\text{Ru}(\text{cis-cyklookten})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ (m/z 359) (Graf 3.8).



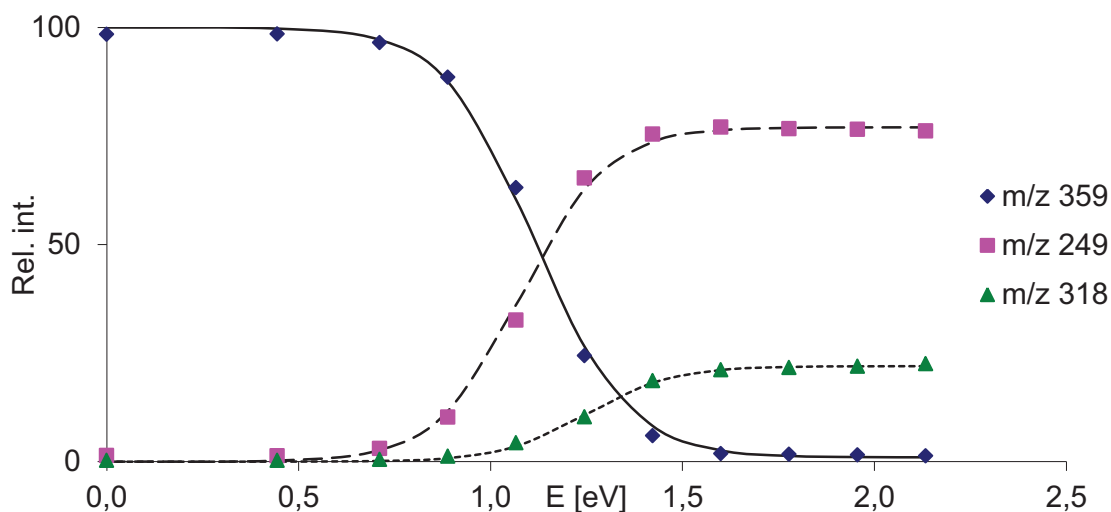
Graf 3.8 a) Zdrojové spektrum $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ v roztoku acetonitrilu, b) zdrojové spektrum $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ a cis-cyklooktenu v roztoku acetonitrilu. c) Vložené spektrum ukazuje zastoupení izotopických píků a teoretickou simulaci izotopických píků pro komplex $[\text{Cp}^{102}\text{Ru}(\text{cis-cyklookten})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ (m/z 359) (červeně).

Graf 3.9 zobrazuje fragmentaci iontu m/z 353 - 363. První fragmentace odpovídá ztrátě cis-cyklooktenu a fragmentace druhá odpovídá ztrátě acetonitrilu. Dochází zde také k adici molekuly acetonitrilu na vzniklý ion s m/z 243 - 253.



Graf 3.9 CID iontů $[\text{CpRu}(\text{cis-cyklookten})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ (hmotnostně vybraný ionty s m/z 353 - 363) při kolizní energii 1,42 eV. Tlak helia v kolizní cele byl $6,7 \cdot 10^{-6}$ torr ($8,9 \cdot 10^{-4}$ Pa).

Při modelaci sigmoidních křivek pro určení vazebných energií ligandů byly do prvního fragmentačního kanálu započteny píky iontů $[\text{M} - \text{cyklookten}]^+$ (m/z 249) a $[\text{M} - \text{cyklookten} + \text{CH}_3\text{CN}]^+$ (m/z 290), do druhého fragmentačního kanálu byl započten pík iontu $[\text{M} - \text{CH}_3\text{CN}]^+$ (m/z 318). Vazebná energie pro cis-cyklookten určená lineární extrapolací sigmoidního fitu závislostí v inflexním bodě odpovídá $0,86 \pm 0,15$ eV a pro acetonitril je $1,03 \pm 0,15$ eV (Graf 3.10).



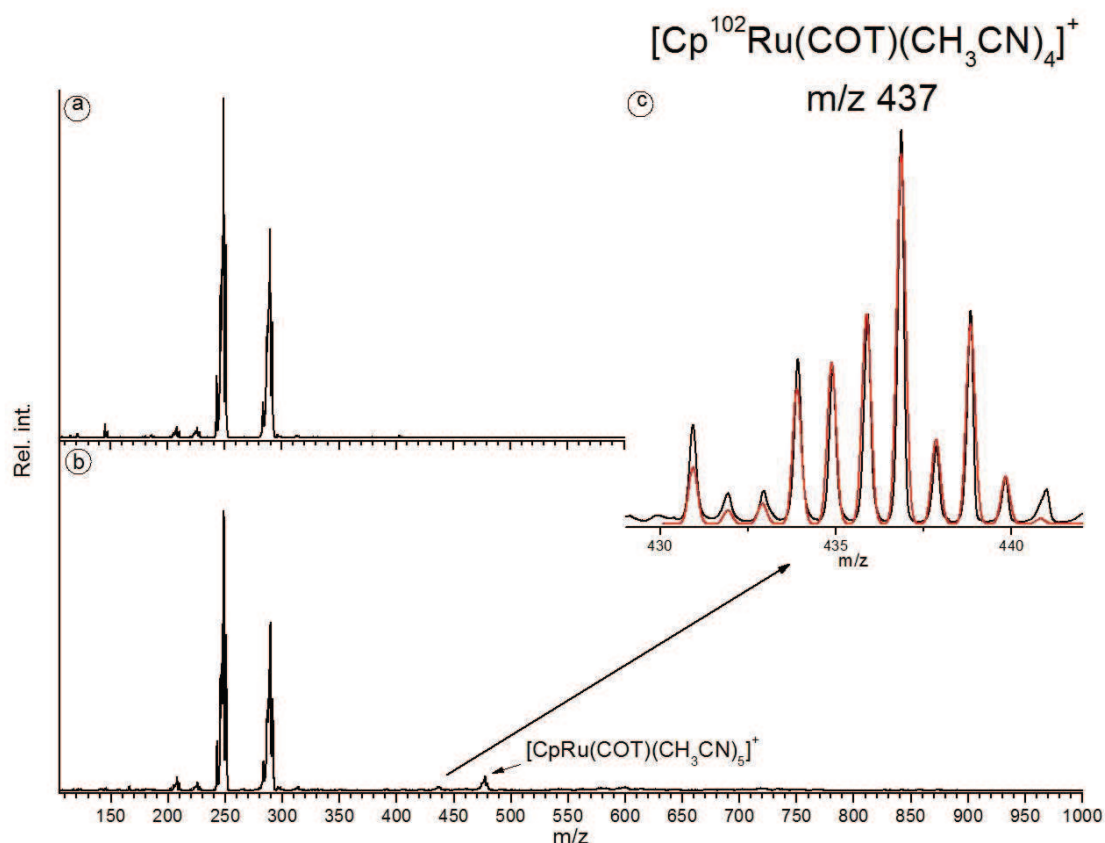
Graf 3.10 Graf závislosti relativní intenzity mateřského iontu $[\text{CpRu}(\text{cis-cyklookten})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ (hmotnostně vybrány ionty s m/z 353 - 363) a dvou fragmentů na kolizní energii.

Cis-cyklookten se tedy váže k rutheniu s nižší vazebnou energií než acetonitril. Vazebná energie acetonitrilu je nižší než výše určená vazebná energie acetonitrilu v iontu $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ (1,5 eV). To znamená, že cis-cyklookten je slaběji vázaný než acetonitril v komplexu $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{cis-cyklookten})]^+$.

3.5 Reakce s dieny

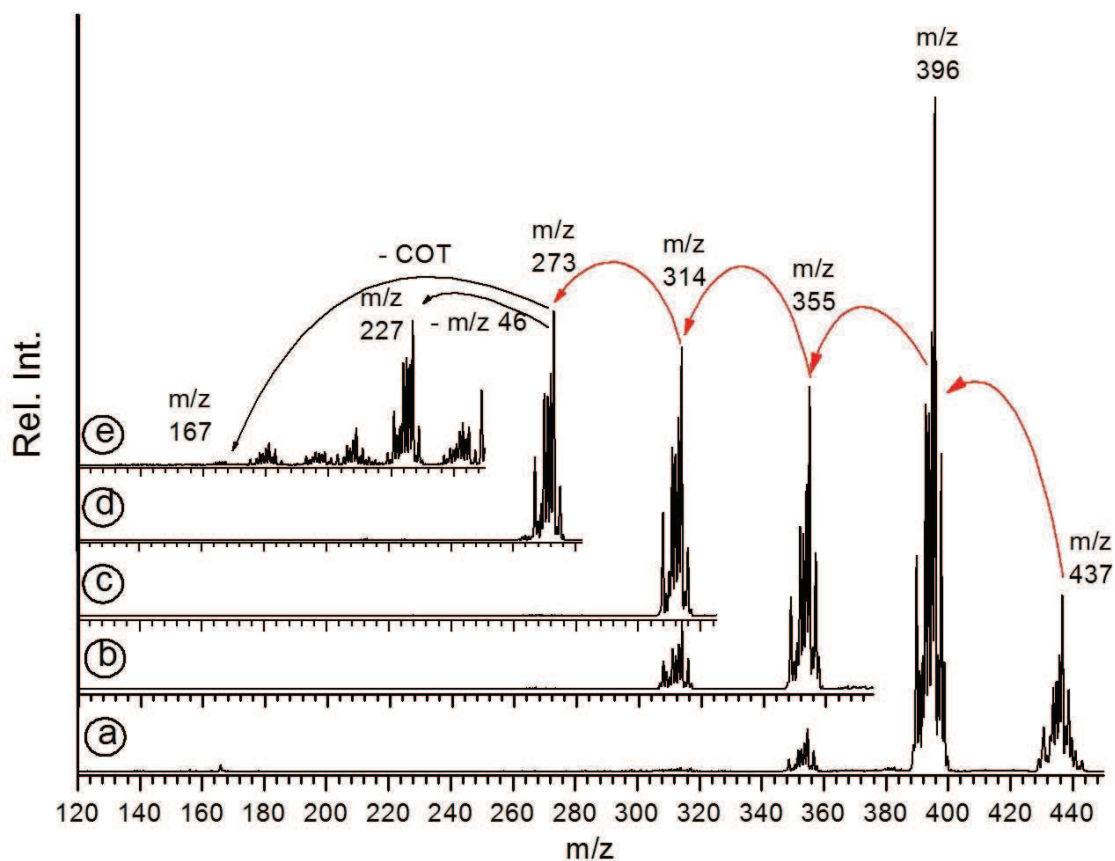
3.5.1 Reakce s cyklookta-1,3-dienem

ESI/MS analýza roztoku $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ s cyklookta-1,3-dienem (dále „1,3-COD“) v acetonitrilu. Ve zdrojovém spektru se vyskytovaly dva hlavní ionty pocházející ze studovaného katalyzátoru a 1,3-COD (Graf 3.11).



Graf 3.11 a) Zdrojové spektrum $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ v roztoku acetonitrilu, b) zdrojové spektrum $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ a cyklookta-1,3-dienu v roztoku acetonitrilu. c) Vložené spektrum ukazuje zastoupení izotopických píků a teoretickou simulaci izotopických píků pro komplex $[\text{Cp}^{102}\text{Ru}(\text{COT})(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+$ (m/z 437) (červeně).

V Grafu 3.12 je zobrazena fragmentace iontu $[\text{CpRu}(\text{COT})(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+$ (m/z 437). U analýzy tohoto iontu jsme využili několikanásobné MS/MS analýzy, kterou umožňuje hmotnostní spektrometr s iontovou pastí. Z daných fragmentací jsme usoudili, že studovaný ion obsahuje čtyři molekuly acetonitrilu a jednu molekulu dehydrogenovaného 1,3-COD ve formě cyklooktatrienu (dále „COT“).

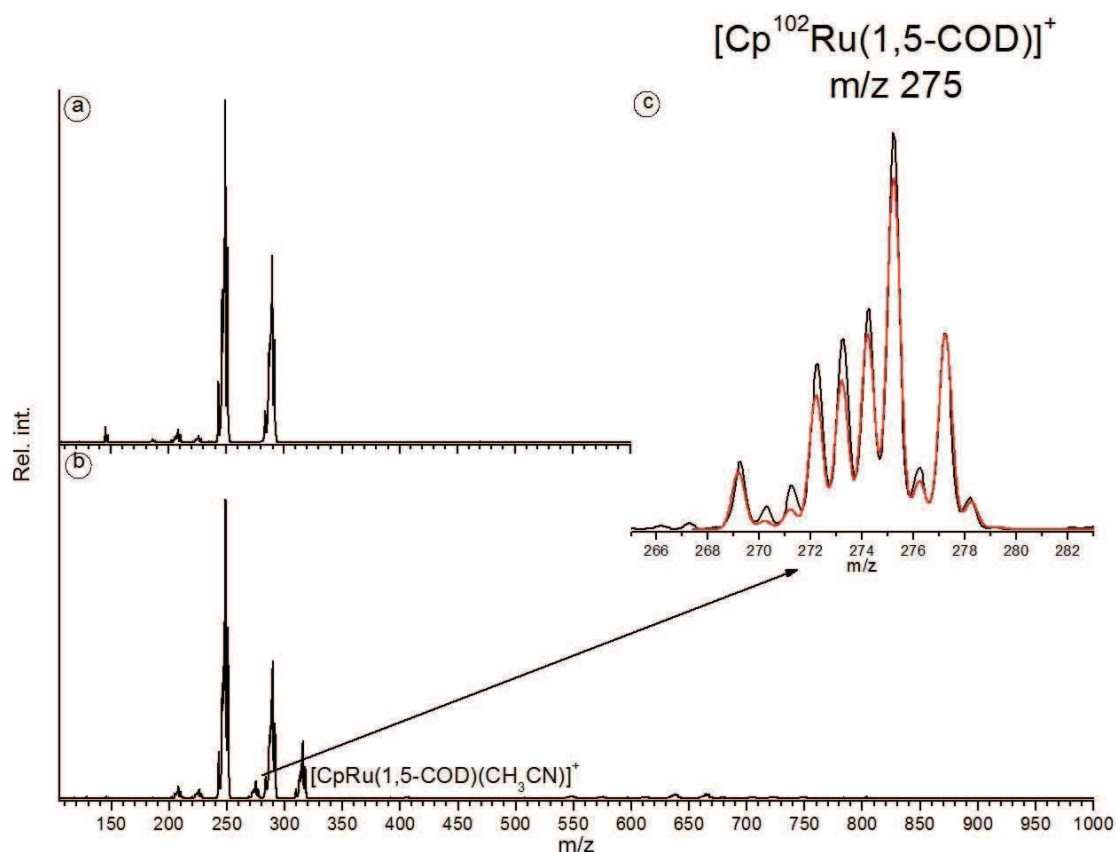


Graf 3.12 CID iontu $[\text{Cp}^{102}\text{Ru}(\text{COT})(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+$ (m/z 437). a) MS¹ při kolizní energii 2,22 eV, b) MS² při kolizní energii 2,22 eV, c) MS³ při kolizní energii 1,78 eV, d) MS⁴ při kolizní energii 2,22 eV, e) MS⁵ při kolizní energii 2,67 eV. Tlak helia v kolizní cele byl $6,7 \cdot 10^{-6}$ torr ($8,9 \cdot 10^{-4}$ Pa). Ztráta acetonitrilu je znázorněna červenou šipkou.

Druhý ion m/z 478 (^{102}Ru) jsme dále neanalyzovali, protože obsahoval jen o jednu molekulu acetonitrilu více, než ion $[\text{CpRu}(\text{COT})(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+$.

3.5.2 Reakce s cyklookta-1,5-dienem

Analýza reakce katalyzátoru $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ s cyklookta-1,5-dienem (dále „1,5-COD“) v roztoku acetonitrilu indikovala přítomnost šesti píků se správným izotopickým zastoupením, z toho dva pocházely jak ze studovaného katalyzátoru, tak i z 1,5-COD (Graf 3.13).

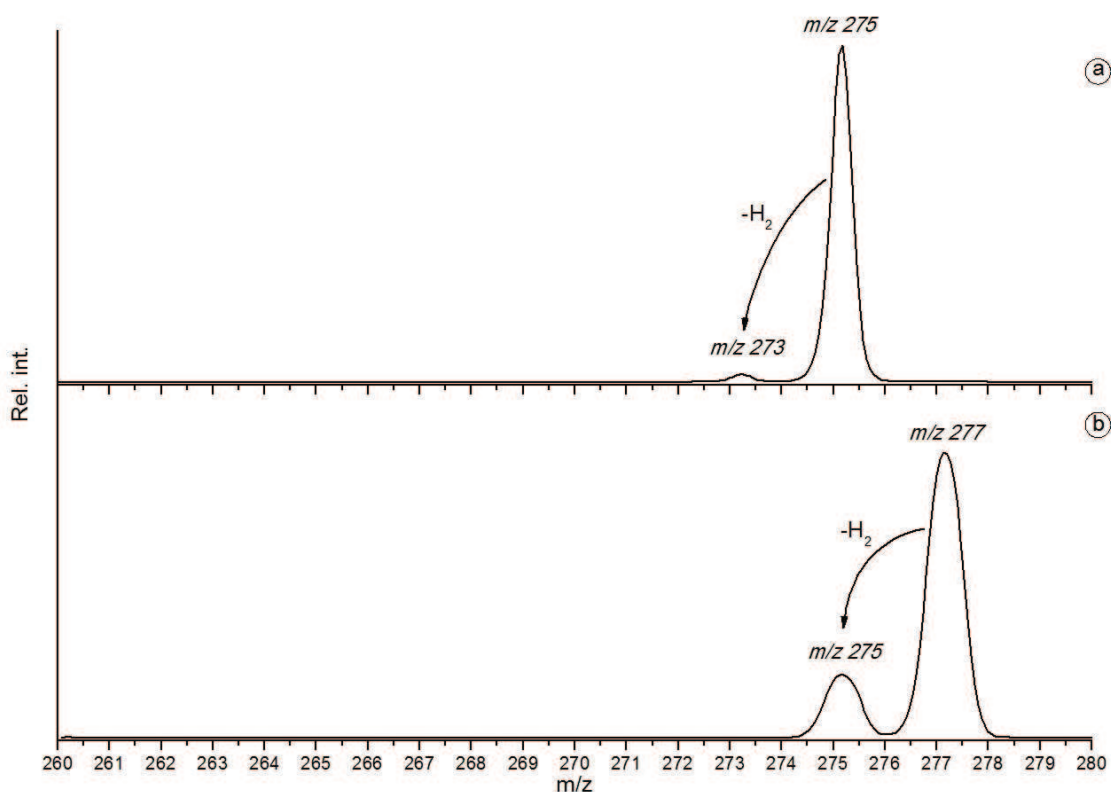


Graf 3.13 a) Zdrojové spektrum $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ v roztoku acetonitrilu, b) zdrojové spektrum $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ a cyklookta-1,5-dienu v roztoku acetonitrilu. c) Vložené spektrum ukazuje zastoupení izotopických píků a teoretickou simulaci izotopických píků pro komplex $[\text{Cp}^{102}\text{Ru}(1,5\text{-COD})]^+$ (m/z 275) (červeně).

Oba ionty vzniklé koordinací komplexu $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ a 1,5-COD jsme podrobili CID analýze.

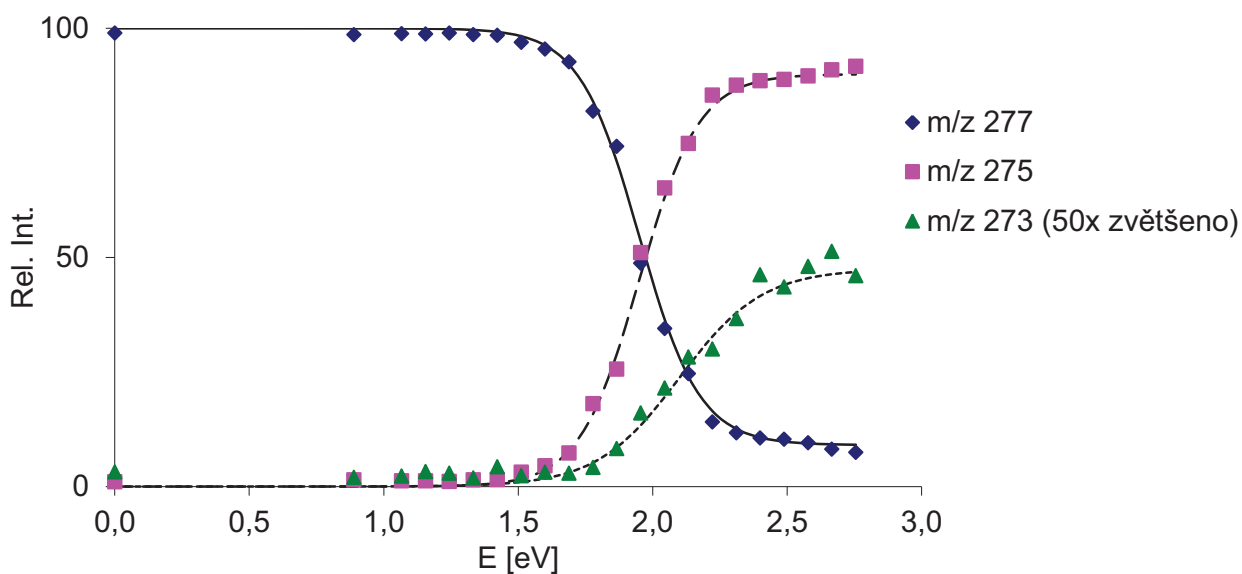
3.5.2.1 Analýza iontu $[\text{CpRu}(1,5\text{-COD})]^+$

V závislosti na kolizní energii jsme pozorovali různou sílu fragmentace iontu $[\text{Cp}^{102}\text{Ru}(1,5\text{-COD})]^+$ (m/z 275) (Graf 3.14). Dominantní kanál fragmentace při všech kolizních energiích odpovídal ztrátě H_2 . Při vyšších kolizních energiích jsme pozorovali další ztrátu H_2 .



Graf 3.14 CID při kolizní energii 1,78 eV a) CID iontu $[\text{Cp}^{102}\text{Ru}(1,5\text{-COD})]^+$ (m/z 275), b) CID iontu $[\text{Cp}^{104}\text{Ru}(1,5\text{-COD})]^+$ (m/z 277). Tlak helia v kolizní cele byl $6,7 \cdot 10^{-6}$ torr ($8,9 \cdot 10^{-4}$ Pa).

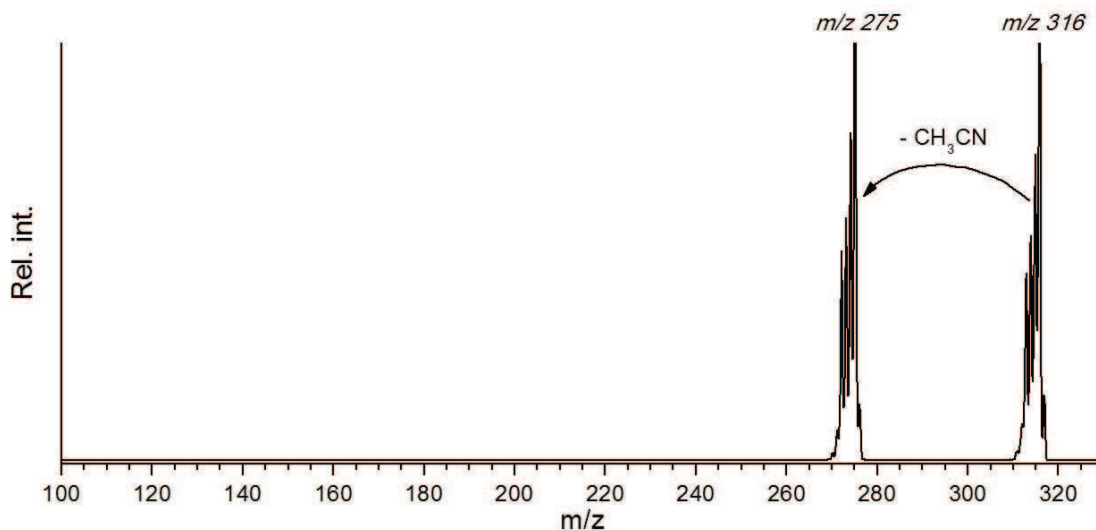
Graf 3.15 zobrazuje závislost fragmentace iontu $[\text{Cp}^{104}\text{Ru}(1,5\text{-COD})]^+$ na kolizní energii. Z nárůstu výtěžku ztráty H_2 na kolizní energii lze určit přibližnou vazebnou energii potřebnou k dehydrogenaci 1,5-COD jako ligandu v katalyzátoru. Pomocí lineární extrapolace jsme určili, že energie potřebná pro dehydrogenaci 1,5-COD v komplexu $[\text{CpRu}(1,5\text{-COD})]^+$ je $1,73 \pm 0,15$ eV a pro eliminaci druhé molekuly H_2 je nutná energie $1,79 \pm 0,15$ eV.



Graf 3.15 Graf závislosti relativní intenzity mateřského iontu $[\text{Cp}^{104}\text{Ru}(1,5\text{-COD})]^+$ (m/z 277) a dvou fragmentů na kolizní energii.

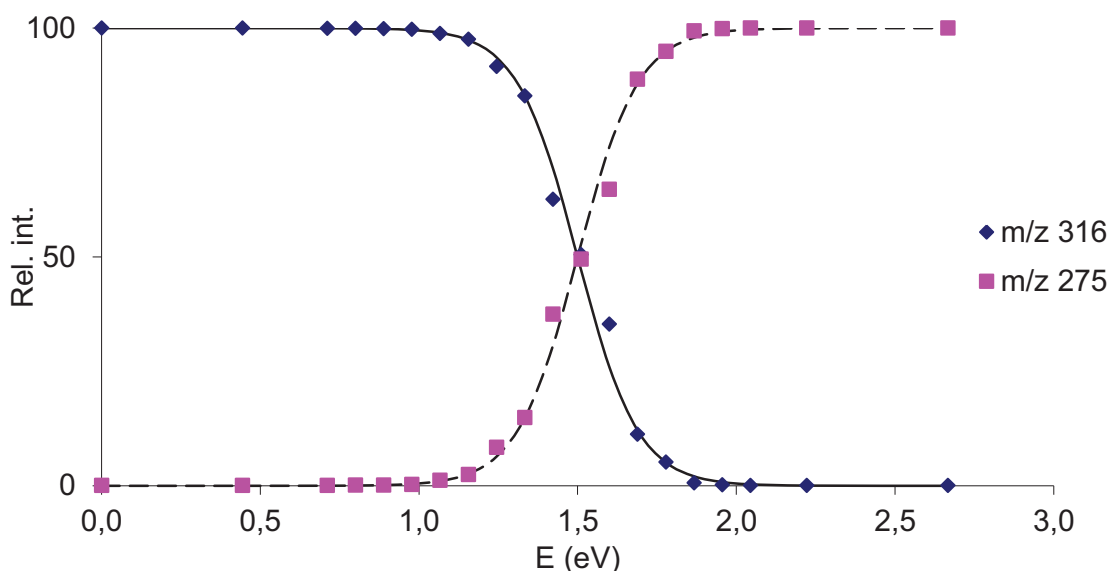
3.5.2.2 Analýza iontu $[\text{CpRu}(1,5\text{-COD})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$

Při podrobení druhého studovaného komplexu $[\text{CpRu}(1,5\text{-COD})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ (Graf 3.13) CID analýze, docházelo pouze ke ztrátě molekuly acetonitrilu (Graf 3.16).



Graf 3.16 CID iontu $[\text{Cp}^{102}\text{Ru}(1,5\text{-COD})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ (m/z 316) při kolizní energii 1,51 eV. Tlak helia v kolizní cele byl $6,7 \cdot 10^{-6}$ torr ($8,9 \cdot 10^{-4}$ Pa).

Po aplikování sigmoidní funkce na první fragmentační kanál obsahující ion $[M - \text{CH}_3\text{CN}]^+$ (m/z 275) a po následné lineární extrapolaci byla vazebná energie acetonitrilu v komplexu $[\text{CpRu}(1,5\text{-COD})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ $1,31 \pm 0,15$ eV (Graf 3.17).

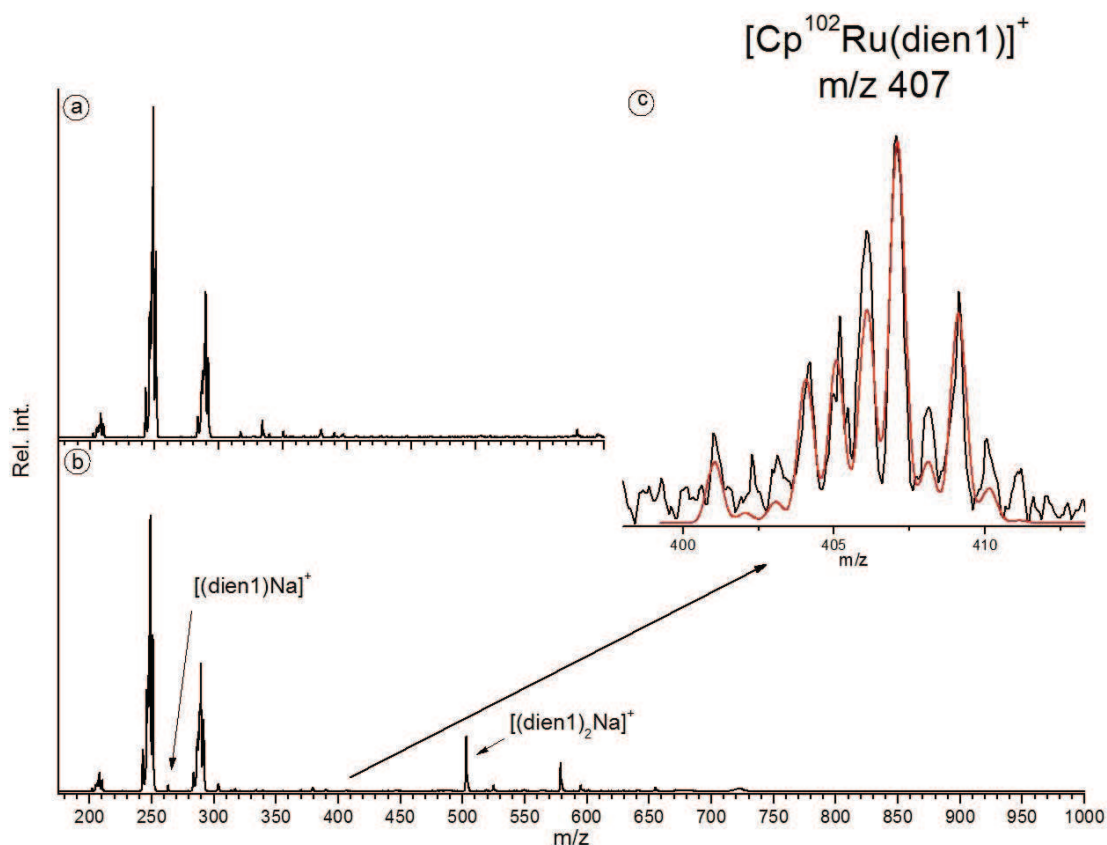


Graf 3.17 Graf závislosti relativní intenzity mateřského iontu $[\text{Cp}^{102}\text{Ru}(1,5\text{-COD})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ (m/z 316) a hlavního fragmentu na kolizní energii.

Výsledek ukazuje, že 1,5-COD se váže k $[\text{CpRu}]^+$ silněji než acetonitril. Acetonitril se odštěpuje z komplexu $[\text{CpRu}(1,5\text{-COD})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ při kolizní energii 1,3 eV, což je nižší energie než jsme určili pro $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$. Dominantní dehydrogenace pozorovaná pro $[\text{CpRu}(1,5\text{-COD})]^+$ naznačuje, že ruthenium tvoří s 1,5-COD silnější vazbu než by vznikla pouhou koordinací k dvojným vazbám. Koordinaci pravděpodobně pozorujeme u komplexu $[\text{CpRu}(\text{cis-cyklookten})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$, kde dochází ke snadné ztrátě intaktního cis-cyklooktenu.

3.5.3 Reakce s diethyl 2,2-diallylmalonátem

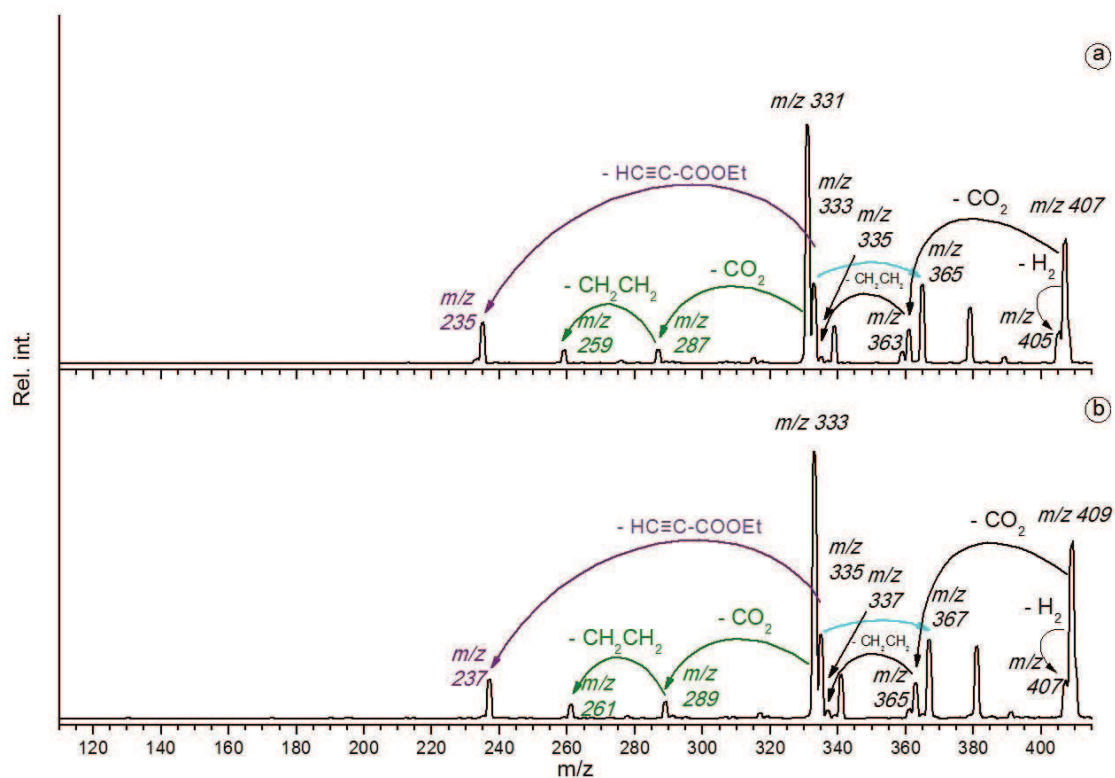
Jako další zástupce dienů byl zvolen diethyl 2,2-diallylmalonát (dále „dien1“). ESI/MS analýza roztoku $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ a dienu1 v acetonitrilu indikovala ion $[\text{CpRu}(\text{dien1})]^+$ (Graf 3.18). Dále se vyskytovaly ve spektru ionty obsahující dien1 a sodík ($[(\text{dien1})\text{Na}]^+$ o m/z 263, $[(\text{dien1})_2\text{Na}]^+$ o m/z 503), ale jelikož neobsahovaly ruthenium, jejich fragmentaci jsme dále nestudovali.



Graf 3.18 a) Zdrojové spektrum $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ v roztoku acetonitrilu, b) zdrojové spektrum $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ a dienu1 v roztoku acetonitrilu. c) Vložené spektrum ukazuje zastoupení izotopických píků a teoretickou simulaci izotopických píků pro komplex $[\text{Cp}^{102}\text{Ru}(\text{dien1})]^+$ (m/z 407) (červeně).

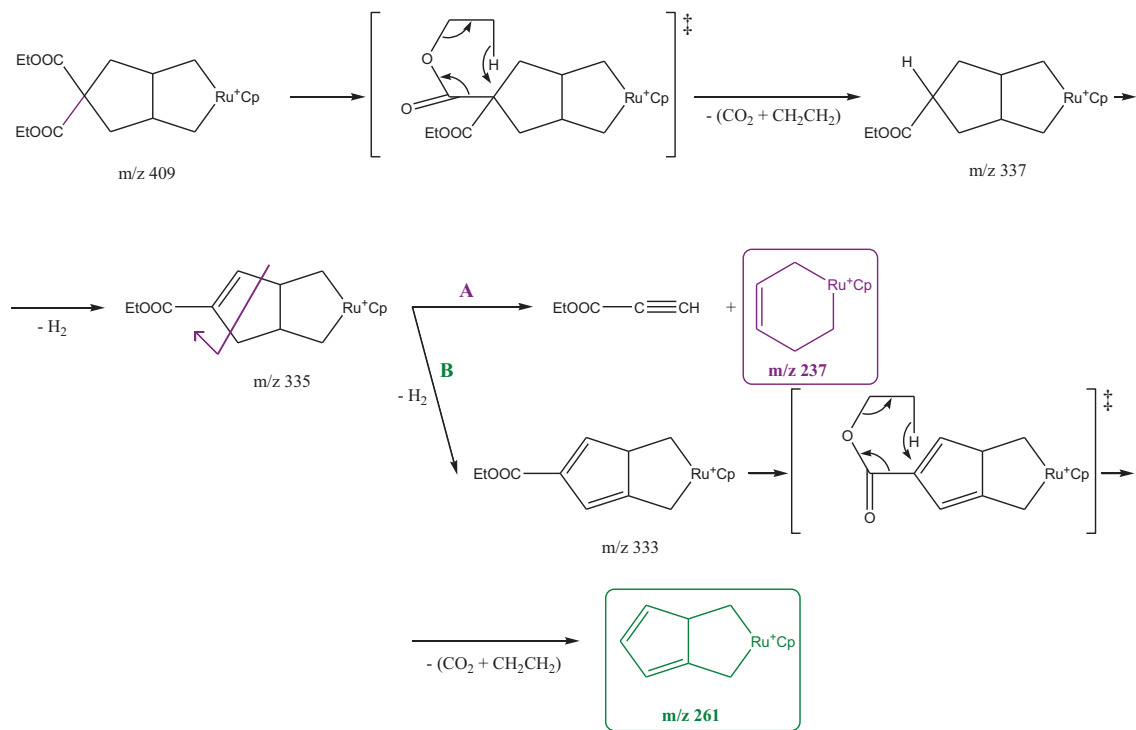
Graf 3.19 zobrazuje fragmentaci iontů m/z 407 a m/z 409. Hlavní dvě fragmentace odpovídají ztrátě ethylformiátu ($\text{HCOOCH}_2\text{CH}_3$). Na základě analogie s jinými fragmentacemi ethylesterů lze navrhnout mechanismus znázorněný na Obr. 3.1. Fragmentace ethylesterů obvykle probíhá přes cyklický tranzitní stav, při kterém dochází k migraci vodíku z koncové methylové skupiny na uhlík nesoucí esterovou skupinu. Podle spektra následně dochází ke dvěma následným dehydrogenacím, které

vedou k iontu m/z 333 pro komplex obsahující ^{104}Ru . Tento ion může podstoupit další eliminaci esterové skupiny (znázorněna zeleně). Vedle této fragmentace pozorujeme ještě konkurenční kanál, při kterém po první eliminaci ethylesterové skupiny a následné dehydrogenaci dochází k eliminaci ethylesteru propionové kyseliny za vzniku iontu s m/z 235 (znázorněno fialově). Jako pravděpodobnou strukturu navrhuje ion s šestičlenným kruhem zobrazenou na Obr. 3.1. Vzniklý komplex $[\text{CpRu}(\text{C}_5\text{H}_8)]^+$ (Obr. 3.1) je stabilní a nepodléhá další kolizi s heliem.



Graf 3.19 CID při kolizní energii 2,22 eV a) CID iontu $[\text{Cp}^{102}\text{Ru}(\text{dien1})]^+$ (m/z 407), b) CID iontu $[\text{Cp}^{104}\text{Ru}(\text{dien1})]^+$ (m/z 409). Světle modrou šipkou je znázorněna adice methanolu. Tlak helia v kolizní cele byl $6,7 \cdot 10^{-6}$ torr ($8,9 \cdot 10^{-4}$ Pa).

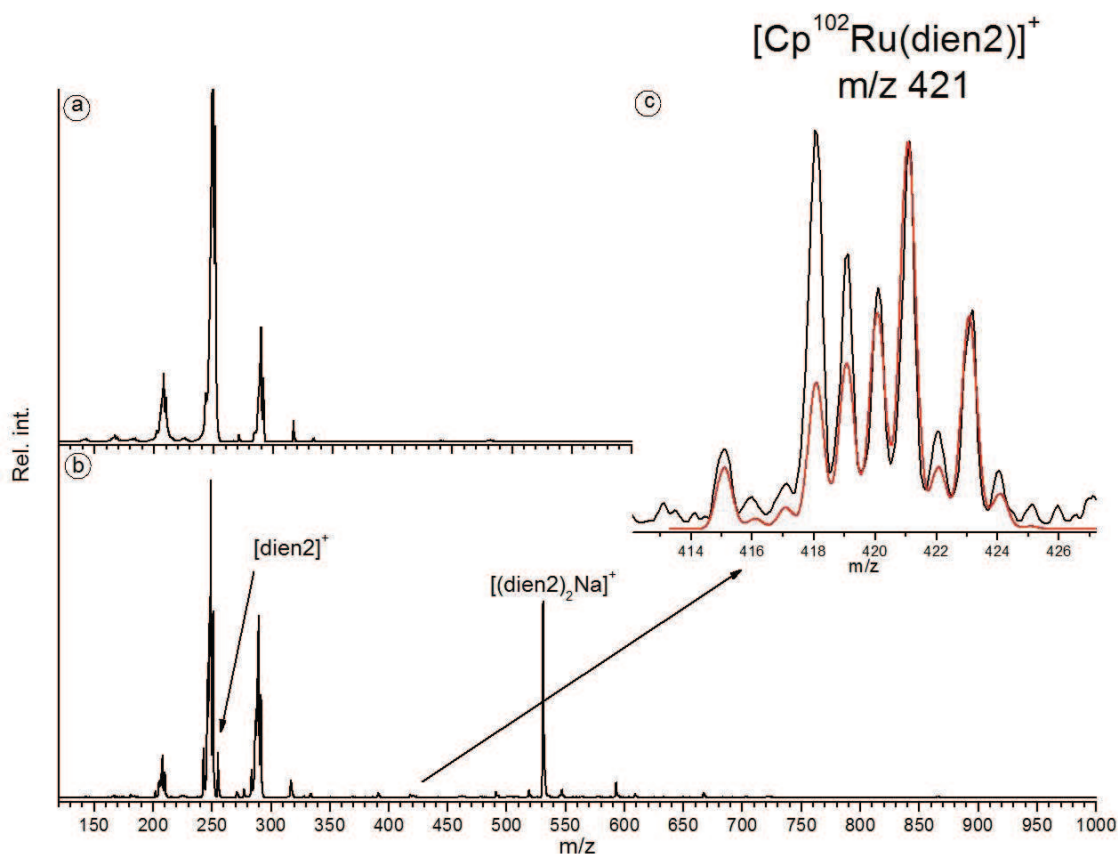
Obr. 3.1 zobrazuje možný mechanismus vzniku iontů $[\text{Cp}^{104}\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_8)]^+$ (m/z 237) a $[\text{Cp}^{104}\text{Ru}(\text{C}_7\text{H}_8)]^+$ (m/z 261).



Obr. 3.1 Možný mechanismus vzniku iontů $[\text{Cp}^{104}\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_8)]^+$ (m/z 237) a $[\text{Cp}^{104}\text{Ru}(\text{C}_7\text{H}_8)]^+$ (m/z 261).

3.5.4 Reakce s diethyl 2-allyl-2-(2-methylallyl)malonátem

Analýza roztoku katalyzátoru $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ s diethyl 2-allyl-2-(2-methylallyl)malonátem (dále „dien2“) v acetonitrilu indikovala přítomnost analogického iontu obsahující ionizovaný katalyzátor a dien2 ve formě komplexu $[\text{CpRu}(\text{dien2})]^+$ (Graf 3.20).

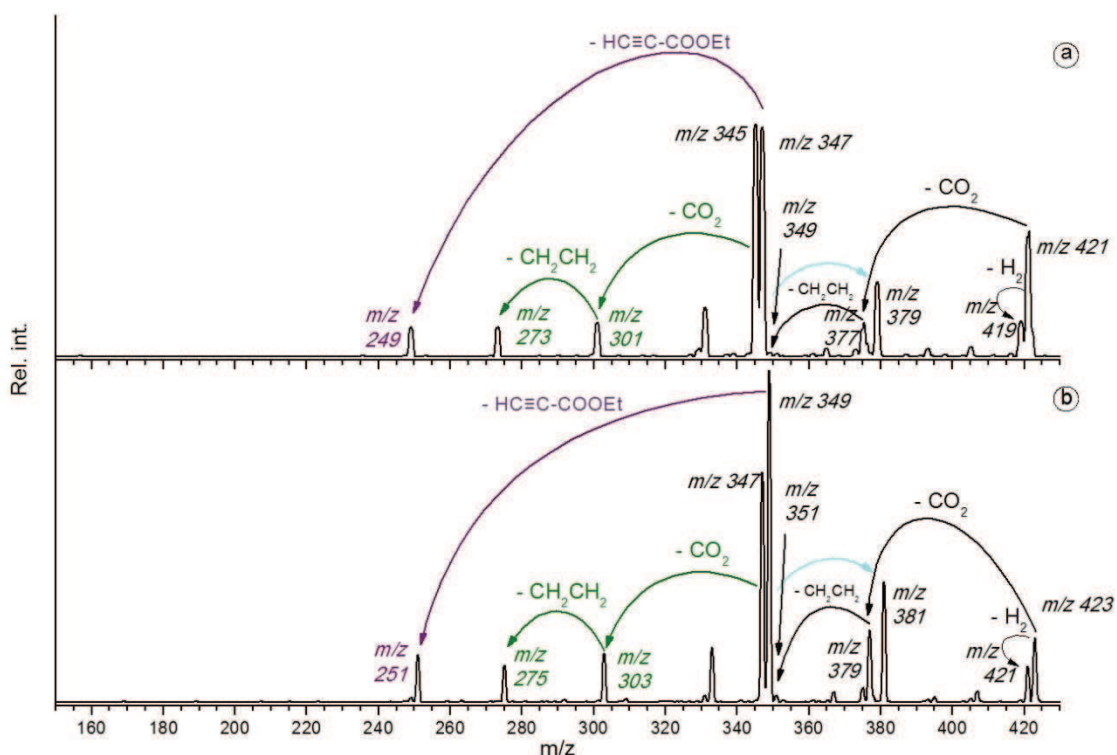


Graf 3.20 a) Zdrojové spektrum $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ v roztoku acetonitrilu, b) zdrojové spektrum $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ a dienu2 v roztoku acetonitrilu. c) Vložené spektrum ukazuje zastoupení izotopických pík a teoretickou simulaci izotopických pík pro komplex $[\text{Cp}^{102}\text{Ru}(\text{dien2})]^+$ (m/z 421) (červeně).

Simulace izotopického zastoupení iontu $[\text{CpRu}(\text{dien2})]^+$ (Graf 3.20) ukazuje, že izotopické zastoupení tohoto iontu obsahuje izobarickou nečistotu. Tato nečistota pravděpodobně neobsahuje ruthenium a nijak významně by neměla ovlivňovat CID analýzu mateřských iontů m/z 421 a m/z 423.

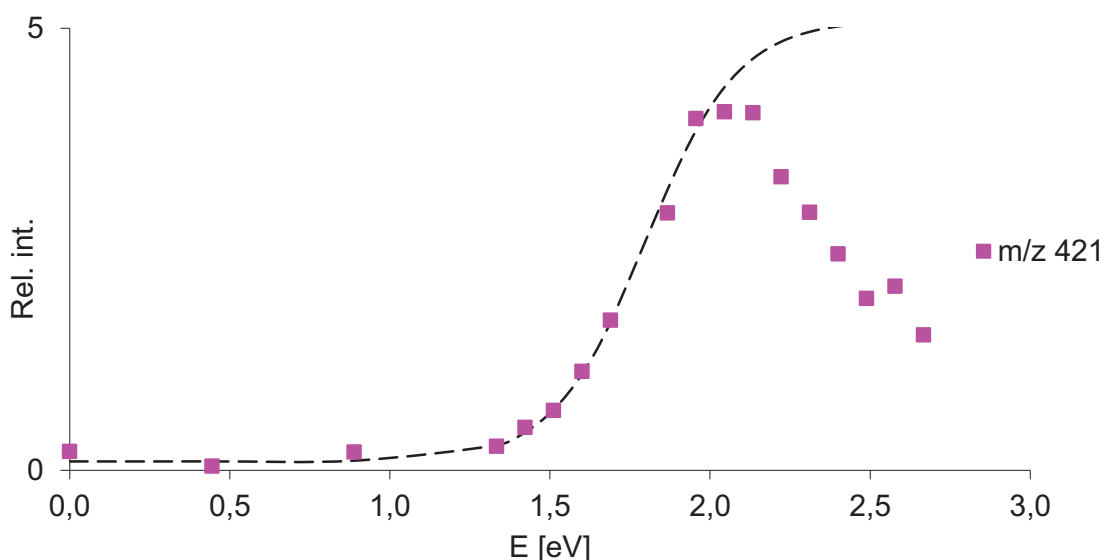
Graf 3.21 ukazuje fragmentaci mateřských iontů m/z 421 a m/z 423. Všechny fragmentační kanály jsou analogické k fragmentacím při CID analýze komplexu

$[\text{CpRu}(\text{dien}1)]^+$. Opět dochází ke tvorbě stabilního komplexu $[\text{CpRu}(\text{C}_6\text{H}_{10})]^+$ podle navrženého mechanismu (Obr. 3.2).



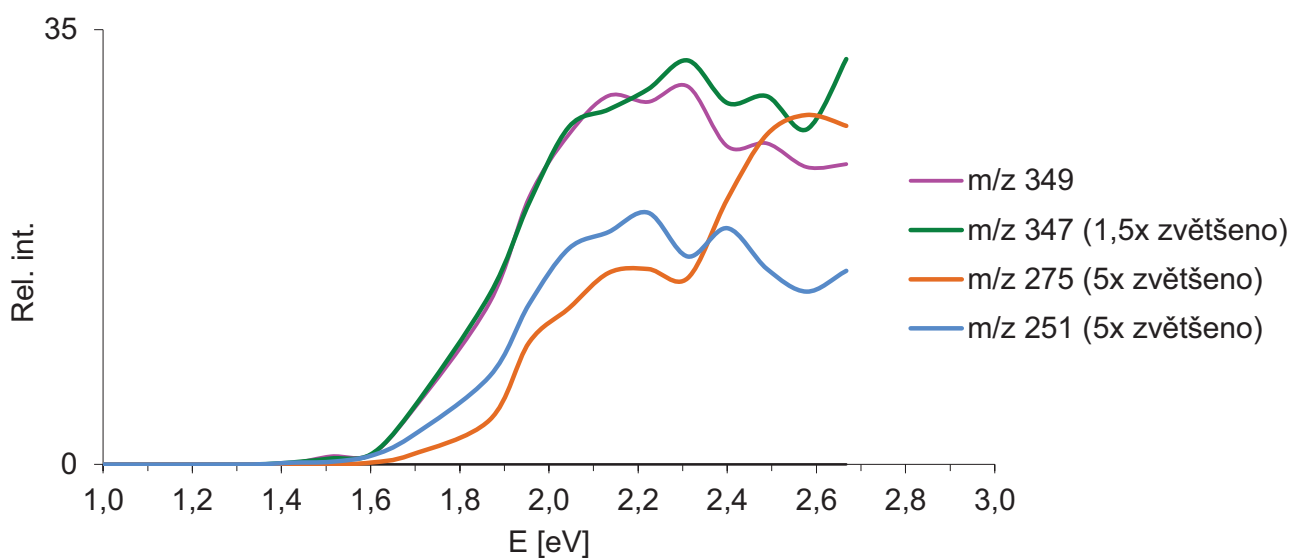
Graf 3.21 CID při kolizní energii 2,22 eV a) CID iontu $[\text{Cp}^{102}\text{Ru}(\text{dien}2)]^+$ (m/z 421), b) CID iontu $[\text{Cp}^{104}\text{Ru}(\text{dien}2)]^+$ (m/z 423). Světle modrou šipkou je znázorněna adice methanolu. Tlak helia v kolizní cele byl $6,7 \cdot 10^{-6}$ torr ($8,9 \cdot 10^{-4}$ Pa).

V komplexu $[\text{Cp}^{104}\text{Ru}(\text{dien}2)]^+$ (m/z 423) jsme určili vazebnou energii (Graf 3.22) pouze pro ztrátu H_2 , protože ostatní fragmentační kanály jsou následné. Energie pro H_2 v komplexu $[\text{Cp}^{104}\text{Ru}(\text{dien}2)]^+$ (m/z 423) je $1,54 \pm 0,15$ eV. Vazebná energie ruthenia je větší než vazebná energie H_2 a proto tyto kanály nejsou konkurenční.



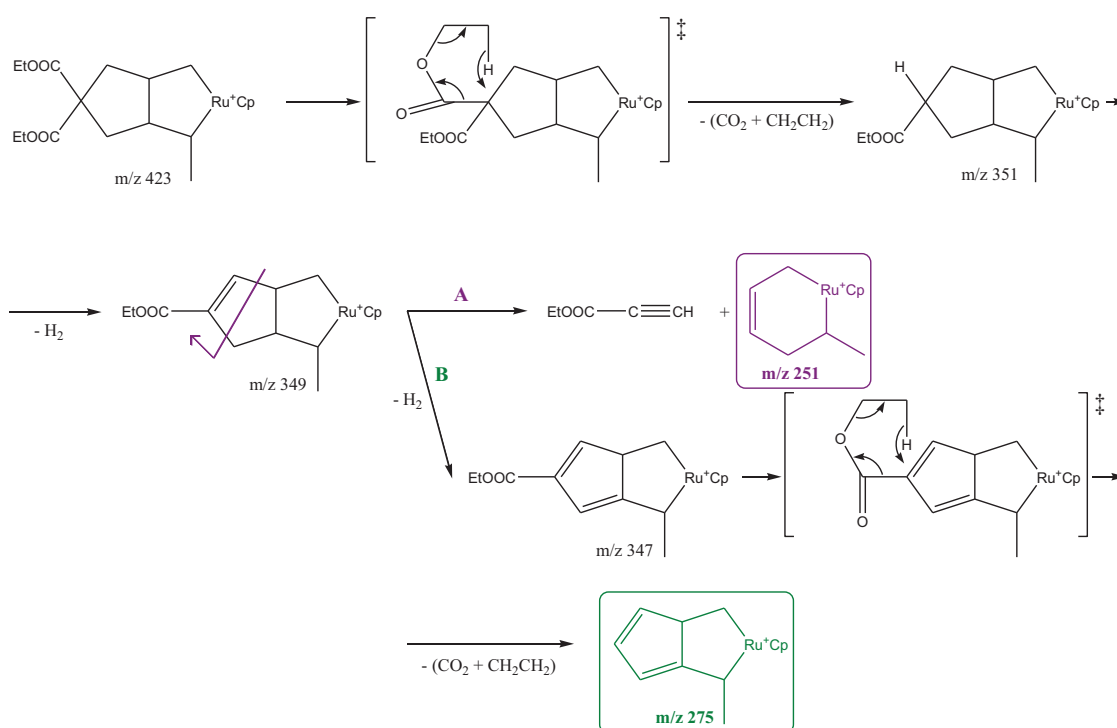
Graf 3.22 Graf závislosti relativní intenzity fragmentu H_2 v komplexu $[Cp^{104}Ru(dien_2)]^+$ (m/z 423) na kolizní energii.

U ostatních fragmentačních kanálů (Graf 3.23) jsme prahové energie neurčovali, nicméně Graf 3.21 ukazuje závislost fragmentace pro jednotlivé kanály na kolizní energii. Z této energie lze dedukovat, že eliminace ethylesteru následovaná dvěma po sobě jdoucími dehydrogenacemi mají v rámci experimentální chyby totožnou závislost na kolizní energii. To znamená, že eliminace ethylesteru je krok určující rychlost reakce a následné dehydrogenace probíhají spontánně (není potřeba dodat další vnitřní energii). Pro eliminaci ethylesteru k. propionové je potřeba nižší energie, než pro druhou, konkurenční, eliminaci pouze ethylesterové skupiny, z toho plyne, že je zapotřebí nižší energie, což může být způsobeno nižší energií nutnou k disociaci nebo tím, že eliminace ethylesteru k. propionové není třeba žádných přesmyků a proto může být kineticky preferovanější.



Graf 3.23 Graf závislosti relativních intenzit následných fragmentací v komplexu $[\text{Cp}^{104}\text{Ru}(\text{dien}2)]^+$ (m/z 423) na kolizní energii.

Pro vznik iontů m/z 251 a m/z 275 byl navržen možný mechanismus (Obr. 3.2).



Obr. 3.2 Možný mechanismus vzniku iontů $[\text{Cp}^{104}\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_{10})]^+$ (m/z 251) a $[\text{Cp}^{104}\text{Ru}(\text{C}_8\text{H}_{10})]^+$ (m/z 275).

4 ZÁVĚR

V této diplomové práci jsme se zaměřili na analýzu iontů získaných elektrosprejovou ionizací roztoku katalyzátoru $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ v acetonitrilu a na další studium komplexace dienů k ionizovanému katalyzátoru.

Za měkkých ionizačních podmínek v roztoku acetonitrilu se vyskytoval ionizovaný katalyzátor ve čtyřech formách. $[\text{Cp}^{102}\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ (m/z 208), $[\text{Cp}^{102}\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ (m/z 249), $[\text{Cp}^{102}\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3]^+$ (m/z 290) a ion $[\text{Cp}^{102}\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{O})]^+$ (m/z 226), který se tvořil až v hmotnostním spektrometru.

Při reakci cis-cyklooktenu s $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ v roztoku acetonitrilu jsme detekovali jediný hlavní produkt. Dle předpokladu došlo ke komplexaci cis-cyklooktenu a jedné molekuly acetonitrilu na katalyzátor $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ za vzniku odpovídajícího iontu $[\text{Cp}^{102}\text{Ru}(\text{cis-cyklookten})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ (m/z 359).

Dále jsme studovali reakce ionizovaného katalyzátoru s dieny.

S cyklookta-1,3-dienem jsme pozorovali tvorbu dvou méně očekávaných produktů, které obsahovaly čtyři $[\text{Cp}^{102}\text{Ru}(\text{COT})(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+$ (m/z 437), nebo pět molekul acetonitrilu $[\text{Cp}^{102}\text{Ru}(\text{COT})(\text{CH}_3\text{CN})_5]^+$ (m/z 478).

S cyklookta-1,5-dienem jsme pozorovali tvorbu dvou iontů ve formě komplexu $[\text{Cp}^{102}\text{Ru}(1,5\text{-COD})]^+$ (m/z 275) a komplexu $[\text{Cp}^{102}\text{Ru}(1,5\text{-COD})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ (m/z 316).

Diethyl 2,2-diallylmalonát i 2-allyl-2-(2-methylallyl)malonát tvořili analogické ionty $[\text{Cp}^{102}\text{Ru}(\text{dien})]^+$ (pro dien1 m/z 407, pro dien2 m/z 421).

5 LITERATURA

- [1] Chen P.: *Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry in High-Throughput Screening of Homogenous Catalyst*. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, 2832-2847.
- [2] Fenn J.B., Mann M., Meng C.K., Wong S.F., Whitehouse C.M.: *Electrospray Ionization For Mass Spectrometry of Large Biomolecules*. *Science*. 1989, 246, 64-71.
- [3] Ekman R.: *Mass Spectrometry: Instrumentation, Interpretation and Applications*. s.l. : John Wiley & Sons, Ltd., 2009.
- [4] Hoffmann E., Stroobant V.: *Mass Spectrometry: Principles and Applications*. s.l. : John Wiley & Sons, Ltd., 2007.
- [5] Cotton A.F., Wilkinson G.: *Advanced Inorganic Chemistry, Fifth Edition*.
- [6] Trost B.M., Older C.M.: *A convenient Synthetic route to [CpRu(CH₃CN)₃]PF₆*. *Organometallics*. 2002, 21, 2544-2546.
- [7] Gill T.P., Mann K.R.: *Photochemical Properties of the Cyclopentadienyl(benzene)ruthenium(II) Cation. The Synthesis and Reactions of a Synthetically Useful Intermediate: the Cyclopentadienyltris(acetonitrile) ruthenium (II) Cation*. *Organometallics*, 1982, 1, 485-488.
- [8] Trost B.M., Toste F.D.: *Mechanistic Dichotomy in CpRu(CH₃CN)₃PF₆ Catalyzed Enyne Cycloisomerizations*. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 5025-5036.
- [9] Slugovc C., Rüba E., Schmid R., Kirchner K., Mereiter K.: *Recent Chemistry Based on the [RuCp(CH₃CN)₃]⁺ Cation: Reappraisal of an Old Precursor*. *Monatshefte für Chemie*, 2000, 131, 1241-1251.
- [10] Bennett M. A., Huang T. N., Matheson T. W., Smith A. K.: *(η^6 -hexamethylbenzene)ruthenium complexes*. *Inorg. Synth.*, 1982, 21, 74-78.

- [11] Malecki J. G., Jaworska M., Kruszynski R., Klak J.: *Reaction of $[(C_6H_6)RuCl_2]_2$ with 7,8-benzoquinoline and 8-hydroxyquinoline.* Polyhedron, 2005, 24, 3012-3021.
- [12] Malecki J. G., Kruszynski R.: *The reactions of 2-benzoylpyridine with $[RuHCl(CO)(PPh_3)_3]$ and $[(C_6H_6)RuCl_2]_2$.* Polyhedron, 2007, 26, 2686-2694.
- [13] Widenhoefer R.A., DeCarli M.A.: *Tandem Cyclization/Hydrosilylation of Functionalized 1,6-Dienes Catalyzed by a Cationic Palladium Complex.* J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 3805-3806.
- [14] Knight K.S., Waymouth R.M.: *Zirconium-catalyzed Diene and Alkyl-alkene Coupling Reactions with Magnesium Reagents.* J. Am. Chem. Soc., 1991, 113, 6268-6270.
- [15] Negishi E., Jensen M.D., Kondakov D.Y., Wang S.: *Titanium-Catalyzed Cascade Carboalumination of Dienes and Trienes.* J. Am. Chem. Soc., 1994, 116, 8404-8405.
- [16] Yamamoto Y., Ohkoshi N., Kameda M., Itoh K.: *Ruthenium-Catalyzed Highly Efficient Intramolecular Olefin Coupling of Dienes.* J. Org. Chem., 1999, 64, 2178-2179.
- [17] Trost B.M., Toste F.D., Pinkerton A.B.: *Non-Metathesis Ruthenium-Catalyzed C-C Bond Formation.* Chem. Rev., 2001, 101, 2067-2096.
- [18] Young D.C.: *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems.* s.l. : John Wiley & Sons, INC., 2001.
- [19] Becke A.D.: *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange.* 7, 1993, 98, 5648-5653.
- [20] Lee Ch., Yang W., Parr R. G.: *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density.* Phys. Rev. B, 1988, 37, 785-789.

- [21] Miehlisch B., Savin A., Stoll H., Preuss H.: *Results Obtained with the Correlation-energy Density Functionals of Becke and Lee, Yang and Parr.* 3, Chem. Phys. Lett., 1989, 157, 200-206.
- [23] Vosko S.H., Wilk L., Nusair M.: *Accurate Spin-dependent Electron Liquid Correlation Energies for Local Spin-density Calculations - a Critical Analysis.* 8, Can. J. Phys., 1980, 58, 1200-1211.
- [24] *Gaussian 03, Revision C.02*, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; 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.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [25] Yurieva A. G., Poleshchuk O. Kh., Filimonov V.D.: *Comparative Analysis of a Full-electron Basis Set and Pseudopotential For the Iodine Atom in DFT Quantum-Chemical Calculations of Iodine-containing Compounds.* 3, J. Struct. Chem., 2008, 49, 548-552.
- [26] Godbout N., Salahub D.R., Andzelm J., Wimmer E.: *Optimization of Gaussian-type basis sets for local spin density functional calculations. Part I.*

- Boron through neon, optimization technique and validation.* Can. J. Chem., 1992, 70, 560-571.
- [27] Zins E.L., Pepe C., Schröder D.: *Energy-dependent Dissociation of Benzylpyridinium Ions in an Ion-trap Mass Spectrometer.* J. Mass. Spectrom., 2010, 45, 1253-1260.
- [28] Dérien S., Dixneuf P. H.: *The versatility of molecular ruthenium catalyst RuCl(COD)(C5Me5).* J. Organomet. Chem., 2004, 689, 1382-1392.
- [29] Albers M.O., Robinson D.J., Shaver A., Singleton E.: *Chemistry of Cyclopentadienyl-Ruthenium and -Osmium Complexes.* Organometallics, 1986, 5, 2199-2205.
- [30] Andrae D., Haussermann U., Dolg M., Stoll H., Preuss H.: *Energy-adjusted Abinitio Pseudopotentials for the 2nd and 3rd Row Transitions-elements. 2,* Theor. Chim. Acta, 1990, 77, 123-141.
- [31] Bergner A., Dolg M., Kuchle W., Stoll H., Preuss H.: *Ab-initio Energy-adjusted Pseudopotentials for Elements of Group 13-17. 6,* Mol. Phys., 1993, 80, 1431-1441.
- [32] Chunbang L., Michele E. C., Robert A. M., Edwin D. S., Steven P. N.: *Enthalpies of Reaction of CpRu(COD)Cl (Cp = $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$; COD = Cyclooctadiene) with Chelating Tertiary Phosphine Ligands. Solution Thermochemical Investigation of Ligand Substitution and Ring Strain Energies in CpRu(R₂P(CH₂)_nPR₂)Cl Complexes.,* Organometallics, 1994, 13 (9), 3621–3627.
- [33] Godbout N., Salahub D. R., Andzelm J., Wimmer E.: *Optimization of Gaussian-type basis sets for local spin density functional calculations. Part I. Boron through neon, optimization technique and validation.,* Can. J. Chem., 1992, 70, 560-571.

- [34] Solimannejad M., Amlashi L. M., Alkorta I., Elguero J.: *XeH₂ as a proton-accepting molecule for dihydrogen bonded systems: A theoretical study.* Chem. Phys. Lett., 2006, 422, 226–229.
- [35] Murahashi S-I. : *Ruthenium in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, 2004