

**UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI**  
**PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA**  
**KATEDRA ANORGANICKÉ CHEMIE**



**KVANTOVĚ CHEMICKÉ STUDIUM MECHANISMŮ  
IZOMERIZACÍ PLANÁRNÍCH KOMPLEXNÍCH  
SLOUČENIN PLATINY A PALLADIA**

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

**Autor práce:** Bc. Aleš Kalup

**Studijní obor:** Anorganická chemie

**Vedoucí diplomové práce:** RNDr. Michal Čajan, Ph.D.

**Olomouc**

**2011**

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou v seznamu použité literatury.

Souhlasím s tím, že práce je prezenčně zpřístupněna v knihovně Katedry anorganické chemie, Přírodovědecké Fakulty, Univerzity Palackého v Olomouci.

V Olomouci dne 29. 4. 2011

.....  
Vlastnoruční podpis

## **Poděkování**

Úvodem bych chtěl poděkovat vedoucímu této diplomové práce RNDr. Michalu Čajanovi, Ph.D. za odborné vedení této práce a cenné rady při jejím řešení.

Dále bych rád poděkoval vedoucímu Katedry anorganické chemie prof. RNDr. Zdeňku Trávníčkovi, Ph.D. za vstřícný přístup, poskytnutí pracovního místa a vybavení.

V neposlední řadě děkuji rodičům za všeestrannou podporu při studiu na vysoké škole.

## **Abstrakt**

Kalup, Aleš, Bc.: Kvantově chemické studium mechanismů izomerizací planárních komplexních sloučenin platiny a palladia [diplomová práce]. Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta; Katedra anorganické chemie. Vedoucí diplomové práce: RNDr. Michal Čajan, Ph.D. Stupeň odborné kvalifikace: Mgr. (magistr). Olomouc: PŘF UPOL, 2011, 76 s.

Diplomová práce je zaměřena na studium mechanismů izomerizace platnatých a palladnatých komplexních sloučenin pomocí kvantově-chemických metod. Na modelové sloučenině cisplatina (diammin-dichloroplatnatý komplex  $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ ) byl studován mechanismus adičně-eliminační, eliminačně-adiční mechanismus i přesmyk ligandů. Dále byl navržen nový mechanismus, který předpokládá reakci v tripletovém stavu molekuly.

Posledně jmenovaný mechanismus byl dále testován na dalších komplexních sloučeninách obecného vzorce  $[ML_2Cl_2]$ , kde M je platina nebo palladium a L je monodentátní dusíkatý ligand (amoniak, imidazol, N-methylimidazol). Pro všechny tyto sloučeniny byly nalezeny možné struktury tranzitního stavu, aktivační energie a byla kvantifikována jejich stabilita.

**Klíčová slova:** komplexní sloučeniny platiny a palladia, cisplatina, izomerizace, tranzitní stav, Hartree-Fock, DFT

## **Abstrakt**

Kalup, Aleš, Bc.: Isomerization of Pt and Pd square planar coordination compounds. A quantum chemical study of mechanisms [diploma thesis]. Palacký University in Olomouc, Faculty of Science; Department of Inorganic Chemistry. Supervisor of diploma thesis: RNDr. Michal Čajan, Ph.D. Degree of professional qualification: Mgr. (master). Olomouc: Faculty of Science, 2011, 76 pages.

The thesis is focused on the study of possible mechanisms of isomerization platinum (II) and palladium (II) complexes using quantum-chemical methods. Addition-elimination mechanism, elimination-addition mechanism and internal rearrangement of ligands were studied for the cisplatin (diammin-dichloroplatinum (II) complex  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ ) as the model compound. Furthermore, another mechanism assuming the molecule excitation was proposed.

The last mechanism was further tested also on various complexes of general formula  $[\text{ML}_2\text{Cl}_2]$ , where M is platinum(II) or palladium(II) and L are monodentate nitrogen ligands like ammonia, imidazole or N-methylimidazole. For all these compounds, possible transition state geometries, activation energies and it was quantified their stabilities.

**Key words:** complexes of platinum and palladium, cisplatin, isomerization, transition state, Hartree-Fock, DFT

# **1. Obsah**

<b>1. Obsah .....</b>	<b>6</b>
<b>2. Úvod .....</b>	<b>8</b>
<b>3. Teoretická část .....</b>	<b>9</b>
3.1 Biologické vlastnosti přechodných prvků .....	9
3.1.1. Biogenní prvky .....	9
3.1.2. Toxické prvky .....	10
3.1.3 Komplexní sloučeniny platiny a palladia .....	11
3.2 Izomerizace komplexních sloučenin .....	13
3.2.1 Konstituční izomerie .....	14
3.2.2 Konfigurační izomerie .....	16
3.3 Reakční mechanismus izomerizací komplexů Pt <sup>II</sup> a Pd <sup>II</sup> .....	18
3.3.1 Adičně-eliminační mechanismus .....	18
3.3.2 Eliminačně-adiční mechanismus .....	20
3.3.3 Intramolekulární přesmyk ligandů .....	21
3.3.4 Excitovaný stav .....	22
3.4 Kinetika izomerizace .....	23
3.4.1 UV-Vis spektroskopie .....	23
3.4.2 NMR spektrometrie .....	24
3.5 Fotochemicky iniciované reakce .....	24
3.5.1 Absorpce záření .....	24
3.5.2 Fotoluminiscence .....	25
3.5.3 Excitované sloučeniny .....	25
3.5.4 Reakce excitovaných částic .....	26
3.6 Fotochemicky iniciovaný mechanismus .....	26
3.6.1 Průběh fotochemicky iniciované izomerizace .....	27
3.6.2 Charge transfer (CT) .....	28
3.7 Kvantová mechanika .....	31
3.7.1 Hartree-Fockova metoda .....	32
3.7.2 DFT metody .....	33
3.7.3 Báze atomových orbitalů .....	34
3.7.4 Hyperplocha potenciální energie .....	35

<b>4. Experimentální část</b>	37
4.1    Výpočetní aparát	38
4.2    Mechanismy izomerizace	40
4.2.1    Adičně-eliminační mechanismus	40
4.2.2    Eliminačně-adiční mechanismus	44
4.2.3    Přesmyk ligandů	48
4.2.4.    Shrnutí mechanismu s přesmykem ligandů	49
<b>5. Závěr</b>	50
<b>6. Přílohy</b>	52
<b>7 Seznam literatury</b>	67

## 2. Úvod

Planární komplexní sloučeniny platiny a palladia vykazují značnou biologickou aktivitu, proto se používají v medicíně jako významná léčiva. Tato aktivita je dána především jejich schopností nevratně poškozovat DNA, čehož se využívá při léčbě celé řady nádorových onemocnění, především pak nádorů na hlavě (včetně těch na mozku), krku nebo trávícím ústrojí. V současně používaných protinádorových léčivech je účinnou látkou cisplatina, carboplatina nebo oxaliplatina. Komplexní sloučeniny palladia jsou intenzivně studovány, k léčebným účelům se zatím nepoužívají. Právě na cisplatinu, její deriváty a jejich palladnaté analogy je zaměřena tato diplomová práce.

U cisplatiny a jejích derivátů existují dva geometrické izomery (*cis* a *trans*), přičemž každý vykazuje odlišnou biologickou aktivitu. Vyšší protinádorovou aktivitu vykazuje obvykle *cis*-izomer, který interaguje na povrchu molekuly DNA. *Cis*-izomer se však postupně mění na termodynamicky stabilnější *trans*-izomer. Biologická účinnost *trans*-izomeru je značně snížena tím, že se jeho molekula musí dostat mezi obě vlákna DNA, tedy dovnitř dvoušrobovice, což je stericky a tedy i energeticky velmi náročné.

Studiem přeměny *cis*-izomeru na *trans*-izomer se vědci zabývají delší dobu a byla již navržena řada možných mechanismů, přičemž je lze rozdělit do tří typů: adičně-eliminační mechanismus, eliminačně-adiční mechanismus a přesmyk ligandů.

V této práci byly všechny navržené mechanismy prostudovány aparátem teoretické chemie se zaměřením na nalezení tranzitních stavů, případně meziproduktů. Kromě nich byl navržen nový, v literatuře dosud nepublikovaný, reakční mechanismus uvažující přesmyk ligandů probíhající v tripletním stavu a i tento mechanismus byl podroben zkoumání pomocí aparátu kvantové chemie a porovnán s ostatními mechanismy.

Pro všechny mechanismy izomerizace byla nalezena příslušná geometrie tranzitního stavu. Na základě této geometrie byl vybrán nejpravděpodobnější mechanismus izomerizace. U tohoto mechanismu byla poté určena hodnota aktivační energie  $E_A$  a změna elektronické energie  $\Delta E$ .

Pro všechny výpočty byla použita Hartree-Fockova metoda a DFT metoda (hybridní funkcionál *b3lyp* ) s relativistickými bázemi *cep-4g* a *lanl2dz* pro centrální atom a nerelativistickou bází *cc-pvdz* pro ostatní atomy. Geometrie tranzitního stavu byla určena dvěma metodami, *ts* a *qst3*, a výsledky byly vzájemně porovnány.

### **3. Teoretická část**

#### **3.1 Biologické vlastnosti přechodných prvků**

##### **3.1.1. Biogenní prvky**

Všech 92 prvků vyskytujících se v přírodě má nějaký vliv na živé organismy, 28 prvků z nich je biogenních. Biogenní prvky lze podle jejich zastoupení v organismech dále rozdělit na makrobiogenní a mikrobiogenní. Makrobiogenní prvky jsou v organismech hojně zastoupeny a patří sem především uhlík, kyslík, vodík, dusík, síra, fosfor a další. Mikrobiogenní prvky se v organismech vyskytují v menší míře, ale pro organismus jsou také nepostradatelné. Mezi mikrobiogenní prvky se řadí například vanad, železo, brom, mangan a jiné.

Další možností, jak prvky v organismech rozdělit, je forma, v jaké se v organismech vyskytují. Některé prvky se v nich vyskytují ve formě iontů (například sodný kation), ale většina se vyskytuje zejména ve formě svých sloučenin. Nekovy, například uhlík, kyslík či dusík, v organismech vytváří především organické sloučeniny, tedy bílkoviny, nukleové kyseliny, sacharidy a další. Kovy lze potom v organismech najít hlavně ve formě centrálních atomů jejich komplexních sloučenin, z nichž nejznámější jsou zřejmě hemoglobin (železo) a chlorofyl (hořčík).

Komplexní sloučeniny plní v organismech celou řadu úkolů. Ve formě kofaktoru, přesněji jeho prostetické skupiny, jsou součástí mnoha enzymů. Příkladem může být například železo v hemoglobinu, měď v hemocyaninu, vanad, molybden a železo v nitrogenáze, měď a mangan v superoxid dismutáze, kobalt ve vitamínu B<sub>12</sub>,... Pomocí těchto enzymů jsou ovlivňovány veškeré procesy odehrávající se v těle, a aby organismus mohl správně fungovat, je nezbytné mu v pro něj stravitelné formě dodat dostatečné množství sloučenin, ze kterých si poté tyto enzymy a další nezbytné látky připraví. Krátkodobý nedostatek těchto sloučenin například u člověka vede k celé řadě negativních projevů (křeče, únava,...), dlouhodobý nedostatek je poté příčinou mnoha vážných onemocnění (chudokrevnost, cirhóza jater,...) a může vést až ke smrti. Malý nadbytek těchto sloučenin problémy nezpůsobuje. Avšak velký nebo dlouhodobý nadbytek může způsobit řadu poškození, například nervové soustavy, nebo srdeční choroby. Tato poškození bývají již nevratná.

### 3.1.2. Toxické prvky

Nebiogenní prvky organismům obvykle škodí, proto se označují jako toxické. Mezi toxické prvky se řadí těžké kovy, jako je například rtuť, a také prvky radioaktivní, například radon. U některých prvků toxicita závisí na jejich oxidačním čísle. Například Cr<sup>III</sup> je součástí glukoso-tolerančního faktoru a hraje klíčovou úlohu ve využití krevních cukrů. V této podobě je tedy prvkem biogenním. Avšak Cr<sup>VI</sup> jako silné oxidační činidlo působí značně toxicky. Dokonce je považován za potenciální karcinogen.

Kromě oxidačního čísla toxicita praktu závisí i na konkrétní sloučenině, v níž se vyskytuje. Příkladem může být hliník, který je nebiogenní a zároveň byl považován za netoxický. Bohužel, toxické vlastnosti nevykazuje pouze tehdy, pokud je vázán ve formě nerozpustných hlinitých solí. Jeho rozpustné soli již toxicitu vykazují. Příkladem může být [AlF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, který funguje jako aktivátor G proteinů, které přenášejí vnější signál do buňky. Díky tomu narušuje působení řady hormonů, neurotransmitterů a růstových faktorů<sup>1</sup>.

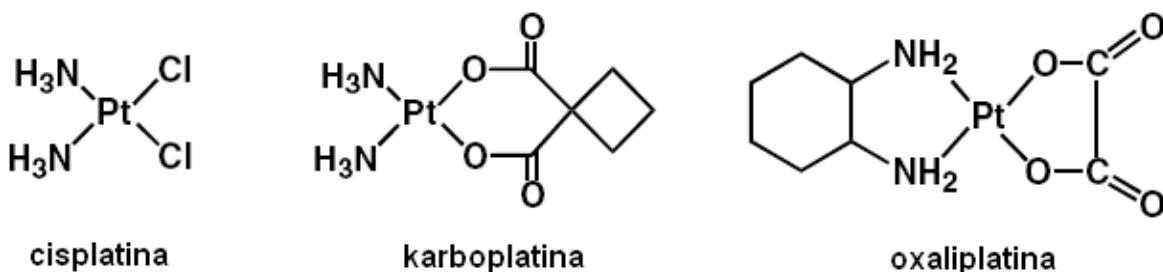
Důležitý je i organismus, který je vystaven účinkům daného praktu. Zatímco arsen je pro většinu organismů silně toxický, existují mikroorganismy se speciálním enzymem patřícím do skupiny glutathioreduktas<sup>2</sup>, který umožňuje těmto organismům získávání energie redukcí As<sup>V</sup> na As<sup>III</sup>. Arsen je tedy pro tyto organismy nezbytný, respektive biogenní. Jak již bylo řečeno výše, toxicita záleží na typu organismu a oxidačnímu čísle praktu, čehož lze využít i v oblasti medicíny.

Některé prvky, obecně považované za toxické, se používají jako barviva v léčích, příkladem může být hliník (E 173), stříbro (E 174) či zlato (E 175)<sup>3</sup>. Mnohem důležitější jsou ovšem jejich sloučeniny, které v léčivech fungují jako účinné látky. Například síran vanadylu (VOSO<sub>4</sub>) či pikolinát chromity ((C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NCOO)<sub>3</sub>Cr) jsou součástí léků proti cukrovce<sup>4</sup>, protože zvyšují produkci inzulínu. Velké uplatnění našly také komplexní sloučeniny vykazující protinádorovou aktivitu. Sem patří především komplexní sloučeniny Au<sup>III</sup> a Pt<sup>II</sup>. V obou případech má valenční sféra d<sup>8</sup> elektronové uspořádání a geometrické uspořádání těchto komplexů je čtvercové. Protože se ukázalo, že komplexní sloučeniny platiny jsou vhodnější<sup>5</sup>, výzkum se zaměřuje především tímto směrem. Naopak, podobné vlastnosti jako komplexní sloučeniny platiny mají i jejich analogy s palladiem jako centrálním atomem, proto se i tyto komplexní sloučeniny dostaly do popředí zájmu.

### 3.1.3 Komplexní sloučeniny platiny a palladia

Objev biologické aktivity u cisplatiny (diammin-dichloroplatnatý komplex  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ ) byl učiněn náhodou během studia vlivu elektrického proudu na růst bakteriálních buněk<sup>6</sup>. Podrobnější výzkum ukázal, že tyto komplexy mají silnou protinádorovou aktivitu, přičemž nejvyšších hodnot dosahovala u nádorů na hlavě, krku či vaječnících<sup>7</sup>. Na druhou stranu bylo zjištěno, že tyto komplexní sloučeniny u člověka poškozují nervovou soustavu (neurotoxicita) a ledviny (nephrotoxicita). Mají i řadu dalších nežádoucích účinků, jako například vypadávání vlasů. Proto se výzkum zaměřil na přípravu analogů cisplatiny, které by měli podobnou či vyšší kancerostatickou aktivitu, avšak toxické účinky byly sníženy.

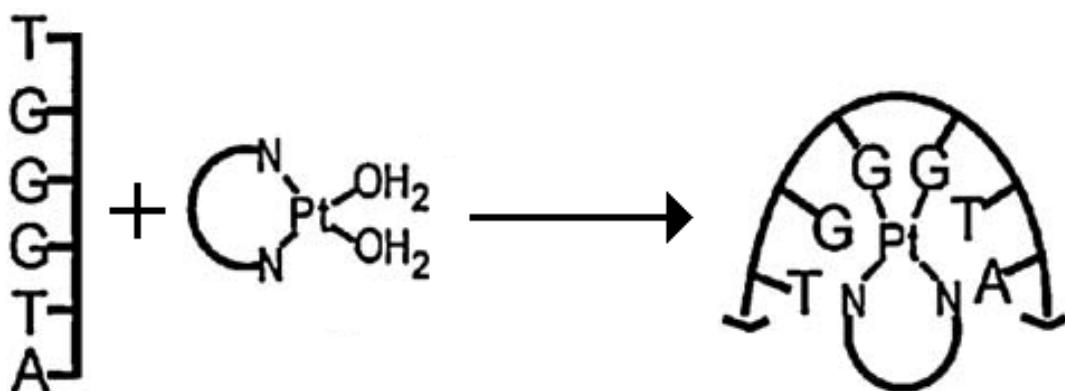
Tento výzkum přinesl významný objev v podobě carboplatiny (diamindiethyl-(1,1-cyklobutandikarboxylato)platnatý komplex), která obě kritéria velmi dobře splňuje (cisplatin, krysa orálně  $\text{LD}_{50} = 12 \text{ mg/kg}$ ; carboplatin, krysa orálně  $\text{LD}_{50} = 343 \text{ mg/kg}$ ). Dalším analogem cisplatiny, který byl objeven a vyhovuje požadavkům na biologickou aktivitu a toxicitu, je oxaliplatina (1,2-diamincyklohexanoxalatoplattnatý komplex). Oxaliplatina (krysa orálně  $\text{LD}_{50} > 100 \text{ mg/kg}$ ) je velmi účinná při léčbě rakoviny tlustého střeva, což je jedna z mála forem rakoviny, vůči kterým jsou cisplatina i carboplatin téměř neaktivní<sup>8</sup>. Všechny tři komplexní sloučeniny (Obrázek 1) jsou účinnými látkami mnohých protinádorových léčiv. Cisplatina je obsažena například v lécích PLATIDAM a CISPLATIN „EBEWE“, carboplatin je přítomná například v lécích CARBOPLATIN HOSPIRA nebo CYCLOPLATIN, oxaliplatina je například součástí léků ELOXATIN či OXALIPLATIN ACTAVIS.



Obrázek 1: Strukturní vzorce cisplatiny, carboplatiny a oxaliplatiny.

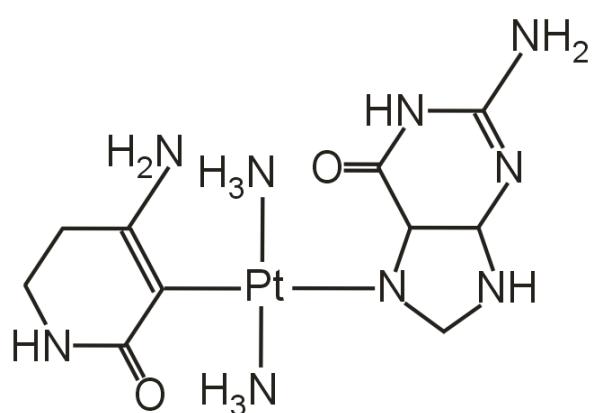
Komplexní sloučeniny platiny a palladia jsou schopny se kovalentně navázat na báze nukleových kyselin<sup>9</sup> a tím nevracatně poškodit molekulu DNA. Mechanismus interakce DNA s těmito komplexy je v literatuře dobře popsán<sup>10</sup>. V prvním kroku dochází k hydrolyze cisplatiny ve vodném prostředí a vzniku  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]^+$ , případně

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ . Následně se tyto komplexní kationy naváží na báze v molekule DNA a tím změní její sekundární strukturu (Obrázek 2).



Obrázek 2: Mechanismus poškození DNA cisplatinou a jejími analogy.

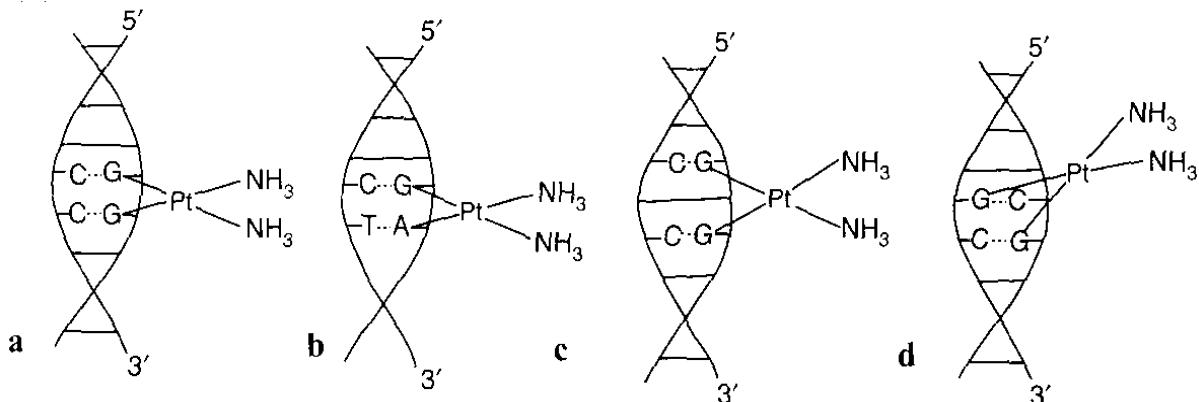
V molekule DNA jsou čtyři různé báze – adenin (A), cytosin (C), guanin (G) a thymin (T) a díky jejich počtu a strukturním rozdílům je zde mnoho možností, jak může platina vytvářet komplex s molekulou DNA. Biologickou aktivitu obecně vykazují především *cis*-izomery. To je dáno především odlišnými adukty, které vznikají (Obrázky 3 a 4). U *cis*-izomerů dochází k navázání kovu na jedno vlákno DNA (intrastrand cross-link<sup>11</sup>). U *trans*-izomerů se komplex musí dostat dovnitř molekuly DNA, což je stericky náročné. Jakmile se tak stane, kov se naváže na obě vlákna (interstrand cross-link<sup>12</sup>). Na Obrázku 3 je naznačeno, jak by takový adukt s molekulou DNA mohl vypadat.



Obrázek 3: Adukt *trans*-izomeru cisplatiny s bázemi DNA<sup>13</sup>.

Adukty lze rozdělit i podle pozic, na něž se platina váže. Obvykle dochází k navázání centrálního atomu na sousední dvě báze, poté hovoříme o 1,2-aduktech<sup>14</sup>. Vzácněji je centrální atom vázán „ob jednu“ bázi (1,3-adukty<sup>15</sup>). Z bází nukleových kyselin se na kov

nejlépe váže guanin, proto jsou nejvíce zastoupeny adukty, v nichž se na centrální atom váží dvě molekuly guaninu (~ 60 %)<sup>16</sup>. Z ostatních bází je významně zastoupen především adenin, který je v aduktech doprovázen guaninem (~ 25 %)<sup>17</sup>. Zastoupení ostatních aduktů je minimální<sup>18</sup>, proto zde nebudou zmiňovány. Nejběžněji se vyskytující adukty molekuly DNA s cisplatinou jsou přehledně znázorněny na Obrázku 4<sup>19</sup>.



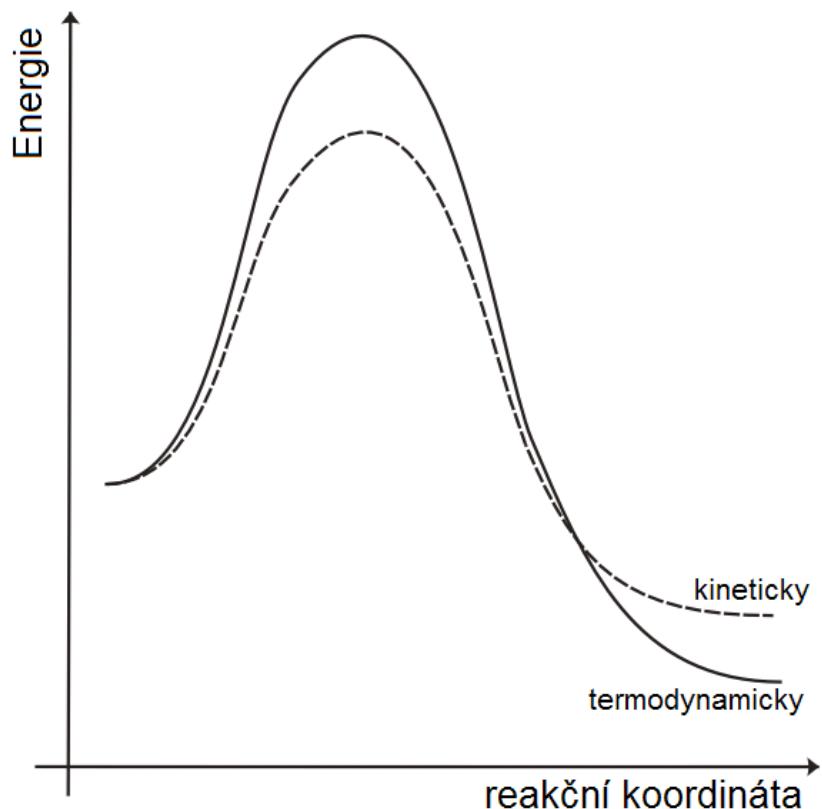
**Obrázek 4:** Nejvíce zastoupené adukty cisplatiny s DNA. Na částech a) a b) jsou znázorněny nejběžnější adukty patřící mezi 1,2-intrastrand cross-link, na části c) je 1,3-intranstrand cross-link a na části d) je interstrand cross-link.

Protože je velmi náročné sledovat interakce těchto komplexních sloučenin s celou molekulou DNA, využívají se v laboratořích dostatečně velké (asi 15 a více bází) oligonukleotidy<sup>20</sup>. Tyto jsou již dostatečně velké pro tvorbu šroubovice, známé z molekuly DNA, a zároveň lze vhodným výběrem pořadí jednotlivých bází regulovat tvorbu aduktů požadovaným směrem.

### 3.2 Izomerizace komplexních sloučenin

Izomery jsou látky se stejným sumárním vzorcem, ale s různým prostorovým uspořádáním atomů. Díky tomu mají izomery navzájem odlišné některé fyzikálně-chemické vlastnosti. Izomery lze rozdělit do dvou hlavních skupin – na konstituční a konfigurační izomery. Konstituční izomery se liší pořadím atomů a druhem chemických vazeb mezi nimi. Konfigurační izomery se liší pouze v prostorovém uspořádání atomů, jejich pořadí i vazby jsou mezi nimi shodné.

Jestliže chemickou reakcí mohou vzniknout dva (či více izomerů), pak o jejich zastoupení ve směsi rozhodují reakční podmínky (teplota, tlak, rozpouštědlo,...). Tyto reakce jsou řízeny kineticky, případně termodynamicky (Obrázek 5).

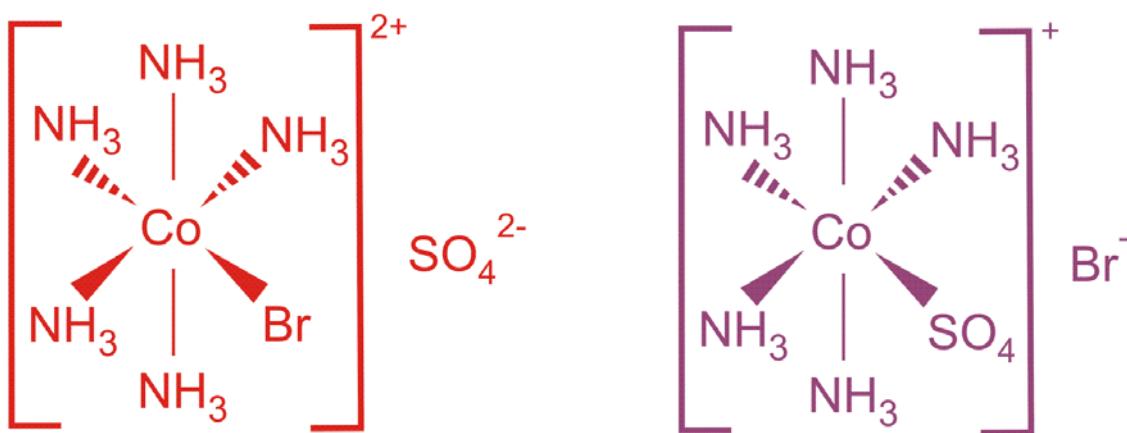


**Obrázek 5:** Superpozice reakčních koordinát pro kineticky (čárkovaně) a termodynamicky (plnou čarou) řízenou reakci.

V prvních okamžicích je reakce řízena vždy kineticky. To znamená, že přednostně vzniká ten izomer, pro jehož vznik je nutné dodat méně energie. Tento izomer však nemusí být termodynamicky stabilní a může docházet k jeho přeměně na jiný, stabilnější izomer. Tato přeměna se poté označuje jako termodynamicky řízená reakce.

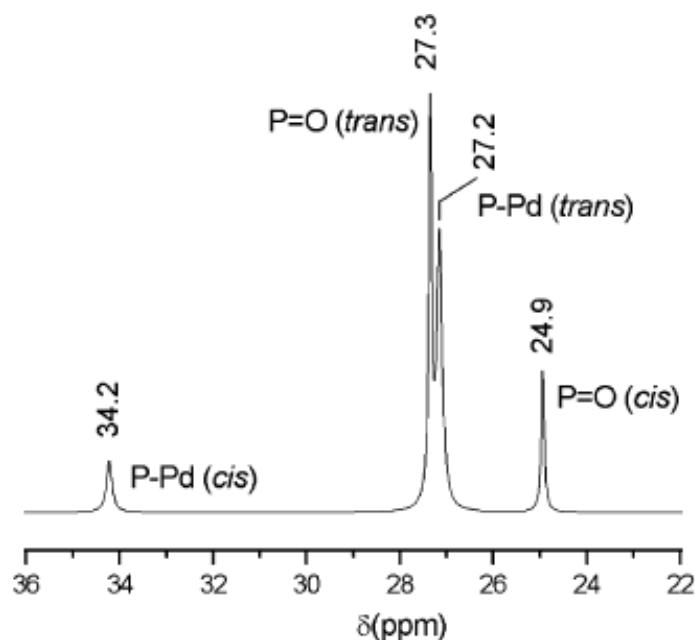
### 3.2.1 Konstituční izomerie<sup>21</sup>

U komplexních sloučenin může nastat konstituční izomerie výměnou ligandu mezi komplexní částicí a zbytkem molekuly. Příkladem může být červený  $[Co(NH_3)_5(SO_4)]Br$  a fialový  $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$  (Obrázek 6). Protože v tomto případě dochází ke změně barvy, lze sledovat časový průběh izomerizace pomocí změny absorbance ve viditelné oblasti spektra. Nejprve se určí vhodná vlnová délka (taková, při níž jeden izomer výrazně absorbuje a druhý izomer nikoli), a poté se při této vlnové délce sleduje závislost absorbance na čase.



Obrázek 6: Chemické vzorce  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SO}_4)]\text{Br}$  a  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ .

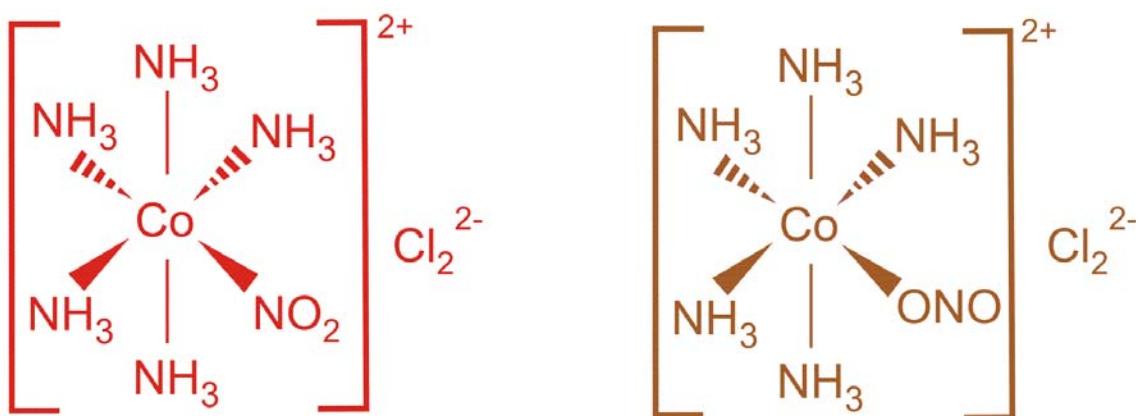
U sloučenin, v jejichž molekule je přítomen komplexní kation i anion, může dojít k jinému druhu konstituční izomerie, kdy si centrální atomy „vymění“ své ligandy, například  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$  a  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{CuCl}_4]$ . Pro studium tohoto druhu konstituční izomerie lze použít nukleární magnetickou rezonanci (dále NMR). Zastoupení obou izomerů lze určit z příslušných spekter (například  $^{15}\text{N}$  NMR,  $^{31}\text{P}$  NMR,  $^{195}\text{Pt}$  NMR,...), kdy každý izomer poskytuje signál při jiné hodnotě chemického posunu, jak je patrné z Obrázku 7. Vazba P=O zde má chemický posun 24,9 ppm pro *cis*-izomer, respektive 27,3 ppm pro *trans*-izomer a vazba P-Pd má chemický posun 34,2 ppm pro *cis*-izomer, respektive 27,2 ppm pro *trans*-izomer.



Obrázek 7: Ukázka změny hodnoty chemického posunu pro oba izomery v  $^{31}\text{P}$  NMR spektru komplexu  $[\text{PdCl}_2(\text{DDPBP})_2]$ <sup>22</sup>.

DDPBP = diethyl [4-(difenylfosfanyl)benzyl]fosfát

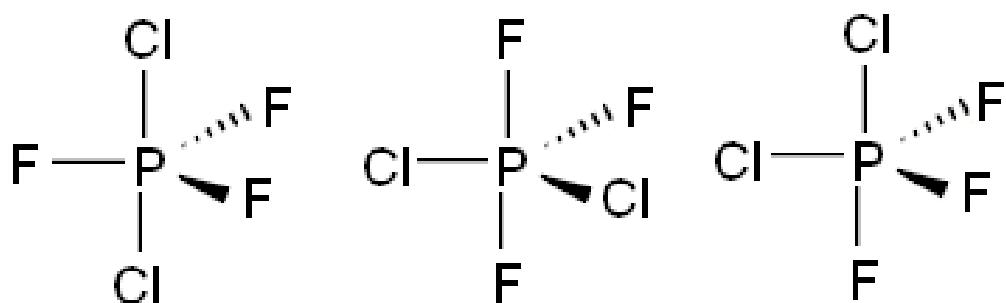
Mezi konstituční izomerie se řadí také izomerie vazebná. Ligand obsahující ve struktuře více donorových atomů může být vázán k centrálnímu atomu různými způsoby. Příkladem může být ligand  $\text{NO}_2^-$ , který se může vázat buď přes atom dusíku (označení nitro), nebo přes atom kyslíku (označení nitrito). Aby bylo zřejmé, kterým atomem se ligand váže na centrální atom, je ve vzorci příslušného ligandu tento atom napsán jako první, například  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$  (červený) a  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]\text{Cl}_2$  (žlutohnědý) na Obrázku 8. Odlišné zbarvení obou izomerů opět umožňuje použití UV-Vis spektroskopie pro studium této izomerizace tak, jak bylo naznačeno výše.



Obrázek 8: Vazebná izomerie komplexů  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$  a  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]\text{Cl}_2$ .

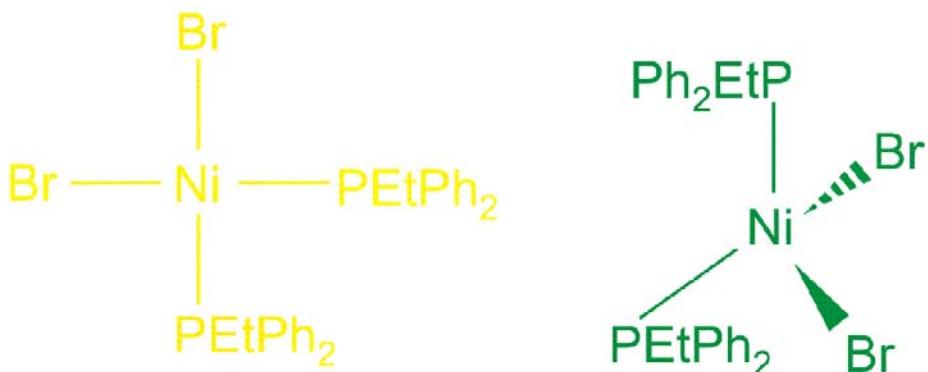
### 3.2.2 Konfigurační izomerie<sup>23</sup>

Rozlišujeme tři druhy konfigurační izomerie: geometrickou, konformační a optickou. V případě geometrické izomerie jsou ligandy u obou izomerů vázané stejným způsobem a na stejném centrálním atomu, avšak liší se vzájemnou polohou. Dobře je to patrné na příkladu  $[\text{PCl}_2\text{F}_3]$ , u nějž připadají v úvahu tři izomery (Obrázek 9).



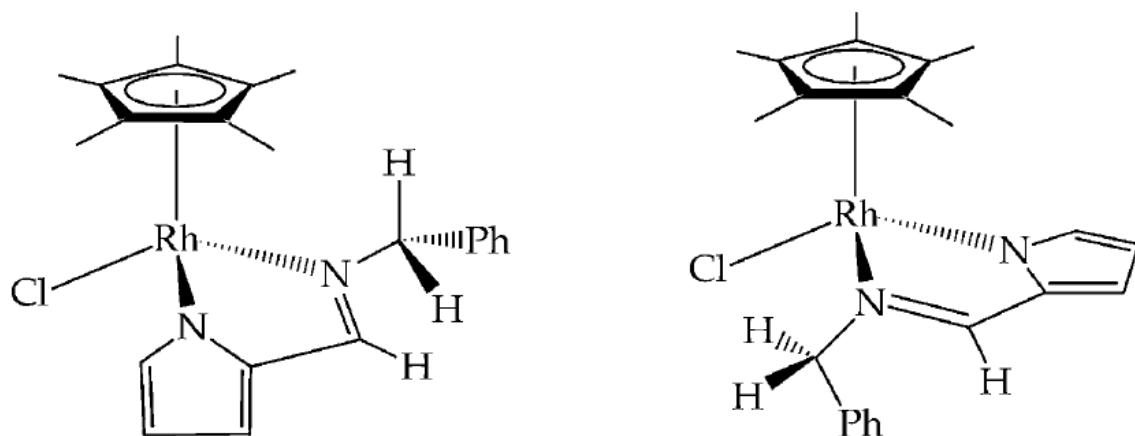
Obrázek 9: Geometrické izomery  $[\text{PCl}_2\text{F}_3]$ .

Konformační izomerie může nastat u komplexů, v nichž má centrální atom koordinační číslo čtyři a více. Pro tato koordinační čísla existují vždy alespoň dvě možná prostorová uspořádání ligandů, kterým odpovídají příslušné izomery. Tato izomerie (Obrázek 10) se vyskytuje například u  $[\text{NiBr}_2(\text{PEtPh}_2)_2]$ , který může mít buď čtvercové uspořádání (žlutý, diamagnetický) nebo tetraedrické uspořádání (zelený, paramagnetický). Tento typ izomerie není u komplexních sloučenin příliš častý.



**Obrázek 10:** Konformační izomery komplexu  $[\text{NiBr}_2(\text{PEtPh}_2)_2]$ .

Optická izomerie nastává u molekul, které mají stejným způsobem vázané skupiny atomů, přičemž jeden izomer je zrcadlovým obrazem druhého a tyto izomery nelze ztotožnit žádnou z operací symetrie. Takovéto izomery se poté nazývají enantiomery (Obrázek 11). Enantiomery mají v achirálním prostředí všechny fyzikálně-chemické vlastnosti shodné. Rozlišení obou enantiomerů je proto možné provést pouze v chirálním prostředí či interakcí s chirálním jevem, například polarizovaným světlem. Jsou-li oba enantiomery ve směsi přítomné v poměru 1:1, tak hovoříme o tzv. racemické směsi, která se navenek projevuje achirálně.



**Obrázek 11:** R (vlevo) a S (vpravo) enantiomery  $[\text{cp}^*\text{Rh}(\text{beapy})\text{Cl}]^{2+}$ .

Hbeapy = 2-N-benzylpyrrolcarbaldimin, cp = cyklopentadienyl

### 3.3 Reakční mechanismus izomerizací komplexů Pt<sup>II</sup> a Pd<sup>II</sup>

Mnoho planárních komplexů typu  $[ML_2L'_2]$ , v nichž M je Pt nebo Pd a L, L' jsou dva různé monodentátní ligandy, vzniká v podobě *cis*-izomeru, avšak s různou rychlostí se následně mění v *trans*-izomer<sup>25,26,27,28</sup>. První nástin mechanismu těchto reakcí se objevil již roku 1934<sup>29</sup>. Autoři předpokládali, že izomerizace probíhá pomocí substituce jednoho z ligandů, jak naznačuje Schéma 1. Tento návrh mechanismu není dostatečně podrobný, proto byl dále upřesňován, přičemž v současné době existuje několik návrhů.

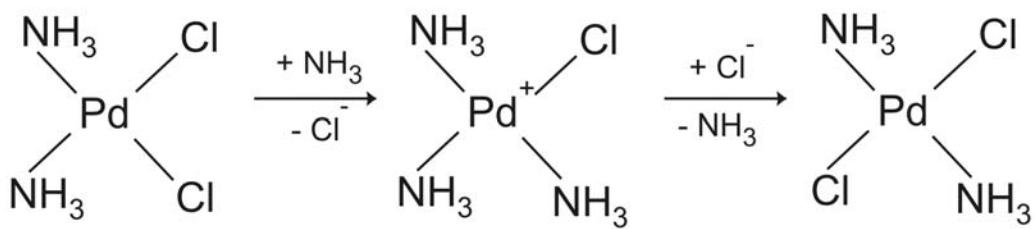


Schéma 1: Mechanismus izomerizace komplexu  $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$ .

#### 3.3.1 Adičně-eliminační mechanismus

Adičně-eliminační mechanismus je nejčastěji uvažovaným mechanismem<sup>30</sup>. Předpokládá se, že se na centrální atom kovu v *cis*-izomeru naváže další ligand, čímž se koordinační číslo zvýší ze čtyř na pět. Současně dojde ke změně planární geometrie na tetragonální pyramidu a po opětovné ztrátě jednoho ligandu komplex znova nabývá planární geometrie, avšak ve stabilnějším *trans* uspořádání.

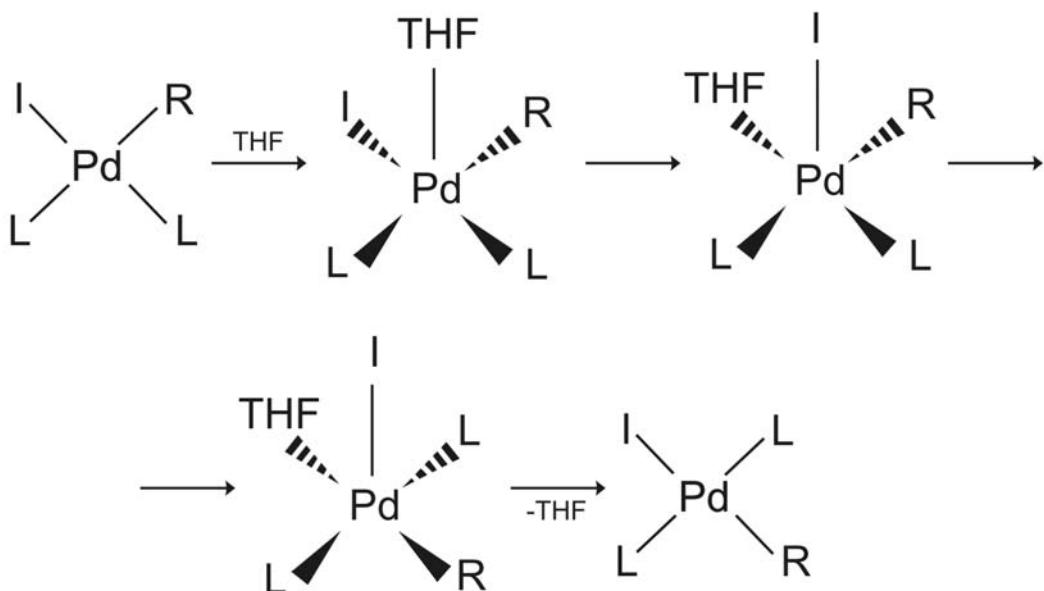


Schéma 2: Adičně-eliminační mechanismus.

THF = tetrahydrofuran

Na Schématu 2 je uvedena první možnost, jak by izomerizace mohla probíhat<sup>31</sup>. Na molekulu komplexu se váže molekula rozpouštědla (zde tetrahydrofuran, THF), čímž se původní planární geometrie komplexu změní na tetragonální pyramidu. Takto vytvořený meziprodukt poté upraví uspořádání svých ligandů tak, aby jeho energie byla minimální. Posléze dojde k disociaci meziproduktu za uvolnění molekuly rozpouštědla a původního komplexu, který je však nyní v *trans* uspořádání.

Druhá podoba tohoto reakčního mechanismu, jež je znázorněna ve Schématu 3, uvažuje vliv „pomocné“ molekuly stejného komplexu, proto by mohla být vhodná především pro popis izomerizací probíhajících v koncentrovaných roztocích. Částice označená „I-[Pd]“ zde představuje část druhé, „pomocné“ molekuly téhož komplexu (z hlediska reakčního mechanismu není důležité, zda je tato molekula komplexu v *cis* nebo *trans* uspořádání), takže nově utvořený meziprodukt lze považovat za dvoujaderný komplex příslušného přechodného kovu s jedním můstkovým ligandem (zde jodidový anion). Centrálnímu atomu původně „pomocného“ komplexu zůstává koordinační číslo čtyři, druhý centrální atom má, stejně jako v předchozím návrhu reakčního mechanismu, uspořádání tetragonální pyramidy. Následuje přeuspořádání ligandů v meziproduktu a poté dojde k rozpadu tohoto meziproduktu na dvě molekuly původního komplexu, z nichž jedna je nově v *trans* uspořádání a druhá, „pomocná“ molekula zachovává geometrii v níž do reakce vstoupila.

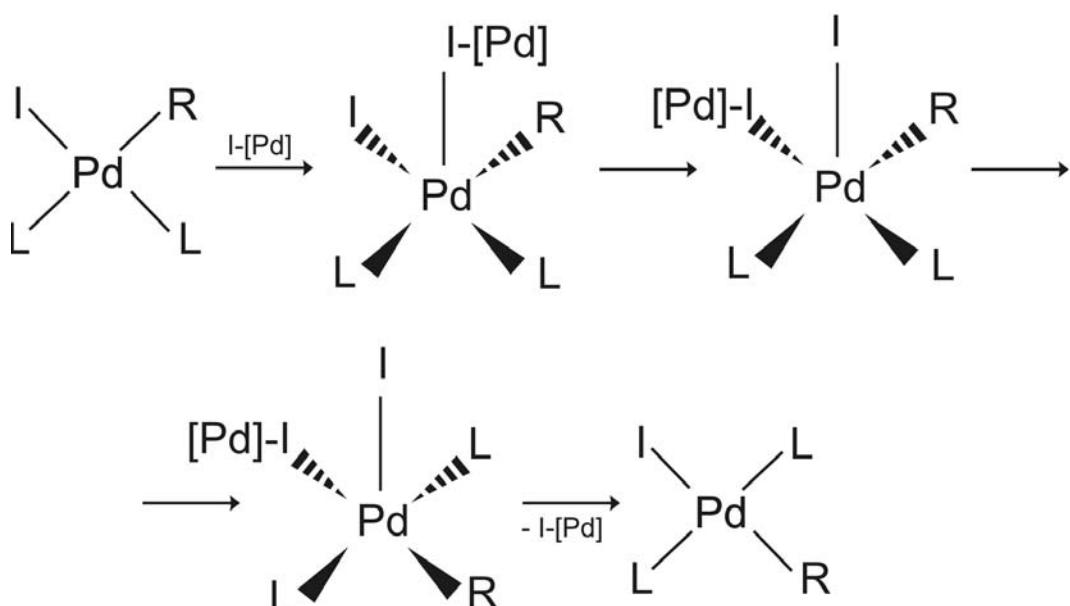
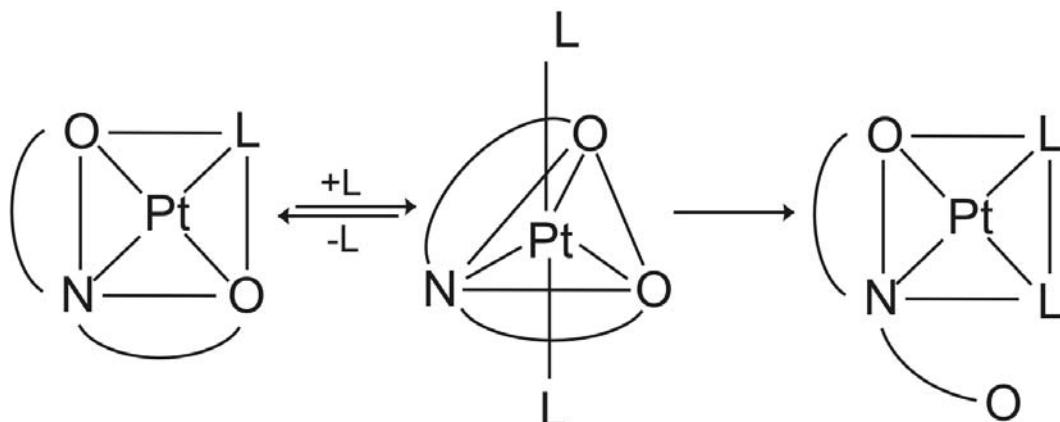


Schéma 3: Adičně-eliminační mechanismus.

I-[Pd] = druhá molekula téhož komplexu

Protože u adičně-eliminačního mechanismu dochází ke zvýšení koordinačního čísla centrálního atomu, mělo by se to projevit u metod citlivých na změnu koordinační oblasti. Vhodnou metodou může být například NMR spektrometrie, jež má pro platinu (izotop  $^{195}\text{Pt}$ ) velmi široké pozorovací okno (více než 3000 ppm), takže změna koordinačního čísla platiny by se zde měla projevit odlišným chemickým posunem takového meziproduktu v NMR spektrech.

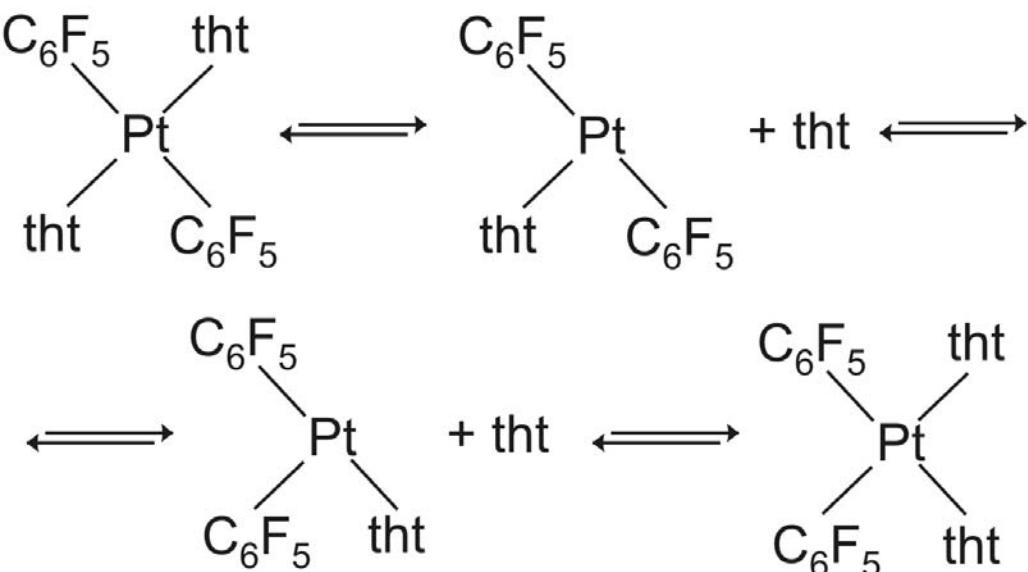
Pro úplnost je nutné ještě uvést v odborné literatuře<sup>32</sup> vzácně se objevující uspořádání trigonální bipyramidy, jež vznikne ze čtvercového komplexu přídavkem ligandu (L), jak naznačuje Schéma 4. Tento reakční mechanismus je možné předpokládat jen ve zcela výjimečných případech, jež jsou svou geometrií značně odlišné od zde studovaných izomerizací (tri- a vícevazné ligandy). Z tohoto důvodu nebude tato varianta reakčního mechanismu dále uvažována.



**Schéma 4:** Adičně-eliminační mechanismus pro zvláštní případy.

### 3.3.2 Eliminačně-adiční mechanismus

Kromě adičně-eliminačního mechanismu byl uvažován také mechanismus eliminačně-adiční<sup>33</sup>, který je znázorněný ve Schématu 5. Tento mechanismus předpokládá eliminaci některého z ligandů *cis*-izomeru, přesun zbylých ligandů uvnitř „torza“ původního komplexu, opětovnou adici odštěpeného ligandu na „torzo“ komplexu za vzniku *trans*-izomeru.



**Schéma 5:** Eliminačně-adiční mechanismus.

Protože jsou tyto komplexy obecně elektronedeficitní (mají pouze 16 valenčních elektronů), lze očekávat spíše vytvoření další dativní vazby, a tedy doplnění počtu valenčních elektronů, než odtržení některého z ligandů. I přesto se však objevily některé publikace uvažující tento mechanismus<sup>34,35</sup>. Jako důvod pro odtržení ligandu je obvykle uváděna sterická náročnost tvorby tetragonální pyramidy z *cis*-izomeru. Meziprodukt vzniklý odtržením jednoho z ligandů je díky velkému nedostatku elektronů ve valenční sféře značně nestabilní.

I u tohoto mechanismu dochází na centrálním atomu ke změně koordinačního čísla, a proto by tato změna měla být pozorovatelná v  $^{195}\text{Pt}$  NMR spektrech. Navíc, je-li tento mechanismus správný, v průběhu izomerizace se objevuje volný ligand, který by mohl být detektovatelný některou z fyzikálně-chemických technik.

### 3.3.3 Intramolekulární přesmyk ligandů

Platnaté a palladnaté komplexní sloučeniny mají planární geometrii a z hlediska magnetických vlastností je řadíme mezi látky diamagnetické. Jestliže se koordinační číslo v průběhu izomerizace nemění, musí dojít k výrazné změně v uspořádání ligandů v molekule, proto nemůže být geometrie tranzitního stavu v planárním uspořádání. Pro koordinační číslo čtyři je, kromě planárního uspořádání, běžné i tetraedrické uspořádání, proto by geometrie tranzitního stavu mohla být podobná tetraedru (zcela jistě

deformovanému). Takto velká změna geometrického uspořádání pravděpodobně vyžaduje mnoho energie.

Obecně je možné energii dodat pomocí tepla nebo světla, přičemž vhodnějším zdrojem energie se ukázalo být světlo. Fotony předávají svou energii přímo elektronům, které díky tomu přejdou na vyšší energetickou hladinu (excitují se). Naopak energie dodaná při zahřívání je využita především pro změnu vibračních a rotačních podstavů, což často vede k rozkladu studovaných komplexních sloučenin<sup>36</sup>.

### 3.3.4 Excitovaný stav

Jestliže je komplexu dodáno vhodné množství energie (teplně, UV-Vis zářením,...), pak některý z elektronů valenční sféry přejde na vyšší energetickou hladinu. Základní stav platnatých a palladnatých komplexů je vždy singletní, avšak při excitaci často dochází ke změně multiplicity a excitovaný stav je tripletní<sup>37,38,39</sup>.

Energeticky nejméně náročné jsou u Pt<sup>II</sup> a Pd<sup>II</sup> komplexů tzv.  $d \rightarrow d$  přechody, při nichž dochází k přeskoku elektronu mezi rozštěpenými d-orbitaly centrálního kovu. Tento druh přechodu lze pozorovat v UV-Vis spektru obvykle v oblasti vlnových délek odpovídajících viditelnému světlu.

Jestliže je v ligandu těchto komplexních sloučenin přítomen alespoň jeden atom s volným elektronovým párem, a zároveň násobná vazba, je možné v UV oblasti spektra pozorovat další dva elektronové přeskoky:  $\pi \rightarrow \pi^*$  a  $n \rightarrow \pi^*$  přechody. Jedná se o přeskok elektronu z vazebného  $\pi$ -orbitalu, respektive nevazebného n-orbitalu, do  $\pi^*$ -protivazebného orbitalu. Oba přechody jsou si energeticky velice blízké a ve spektrech je nelze od sebe rozlišit.

Nejvíce energie je nutno dodat na zbývající dva elektronové přechody:  $n \rightarrow \sigma^*$  a  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  přechody, u nichž dochází k přeskoku elektronu z nevazebného n-orbitalu, respektive  $\sigma$ -orbitalu, do protivazebného  $\sigma^*$ -orbitalu. V UV-Vis spektru tyto přechody vidět nejsou, protože je lze nalézt při vlnových délkách kratších než 200 nm.

U Pt<sup>II</sup> a Pd<sup>II</sup> komplexů dochází v prvním kroku k excitaci a následnému vzniku tripletního stavu (přechod  $^3\pi \rightarrow \pi^*$ ). V tripletním stavu může dojít k přesunu náboje uvnitř ligandu (intraligand charge transfer, ILCT<sup>40</sup>). Do přenosu náboje se ovšem může zapojit i centrální atom kovu. Náboj se může přenést jen mezi ligandem a centrálním atomem (metal-to ligand charge transfer, MLCT<sup>41</sup>), nebo může přenos náboje přes centrální atom

pokračovat až na další molekulu ligandu (ligand-to-ligand charge transfer, LLCT<sup>42</sup>). Na závěr samozřejmě dochází k deexcitaci komplexu.

### 3.4 Kinetika izomerizace

Během izomerizace dochází ke změně v uspořádání ligandů, což se projeví na velikosti  $d \rightarrow d$  přechodu a tedy i na změně zbarvení sledované látky. Obou těchto změn se využívá při studiu kinetiky izomerizace. Kinetická data jsou zjišťována především pomocí UV-Vis spektroskopie (sleduje se změna zbarvení sledované látky)<sup>43</sup> nebo NMR experimentem (sleduje se změna chemického posunu)<sup>44</sup>.

Před započetím měření je nutné mít vzorek homogenizovaný, zahřátý na požadovanou teplotu a obvykle i upravenou hodnotu pH. Během vlastního sledování kinetiky je nutné udržet tuto teplotu a pH konstantní (termostaty<sup>45</sup> a pufry<sup>46</sup>).

#### 3.4.1 UV-Vis spektroskopie

V UV-Vis spektroskopii je sledována změna absorbance studované látky v závislosti na vlnové délce použitého záření. Opakováním tohoto měření po delší časové období lze sledovat závislost změny velikosti absorpčních pásů na čase, která odpovídá změně v zastoupení obou izomerů v reakční směsi. Nevýhodou této metody je, že oba izomery často absorbují při podobných vlnových délkách a jejich absorpční pásy se překrývají. Z tohoto důvodu je UV-Vis spektroskopie vhodná spíše k rychlému, avšak pouze orientačnímu zjištění zastoupení obou izomerů.

Jakmile jsou vnější podmínky neměnné (teplota, pH,...), určí se vhodné vlnové délky pro měření kinetiky. Absorpční maxima Pt<sup>2+</sup> a Pd<sup>2+</sup> komplexů obvykle leží v oblasti 300 až 400 nm (přičemž konkrétní  $\lambda_{\max}$  závisí nejen na ligandu, ale i na pH<sup>47</sup>), avšak pro potřeby měření se využívá celá UV oblast, kterou je přístroj schopen měřit, až po cca 500 nm spadajících již do Vis oblasti.

Vlastní měření je několikrát opakováno při různých teplotách, vlnových délkách a v některých případech i pro různé pH. Poté se naměřené závislosti změny absorbance na čase ( $dA/dt$ ) přepočítávají na závislost změny koncentrace reaktant či produktu na čase ( $dc/dt$ ). Z takto získaných hodnot lze poté určit rychlostní konstantu reakce a při shodě s předpokládaným mechanismem i reakční řád dané reakce.

Aktivační energii  $E_A$ , tedy energii, kterou je nutné dodat k započetí chemické reakce, lze poté vypočítat z rychlostní konstanty. K tomuto účelu je možné použít empiricky

odvozenou Arrheniovu rovnici<sup>48</sup>, případně je možné použít Eyringovu rovnici<sup>49</sup>, která vychází ze statistické termodynamiky.

### 3.4.2 NMR spektrometrie

V případě NMR experimentů je sledována změna relativního zastoupení obou izomerů ve vzorku na základě chemických posunů charakteristických pro dané izomery. Chemické posuny jsou měřeny<sup>50</sup> u vodíku (<sup>1</sup>H NMR), u platiny (<sup>195</sup>Pt NMR), často také u uhlíku (<sup>13</sup>C NMR) a u dusíku (<sup>15</sup>N NMR). Díky velké šířce pozorovacího okna (zvláště u platiny) je tato metoda přesnější než UV-Vis spektroskopie.

Vlastní měření je opakováno v různých časech od zahájení experimentu. Relativní zastoupení obou izomerů je dánou změnou intenzity píků charakteristických pro oba izomery. V poslední době jsou navíc měřena nejen 1D spektra, ale i 2D spektra<sup>51</sup> ze kterých lze, díky jednodušší identifikaci jednotlivých píků, zjistit relativní zastoupení obou izomerů snáze a přesněji.

Z rychlosti úbytku či nárůstu jednoho z izomerů je možné určit rychlostní konstantu izomerizace. Aktivační energii  $E_A$  je poté možné opět vypočítat pomocí Arrheniovovy či Eyringovy rovnice.

## 3.5 Fotochemicky iniciované reakce

### 3.5.1 Absorpce záření

Vzájemné působení elektromagnetického záření a molekuly závisí na tom, zda je dopadající záření atomem či molekulou absorbováno. Protože se vazeb v molekule účastní valenční elektrony, je vhodné sledovat změny u těchto elektronů. Valenční elektrony absorbují především fotony v oblastech ultrafialového a viditelného světla, proto se ke studiu fotochemicky iniciovaných reakcí používá záření z těchto dvou oblastí.

Absorpci fotonu se jeho energie předá hmotě a přemění na jinou formu. Bud' se změní na kinetickou energii částic (teplo), nebo způsobí přechod do vzbuzeného stavu (excitace). Je-li energie záření dostatečně velká, může se elektron z molekuly zcela uvolnit (ionizace). Excitované částice mohou přijatou energii opět vyzářit bez jakékoli chemické reakce a poté se takový proces označuje jako fotoluminiscence<sup>52</sup>. Jinou možností, jak se zbavit energie, je využít ji k chemické přeměně, v takovém případě se jedná o fotochemickou reakci<sup>53</sup>.

### 3.5.2 Fotoluminiscence

Pod tímto názvem se skrývají dva podobné procesy lišící se délkou trvání po excitaci: fluorescence a fosforecence.

Jestliže přechod z excitovaného do základního stavu způsobí emisi fotonu o stejné vlnové délce, jakou měl foton absorbovaného záření, označuje se tento jev jako fluorescence. Fluorescence je velice rychlý děj<sup>54</sup>, emise fotonu proběhne za méně než mikrosekundu po excitaci.

Fosforecence je děj mnohem pomalejší<sup>55</sup>, trvající až několik hodin. To je způsobeno odlišným mechanismem deexcitace. Excitovaná částice zde nepřechází do základního stavu přímo, ale nezářivým přechodem přejde nejprve do jiného excitovaného stavu s nižší energií. Tento nový stav má jinou multiplicitu, než má základní stav, a proto zde částice setrvává mnohem déle. Teprve poté dojde k zářivému přechodu do základního stavu. Foton, který je při této deexcitaci emitován, má nižší energii než původně absorbovaný foton, což se projeví zvětšením jeho vlnové délky.

### 3.5.3 Excitované sloučeniny<sup>56</sup>

Molekuly s velkým počtem atomů (především organické a komplexní sloučeniny) se mohou absorpcí světla dostat do různých energetických stavů. Při excitaci přejde elektron z obsazeného orbitalu do některého z vyšších neobsazených orbitalů. Nejčastěji dochází k přechodům elektronu mezi nejvyšším obsazeným molekulovým orbitalem (highest occupied molecular orbital, HOMO) a nejnižším neobsazeným molekulovým orbitalem (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO).

Většina sloučenin má sudý počet elektronů, které jsou v základním stavu spárovány, takže jejich celkový spin je nulový a označují se jako sloučeniny v singletním stavu. Základní singletní stav se označuje  $S_0$ . Po absorpci fotonu světla elektron přeskočí do neobsazeného orbitalu, díky čemuž se dva elektrony (stále však s opačně orientovanými spiny) stanou nespárovanými. Takovýto přechod se označuje singlet – singlet ( $S_0 - S_n$ ). Každý z nespárovaných elektronů se nachází v odlišném orbitalu, proto se na tyto elektrony nevztahuje Pauliho princip výlučnosti a spin jednoho elektronu se může změnit. Proces, při kterém k tomu dojde, se nazývá inverze spinu a vytváří se při něm excitovaný stav se dvěma nepárovými elektrony (nyní již se shodně orientovanými spiny). Tento nový stav se označuje  $T_n$ , jeho celkový spin je roven jedné a nazývá se triplet.

K emisi fotonu světla dochází nejčastěji při přechodech mezi prvním excitovaným a základním stavem ( $S_1 - S_0$  a  $T_1 - S_0$ ), v ostatních případech ( $S_n - S_1$  a  $T_n - T_1$ ) jde obvykle o nezářivé přechody. Přechod  $S_1 - S_0$  je velmi rychlý (fosforescence), zatímco přechod  $T_1 - S_0$  je pomalým přechodem (fluorescence), díky čemuž právě tento přechod dokáže dostatečně zpomalit deexcitaci a poskytnout dostatek času a energie pro průběh chemické reakce.

### 3.5.4 Reakce excitovaných částic<sup>57</sup>

Reakce, které probíhají bezprostředně po excitaci atomu ( $A^*$ ), nebo molekuly ( $AB^*$ ) mohou být tyto:

- spontánní disociace, při níž se molekula rozkládá na fragmenty ( $AB^* \rightarrow A + B$ )
- izomerizace molekuly, při níž se změní geometrie molekuly ( $AB^* \rightarrow BA$ )
- senzibilizovaná fluorescence, při níž dojde k přenosu energie mezi částicemi ( $A^* + B \rightarrow A + B^*$ )
- fyzikální zhášení, při němž je „nadbytečná“ energie je vyzářena ve formě fotonu ( $A^* \rightarrow A + h\nu$ )
- chemické zhášení, při němž je „nadbytečná“ energie použita na chemickou reakci ( $A^* + BC \rightarrow AB + C$ )
- chemické slučování, při němž dojde ke sloučení excitované částice s jinou částicí ( $A^* + B \rightarrow AB$ )

Zde jsou uvedené pouze ty nejjednodušší reakce, označované jako primární. Po nich obvykle následují další reakce, kterých se účastní pouze produkty primárních reakcí.

## 3.6 Fotochemicky iniciovaný mechanismus

$^{195}\text{Pt}$  NMR spektrometrie je velmi citlivá na jakékoli změny v chemickém okolí platiny<sup>58</sup>, avšak v příslušných spektrech dosud nebyla pozorována změna koordinačního čísla. Z tohoto lze usoudit, že ke změně koordinačního čísla zřejmě nedochází, takže navrhovaný mechanismus to musí respektovat.

Koordinační číslo komplexu tedy musí zůstat neměnné po celou dobu izomerizace. Toto ovšem nemusí platit o multiplicitě komplexu. Valenční sféra  $\text{Pd}^{\text{II}}$  a  $\text{Pt}^{\text{II}}$  iontů obsahuje 8 elektronů (4  $d^8$ , respektive 5  $d^8$ ), což umožňuje dvojí uspořádání. První možností je tetraedrické uspořádání ligandů, přičemž centrální atom má v tomto případě dva elektrony nespárované (tripletní stav) a díky nim je takovýto komplex paramagnetický. Druhou

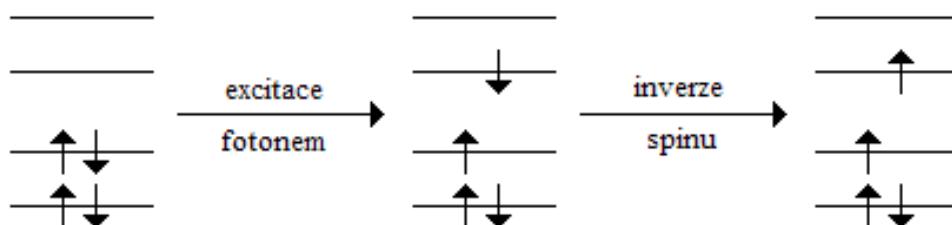
možností je planární uspořádání ligandů, v němž má centrální atom všechny elektrony spárované (singletní stav), a proto se takový komplex řadí mezi látky diamagnetické.

Platnaté i palladnaté komplexní sloučeniny mají planární uspořádání a jsou diamagnetické, jejich stav je tedy singletní a stejný stav se předpokládal i pro tranzitní stav<sup>59</sup>. Bohužel, singletní stav se ukázal jako nevyhovující. Tripletní stav dosud zkoumán nebyl, proto tato možnost zůstala otevřena.

I když se to zdá být nepravděpodobné, tripletní stavy u Pt<sup>II</sup> komplexů skutečně existují<sup>60</sup>, přičemž se ovšem vždy jedná o excitovaný stav<sup>61</sup>. U Pd<sup>II</sup> komplexů je situace stejná<sup>62</sup>, jako u Pt<sup>II</sup> komplexů.

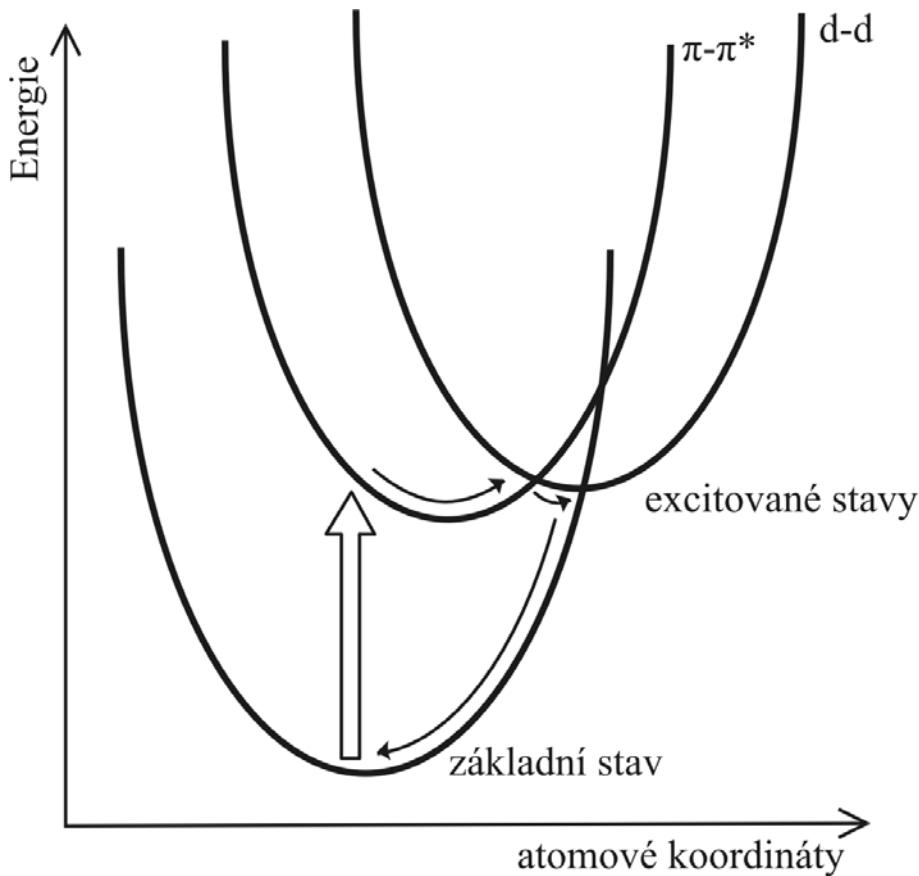
### 3.6.1 Průběh fotochemicky iniciované izomerizace

U tohoto reakčního mechanismu musí dojít nejprve k excitaci molekuly, čehož lze dosáhnout obvykle UV zářením o vlnové délce okolo 300 nm<sup>63</sup>. Konkrétní vlnovou délku pro excitaci lze pro každý komplex určit z absorpčního UV-Vis spektra, protože vlnová délka pro excitaci je obvykle shodná s nejintenzivnější absorbovanou vlnovou délkou<sup>64</sup>.



**Obrázek 12:** Obecný průběh excitace elektronu a následné inverze spinu tohoto elektronu.

Při excitaci musí být zachována multiplicita, proto dochází k přechodu z S<sub>0</sub> hladiny (základní singletní stav) na S<sub>n1</sub> hladinu (první excitovaný singletní stav) a poté k inverzi spinu excitovaného elektronu (Obrázek 12) a zároveň k nezářivému přechodu na hladinu T<sub>1</sub> (první excitovaný tripletní stav). Excitaci molekuly a následné přechody vystihuje tzv. Jabloňského diagram<sup>65</sup>. Přehlednější je situace naznačena na Obrázku 13.



Obrázek 13:Energetický průběh excitace a deexcitace<sup>66</sup>.

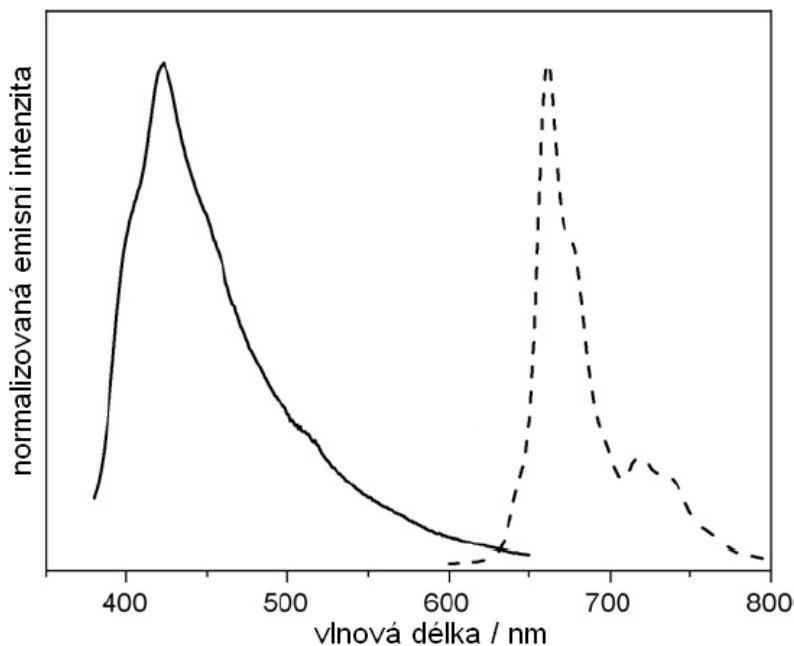
Jakmile je molekula v tripletním stavu, tak má již dostatek času i energie k přeskupení atomů, takže v tomto okamžiku zřejmě probíhá přeskupování ligandů, tedy vlastní izomerizace komplexu. Na závěr dojde k deexcitaci molekuly, čímž se molekula zbaví přebytečné energie.

### 3.6.2 Charge transfer (CT)

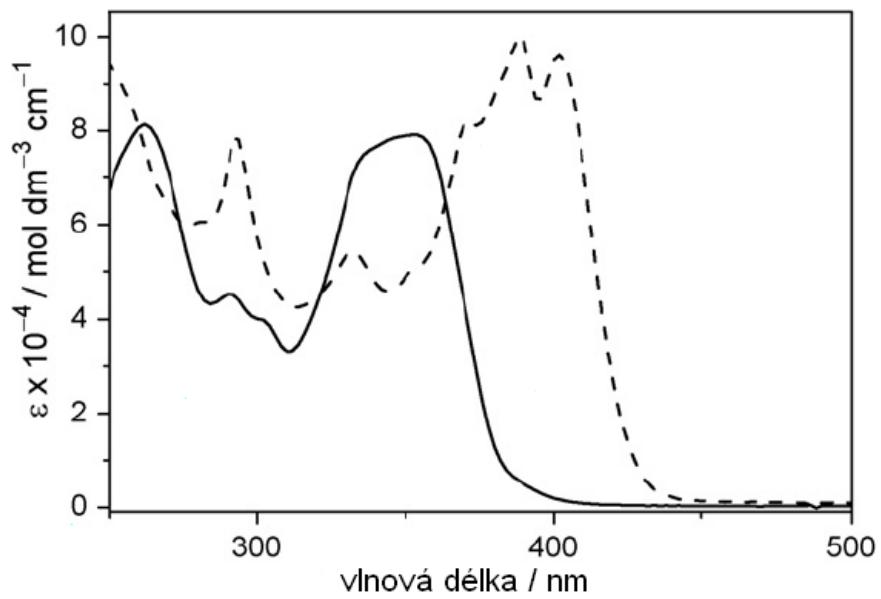
Mimo přesunu ligandů dochází i k přesunu náboje (dále jen CT) uvnitř molekuly. V úvahu přichází především dva CT přesuny – přesun náboje pouze uvnitř ligandu, tzv. intraligand charge transfer (dále jen ILCT) a přesun náboje mezi ligandem a centrálním atomem, tedy metal-to-ligand charge transfer (MLCT). Pro úplnost doplňme, že byl pozorován i poslední z CT přesunů, ligand-to-ligand charge transfer (LLCT), při němž dochází k přenosu náboje mezi různými ligandy<sup>67</sup>. Jelikož byly CT přesuny pozorovány především u tripletních stavů, bude multiplicita CT přesunu vyznačena horním indexem před zkratkou příslušného CT přesunu.

Velmi dobře je ve spektrech vidět  $^3\text{MLCT}$  přesun<sup>68</sup>, tento přesun je někdy možné pozorovat společně s  $^3\text{ILCT}$  přesunem<sup>69</sup>, avšak samotný  $^3\text{ILCT}$  přesun bývá pozorovatelný jen zřídka<sup>70</sup>. Dokonce byl ve spektrech identifikován i  $^1\text{ILCT}$  přesun<sup>71</sup>, který byl ovšem silně překryt oběma tripletními přesuny.

Dominující vliv MLCT přesunu je patrný i z UV-Vis spekter<sup>72</sup> (Obrázek 14). Absorpční maxima leží při vlnových délkách kratších než 350 nm, což je oblast typická pro  $\pi \rightarrow \pi^*$  a  $n \rightarrow \pi^*$  přechody, jež mohou být realizovány jen na ligandu. Emisní maxima ovšem leží při vlnových délkách nad 500 nm, což je typická oblast d – d přechodů<sup>73</sup>, jež se ovšem týkají pouze centrálního atomu.

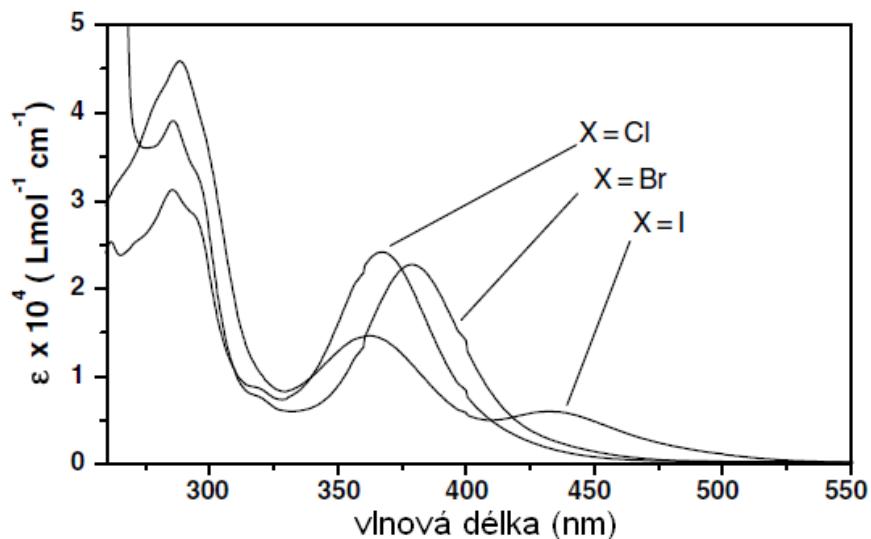


**Obrázek 14a:** Absorpční UV-Vis spektrum komplexů  $[\{\text{p-MeOC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CPt}(\text{PEt}_3)_2\text{C}\equiv\text{C}\}_2\text{-3,6-}^n\text{BuCarb-9}]$  (plno čarou) a  $[\{\text{PyrC}\equiv\text{CPt}(\text{PEt}_3)_2\text{C}\equiv\text{C}\}_2\text{-3,6-}^n\text{BuCarb-9}]$  (čárkovaně)<sup>74</sup>.  
3,6- $^n\text{BuCarb-9}$  = N-butylkarbazol vázaný v polohách 3 a 6, Pyr = pyren



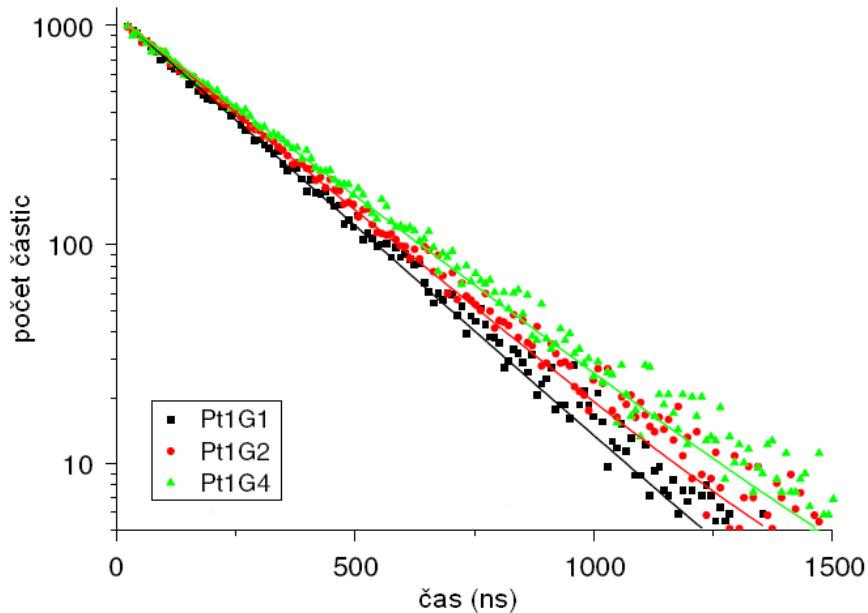
**Obrázek 14b:** Emisní UV-Vis spektrum stejných komplexů jako na obrázku 14a.

Ještě lepším ukazatelem, než je rozdíl mezi nejintenzivněji absorbovaným pásem a nejintenzivněji emitovaným pásem v UV-Vis spektrech, jsou hodnoty molárního absorpčního koeficientu  $\varepsilon$ , protože pro MLCT přesun jsou typické vysoké hodnoty tohoto koeficientu (řádově tisíce  $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Jak je vidět z Obrázku 15, hodnoty molárního absorpčního koeficientu  $\varepsilon$  jsou v řádu desetitisíců, a proto se jedná o MLCT přesun.



**Obrázek 15:** Absorpční UV-Vis spektrum komplexů  $[\text{PdX}_2(\text{Naft}_2\text{AsMe})_2]^{7+}$ .

Ani z UV-Vis spekter, ani z hodnoty molárního absorpčního koeficientu ovšem nelze určit multiplicitu. K jejímu určení je možné využít měření doby života excitovaného stavu. Ta se běžně pohybuje v řádu desetin milisekundy (Obrázek 16), což odpovídá fosforescenci<sup>76</sup>, a tudíž se musí jednat o tripletní stav<sup>77</sup>.



Obrázek 16: Měření doby života excitovaného stavu<sup>78</sup>.

### 3.7 Kvantová mechanika

Klasická fyzika, reprezentovaná Newtonskou mechanikou, velmi dobře popisuje pohyb a s ním spojené chování hmoty na makroskopické úrovni. Na této úrovni stačí znát k popisu hmoty a jejího chování polohu a hybnost všech částic. Avšak na atomární a subatomární úrovni, kde nelze zanedbat vlnový a pravděpodobnostní charakter pohybu částic, je vhodnější popsat částice příslušnými vlnovými funkciemi. Jevy na atomární a především subatomární úrovni se proto zabývá kvantová mechanika, která tyto základní vlastnosti hmoty popisuje pomocí vlastního matematického aparátu (Schrödingerova rovnice).

Prakticky od svého zrodu na počátku minulého století tak kvantová mechanika hraje důležitou roli i ve výzkumu chemických vlastností atomů, molekul i jejich souborů. Zásadní aplikační rozvoj kvantové chemie, který lze pozorovat v průběhu posledních 30 let, je potom svázán s vývojem výpočetní techniky.

Aparátem kvantové chemie je v současné době možné o studovaném systému zjistit mnohé informace, které jsou experimentálními metodami špatně dostupné. Touto „špatně

dostupnou informací“ může být například uspořádání atomů v částicích, které mají krátkou dobu existence a jejich zastoupení v systému je nízké, tedy prostorové uspořádání tranzitního stavu. Po nalezení prostorového uspořádání je poté možné pomocí kvantové chemie určit i další informace o daném systému, například je možné vypočítat spektrum (infračervené, UV-Vis,...) příslušející tomuto systému.

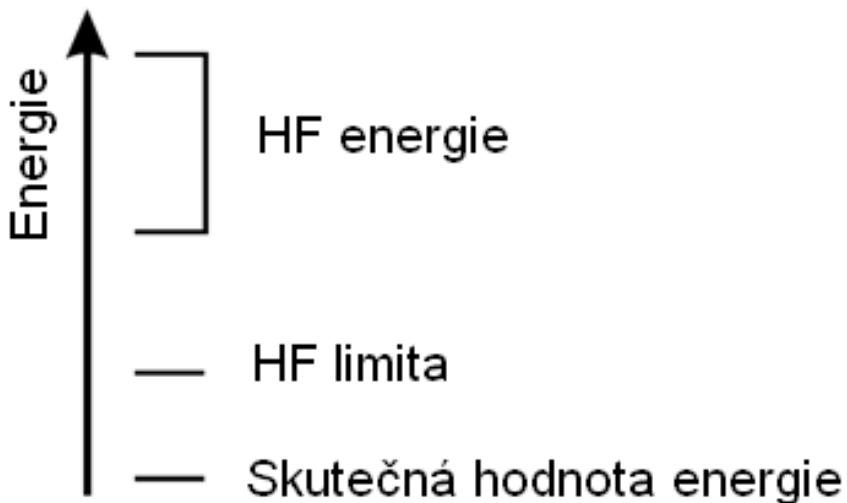
Metody kvantové chemie lze rozdělit na metody semiempirické a ab initio metody. Semiempirické metody zahrnují do výpočtu pouze část elektronů ( $\pi$ -elektrony u Hückelovy metody<sup>79</sup>, valenční elektrony v metodě INDO<sup>80</sup>), „zbytky“ atomů (jádra a ostatní elektrony) jsou u semiempirických metod vyřešeny pomocí empiricky zjištěných konstant. V současnosti nejpoužívanější semiempirické metody jsou AM1<sup>81</sup> a PM3<sup>82</sup>.

Ab initio metody řeší Schrödingerovu rovnici přímo ze základních principů s různou mírou aproximací. První z ab initio metod byla Hartree-Fockova metoda z níž také vycházejí ostatní modernější přístupy. Oproti HF metodě tyto tzv. post-HF metody do výpočtu zahrnují více či méně přesně elektronovou korelaci, tedy vzájemnou interakci mezi elektrony. Mezi post-HF metody patří například Möller-Plessetova perturbační metoda<sup>83</sup>. Zvláštní kategorie potom tvoří metody vycházející z teorie funkcionálu hustoty.

### 3.7.1. Hartree-Fockova metoda

Hartree-Fockova (HF) metoda uvažuje interakci elektronu s elektromagnetickým polem, které je vytvořené zbylými částicemi, tedy jádry a ostatními elektrony. Z tohoto důvodu se tato metoda řadí mezi tzv. metody self-konzistentního pole (SCF). Toto elektromagnetické pole však odráží pouze zprůměrovaný efekt původních částic, a proto zde zcela chybí popis interakcí mezi dvěma elektrony. Důsledkem této absence je zvýšení celkové energie systému o tzv. korelační energii. Velikost korelační energie roste především s počtem a silou slabých nevazebných interakcí.

Použitím velkých bází je možné snížit energii vypočítanou Hartree-Fockovou metodou až na limitní hodnotu (HF limita). Další přiblížení vypočítané a skutečné energie systému je možné díky novým výpočetním metodám (tzv. post-HF metody), které zohledňují elektron-elektronové interakce a tím poskytují lepší výsledky.



**Obrázek 17:** Hodnota HF energie závisí na použité bázi, HF limita je nejnižší možná energie dosažitelná touto metodou.

### 3.7.2. DFT metody<sup>84</sup>

DFT metody používají k popisu chování atomů a molekul rozložení elektronové hustoty a z ní následně určují požadované informace (strukturu, energii a další). Celková energie je v tomto případě dána součtem příspěvků kinetické energie uvažovaných částic (elektronů a jader), potenciální energie těchto částic a repulzní energie působící mezi elektrony. DFT metody tedy hledají takovou elektronovou hustotu, které odpovídá nejnižší energie. Strukturu molekuly dopočítává až na základě takto nalezené elektronové hustoty.

Konkrétní způsob, jakým jsou počítány jednotlivé energetické příspěvky, je určen použitým funkcionálem. Funkcionál je kombinací dvou částí, z nichž první část popisuje elektronovou hustou v okolí jader (lokální) a je odvozena z teorie homogenního elektronového plynu (LDA, local density). Druhá část přináší zpřesnění v nelokální oblasti v závislosti na změně (gradientu) elektronové hustoty (GGA, generalized gradient approximation). Příkladem může být funkcionál *b3lyp* tvořený Beckovým funkcionálem (B, lokální DFT metoda) a Lee-Yang-Parrovým funkcionálem (LYP, gradientově korelovaná DFT metoda).

Zvláštní skupinu tvoří tzv. hybridní funkcionály, které kombinují Hartree-Fockovu metodu s DFT metodou. Výpočty s těmito funkcionály jsou přesnější než při použití samotné Hartree-Fockovy metody, a zároveň jsou rychlejší než výpočty prováděné pouze pomocí DFT metody. Příkladem hybridního funkcionálu je *b3lyp*.

### 3.7.3 Báze atomových orbitalů

Nedílnou součástí každé ab initio metody je báze atomových orbitalů. Velikost báze určuje, kolik orbitalů bude uvažováno při výpočtech, a tím je určena jejich přesnost. Protože u bází platí variační princip, dosahují větší báze lepších výsledků, avšak výpočet trvá déle.

Kromě samotné velikosti báze má velký vliv na přesnost výsledku i zahrnutí relativistických efektů. Pro lehké prvky (uhlík, kyslík,...) není tento postup efektivní, protože se přesnost výsledku zlepší jen minimálně, avšak čas potřebný k výpočtu se značně prodlouží. Naopak pro těžké prvky (palladium, platina,...) je jejich použití žádoucí, jinak jsou výsledné hodnoty zatíženy příliš velkou chybou.

#### STO-3G<sup>85</sup>

Báze *sto-3g* je označována jako minimální báze, protože do výpočtů zahrnuje nejmenší možný počet bází. Neobsahuje polarizační, difúzní ani relativistické funkce. Díky tomu jsou výpočty s touto bází značně nepřesné, ale velmi rychlé. Tuto bázi je možné použít pro všechny prvky od vodíku po xenon.

#### CC-PVDZ

Báze *cc-pvdz* patří mezi tzv. valence-only double-zeta báze (VDZ), takže u valenčních elektronů počítá s dvojnásobným počtem orbitalů, než minimální báze. Písmeno P v názvu báze značí, že jsou zde implicitně zahrnuty polarizační funkce. Písmena CC na počátku názvu označují korelačně konzistentní bázi, takže polarizační funkce jsou k dispozici pro všechny typy orbitalů (s, p, d, f,...). Difúzní funkce tato báze neobsahuje, ale lze je přidat do výpočtů pomocí předpony AUG. Tuto bázi je možné použít pro všechny prvky od vodíku po krypton.

#### CEP-4G

Báze *cep-4g* (compact effective potencial-4g) je nejmenší báze obsahující relativistické funkce. Pro prvky od lithia po argon obsahuje tato báze polarizační funkce, difúzní funkce k dispozici nejsou a není možné je přidat. Protože u těžkých prvků záleží především na rozložení elektronů ve vnějších vrstvách, obsahuje tato báze ECP (elektron

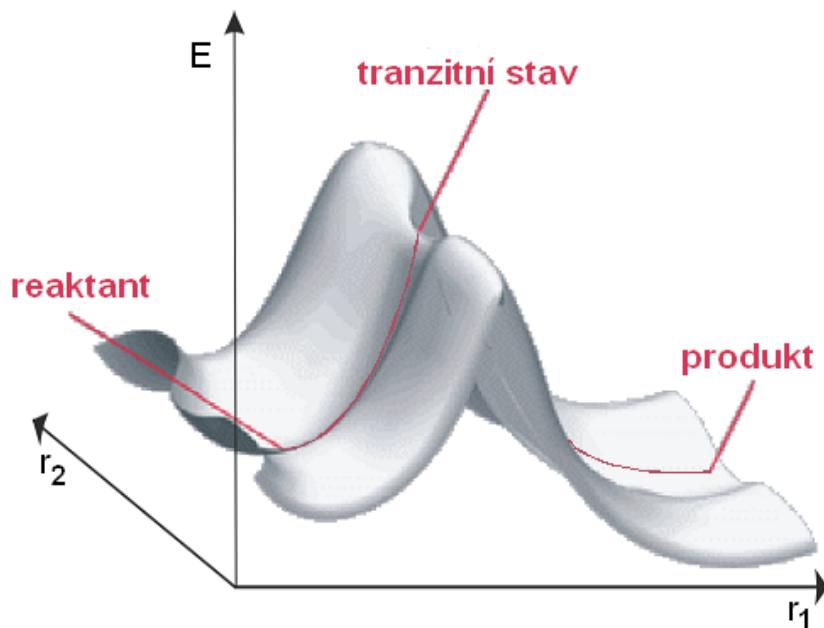
core potencial), který pro popis vnitřních elektronů používá konstanty a tím zkracuje čas nutný k výpočtu. Bázi *cep-4g* je možné použít pro všechny prvky od vodíku po radon.

## LANL2DZ

Jak již název napovídá, báze *lanl2dz* (Los Alamos National Laboratory 2 double-zeta) počítá s dvojnásobným počtem orbitalů než báze minimální. Tato báze obsahuje relativistické funkce a ECP, avšak polarizační ani difúzní funkce nemá a ani je není možné přidat. Bázi *lanl2dz* je možné použít pro vodík, prvky od lithia po lanthan a dále pro prvky od hafnia po bismut.

### 3.7.4 Hyperplocha potenciální energie

Závislost energie na atomových souřadnicích popisuje hyperplocha potenciální energie (potencial energy surface, PES, Obrázek 17)<sup>86</sup>, přičemž každý bod této hyperplochy představuje energii, která přísluší danému uspořádání atomů. Samozřejmě, není nutné zjišťovat energii pro všechna možná uspořádání, stačí se omezit pouze na „výjimečná“ uspořádání, kterým odpovídají reálně existující částice.



Obrázek 17: Hyperplocha potenciální energie. E je energie,  $r_1$  a  $r_2$  jsou atomové souřadnice.

Geometrie reaktantů, produktů a meziproduktů se nacházejí v minimech hyperplochy. Tato minima tedy reprezentují molekulární útvary s více či méně stabilní geometrií. Tranzitní stav se nachází v sedlovém bodě hyperplochy potenciální energie

a jeho geometrie má tudíž z principu minimální stabilitu. Z tohoto důvodu se systém v oblasti tranzitního stavu vyskytuje po extrémně krátkou dobu v řádu femtosekund a je neizolovatelný a jen velmi obtížně detekovatelný.

Body, kterým odpovídají geometrie reaktantů, produktů a tranzitního stavu, lze propojit a tím vytvořit reakční koordinátu. Také je možné odhadnout průběh chemické reakce a určit její tepelné zabarvení, tedy hodnotu aktivační energie  $E_A$  a velikost změny elektronické energie  $\Delta E$ . Porovnáním těchto údajů s dostupnými experimentálními hodnotami je poté možné rozhodnout, zda je daný mechanismus možný, či nikoliv.

#### 4. Experimentální část

Pro studium mechanismu izomerizace (Schéma 6) byla jako modelová komplexní sloučenina vybrána cisplatina (diammin-dichloroplatnatý komplex,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ ). Na této modelové sloučenině byly prostudovány všechny tři skupiny možných mechanismů přeměny *cis*-izomeru na *trans*-izomer (Obrázek 18): adičně-eliminační mechanismus, eliminačně-adiční mechanismus a přesmyk ligandů.

Na základě shody mezi geometrií tranzitního stavu předpokládané na základě reakčního schématu a skutečně nalezenou geometrií tranzitního stavu byl vybrán nejlepší reakční mechanismus a tento byl dále studován na dalších  $\text{Pt}^{II}$  a  $\text{Pd}^{II}$  sloučeninách, u nichž byl amoniak nahrazen jiným dusíkatým ligandem (imidazolem a N-methylimidazolem).

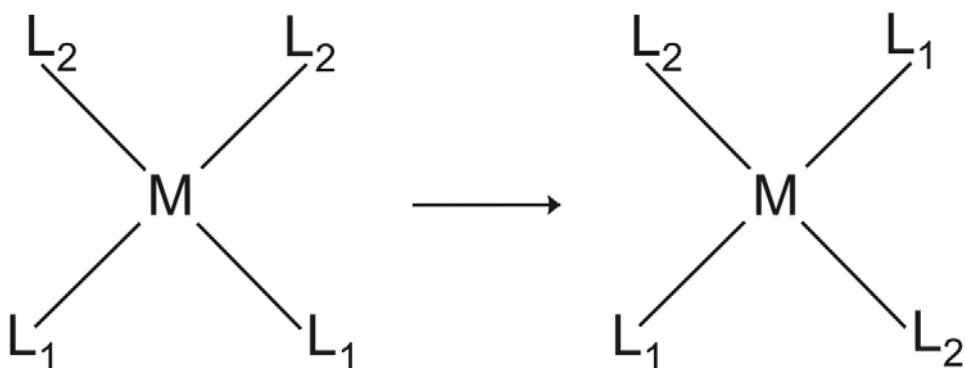
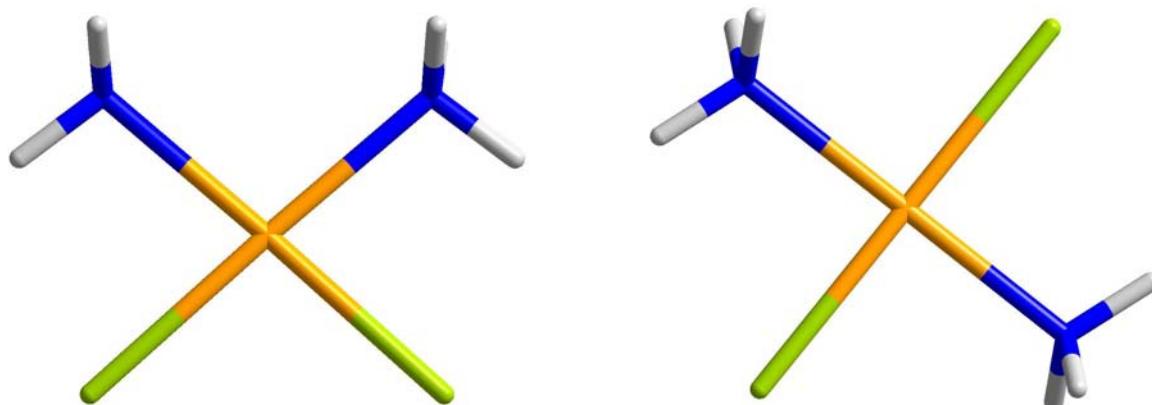


Schéma 6: Studovaná izomerizace.



Obrázek 18: Geometrie *cis*-izomeru (vlevo) a *trans*-izomeru (vpravo) cisplatiny optimalizovaná metodou *b3lyp* a bázemi *lanl2dz* pro atom platiny a bází *cc-pvdz* pro ostatní atomy.

Legenda: oranžový je kov, modrý je dusík, žlutozelený je chlor, bílý je vodík.

Všechny výpočty byly provedeny programem Gaussian03,<sup>87</sup> pro vizualizaci byly použity programy GaussView<sup>88</sup> a Diamond<sup>89</sup>. Schémata byla nakreslena v programu CorelDRAW<sup>90</sup>. Pro výpočet energií byly použity metody HF a DFT (funkcionál *b3lyp*<sup>91</sup>), pro centrální atom kovu byly použity relativistické báze *cep-4g*<sup>92</sup> a *lanl2dz*<sup>93</sup>, na všechny ostatní atomy byla použita nerelativistická báze *cc-pvdz*<sup>94</sup>.

Báze *cep-4g* byla použita, protože je nejmenší bází, kterou je možné použít pro platiny, takže výpočty s touto bází jsou relativně rychlé, což bylo výhodné zejména při hledání tranzitního stavu metodami *ts* a *qst3*. Malá báze však znamená velkou nepřesnost, proto byla ve výpočtech použita také větší báze *lanl2dz*, která díky variačnímu principu poskytuje lepší výsledky. Ostatní prvky ve zde studovaných sloučeninách jsou lehké a není potřeba používat relativistické funkce ani ECP, proto byla zvolena báze *cc-pvdz*.

#### 4.1 Výpočetní aparát

Aby bylo možné studovat průběh izomerizace, bylo nutné nejprve nalézt geometrické uspořádání odpovídající reaktantům, produktům, meziproduktům a tranzitním stavům u každého mechanismu. K jejich nalezení byly v rámci programu Gaussian03 využity následující příkazy: *opt*, *popt*, *scan*, *ts*, *qst(n)* a *freq*. Příklady použití těchto příkazů jsou uvedeny v Příloze. Pro optimalizaci geometrie byl standardně používán Bernyho algoritmus<sup>95</sup>, V případech potíží s dosažením konvergenčních kritérií byl algoritmus změněn na Bacsckayho metodu<sup>96</sup>.

##### OPT

Příkazem *opt* se optimalizují molekulární geometrie do energetického minima na hyperploše potenciální energie. Takto optimalizované geometrie poté odpovídají reaktantům, produktům a případným meziproduktům. Potvrzení toho, že se jedná o minimum, umožňuje provedení vibrační analýzy, přičemž všechny nalezené frekvence musí být kladné.

##### POPT

Příkazem *popt* lze provést tzv. parciální optimalizaci vstupní geometrie. To znamená, že hodnoty některých parametrů (vazebné délky, vazebné či torzní úhly) jsou fixovány

na určitou hodnotu. Ostatní parametry jsou poté optimalizovány tak, aby energie výsledné geometrie byla co nejmenší.

### SCAN

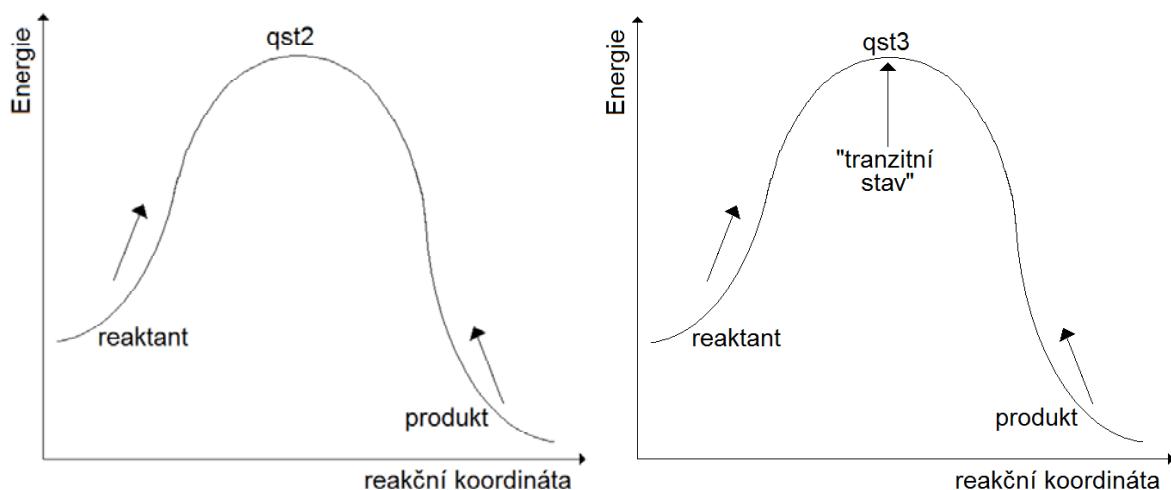
Příkazem *scan* lze skenovat hyperplochu potenciální energie. Využívá se především tam, kde je potřeba sledovat změnu geometrie či energie v závislosti na jednom parametru (vazebné délce, vazebném či torzním úhlu). Jedná se o automatickou proceduru, proto nutné zkontolovat, zda byla ve všech krocích splněna konvergenční kritéria.

### TS

Příkazem *ts* lze získat geometrii tranzitního stavu, tedy sedlového bodu prvního řádu na hyperploše potenciální energie. Pro použití příkazu *ts* je vyžadována pouze jedna vstupní geometrie (obvykle reaktant), se kterou program dále pracuje. V případě sedlových bodů prvního řádu je v infračerveném spektru získaném vibrační analýzou přítomna právě jedna imaginární (záporná) frekvence.

### QST(N)

Příkazem *qst(n)* lze získat geometrii tranzitního stavu, respektive sedlového bodu mezi reaktantem a produktem na hyperploše potenciální energie. Příkaz má dvě varianty, *qst2* a *qst3*, které se liší v počtu požadovaných vstupních geometrií *n* (Obrázek 19).



**Obrázek 19:** Hledání tranzitního stavu pomocí metod *qst2* (vlevo) a *qst3* (vpravo).

Pro výpočet geometrie tranzitního stavu příkazem *qst2* stačí do vstupního souboru zadat pouze geometrie reaktantu a produktu. Pro výpočet s touto variantou je nutné, aby reaktant, produkt i tranzitní stav ležely na stejné hyperploše potenciální energie, tedy měly shodnou multiplicitu.

U varianty *qst3* je nutné do vstupního souboru zadat geometrie reaktantu a produktu, které se v průběhu výpočtu nemění, a navíc odhadovanou geometrii tranzitního stavu, jež je během výpočtu měněna. Shoda multiplicit v tomto případě není nezbytná, proto má varianta *qst3* univerzálnější použití.

Kontrolu nalezeného tranzitního stavu lze u obou variant provést výpočtem infračerveného spektra, v němž musí být právě jedna záporná frekvence. Výpočet s použitím příkazu *qst(n)* je časově náročnější než s příkazem *ts*.

## FREQ

Příkazem *freq* se vypočítají silové konstanty struktury s optimalizovanou geometrií. Pomocí druhé derivace energie se také vypočítají vibrační frekvence a jejich intenzity. Vlastní výpočet probíhá jako „single point“, to znamená, že geometrie je fixní.

## 4.2 Mechanismy izomerizace

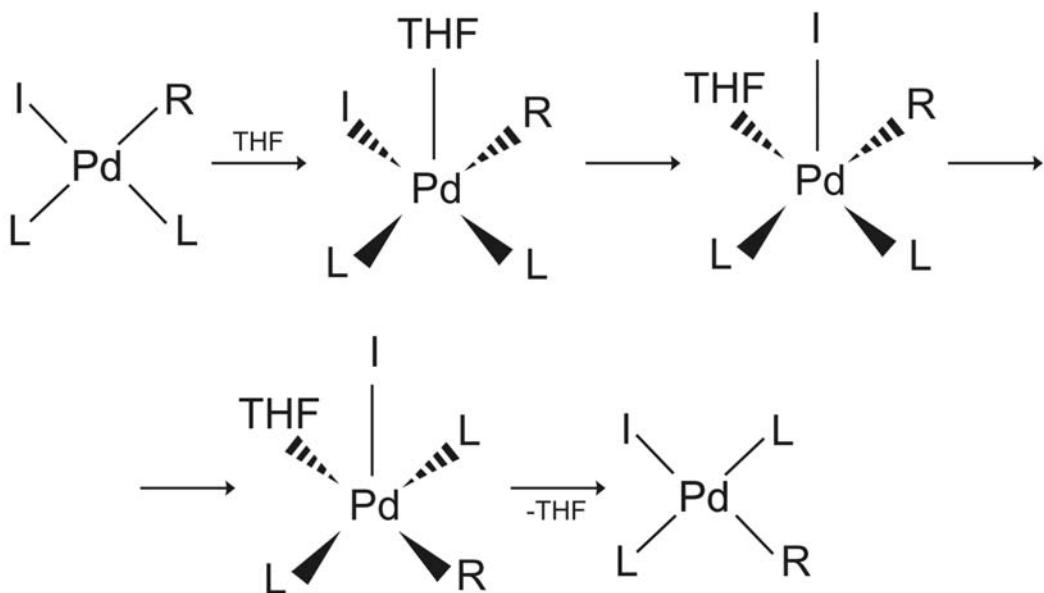
Průběh přeměny *cis*-izomeru na *trans*-izomer není zcela znám a dosud byla navržena řada reakčních cest, jimiž by se tato přeměna mohla ubírat. Jak již bylo řečeno výše, všechny tyto mechanismy lze rozdělit do tří typů: adičně-eliminační mechanismus, eliminacně-adiční mechanismus a přesmyk ligandů. Pro všechny typy mechanismů byly nalezeny geometrie reaktantů, meziproduktů a tranzitních stavů.

### 4.2.1 Adičně-eliminační mechanismus

U adičně-eliminačního mechanismu se předpokládá, že *cis*-izomer reaguje s molekulou rozpouštědla za vzniku meziproduktu s geometrií tetragonální pyramidy. Poté dojde k přeusporyádání ligandů v meziproduktu, odštěpení molekuly rozpouštědla a vzniku *trans*-izomeru.

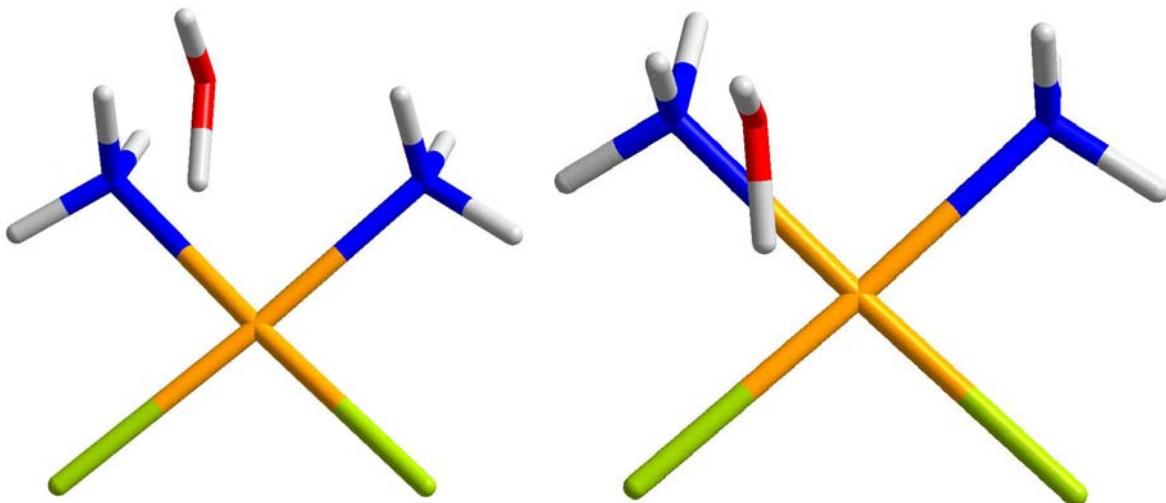
Tento mechanismus (Schéma 7) byl studován na modelu *cis*-izomeru  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ . Jako pátý ligand byla zvolena molekula vody a to především ze dvou důvodů. Především,

je to malá molekula, tedy z hlediska výpočetních nároků je kvantově chemické výpočty vhodná. Navíc izomerizace je nejčastěji studovaná právě ve vodných roztocích.



**Schéma 7:** Adičně-eliminační mechanismus.

Po optimalizaci (HF metoda, báze *cep-4g* pro platinu a *cc-pvdz* pro ostatní atomy) molekuly *cis*-izomeru vlastního komplexu příkazem *opt* byla k výsledné struktuře přidána molekula vody tak, aby systém nabyl geometrie tetragonální pyramidy, přičemž vzdálenost mezi platinou a kyslíkem byla nastavena na 1 Å. Tato vzdálenost je mnohem menší než obvyklá vazebná vzdálenost (2 až 2,1 Å) a zvolena byla proto, aby bylo možno důkladně zmapovat energetickou hyperplochu v okolí případného minima. U takto připraveného systému byla HF metodou (báze *cep-4g* pro atom platiny a *cc-pvdz* pro ostatní atomy) provedena optimalizace příkazem *opt* a současně příkazem *ts* vyhledán také tranzitní stav. Jak je patrné z Obrázku 20, planární geometrie *cis*-izomeru nebyla přidáním dalšího ligandu výrazně změněna a rozhodně se nejedná o požadovanou geometrii tetragonální pyramidy.



**Obrázek 20:** Optimalizovaná geometrie (vlevo) a tranzitní stav (vpravo) cisplatiny s molekulou vody jako pátým ligandem. Obě geometrie byly vypočítány funkcionálem *b3lyp* s bází *lanl2dz* pro platinu a *cc-pvdz* pro ostatní atomy.

Legenda: červený je kyslík.

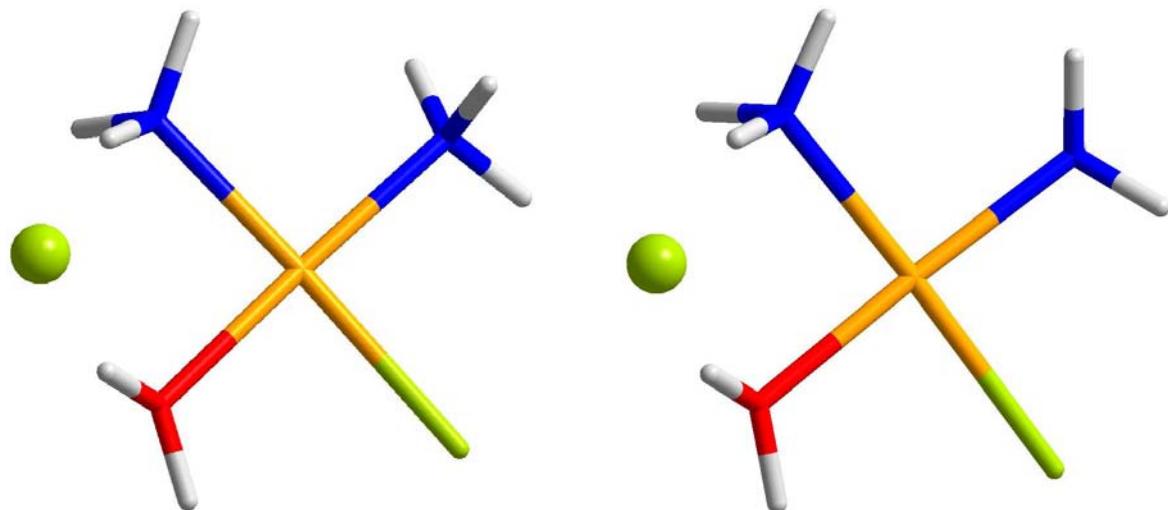
Bohužel, použití větší báze pro platinu (*lanl2dz* místo *cep-4g*) nevedlo k výrazné změně nalezených geometrií, vzdálenost mezi platinou a kyslíkem se zkrátila o 0,053 Å (optimalizovaná geometrie), respektive 0,038 Å (tranzitní stav) a vazebné délky mezi platinou a ligandy se změnily nejvíše o 0,014 Å. Změna ve velikosti úhlů mezi platinou a dvěma na ni vázanými ligandy byla vždy méně než 0,46° pro „pravé“ úhly, tedy úhly mezi centrálním atomem a dvěma sousedními ligandy, a méně než 1,10° pro „přímé“ úhly, tedy úhly mezi centrálním atomem a dvěma proti sobě ležícími ligandy.

Použití funkcionálu *b3lyp* (s bází *lanl2dz* pro platinu) místo HF metody přineslo prodloužení vzdálenosti mezi platinou a kyslíkem o 0,381 Å (optimalizovaná geometrie), respektive 0,216 Å (tranzitní stav) a zkrácení ostatních vazeb bylo vždy menší než 0,019 Å. Největší změna ve velikost úhlů mezi platinou a ligandy byla nejvíše 2,62° pro „pravé“ úhly a 0,70° pro „přímé“ úhly.

Jelikož geometrie výsledku neodpovídala očekávané tetragonální pyramidě, byl uvažován vliv předřazené substituce chloridového anionu za molekulu solventu (vody). Substituce chloridového anionu byla zvolena, protože u tohoto typu komplexů podléhá substituci vždy menší z obou ligandů<sup>97,98,99,100</sup> a tato substituce běžně předchází interakci těchto komplexů s molekulou DNA.

Nejprve byl HF metodou (s bází *cep-4g* pro platinu) a příkazem *opt* optimalizován komplexní kation  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]^+$  a k optimalizované geometrii byl přidán chloridový

anion tak, aby jeho vzdálenost od platiny byla opět 1 Å. I zde byla takto malá vzdálenost zvolena, aby byl podpořen vznik vazby mezi těmito atomy. U takto připravené vstupní geometrie byla optimalizována a byl vyhledán tranzitní stav (příkaz *ts*). Ani v tomto případě nalezený tranzitní stav neodpovídal geometrii tetragonální pyramidy (Obrázek 21).



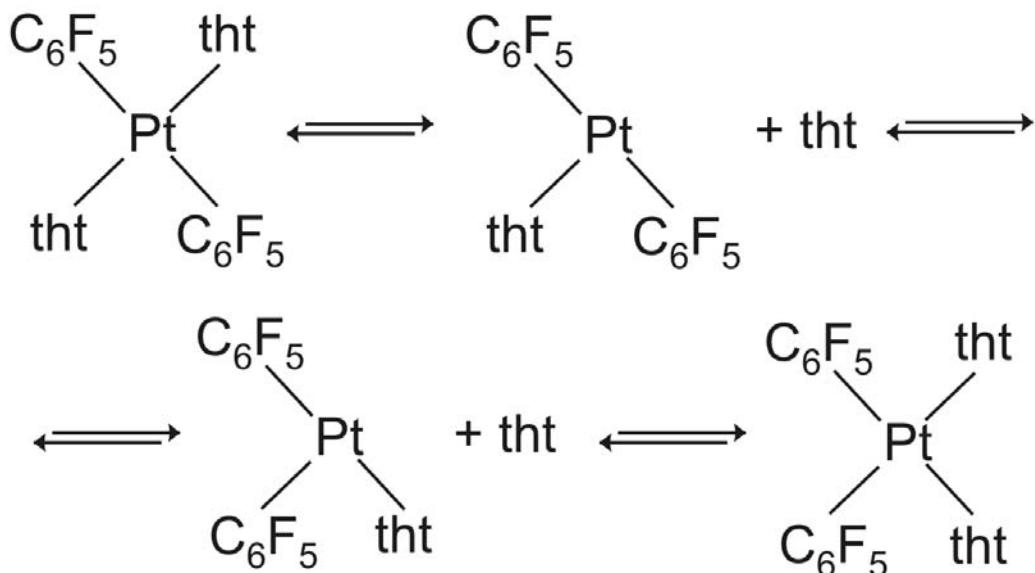
**Obrázek 21:** Optimalizovaná geometrie (vlevo) a tranzitní stav (vpravo) *cis*-izomeru cisplatiny po substituci chloridového anionu molekulou vody. Obě geometrie byly vypočítány funkcionálem *b3lyp* s bází *lanl2dz* pro platinu a *cc-pvdz* pro ostatní atomy.

I zde se výsledné geometrie použitím větší báze (*lanl2dz* místo *cep-4g*) téměř nezměnily. Vzdálenost mezi platinou a volným chloridovým anionem se u optimalizované geometrie i tranzitního stavu prodloužila o 0,001 Å a vazebné délky mezi platinou a ligandy se změnily nejvíše o 0,010 Å. Změna ve velikosti úhlů mezi platinou a dvěma na ni vázanými ligandy byla méně než 0,24° pro „pravé“ úhly a maximálně 0,34° pro „přímé“ úhly.

Použití funkcionálu *b3lyp* (s bází *lanl2dz*) místo HF metody pro centrální atom přineslo zkrácení vzdálenosti mezi platinou a volným chloridovým anionem o 0,052 Å (optimalizovaná geometrie), respektive 0,064 Å (tranzitní stav) a zkrácení ostatních vazeb bylo vždy menší než 0,016 Å. Největší změna ve velikost úhlů mezi platinou a ligandy byla nejvíše 1,74° pro „pravé“ úhly a 1,18° pro „přímé“ úhly.

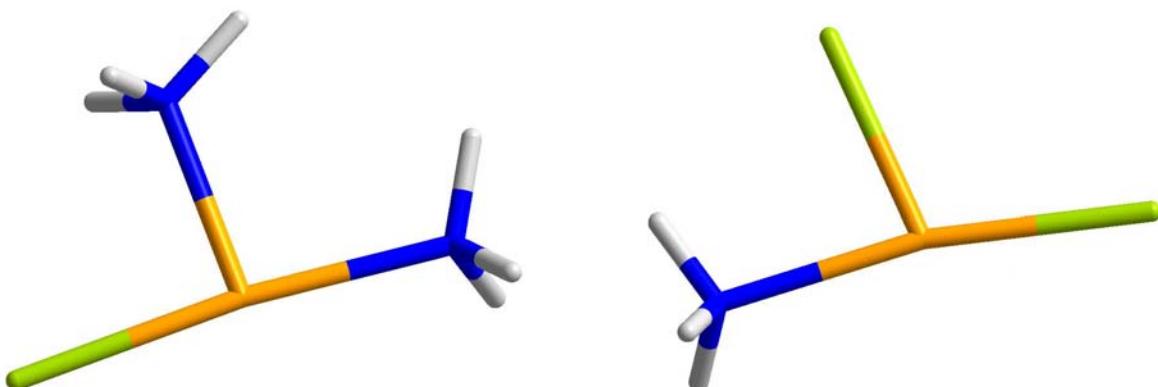
#### 4.2.2 Eliminačně-adiční mechanismus

Eliminačně-adiční mechanismus (Schéma 8) předpokládá odštěpení jednoho z ligandů a vznik meziproduktu se třemi zbývajícími ligandy, tzn. komplex s koordinačním číslem 3. Díky specifickému uspořádání těchto ligandů v meziproduktu se tento mechanismus často označuje jako T-mechanismus.



**Schéma 8:** Eliminačně-adiční mechanismus.

U eliminačně-adičního mechanismu byly studovány oba možné meziprodukty vzniklé disociací jednoho ligantu z molekuly cisplatiny, tedy komplexní kation  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}]^+$  a elektroneutrální komplex  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_2]$ . Geometrie obou meziproduktů (Obrázek 22) byly počítány nejprve standardní optimalizací metodou HF s bází *cep-4g* pro atom platiny.



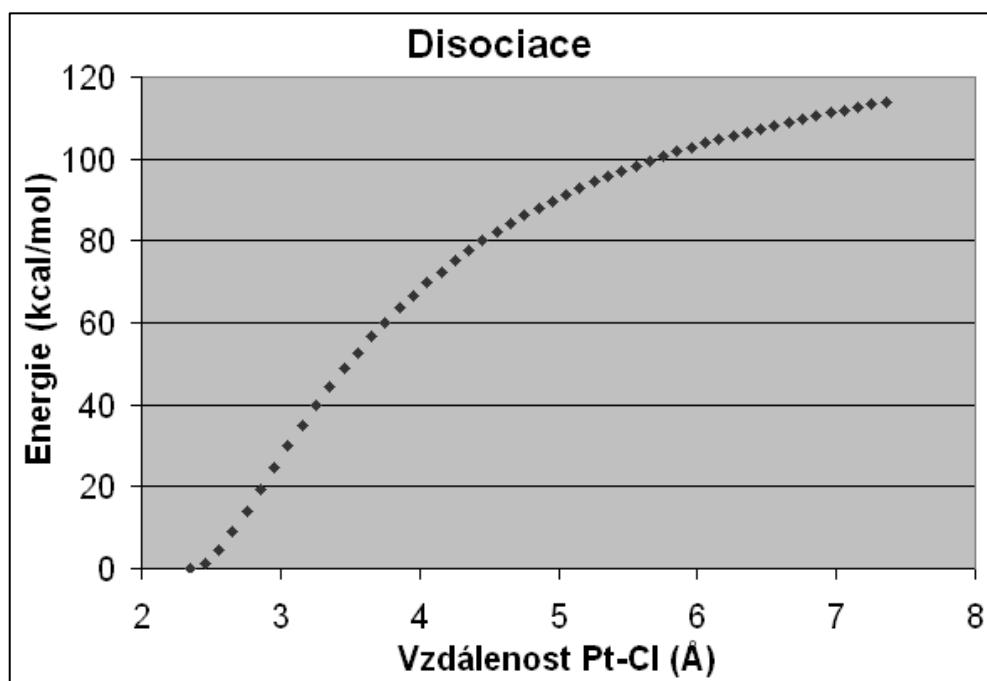
**Obrázek 22:** Optimalizovaná geometrie kationu  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}]^+$  a komplexu  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_2]$ . Obě geometrie byly vypočítány funkcionálem *b3lyp* s bází *lanl2dz* pro platiny a *cc-pvdz* pro ostatní atomy.

Výsledné geometrie byly použity jako vstup pro výpočet HF metodu s bází *lanl2dz* pro atom platiny, ale vazebné délky a úhly se změnou báze téměř nezměnily. Vzdálenosti mezi platinou a ligandy se zkrátily nejvýše o 0,004 Å a změna ve velikosti úhlů mezi platinou a dvěma na ni vázanými ligandy byla méně než 0,86° pro „pravé“ i „přímé“ úhly.

Poté byl použit funkcionál *b3lyp* s bází *lanl2dz* místo HF metody a v tomto případě došlo ke zkrácení vazebních délek maximálně o 0,021 Å. Změna ve velikosti úhlů mezi platinou a dvěma na ni vázanými ligandy byla větší než v předchozích případech, přesto nepřesáhla 3,59° pro „pravé“ i pro „přímé“ úhly.

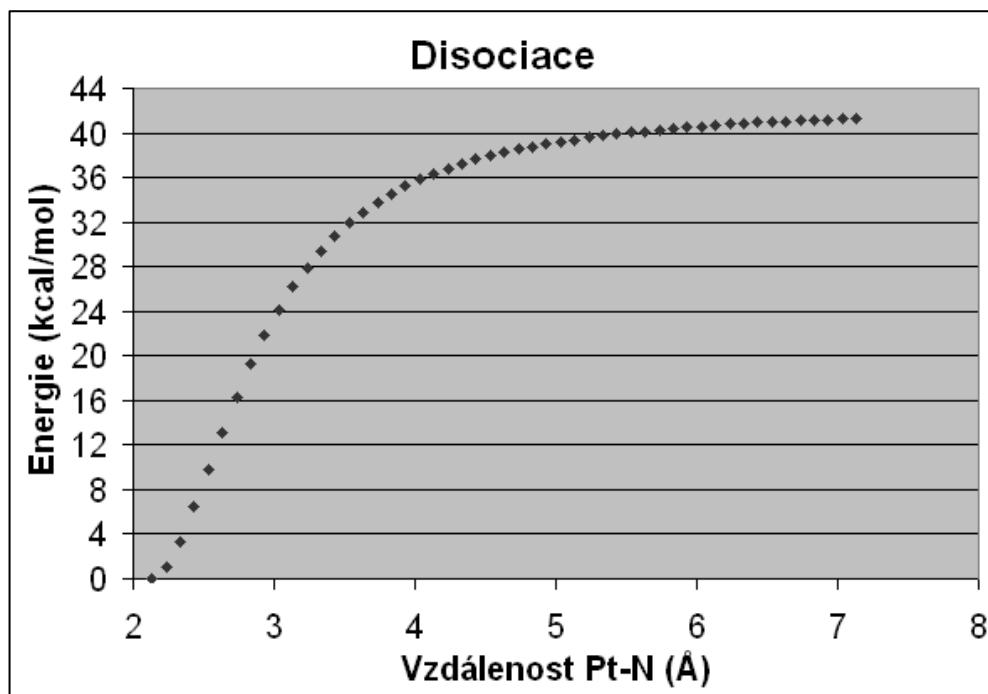
Nalezená geometrie u obou meziproduktů ( $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}]^+$  i  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_2]$ ) odpovídala geometriím předpokládaným podle Schématu 8. Proto bylo možné pokračovat ve studiu tohoto mechanismu se zaměřením na vznik těchto meziproduktů a následnou změnu v uspořádání nedisociovaných ligandů. Protože nalezené geometrie byly pro všechny metody velmi podobné a z pohledu přesnosti je nejlepší funkcionál *b3lyp* s bází *lanl2dz* pro platinu, byla dále použita pouze tato kombinace.

Nejprve byla simulována disociace cisplatiny na chloridový anion a meziprodukt  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}]^+$  a sledována závislost energie na vzdálenosti mezi platnatým kationem a odstupujícím chloridovým anionem (Graf 1). Počáteční vzdálenost 2,36 Å odpovídá vazebné vzdálenosti Pt-Cl v optimalizované struktuře komplexu a příkazem *scan* byla tato vzdálenost prodlužována v krocích o velikosti 0,1 Å až na konečnou hodnotu 7,36 Å. Energie stoupá spojitě a z grafu není patrná existence dalšího stabilního stavu.



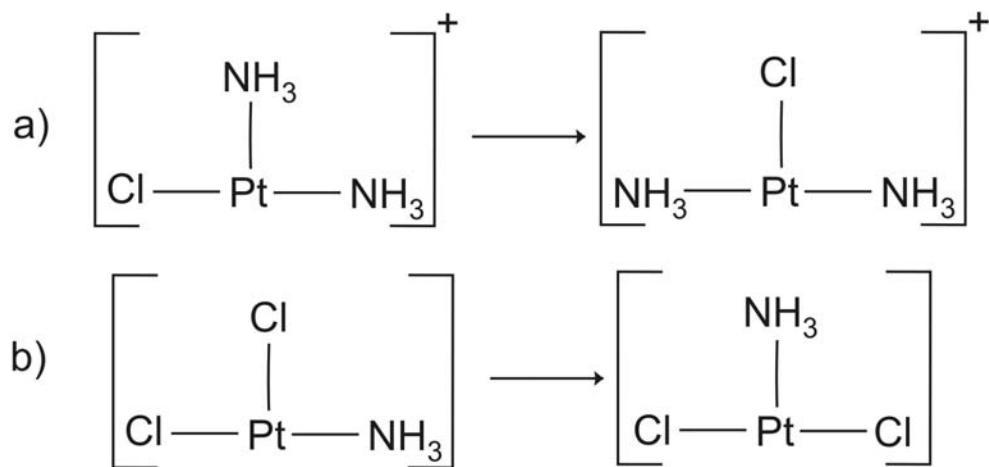
**Graf 1:** Závislost energie na vzdálenosti mezi platinou a chloridovým anionem.

Stejným způsobem byla simulována i disociace cisplatiny na volný amoniak a meziprodukt  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_2]$ . Počáteční vzdálenost atomů dusíku a platiny v optimalizovaném komplexu byla 2,14 Å. Vzdálenost mezi dusíkem a platinou byla také příkazem *scan* prodlužována v krocích o délce 0,1 Å na konečnou vzdálenost 7,14 Å. Závislost energie na vzdálenosti obou komponent je opět spojita bez náznaku stabilnějšího mezistavu (Graf 2).



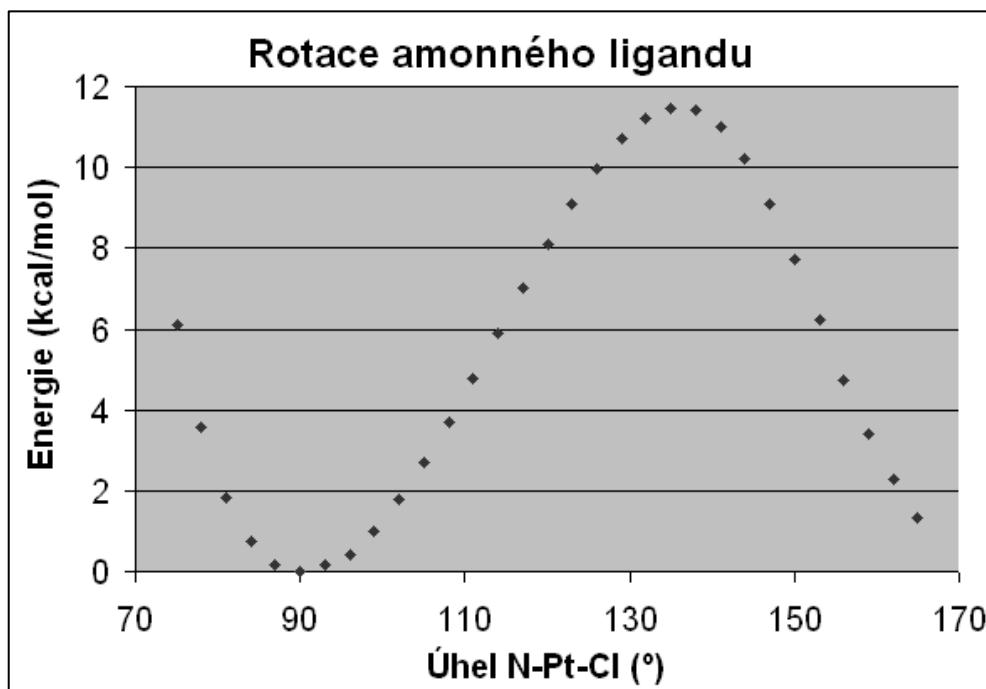
**Graf 2:** Závislost energie na vzdálenosti mezi platinou a amoniakem.

U eliminačně-adičního mechanismu musí po disociaci následovat přeměna jednoho meziproduktu ve druhý. Proto byl dále hledán tranzitní stav odpovídající této přeměně. Protože odštěpením jednoho ligantu mohou vzniknout dva různé meziprodukty a těmto meziproduktům odpovídají i dvě varianty reakčního mechanismu (Schéma 9).



**Schéma 9:** Přeměna meziproduktů z „cis“ uspořádání na „trans“ uspořádání.

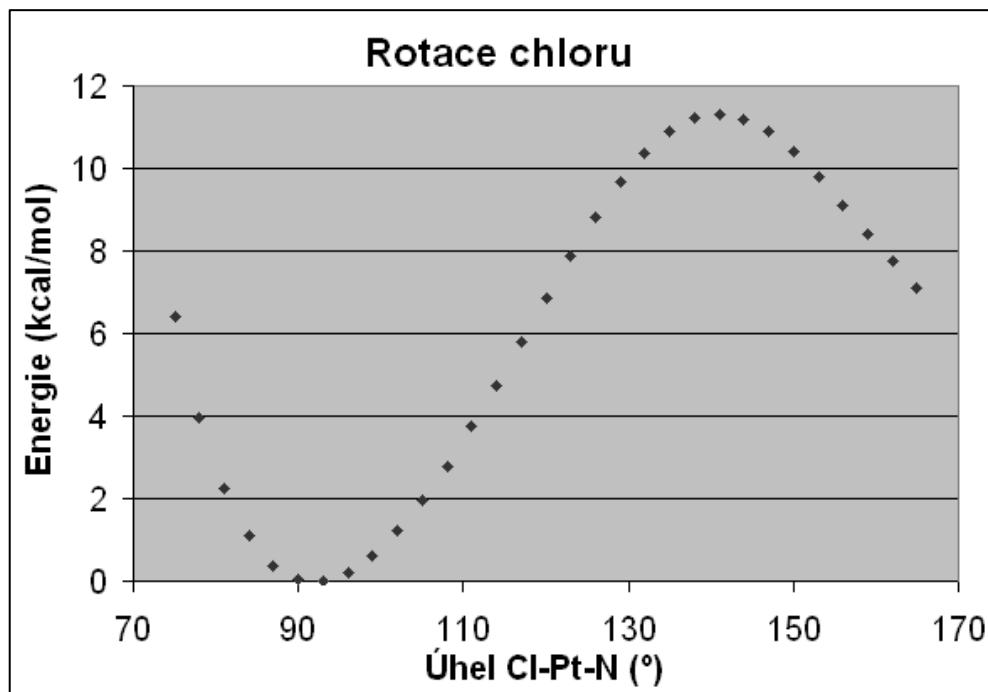
Nejprve byl řízeně měněn úhel mezi ligandy v rozmezí  $75^\circ$  až  $165^\circ$  v krocích po  $15^\circ$ . Závislost energie na úhlu mezi ligandy popisují Graf 3 (varianta a) a Graf 4 (varianta b).



**Graf 3:** Závislost energie na úhlu mezi ligandy pro variantu a) ze schématu 9.

Energetické minimum při úhlu  $90^\circ$  odpovídá geometrii reaktantu na Schématu 9 a), na konci grafu klesá energie směrem k druhému minimu při úhlu zhruba  $180^\circ$ , jež odpovídá geometrii produktu sledované přeměny. Energetické maximum na grafech by mohlo odpovídat přibližné geometrii tranzitního stavu, proto byl proveden pokus tento

tranzitní stav příkazem *ts* dohledat. Bohužel, při jeho hledání došlo vždy k nalezení geometrie blízké struktuře produktu ze Schématu 9 a).



**Graf 4:** Závislost energie na úhlu mezi ligandy pro variantu b) ze schématu 9.

Energetické minimum při úhlu  $93^\circ$  odpovídá geometrii reaktantu na Schématu 9 b), na konci grafu klesá energie směrem k druhému minimu při úhlu zhruba  $180^\circ$ , jež odpovídá geometrii produktu sledované přeměny. I zde by energetické maximum na grafech mohlo odpovídat přibližné geometrii tranzitního stavu, proto byl proveden pokus tento tranzitní stav příkazem *ts* dohledat. Bohužel, při jeho hledání došlo vždy k nalezení geometrie blízké struktuře reaktantu ze Schématu 9 b).

#### 4.2.3 Přesmyk ligandů

#### 4.2.4. Shrnutí mechanismu s přesmykem ligandů

## **5. Závěr**

Aparátem teoretické chemie byly studovány pravděpodobné reakční mechanismy izomerizace planárních komplexů platiny a palladia, tedy adičně-eliminační mechanismus, eliminačně-adiční mechanismus a přesmyk ligandů. Také byl navržen a studován zcela nový mechanismus předpokládající reakci v paramagnetickém stavu. Jako modelová sloučenina byla zvolena cisplatina (diammin-dichloro platnatý komplex  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ ).

Výpočty byly provedeny programem Gaussian03, byly použity Hartree-Fockova metoda a DFT metoda s funkcionálem b3lyp. Pro atomy kovu byly použity ECP báze cep-4g a lanl2dz zohledňující také relativistické efekty, pro ostatní atomy byla použita báze cc-pvdz. Tranzitní stav byl vyhledán jednak metodou využívající geometrii *cis*-izomeru jako jedinou vstupní informaci, a také druhou metodou využívající tři vstupní informace: geometrii *cis*-izomeru, geometrii *trans*-izomeru a návrh geometrie tranzitního stavu.

U všech mechanismů byly vyhledány příslušné tranzitní stavy či meziprodukty. Tranzitní stav nalezený u adičně-eliminačního mechanismu neodpovídal navrženému schématu, proto byla uvažována předřazená substituce ligandu rozpouštědlem. Ani poté nebyl nalezen tranzitní stav v souladu s navrženým schématem. Vzdálenost mezi platinou a adujícím se ligandem byla v obou případech vyšší než 3 Å, navíc planární uspořádání původního komplexu se nijak nezměnilo a neumožňovalo tedy vlastní izomerizaci.

Analýza eliminačně-adičního mechanismu a mechanismu intramolekulárního přesmyku vykázaly lepší shodu s výchozími předpoklady. V případě eliminačně-adičního mechanismu byla provedena simulace disociace výchozího komplexu na volnou molekulu ligandu a meziprodukt se zbylými třemi ligandy. Následně byla simulována změna v uspořádání ligandů meziproduktu. Energie disociace se však ukázala být příliš vysoká (řádově desítky kcal/mol). Navíc se nepodařilo jednoznačně lokalizovat tranzitní stav odpovídající reorganizaci ligandů v meziproduktu s koordinačním číslem 3.

Intramolekulární přesmyk ligandů při zachování koordinačního čísla centrálního atomu byl studován nejprve se zachováním multiplicity (singlet). Nalezená struktura se od původního *cis*-izomeru lišil orientací vodíkových atomů, proto se zcela jistě nejedná o tranzitní stav odpovídající izomerizaci. Po změně multiplicity na triplet již byl nalezen tranzitní stav, který by mohl odpovídat přesmyku ligandů. Protože byl přesmyk ligandů ve stavu s tripletní multiplicitou shledán jako nejlepší ze všech studovaných, byl otestován

i na dalších komplexech platiny a palladia s jinými dusíkatými ligandy (amoniak, imidazol a N-methylimidazol).

Výpočet aktivačních energií  $E_A$  dále ukázal, že ze zvolených metod poskytla metoda *qst3* lepší výsledky než metoda *ts*. Dle očekávání, aktivační energie  $E_A$  nalezené pomocí výpočtů s hybridním funkcionálem *b3lyp* více odpovídaly experimentu, než výpočty s metodou HF. Také velikost báze použité na centrální atom měla u HF metody vliv na velikost nalezených aktivačních energií, báze *lanl2dz* většinou poskytla vyšší aktivační energii  $E_A$ , než *cep-4g*. Změna elektronické energie  $\Delta E$  byla u hybridního funkcionálu *b3lyp* asi o 4 kcal/mol nižší, než v případě HF metody. Velikosti báze použité na centrální atom (*lanl2dz* a *cep-4g*) měly u HF metody malý vliv na změnu elektronické energie  $\Delta E$ , ta byla ve všech případech menší než 1,5 kcal/mol.

## **6. Přílohy**

### Příklady zadání

OPT

```
%chk=vzor.chk
%mem=90000000
%nproc=2
# b3lyp/gen opt pseudo=read

vzor

-2 1
Pt
C1          1          B1          B2          2          A1          A2          2          D1
C1          1          B1          B2          2          A1          A2          2          D2
F           1          B3          B3          3          A3          3
F           1          B4          B4          4

B1          2.28000000
B2          2.28000000
B3          1.87000000
B4          1.87000000
A1          90.00000000
A2          90.00000000
A3          90.00000000
D1          180.00000000
D2          180.00000000

C1 F -4
cc-pvdz
*****
Pt 2
lanl2dz
*****
Pt 2
lanl2dz
```

TS

```
%chk=vzor.chk
%mem=90000000
%nproc=2
# b3lyp/gen opt=(calcfc,ts,noeigentest) pseudo=read

vzor

-2 3
Pt
C1          1          B1          B2          2          A1          A2          2          D1
C1          1          B1          B2          2          A1          A2          2          D2
F           1          B3          B3          3          A3          2
F           1          B4          B4          4

B1          2.28000000
B2          2.28000000
B3          1.87000000
B4          1.87000000
A1          109.47120255
A2          109.47123134
A3          109.47121828
D1          -119.99999260
D2          -120.00003407

C1 F -4
cc-pvdz
*****
Pt 2
lanl2dz
*****
Pt 2
lanl2dz
```

### QST3

```
%chk=vzor.chk
%mem=90000000
%nproc=2
# b3lyp/gen opt pseudo=read

reaktant

-2 1
Pt
C1      1      B1
C1      1      B2      2      A1
F       1      B3      3      A2      2      D1
F       1      B4      4      A3      3      D2

B1      2.28000000
B2      2.28000000
B3      1.87000000
B4      1.87000000
A1      90.00000000
A2      90.00000000
A3      90.00000000
D1      180.00000000
D2      180.00000000

produkt

-2| 1
Pt
C1      1      B1
C1      1      B2      2      A1
F       2      B3      3      A2      1      D1
F       2      B4      1      A3      4      D2

B1      2.28000000
B2      2.28000000
B3      2.94877941
B4      2.94877941
A1      179.99000000
A2      39.35422717
A3      39.35776257
D1      -134.99568886
D2      180.00000000

odhad tranzitního stavu

-2 3
Pt
C1      1      B1
C1      1      B2      2      A1
F       2      B3      3      A2      1      D1
F       2      B4      1      A3      4      D2

B1      2.28000000
B2      2.28000000
B3      3.39671908
B4      3.39671922
A1      109.47120255
A2      56.76585650
A3      31.26826647
D1      -32.50723832
D2      120.00000563

C1 F -4
cc-pvdz
*****
Pt 2
lanl2dz
*****
Pt 2
lanl2dz
```

## FREQ

```
%chk=vzor.chk
%mem=90000000
%nproc=2
# b3lyp/gen freq pseudo=read

vzor

-2 1
Pt
C1          1          B1          A1
C1          1          B2          2
F           1          B3          3
F           1          B4          4
                           A2          2
                           A3          3
                           D1
                           D2

B1          2.28000000
B2          2.28000000
B3          1.87000000
B4          1.87000000
A1          90.00000000
A2          90.00000000
A3          90.00000000
D1          180.00000000
D2          180.00000000

C1 F -4
cc-pvdz
*****
Pt 2
lanl2dz
*****
```

Pt 2  
lanl2dz

## SCAN

```
%chk=vzor.chk
%mem=90000000
%nproc=2
# b3lyp/gen opt=z-matrix pseudo=read

vzor

-2 1
Pt
C1          1          B1          A1
C1          1          B2          2
F           1          B3          3
F           1          B4          4
                           A2          2
                           A3          3
                           D1
                           D2

B1          2.28000000  s 50 0.1
B2          2.28000000
B3          1.87000000
B4          1.87000000
A1          90.00000000
A2          90.00000000
A3          90.00000000
D1          180.00000000
D2          180.00000000

C1 F -4
cc-pvdz
*****
Pt 2
lanl2dz
*****
```

Pt 2  
lanl2dz

### Hodnoty grafů

**Tabulka 4:** Závislost energie na vzdálenosti mezi platinou a chloridovým anionem (Graf 1).

Vzdálenost Pt-Cl (Å)	Změna energie (kcal/mol)	Vzdálenost Pt-Cl (Å)	Změna energie (kcal/mol)
2,346	0,00	4,946	89,78
2,446	1,22	5,046	91,41
2,546	4,34	5,146	92,95
2,646	9,09	5,246	94,41
2,746	14,07	5,346	95,79
2,846	19,34	5,446	97,10
2,946	24,66	5,546	98,34
3,046	29,90	5,646	99,53
3,146	34,96	5,746	100,66
3,246	39,79	5,846	101,75
3,346	44,38	5,946	102,79
3,446	48,70	6,046	103,79
3,546	52,78	6,146	104,75
3,646	56,60	6,246	105,67
3,746	60,20	6,346	106,56
3,846	63,57	6,446	107,42
3,946	66,75	6,546	108,25
4,046	69,72	6,646	109,05
4,146	72,53	6,746	109,82
4,246	75,16	6,846	110,56
4,346	77,65	6,946	111,28
4,446	79,98	7,046	111,97
4,546	82,19	7,146	112,64
4,646	84,26	7,246	113,29
4,746	86,21	7,346	113,91
4,846	88,05		

**Tabulka 5:** Závislost energie na vzdálenosti mezi platinou a amoniakem (Graf 2).

Vzdálenost Pt-Cl (Å)	Změna energie (kcal/mol)	Vzdálenost Pt-Cl (Å)	Změna energie (kcal/mol)
2,142	0,00	4,742	38,53
2,242	1,00	4,842	38,77
2,342	3,38	4,942	38,99
2,442	6,46	5,042	39,20
2,542	9,81	5,142	39,38
2,642	13,16	5,242	39,56
2,742	16,34	5,342	39,72
2,842	19,25	5,442	39,87
2,942	21,86	5,542	40,01
3,042	24,17	5,642	40,14
3,142	26,19	5,742	40,26
3,242	27,94	5,842	40,38
3,342	29,45	5,942	40,49
3,442	30,77	6,042	40,59
3,542	31,91	6,142	40,68
3,642	32,90	6,242	40,77
3,742	33,77	6,342	40,85
3,842	34,54	6,442	40,92
3,942	35,21	6,542	40,99
4,042	35,81	6,642	41,05
4,142	36,35	6,742	41,11
4,242	36,82	6,842	41,16
4,342	37,24	6,942	41,21
4,442	37,62	7,042	41,25
4,542	37,95	7,142	41,29
4,642	38,26		

**Tabulka 6:** Závislost energie na úhlu mezi ligandy pro variantu a) (Graf 3).

Úhel N-Pt-Cl (°)	Změna energie (kcal/mol)	Úhel N-Pt-Cl (°)	Změna energie (kcal/mol)
75,00	6,12	123,00	9,09
78,00	3,56	126,00	9,98
81,00	1,83	129,00	10,70
84,00	0,75	132,00	11,22
87,00	0,17	135,00	11,46
90,00	0,00	138,00	11,40
93,00	0,15	141,00	10,99
96,00	0,40	144,00	10,21
99,00	1,00	147,00	9,09
102,00	1,78	150,00	7,71
105,00	2,69	153,00	6,21
108,00	3,70	156,00	4,75
111,00	4,78	159,00	3,42
114,00	5,89	162,00	2,27
117,00	7,00	165,00	1,33
120,00	8,08		

**Tabulka 7:** Závislost energie na úhlu mezi ligandy pro variantu b) (Graf 4).

Úhel Cl-Pt-N (°)	Změna energie (kcal/mol)	Úhel Cl-Pt-N (°)	Změna energie (kcal/mol)
75,00	6,41	123,00	7,87
78,00	3,96	126,00	8,82
81,00	2,24	129,00	9,66
84,00	1,08	132,00	10,36
87,00	0,38	135,00	10,88
90,00	0,04	138,00	11,21
93,00	0,00	141,00	11,31
96,00	0,21	144,00	11,20
99,00	0,62	147,00	10,89
102,00	1,21	150,00	10,41
105,00	1,94	153,00	9,79
108,00	2,79	156,00	9,11
111,00	3,74	159,00	8,42
114,00	4,75	162,00	7,76
117,00	5,80	165,00	7,11
120,00	6,85		

## Charakterizace nalezených geometrií

**Tabulka 8:** Charakteristika *cis*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] z obrázku 18.

Vazebná délka (Å)		Vazebný úhel (°)	
Pt-Cl <sub>1</sub>	2,344	Cl <sub>1</sub> -Pt-Cl <sub>2</sub>	95,89
Pt-Cl <sub>2</sub>	2,345	Cl <sub>1</sub> -Pt-N <sub>1</sub>	82,66
Pt-N <sub>1</sub>	2,123	Cl <sub>2</sub> -Pt-N <sub>2</sub>	82,69
Pt-N <sub>2</sub>	2,122	N <sub>1</sub> -Pt-N <sub>2</sub>	98,75
		Cl <sub>1</sub> -Pt-N <sub>2</sub>	178,59
		Cl <sub>2</sub> -Pt-N <sub>1</sub>	178,55

**Tabulka 9:** Charakteristika *trans*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] z obrázku 18.

Vazebná délka (Å)		Vazebný úhel (°)	
Pt-Cl <sub>1</sub>	2,374	Cl <sub>1</sub> -Pt-Cl <sub>2</sub>	179,90
Pt-Cl <sub>2</sub>	2,374	Cl <sub>1</sub> -Pt-N <sub>1</sub>	90,83
Pt-N <sub>1</sub>	2,071	Cl <sub>2</sub> -Pt-N <sub>2</sub>	91,01
Pt-N <sub>2</sub>	2,072	N <sub>1</sub> -Pt-N <sub>2</sub>	179,89
		Cl <sub>1</sub> -Pt-N <sub>2</sub>	89,06
		Cl <sub>2</sub> -Pt-N <sub>1</sub>	89,10

**Tabulka 10:** Charakteristika optimalizovaného komplexu [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] z Obrázku 20.

Vazebná délka (Å)		Vazebný úhel (°)	
Pt-Cl <sub>1</sub>	2,399	Cl <sub>1</sub> -Pt-Cl <sub>2</sub>	95,80
Pt-Cl <sub>2</sub>	2,399	Cl <sub>1</sub> -Pt-N <sub>1</sub>	85,75
Pt-N <sub>1</sub>	2,097	Cl <sub>2</sub> -Pt-N <sub>2</sub>	85,55
Pt-N <sub>2</sub>	2,095	N <sub>1</sub> -Pt-N <sub>2</sub>	92,800
Pt-O	3,151	Cl <sub>1</sub> -Pt-N <sub>2</sub>	177,700
		Cl <sub>2</sub> -Pt-N <sub>1</sub>	176,54
		Cl <sub>1</sub> -Pt-O	112,17
		Cl <sub>2</sub> -Pt-O	87,84
		N <sub>1</sub> -Pt-O	88,710
		N <sub>2</sub> -Pt-O	65,97

**Tabulka 11:** Charakteristika optimalizovaného komplexu [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] (*hf/cep-4g/cc-pvdz*).

Vazebná délka (Å)		Vazebný úhel (°)	
Pt-Cl <sub>1</sub>	3,586	Cl <sub>1</sub> -Pt-Cl <sub>2</sub>	96,321
Pt-Cl <sub>2</sub>	2,351	Cl <sub>1</sub> -Pt-N <sub>1</sub>	85,462
Pt-N <sub>1</sub>	2,354	Cl <sub>2</sub> -Pt-N <sub>2</sub>	85,305
Pt-N <sub>2</sub>	2,129	N <sub>1</sub> -Pt-N <sub>2</sub>	92,88
Pt-O	2,128	Cl <sub>1</sub> -Pt-N <sub>2</sub>	177,72
		Cl <sub>2</sub> -Pt-N <sub>1</sub>	178,88
		Cl <sub>1</sub> -Pt-O	96,32
		Cl <sub>2</sub> -Pt-O	85,46
		N <sub>1</sub> -Pt-O	85,31
		N <sub>2</sub> -Pt-O	92,88

**Tabulka 12:** Charakteristika optimalizovaného komplexu  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]$  (*hf/lanl2dz /cc-pvdz*).

Vazebná délka (Å)		Vazebný úhel (°)	
Pt-Cl <sub>1</sub>	3,638	Cl <sub>1</sub> -Pt-Cl <sub>2</sub>	96,749
Pt-Cl <sub>2</sub>	2,365	Cl <sub>1</sub> -Pt-N <sub>1</sub>	85,173
Pt-N <sub>1</sub>	2,355	Cl <sub>2</sub> -Pt-N <sub>2</sub>	85,06
Pt-N <sub>2</sub>	2,121	N <sub>1</sub> -Pt-N <sub>2</sub>	92,99
Pt-O	2,120	Cl <sub>1</sub> -Pt-N <sub>2</sub>	177,69
		Cl <sub>2</sub> -Pt-N <sub>1</sub>	177,78
		Cl <sub>1</sub> -Pt-O	96,75
		Cl <sub>2</sub> -Pt-O	85,17
		N <sub>1</sub> -Pt-O	85,06
		N <sub>2</sub> -Pt-O	93,00

**Tabulka 13:** Charakteristika optimalizovaného komplexu  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]$  (*b3lyp/lanl2dz /cc-pvdz*).

Vazebná délka (Å)		Vazebný úhel (°)	
Pt-Cl <sub>1</sub>	3,257	Cl <sub>1</sub> -Pt-Cl <sub>2</sub>	96,26
Pt-Cl <sub>2</sub>	2,346	Cl <sub>1</sub> -Pt-N <sub>1</sub>	84,32
Pt-N <sub>1</sub>	2,344	Cl <sub>2</sub> -Pt-N <sub>2</sub>	84,27
Pt-N <sub>2</sub>	2,115	N <sub>1</sub> -Pt-N <sub>2</sub>	95,11
Pt-O	2,114	Cl <sub>1</sub> -Pt-N <sub>2</sub>	178,23
		Cl <sub>2</sub> -Pt-N <sub>1</sub>	178,33
		Cl <sub>1</sub> -Pt-O	96,26
		Cl <sub>2</sub> -Pt-O	84,32
		N <sub>1</sub> -Pt-O	84,27
		N <sub>2</sub> -Pt-O	95,11

**Tabulka 14:** Charakteristika tranzitního stavu komplexu  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]$  (*hf/cep-4g/cc-pvdz*).

Vazebná délka (Å)		Vazebný úhel (°)	
Pt-Cl <sub>1</sub>	3,475	Cl <sub>1</sub> -Pt-Cl <sub>2</sub>	96,06
Pt-Cl <sub>2</sub>	2,356	Cl <sub>1</sub> -Pt-N <sub>1</sub>	84,83
Pt-N <sub>1</sub>	2,350	Cl <sub>2</sub> -Pt-N <sub>2</sub>	85,19
Pt-N <sub>2</sub>	2,133	N <sub>1</sub> -Pt-N <sub>2</sub>	93,87
Pt-O	2,128	Cl <sub>1</sub> -Pt-N <sub>2</sub>	178,02
		Cl <sub>2</sub> -Pt-N <sub>1</sub>	177,85
		Cl <sub>1</sub> -Pt-O	96,06
		Cl <sub>2</sub> -Pt-O	84,83
		N <sub>1</sub> -Pt-O	85,19
		N <sub>2</sub> -Pt-O	93,87

**Tabulka 15:** Charakteristika tranzitního stavu komplexu  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]$  (*hf/lanl2dz /cc-pvdz*).

Vazebná délka (Å)		Vazebný úhel (°)	
Pt-Cl <sub>1</sub>	3,512	Cl <sub>1</sub> -Pt-Cl <sub>2</sub>	96,48
Pt-Cl <sub>2</sub>	2,367	Cl <sub>1</sub> -Pt-N <sub>1</sub>	84,69
Pt-N <sub>1</sub>	2,353	Cl <sub>2</sub> -Pt-N <sub>2</sub>	84,74
Pt-N <sub>2</sub>	2,126	N <sub>1</sub> -Pt-N <sub>2</sub>	94,05
Pt-O	2,118	Cl <sub>1</sub> -Pt-N <sub>2</sub>	178,18
		Cl <sub>2</sub> -Pt-N <sub>1</sub>	177,71
		Cl <sub>1</sub> -Pt-O	96,48
		Cl <sub>2</sub> -Pt-O	84,69
		N <sub>1</sub> -Pt-O	84,74
		N <sub>2</sub> -Pt-O	94,05

**Tabulka 16:** Charakteristika tranzitního stavu komplexu  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]$  (*b3lyp/lanl2dz /cc-pvdz*).

Vazebná délka (Å)		Vazebný úhel (°)	
Pt-Cl <sub>1</sub>	3,296	Cl <sub>1</sub> -Pt-Cl <sub>2</sub>	96,00
Pt-Cl <sub>2</sub>	2,351	Cl <sub>1</sub> -Pt-N <sub>1</sub>	83,35
Pt-N <sub>1</sub>	2,341	Cl <sub>2</sub> -Pt-N <sub>2</sub>	83,95
Pt-N <sub>2</sub>	2,120	N <sub>1</sub> -Pt-N <sub>2</sub>	96,67
Pt-O	2,114	Cl <sub>1</sub> -Pt-N <sub>2</sub>	178,88
		Cl <sub>2</sub> -Pt-N <sub>1</sub>	178,14
		Cl <sub>1</sub> -Pt-O	96,00
		Cl <sub>2</sub> -Pt-O	83,35
		N <sub>1</sub> -Pt-O	83,95
		N <sub>2</sub> -Pt-O	96,67

**Tabulka 17:** Charakteristika tranzitního stavu  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]$  z Obrázku 21.

Vazebná délka (Å)		Vazebný úhel (°)	
Pt-Cl <sub>1</sub>	2,398	Cl <sub>1</sub> -Pt-O	90,54
Pt-O	2,047	Cl <sub>1</sub> -Pt-N <sub>1</sub>	87,47
Pt-N <sub>1</sub>	2,073	O-Pt-N <sub>2</sub>	87,46
Pt-N <sub>2</sub>	2,091	N <sub>1</sub> -Pt-N <sub>2</sub>	94,54
Pt-Cl <sub>2</sub>	3,841	Cl <sub>1</sub> -Pt-N <sub>2</sub>	177,79
		O-Pt-N <sub>1</sub>	177,88
		Cl <sub>1</sub> -Pt- Cl <sub>2</sub>	124,07
		O-Pt- Cl <sub>2</sub>	46,63
		N <sub>1</sub> -Pt- Cl <sub>2</sub>	133,35
		N <sub>2</sub> -Pt- Cl <sub>2</sub>	54,90

**Tabulka 18:** Charakteristika optimalizovaného komplexu  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]$  po substituci (*hf/cep-4g/cc-pvdz*).

Vazebná délka (Å)	Vazebný úhel (°)
Pt-Cl <sub>1</sub>	3,934
Pt-Cl <sub>2</sub>	2,080
Pt-N <sub>1</sub>	2,351
Pt-N <sub>2</sub>	2,095
Pt-O	2,119
	Cl <sub>1</sub> -Pt-Cl <sub>2</sub> 90,56
	Cl <sub>1</sub> -Pt-N <sub>1</sub> 87,63
	Cl <sub>2</sub> -Pt-N <sub>2</sub> 87,54
	N <sub>1</sub> -Pt-N <sub>2</sub> 94,28
	Cl <sub>1</sub> -Pt-N <sub>2</sub> 178,08
	Cl <sub>2</sub> -Pt-N <sub>1</sub> 178,17
	Cl <sub>1</sub> -Pt-O 90,56
	Cl <sub>2</sub> -Pt-O 87,63
	N <sub>1</sub> -Pt-O 87,54
	N <sub>2</sub> -Pt-O 94,28

**Tabulka 19:** Charakteristika optimalizovaného komplexu  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]$  po substituci (*hf/lanl2dz /cc-pvdz*).

Vazebná délka (Å)	Vazebný úhel (°)
Pt-Cl <sub>1</sub>	3,934
Pt-Cl <sub>2</sub>	2,075
Pt-N <sub>1</sub>	2,356
Pt-N <sub>2</sub>	2,088
Pt-O	2,110
	Cl <sub>1</sub> -Pt-Cl <sub>2</sub> 90,43
	Cl <sub>1</sub> -Pt-N <sub>1</sub> 87,43
	Cl <sub>2</sub> -Pt-N <sub>2</sub> 87,75
	N <sub>1</sub> -Pt-N <sub>2</sub> 94,39
	Cl <sub>1</sub> -Pt-N <sub>2</sub> 178,15
	Cl <sub>2</sub> -Pt-N <sub>1</sub> 177,84
	Cl <sub>1</sub> -Pt-O 90,43
	Cl <sub>2</sub> -Pt-O 87,43
	N <sub>1</sub> -Pt-O 87,75
	N <sub>2</sub> -Pt-O 94,39

**Tabulka 20:** Charakteristika optimalizovaného komplexu  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]$  po substituci (*b3lyp/lanl2dz /cc-pvdz*).

Vazebná délka (Å)	Vazebný úhel (°)
Pt-Cl <sub>1</sub>	3,883
Pt-Cl <sub>2</sub>	2,072
Pt-N <sub>1</sub>	2,351
Pt-N <sub>2</sub>	2,073
Pt-O	2,108
	Cl <sub>1</sub> -Pt-Cl <sub>2</sub> 90,78
	Cl <sub>1</sub> -Pt-N <sub>1</sub> 86,05
	Cl <sub>2</sub> -Pt-N <sub>2</sub> 87,06
	N <sub>1</sub> -Pt-N <sub>2</sub> 96,13
	Cl <sub>1</sub> -Pt-N <sub>2</sub> 177,50
	Cl <sub>2</sub> -Pt-N <sub>1</sub> 176,67
	Cl <sub>1</sub> -Pt-O 90,78
	Cl <sub>2</sub> -Pt-O 86,05
	N <sub>1</sub> -Pt-O 87,06
	N <sub>2</sub> -Pt-O 96,13

**Tabulka 21:** Charakteristika tranzitního stavu komplexu  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]$  po substituci (*hf/cep-4g/cc-pvdz*).

Vazebná délka (Å)	Vazebný úhel (°)
Pt-Cl <sub>1</sub>	3,949
Pt-Cl <sub>2</sub>	2,079
Pt-N <sub>1</sub>	2,351
Pt-N <sub>2</sub>	2,095
Pt-O	2,119
	Cl <sub>1</sub> -Pt-Cl <sub>2</sub> 90,59
	Cl <sub>1</sub> -Pt-N <sub>1</sub> 86,88
	Cl <sub>2</sub> -Pt-N <sub>2</sub> 87,53
	N <sub>1</sub> -Pt-N <sub>2</sub> 95,00
	Cl <sub>1</sub> -Pt-N <sub>2</sub> 178,08
	Cl <sub>2</sub> -Pt-N <sub>1</sub> 177,40
	Cl <sub>1</sub> -Pt-O 90,59
	Cl <sub>2</sub> -Pt-O 86,88
	N <sub>1</sub> -Pt-O 87,53
	N <sub>2</sub> -Pt-O 95,00

**Tabulka 22:** Charakteristika tranzitního stavu komplexu  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]$  po substituci (*hf/lanl2dz /cc-pvdz*).

Vazebná délka (Å)	Vazebný úhel (°)
Pt-Cl <sub>1</sub>	3,951
Pt-Cl <sub>2</sub>	2,074
Pt-N <sub>1</sub>	2,356
Pt-N <sub>2</sub>	2,089
Pt-O	2,109
	Cl <sub>1</sub> -Pt-Cl <sub>2</sub> 90,46
	Cl <sub>1</sub> -Pt-N <sub>1</sub> 86,66
	Cl <sub>2</sub> -Pt-N <sub>2</sub> 87,77
	N <sub>1</sub> -Pt-N <sub>2</sub> 95,12
	Cl <sub>1</sub> -Pt-N <sub>2</sub> 178,13
	Cl <sub>2</sub> -Pt-N <sub>1</sub> 177,06
	Cl <sub>1</sub> -Pt-O 90,46
	Cl <sub>2</sub> -Pt-O 86,66
	N <sub>1</sub> -Pt-O 87,77
	N <sub>2</sub> -Pt-O 95,12

**Tabulka 23:** Charakteristika tranzitního stavu komplexu  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]$  po substituci (*b3lyp/lanl2dz /cc-pvdz*).

Vazebná délka (Å)	Vazebný úhel (°)
Pt-Cl <sub>1</sub>	3,887
Pt-Cl <sub>2</sub>	2,070
Pt-N <sub>1</sub>	2,351
Pt-N <sub>2</sub>	2,075
Pt-O	2,107
	Cl <sub>1</sub> -Pt-Cl <sub>2</sub> 90,28
	Cl <sub>1</sub> -Pt-N <sub>1</sub> 86,22
	Cl <sub>2</sub> -Pt-N <sub>2</sub> 87,21
	N <sub>1</sub> -Pt-N <sub>2</sub> 96,32
	Cl <sub>1</sub> -Pt-N <sub>2</sub> 177,10
	Cl <sub>2</sub> -Pt-N <sub>1</sub> 176,30
	Cl <sub>1</sub> -Pt-O 90,28
	Cl <sub>2</sub> -Pt-O 86,22
	N <sub>1</sub> -Pt-O 87,21
	N <sub>2</sub> -Pt-O 96,32

**Tabulka 24:** Charakteristika tranzitního stavu  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]$  z Obrázku 21.

Vazebná délka (Å)	Vazebný úhel (°)
Pt-Cl <sub>1</sub>	2,398
Pt-O	2,047
Pt-N <sub>1</sub>	2,073
Pt-N <sub>2</sub>	2,091
Pt-Cl <sub>2</sub>	3,841
	Cl <sub>1</sub> -Pt-O
	Cl <sub>1</sub> -Pt-N <sub>1</sub>
	O-Pt-N <sub>2</sub>
	N <sub>1</sub> -Pt-N <sub>2</sub>
	Cl <sub>1</sub> -Pt-N <sub>2</sub>
	O-Pt-N <sub>1</sub>
	Cl <sub>1</sub> -Pt- Cl <sub>2</sub>
	O-Pt- Cl <sub>2</sub>
	N <sub>1</sub> -Pt- Cl <sub>2</sub>
	N <sub>2</sub> -Pt- Cl <sub>2</sub>

**Tabulka 25:** Vybrané vazebné délky a úhly optimalizovaného kationu  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}]^+$  z Obrázku 22.

Vazebná délka (Å)	Vazebný úhel (°)
Pt-Cl	2,336
Pt-N <sub>1</sub>	2,040
Pt-N <sub>2</sub>	2,118
Cl <sub>1</sub> -Pt-N <sub>1</sub>	89,97
Cl <sub>1</sub> -Pt-N <sub>2</sub>	173,89
N <sub>1</sub> -Pt-N <sub>2</sub>	96,14

**Tabulka 26:** Vybrané vazebné délky a úhly optimalizovaného komplexu  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_2]$  z Obrázku 22.

Vazebná délka (Å)	Vazebný úhel (°)
Pt-Cl <sub>1</sub>	2,269
Pt-Cl <sub>2</sub>	2,293
Pt-N	2,114
Cl <sub>1</sub> -Pt-Cl <sub>2</sub>	107,35
Cl <sub>1</sub> -Pt-N	169,55
Cl <sub>2</sub> -Pt-N	83,10

**Tabulka 27:** Charakteristika optimalizovaného kationu  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}]^+$  (*hf/cep-4g /cc-pvdz*).

Vazebná délka (Å)	Vazebný úhel (°)
Pt-Cl	2,159
Pt-N <sub>1</sub>	2,065
Pt-N <sub>2</sub>	2,279
Cl <sub>1</sub> -Pt-N <sub>1</sub>	89,99
Cl <sub>1</sub> -Pt-N <sub>2</sub>	95,62
N <sub>1</sub> -Pt-N <sub>2</sub>	174,40

**Tabulka 28:** Charakteristika optimalizovaného kationu  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}]^+$  (*hf/lanl2dz/cc-pvdz*).

Vazebná délka (Å)	Vazebný úhel (°)
Pt-Cl	2,158
Pt-N <sub>1</sub>	2,045
Pt-N <sub>2</sub>	2,279
Cl <sub>1</sub> -Pt-N <sub>1</sub>	89,76
Cl <sub>1</sub> -Pt-N <sub>2</sub>	95,85
N <sub>1</sub> -Pt-N <sub>2</sub>	174,40

**Tabulka 29:** Charakteristika optimalizovaného kationu  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}]^+$  (*b3lyp/lanl2dz/cc-pvdz*).

Vazebná délka (Å)	Vazebný úhel (°)
Pt-Cl	2,155
Pt-N <sub>1</sub>	2,022
Pt-N <sub>2</sub>	2,275
Cl <sub>1</sub> -Pt-N <sub>1</sub>	90,29
Cl <sub>1</sub> -Pt-N <sub>2</sub>	97,27
N <sub>1</sub> -Pt-N <sub>2</sub>	172,44

**Tabulka 30:** Charakteristika tranzitního stavu kationu  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}]^+$  (*hf/cep-4g /cc-pvdz*).

Vazebná délka (Å)	Vazebný úhel (°)		
Pt-Cl	2,159	Cl <sub>1</sub> -Pt-N <sub>1</sub>	90,01
Pt-N <sub>1</sub>	2,064	Cl <sub>1</sub> -Pt-N <sub>2</sub>	95,60
Pt-N <sub>2</sub>	2,279	N <sub>1</sub> -Pt-N <sub>2</sub>	174,39

**Tabulka 31:** Charakteristika tranzitního stavu kationu  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}]^+$  (*hf/lanl2dz/cc-pvdz*).

Vazebná délka (Å)	Vazebný úhel (°)		
Pt-Cl	2,158	Cl <sub>1</sub> -Pt-N <sub>1</sub>	89,73
Pt-N <sub>1</sub>	2,045	Cl <sub>1</sub> -Pt-N <sub>2</sub>	95,90
Pt-N <sub>2</sub>	2,280	N <sub>1</sub> -Pt-N <sub>2</sub>	174,37

**Tabulka 32:** Charakteristika tranzitního stavu kationu  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}]^+$  (*b3lyp/lanl2dz/cc-pvdz*).

Vazebná délka (Å)	Vazebný úhel (°)		
Pt-Cl	2,155	Cl <sub>1</sub> -Pt-N <sub>1</sub>	90,26
Pt-N <sub>1</sub>	2,022	Cl <sub>1</sub> -Pt-N <sub>2</sub>	97,28
Pt-N <sub>2</sub>	2,275	N <sub>1</sub> -Pt-N <sub>2</sub>	172,46

**Tabulka 33:** Charakteristika optimalizovaného komplexu  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_2]$  (*hf/cep-4g /cc-pvdz*).

Vazebná délka (Å)	Vazebný úhel (°)		
Pt-Cl <sub>1</sub>	2,294	Cl <sub>1</sub> -Pt-Cl <sub>2</sub>	102,95
Pt-Cl <sub>2</sub>	2,301	Cl <sub>1</sub> -Pt-N	84,55
Pt-N	2,130	Cl <sub>2</sub> -Pt-N	172,50

**Tabulka 34:** Charakteristika optimalizovaného komplexu  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_2]$  (*hf/lanl2dz /cc-pvdz*).

Vazebná délka (Å)	Vazebný úhel (°)		
Pt-Cl <sub>1</sub>	2,290	Cl <sub>1</sub> -Pt-Cl <sub>2</sub>	103,75
Pt-Cl <sub>2</sub>	2,297	Cl <sub>1</sub> -Pt-N	84,50
Pt-N	2,126	Cl <sub>2</sub> -Pt-N	171,75

**Tabulka 35:** Charakteristika optimalizovaného komplexu  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_2]$  (*b3lyp/lanl2dz /cc-pvdz*).

Vazebná délka (Å)	Vazebný úhel (°)		
Pt-Cl <sub>1</sub>	2,269	Cl <sub>1</sub> -Pt-Cl <sub>2</sub>	107,33
Pt-Cl <sub>2</sub>	2,290	Cl <sub>1</sub> -Pt-N	83,64
Pt-N	2,114	Cl <sub>2</sub> -Pt-N	169,02

**Tabulka 36:** Charakteristika tranzitního stavu komplexu  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_2]$  (*hf/cep-4g /cc-pvdz*).

Vazebná délka (Å)	Vazebný úhel (°)		
Pt-Cl <sub>1</sub>	2,294	Cl <sub>1</sub> -Pt-Cl <sub>2</sub>	102,93
Pt-Cl <sub>2</sub>	2,300	Cl <sub>1</sub> -Pt-N	84,57
Pt-N	2,130	Cl <sub>2</sub> -Pt-N	172,50

**Tabulka 37:** Charakteristika tranzitního stavu komplexu  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_2]$  ( $hf/lanl2dz$  / $cc-pvdz$ ).

Vazebná délka (Å)	Vazebný úhel (°)		
Pt-Cl <sub>1</sub>	2,291	Cl <sub>1</sub> -Pt-Cl <sub>2</sub>	103,78
Pt-Cl <sub>2</sub>	2,298	Cl <sub>1</sub> -Pt-N	84,47
Pt-N	2,126	Cl <sub>2</sub> -Pt-N	171,75

**Tabulka 38:** Charakteristika tranzitního stavu komplexu  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_2]$  ( $b3lyp/lanl2dz$  / $cc-pvdz$ ).

Vazebná délka (Å)	Vazebný úhel (°)		
Pt-Cl <sub>1</sub>	2,267	Cl <sub>1</sub> -Pt-Cl <sub>2</sub>	107,27
Pt-Cl <sub>2</sub>	2,291	Cl <sub>1</sub> -Pt-N	83,13
Pt-N	2,118	Cl <sub>2</sub> -Pt-N	169,60

## **7 Seznam literatury**

---

- <sup>1</sup> A. Strunecká, J. Patočka: Fluoride 32 (1999) 230-242
- <sup>2</sup> V. K. Sharma, M. Sohn: Environmental International 35 (2009) 743-759
- <sup>3</sup> www.sukl.cz (Státní ústav pro kontrolu léčiv)
- <sup>4</sup> J. C. Dabrowski: Metals in Medicine, Wiley, New York (2009)
- <sup>5</sup> N. Farrel, Use of inorganic chemistry in medicine, The Royal Society of Chemistry, Cambridge (1999)
- <sup>6</sup> B. Rosenberg, L. van Camp, T. Krigas: Nature 205 (1965) 698-699
- <sup>7</sup> B. Rosenberg, L. van Camp, J. E. Trosko, V. H. Mansour: Nature 222 (1969) 385-386
- <sup>8</sup> B. Lipperd: Cisplatin, Verlag Helvetica Chimica Acta, Zürich (1999)
- <sup>9</sup> V. Brabec, J. Kasparkova: Drug Resistance Updates 5 (2002) 147-161
- <sup>10</sup> G. Natile, L. G. Marzilli: Coordination Chemistry Reviews 250 (2006) 1315-1331
- <sup>11</sup> D. S. Pilch, S. U. Dunham, E. R. Jamieson, S. J. Lippard, K. J. Breslauer: Journal of Molecular Biology 296 (2000) 803-812
- <sup>12</sup> S. W. Johnson, R. P. Perez, A. K. Godwin, A. T. Yeung, L. M. Handel, R. F. Ozols, T. C. Hamilton: Biochemical Pharmacology 47 (1994) 689-697
- <sup>13</sup> M.-J. Giraud-Panis, M. Leng: Pharmacology & Therapeutics 85 (2000) 175–181
- <sup>14</sup> M. E. Arana, L. Song, N. T. L. Gac, D. S. Parris, G. Villani, P. E. Boehmer: DNA Repair 3 (2004) 659-669
- <sup>15</sup> M. Kartalou, J. M. Essigmann: Mutation Research 478 (2001) 1-21
- <sup>16</sup> S. G. Chaney, S. L. Campbell, B. Temple, E. Bassett, Y. Wu, M. Faldu: Journal of Inorganic Biochemistry 98 (2004) 1551-1559
- <sup>17</sup> E. C. H. Ling, G. W. Allen, K. Vickery, T. W. Hambley: Journal of Inorganic Biochemistry 78 (2000) 55-62
- <sup>18</sup> E. L. Meczes, A. Ali-Araghi, C. J. Ottley, D. G. Pearson, M. J. Tilby: Biochemical Pharmacology 70(2005) 1717-1725
- <sup>19</sup> A. Eastman: Biochemistry 22 (1983) 3927-3933
- <sup>20</sup> M. J. Clarke, P. J. Sadler: Metallopharmaceuticals I, Springer, Berlin (1999)
- <sup>21</sup> D. D. Ebbing, S. D. Gammon: General chemistry, Houghton Mifflin Company (2007)
- <sup>22</sup> Z. Rohlík, P. Holzhauser, J. Kotek, J. Rudovský, I. Němec, P. Hermann, I. Lukeš: Journal of Organometallic Chemistry 691 (2006) 2409-2423
- <sup>23</sup> C. E. Housecroft, E. C. Constable: Chemistry, Prentice Hall, Harlow (2006)

- 
- <sup>24</sup> H. Brunner, A. Köllnberg, M. Zabel: Polyhedron 22 (2003) 2639-2646
- <sup>25</sup> V. K. Jain, L. Jain: Coordination Chemistry Reviews 249 (2005) 3075–3197
- <sup>26</sup> L. Szüčová, Z. Trávníček, I. Popa, J. Marek: Polyhedron 27 (2008) 2710-2720
- <sup>27</sup> S. U. Dunham, E. H. Abbot: Inorganica Chimica Acta 297 (2000) 72-78
- <sup>28</sup> V. Y. Kukushkin, D. Tudela, Y. A. Izotova, V. K. Belsky, A. I. Stash: Polyhedron 17 (1998) 2455-2461
- <sup>29</sup> H. D. K. Drew, G. H. Watt: Journal of the Chemical Society (1934) 56-62
- <sup>30</sup> N. N. Greenwood, A. Earnshaw: Chemie prvků II, Informatorium, Praha (1993)
- <sup>31</sup> A. L. Casado, P. Espinet: Organometallics 17 (1998) 954-959
- <sup>32</sup> M. Ray, S. Bhattacharya, P. Banerjee: Polyhedron 18 (1999) 1569-1575
- <sup>33</sup> D. Minniti: Inorganic chemistry 33 (1994) 2631-2634
- <sup>34</sup> W. H. Baddley, F. Basolo, Journal of the American Chemical Society 88 (1966) 2944-2950
- <sup>35</sup> R. Romeo, A. Grassi, L. M. Scolaro: Inorganic Chemistry 31 (1992) 4383-4390
- <sup>36</sup> E. S. Barbieri, C. R. Bellato, A. C. Massabni: Thermochimica Acta 259 (1995) 277-286
- <sup>37</sup> K. Glusac, M. E. Köse, H. Jiang, K. S. Schanze: Journal of Physical Chemistry B 111 (2007) 929-940
- <sup>38</sup> W. B. Connick, V. M. Miskowski: Inorganic Chemistry 39 (2000) 2585-2593
- <sup>39</sup> S. D. Cummings, R. Eisenberg: Inorganic Chemistry 34 (1995) 3396-3404
- <sup>40</sup> Q.-Q. Xu, D.-H. Wang, S.-M. Chi, X. Gan, W.-F. Fu: Inorganica Chimica Acta 362 (2009) 2529-2536
- <sup>41</sup> G. A. Crosby, K. R. Kendrick: Coordination Chemistry Reviews 171 (1998) 407-417
- <sup>42</sup> R. McGuire Jr., M. C. McGuire, D. R. McMillin: Coordination Chemistry Reviews 254 (2010) 2574-2583
- <sup>43</sup> R. Romeo, L. M. Scolaro, M. R. Plutino, F. F. de Biani, G. Bottari, A. Romeo: Inorganica Chimica Acta 350 (2003) 143-151
- <sup>44</sup> B. Pitteri, M. Bortoluzzi: Polyhedron 25 (2006) 2698–2704
- <sup>45</sup> Ž. D. Burgačić, J. Rosić, B. Petrović, N. Summa, R. Puchta, R. van Eldik: Journal of Biological Inorganic Chemistry 12 (2007) 1141-1150
- <sup>46</sup> N. Summa, T. Soldatović, L. Dahlenburg, Ž. D. Bugarčić, R. van Eldik: Journal of Biological Inorganic Chemistry 12 (2007) 461-475
- <sup>47</sup> Z. Ji, Y. Li, W. Sun: Journal of Organometallic Chemistry 694 (2009) 4140–4145

- 
- <sup>48</sup> M. Lalia-Kantouri, M. Hartophylles: *Thermochimica Acta* 224 (1993) 203-215
- <sup>49</sup> S. Aizawa, Y. Sone, T. Kawamoto, S. Yamada, M. Nakanuta: *Inorganica Chimica Acta* 338 (2002) 235-239
- <sup>50</sup> J. Vinje, E. Sletten: *Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry* 7 (2007) 35-54
- <sup>51</sup> I. Fratoddi, M. Delfini, F. Sciubba, M. B. Hursthouse, H. G. Ogilvie, M. V. Russo: *Journal of Organometallic Chemistry* 691 (2006) 5920-5926
- <sup>52</sup> Ch.-H.Tao, V. W.-W. Yam: *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 10 (2009) 130-140
- <sup>53</sup> H. Kunkely, A. Vogler: *Inorganica Chimica Acta* 344 (2003) 262-264
- <sup>54</sup> P. Pratihar, S. Jha, T. K. Mondal, G. Mostafa, C. Sinha: *Polyhedron* 26 (2007) 4328-4344
- <sup>55</sup> V. Pawlowski, H. Kunkely, A. Vogler: *Inorganica Chimica Acta* 362 (2009) 226-228
- <sup>56</sup> K. P. Lawley: *Dynamics of the excited states*, J. Willey, London (1982)
- <sup>57</sup> J. Kubal: *Základy fotochemie*, Academie, Praha (1969)
- <sup>58</sup> S. J. Berners-Price, L. Ronconi, P. J. Sadler: *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* 49 (2006) 65–98
- <sup>59</sup> M. S. Hannu-Kuure, J. Komulainen, R. Oilunkaniemi, R. S. Laitinen, R. Suontamo, M. Ahlgren: *Journal of Organometallic Chemistry* 666 (2003) 111-120
- <sup>60</sup> E. E. Silverman, T. Cardolaccia, X. Zhao, K-Y Kim, K. Haskins-Glusac, K. S. Schanze: *Coordination Chemistry Reviews* 249 (2005) 1491-1500
- <sup>61</sup> G.-J. Zhou, X.-Z. Wang, W.-Y. Wong, X.-M. Yu, H.-S. Kwok, Z. Lin: *Journal of Organometallic Chemistry* 692 (2007) 3461-3473
- <sup>62</sup> A. Singh, L. W. Johnson: *Spectrochimica Acta Part A* 59 (2003) 905-908
- <sup>63</sup> P. P. Phandis, V. K. Jain, T. Schurr, A. Klein, F. Lissner, T. Schleid, W. Kaim: *Inorganica Chimica Acta* 358 (2005) 2609-2617
- <sup>64</sup> Ch.-W- Chan, L.-K. Cheby, Ch.-M. Che: *Coordination Chemistry Reviews* 132 (1994) 87-97
- <sup>65</sup> Ch. H. DePuy, O. L. Chapman: *Molekulové reakce a fotochemie*, SNTL, Praha (1978)
- <sup>66</sup> J. A. G. Williams, S. Develay, D. L. Rochester, L. Murphy: *Coordination Chemistry Reviews* 252 (2008) 2596-2611
- <sup>67</sup> V. Anbalagan, T. S. Srivastava: *Polyhedron* 23 (2004) 3173-3183

- 
- <sup>68</sup> D. Qiu, J. Wu, Z.Xie, Y. Cheng, L. Wang: Journal of Organometallic Chemistry 694 (2009) 737-746
- <sup>69</sup> H. Kunkely, A. Vogler: Inorganica Chimica Acta 319 (2001) 183-186
- <sup>70</sup> W. Zhu, L. Fan: Dyes and Pigments 76 (2008) 663-668
- <sup>71</sup> L. Liu, W.-Y. Wong, J.-X. Shi, K.-W. Cheah, T.-H. Lee, L. M. Leung: Journal of Organometallic Chemistry 691 (2006) 4028-4041
- <sup>72</sup> S. D. Cummings, R. Eisenberg: Journal of American Chemical Society 118 (1996) 1949-1960
- <sup>73</sup> P. Muraoka, D. Byun, J. I. Zink: Coordination Chemistry Reviews 208 (2000) 193-211
- <sup>74</sup> H. Kunkely, A. Vogler: Inorganic Chemistry Communications 3 (2000) 594-596
- <sup>75</sup> P. P. Phadnis, V. K. Jain, T. Schurr, A. Klein, F. Lissner, T. Schleid, W. Kaim: Inorganica Chimica Acta 358 (2005) 2609-2617
- <sup>76</sup> H. Kunkely, A. Vogler: Inorganic Chemistry Communications 9 (2006) 827-829
- <sup>77</sup> C. K. M. Chan, Ch.-H. Tao, K.-F. Li, K. M.-Ch. Wong, N. Zhu, K.-W. Cheah, V. W.-W. Yam: Journal of Organometallic Chemistry 696 (2011) 1163-1173
- <sup>78</sup> M. Lindgren, B. Minaev, E. Glimsdal, R. Vestberg, R. Westlund, E. Malmström: Journal of Luminescence 124 (2007) 302-310
- <sup>79</sup> E. Hückel: Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei 60 (1930) 423-456
- <sup>80</sup> J. Pople, D. Beveridge: Approximate Molecular Orbital Theory, McGraw-Hill (1970)
- <sup>81</sup> J. P. J. Stewart: Journal of Computational Chemistry 10 (1989) 209-220
- <sup>82</sup> J. P. J. Stewart: Journal of Computational Chemistry 10 (1989) 221-264
- <sup>83</sup> C. Möller, M. S. Plesset: Physical Review 44 (1934) 618-622
- <sup>84</sup> F. Jensen: Introduction to computational chemistry, J. Wiley, Chichester (1999)
- <sup>85</sup> W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople: Journal of Chemical Physics 56 (1972) 2257-2261
- <sup>86</sup> <http://www.camsoft.co.kr/chemnews/art/35.htm>
- <sup>87</sup> <http://www.gaussian.com/>
- <sup>88</sup> <http://www.gaussian.com/>
- <sup>89</sup> <http://www.crystalimpact.com/diamond/>
- <sup>90</sup> <http://www.corel.com/>
- <sup>91</sup> A. D. Becke: Journal of Chemical Physics 98 (1993) 5648-5652

- 
- <sup>92</sup> W. J. Stevens, M. Krauss, H. Basch, P. G. Jasen: Canadian Journal of Chemistry 70 (1992) 612-630
- <sup>93</sup> P. J. Hay, W. R. Wadt, Journal of Chemical Physics 82 (1985) 270-283
- <sup>94</sup> T. H. Dunning Jr. Journal of Chemical Physics 90 (1989) 1007-1023
- <sup>95</sup> H. B. Schleger: Theoretica Chimica Acta 66 (1984) 333-340
- <sup>96</sup> G. B. Backsay: Chemical Physics 61 (1981) 385-404
- <sup>97</sup> R. Romeo, G. Arena, L. M. Scolaro, M R: Plutino: Inorganica Chimica Acta 240 (1995) 81-92
- <sup>98</sup> A. J. Deeming, B. R. Cockerton, S. Roberty: Polyhedron 11 (1997) 1945-1956
- <sup>99</sup> S. Otto, A. Rolet: Journal of Organometallic Chemistry 691 (2006) 4626-4632
- <sup>100</sup> A. Anzellotti, S. Stefan, D. Gibbon, N. Farrel: InorganicaChimica Acta 359 (2006) 3014-3019