

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO
PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

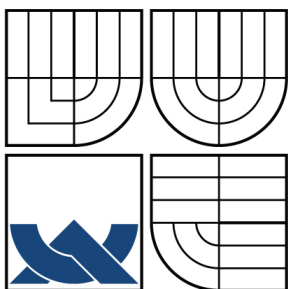
STRUKTURNÍ STUDIUM KARBORANŮ S VYUŽITÍM HMOTNOSTNÍ
SPEKTROMETRIE

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

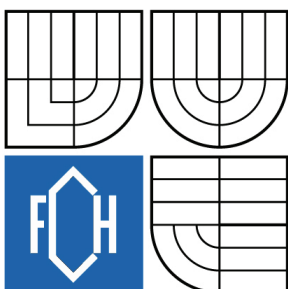
Bc. ROMANA NAVRÁTILOVÁ

BRNO 2009



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF
ENVIRONMENTAL PROTECTION

STRUKTURNÍ STUDIUM KARBORANŮ S VYUŽITÍM HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE

STRUCTURAL STUDY OF CARBORANES BY MASS SPECTROMETRY

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

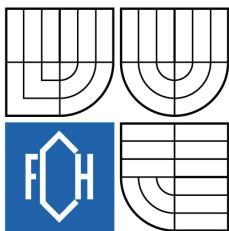
Bc. ROMANA NAVRÁTILOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. JOSEF ČÁSLAVSKÝ, CSc.

BRNO 2009



Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce: **FCH-DIP0286/2008** Akademický rok: **2008/2009**
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí
Student(ka): **Bc. Romana Navrátilová**
Studijní program: Chemie a technologie ochrany životního prostředí (N2805)
Studijní obor: Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805T002)
Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.**
Konzultanti diplomové práce:

Název diplomové práce:

Strukturní studium karboranů s využitím hmotnostní spektrometrie

Zadání diplomové práce:

1. Zpracování literární rešerše zaměřené na využití hmotnostní spektrometrie k identifikaci klastrových sloučenin boru.
2. Změření hmotnostních spekter modelové sady klastrových sloučenin boru
3. Zpracování výsledků, porovnání mechanismů fragmentace s organickými sloučeninami

Termín odevzdání diplomové práce: 22.5.2009

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Romana Navrátilová
Student(ka)

doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.
Vedoucí práce

doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.10.2008

doc. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Klastrové sloučeniny boru jsou látky čistě syntetické, které se nevyskytují v přírodě. Tuto skupinu sloučenin tvoří borany, heteroborany a jejich deriváty. Jsou připravovány a zkoumány především pro jejich výjimečné strukturní vlastnosti a vazebné možnosti. Jejich výzkum přinesl také mnoho pozoruhodných poznatků a umožnil i praktické použití těchto sloučenin ve vědě a technice.

Tato práce je zaměřena na možnosti využití hmotnostní spektrometrie k identifikaci boranů a heteroboranů a na studium fragmentačních mechanismů v podmínkách tandemové hmotnostní spektrometrie na sférické iontové pasti.

ABSTRACT

Boron cluster compounds are substances clearly synthetic, which don't exist outdoors. This group covers boranes, heteroboranes and their derivatives. They are synthesized and examined mostly for their extraordinary structural and bonding properties. Their study also brought many remarkable findings and even allowed practical use of these compounds in science and technology.

This thesis is focused on the application of mass spectrometry for the identification of boranes and heteroboranes and on the study of their fragmentation mechanisms using tandem mass spectrometry on spherical ion trap.

KLÍČOVÁ SLOVA

borany, karborany, elektrosprej, hmotnostní spektrometrie, sférická iontová past

KEYWORDS

boranes, carboranes, electrospray, mass spectrometry, spherical ion trap

NAVRÁTILOVÁ, R. *Strukturní studium karboranů s využitím hmotnostní spektrometrie*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 98 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
Podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Chtěla bych poděkovat svému vedoucímu práce panu doc. Ing. Josefu Čáslavskému, CSc. za rady a připomínky při zpracovávání mé diplomové práce. Dále bych chtěla poděkovat pracovníkům Ústavu anorganické chemie AV ČR RNDr. Bohumíru Grünerovi, CSc. za poskytnutí vzorků a Ing. Magdaleně Kvíčalové za pomoc při měření diplomové práce.

OBSAH

1. ÚVOD	7
2. TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1 Klastrové sloučeniny boru (KSB)	8
2.2 Borany (Hyridy boru)	9
2.2.1 Vlastnosti boranů	9
2.2.2 Klasifikace boranů	9
2.2.3 Diboran B ₂ H ₆	11
2.2.3.1 Vlastnosti diboranu	11
2.2.3.2 Příprava diboranu	11
2.2.3.3 Struktura diboranu	12
2.2.4 Vyšší borany	13
2.2.4.1 Vlastnosti vyšších boranů	13
2.2.4.2 Příprava vyšších boranů	13
2.2.4.3 Struktura vyšších boranů	13
2.3 Heteroborany	13
2.3.1 Karborany	14
2.3.1.1 Vlastnosti karboranů	14
2.3.1.2 Klasifikace karboranů	14
2.3.1.3 Příprava karboranů	15
2.4.2 Metallakarborany	16
2.4 Identifikace klastrových sloučenin boru	17
2.4.1 Infračervená spektroskopie (IR)	17
2.4.2 Hmotnostní spektrometrie (MS)	17
2.4.3 Nukleární magnetická rezonance (NMR)	18
2.4.4 Kapalinová chromatografie (LC)	18
2.4.5 Kapilární elektroforéza (CZE)	19
2.5 Hmotnostní spektrometrie (MS)	19
2.5.1 Iontové zdroje	20
2.5.1.1 Elektronová ionizace (EI)	20
2.5.1.2 Chemická ionizace (CI)	21
2.5.1.3 Ionizace/desorpce polem (FI/FD)	21
2.5.1.4 Ionizace laserem za účasti matrice (MALDI)	22
2.5.1.5 Ionizace rychlými atomy a ionty (FAB/SIMS)	22
2.5.1.6 Ionizace termosprejem	23
2.5.1.7 Ionizace elektrosprejem (ESI)	23
2.5.1.8 Chemická ionizace za atmosférického tlaku (APCI)	24
2.5.1.9 Ionizace nanoelektrosprejem (NanoESI)	24
2.5.1.10 Fotoionizace (PI)	25
2.5.2 Analyzátoři iontů	25
2.5.2.1 Sektorové analyzátoři	25
2.5.2.2 Kvadrupólový hmotnostní analyzátor (Q)	26
2.5.2.3 Sférická iontová past (3D-IT)	27
2.5.2.4 Lineární iontová past (LIT)	28
2.5.2.5 Orbitrap	28
2.5.2.6 Průletový analyzátor (TOF)	29
2.5.2.7 Iontová cyklotronová rezonance (s Fourierovou transformací) (FTICR)	30
2.5.2.8 Tandemová hmotnostní spektrometrie (MS/MS)	30
2.5.3 Detekce iontů	30

2.5.3.1 Faradayova klec (Faraday cup)	30
2.5.3.2 Elektronový násobič	30
2.5.3.3 Detektor s konverzní dynodou a fotonásobičem	31
2.5.4 Interpretace hmotnostních spekter	31
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	32
3.1 Zařízení, pomůcky a chemikálie	32
3.2 Analyzovaná modelová sada klastrových sloučenin boru.....	32
3.3 Přístrojové vybavení.....	36
3.3.1 Parametry přístroje	37
3.3.2 Softwarové vybavení.....	37
3.4 Příprava vzorků KSB	37
3.5 Postup měření	37
4. VÝSLEDKY A DISKUZE.....	38
4.1 Interpretace změřených hmotnostních spekter klastrových sloučenin boru.....	38
5. ZÁVĚR.....	94
6. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	95
7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK.....	98

1. ÚVOD

Klastrové sloučeniny boru jsou látky čistě syntetické, které se nevyskytují v přírodě. Patří sem borany, heteroborany a jejich deriváty. Borany jsou sloučeniny složené z atomů boru a vodíku. Pokud jsou atomy boru v základním skeletu nahrazeny některými jinými prvky, vznikají tak heteroborany. Nejvýznamnějšími heteroborany jsou karborany, v nichž jsou některé atomy boru nahrazeny atomy uhlíku. Struktura klastrových sloučenin boru je velmi neobvyklá a nemá u sloučenin jiných prvků obdobu. Mimořádnost jejich struktury je dána tím, že se zde uplatňují elektronově deficitní vazby, a to dvou- a třístředové dvouelektronové vazby [1].

První borany byly připraveny již v 19. století, ale nebyly správně analyzovány ani identifikovány. Jejich vlastnosti, stechiometrii a reaktivitu objasnil v letech 1912 – 1933 A. Stock, avšak nepředpokládalo se, že budou mít zásadní význam. První důležité období boranů bylo v roce 1941, kdy byl použit těžký hydroboritan uranu pro separaci izotopů uranu. Později však byly vyvinuty vhodnější metody a zájem o borany ustával. Další významné období bylo v roce 1946, kdy se *nido*-pentaboran B_5H_9 a *nido*-dekaboran $B_{10}H_{14}$ začaly používat jako raketová paliva. V padesátých letech 20. století vytvořil vazebný model boranů W. N. Lipscomb na základě rentgenové strukturní analýzy a úvah H. C. Longuet-Higgins a v roce 1976 získal Nobelovu cenu za studie boranů [2,3]. V šedesátých letech 20. století byl objeven první karboran, a to 1,2-dikarba-*closo*-dekaboran. Chemie dikarba-*closo*-dekaboranů je jednou z nejúplnějších v oblasti boranů a heteroboranů. V posledních letech jsou borany a karborany intenzivně studovány hlavně pro jejich velké různorodosti struktur a neobvyklé vazby. Jejich výzkum přinesl již mnoho pozoruhodných poznatků a umožnil i praktické použití těchto sloučenin ve vědě a technice [4].

Cílem této diplomové práce je identifikace boranů a heteroboranů s využitím hmotnostní spektrometrie a studium jejich fragmentačních mechanismů v podmínkách tandemové hmotnostní spektrometrie na sférické iontové pasti.

2. TEORETICKÁ ČÁST

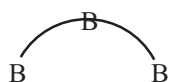
2.1 Klastrové sloučeniny boru (KSB)

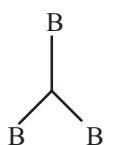
Soustavný výzkum KSB a jejich derivátů se začal intenzivně rozvíjet v polovině 20. století. Zaměřoval se na jejich syntézu, strukturu a použití. KSB jsou syntetické látky, které se v přírodě nevyskytují. Atomy boru jsou vzájemně vázány jako u uhlíku a křemíku. Bor má však jen tři valenční elektrony a čtyři valenční orbitály na rozdíl od uhlíku a křemíku. Tato situace se nazývá elektronová deficience a způsobuje existenci nejen dvoustředových dvouelektronových vazeb (B-B a B-H), ale navíc třístředových dvouelektronových vazeb (B-H-B a B-B-B).

$B-H$ koncová, dvoustředová dvouelektronová vazba bor - vodík

 třístředová dvouelektronová vazba vodíkového můstku

$B-B$ dvoustředová dvouelektronová vazba bor - bor

 „otevřená“ třístředová dvouelektronová vazba borového můstku

 „uzavřená“ třístředová dvouelektronová vazba boru

KSB a jejich deriváty jsou látky hydrofobní, chirální a nerozpustné ve vodě. Velmi dobře se však rozpouštějí v polárních organických rozpouštědlech jako ethanol, acetonitril a ethery [5,6]. Jsou silnými kyselinami a v roztocích polárních organických rozpouštědel existují jen jako anionty. Mají-li exo-skeletální substituenty s bazickými skupinami, pak vytvářejí nenabitě zwitterionty nebo kationty. Jedinečnost struktury KSB je zvýrazněna sterickou aromaticitou vazebných elektronů klastru [7]. Příprava KSB je velmi nákladná a nalézá praktické uplatnění jen v některých oblastech, kde žádná jiná alternativa neexistuje. Několik těchto sloučenin se dříve vyrábělo ve velkém měřítku a ty se používaly jako palivo pro proudové nebo raketové motory. Dekaboran $B_{10}H_{14}$, oktadekaboran $B_{18}H_{22}$ a některé z jejich halogenderivátů byly doporučeny jako zdroje boru pro dopování polovodičů na bázi křemíku typu p [8]. Při léčbě rakoviny se využívá borová neutronová záchytová terapie (BNCT – Boron Neutron Capture Therapy), kde se používá stabilní izotop ^{10}B k záchytu neutronů. Vznikají částice 4He (alfa částice) a 7Li , které ničí rakovinné buňky [9]. Nejnovější a velmi atraktivní je využití KSB jako inhibitorů HIV proteasy, kde se vážou do aktivního místa enzymu a zabraňují replikaci viru ve tkáňových buňkách [10]. Dále se používají při výrobě polymerů, jako homogenní stereoselektivní katalyzátory a prostředek k ošetření radioaktivní odpadní vody z jaderných elektráren. Nejjednodušší KSB jsou borany [1].

2.2 Borany (Hydridy boru)

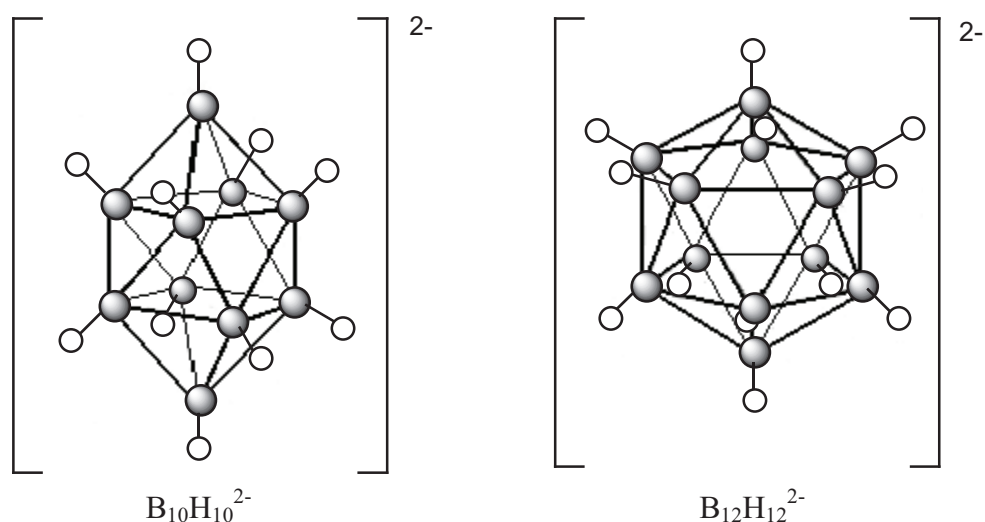
2.2.1 Vlastnosti boranů

Bor tvoří s vodíkem skupinu sloučenin nazývaných borany, ve kterých jsou atomy boru vázány přímo na sebe. Borany jsou čtvrtou nejrozsáhlejší skupinou hydridů po uhlíku, fosforu a křemíku. Jsou to bezbarvé diamagnetické molekulární sloučeniny s malou až střední tepelnou stálostí, mimořádně reaktivní, některé jsou i samozápalné v kontaktu se vzduchem. Všechny borany jsou toxické při vdechnutí nebo absorpci kůží. *Closo*-boranové anionty jsou však neobyčejně stálé a jejich chemické chování vedlo k představě tzv. trojrozměrné aromaticity. Podle stechiometrie a struktur bylo doposud charakterizováno kolem 30 elektroneutrálních boranů B_nH_m a větší množství aniontů $B_nH_m^{x-}$ [11,12]. Mezi deriváty boranů patří jednoduše substituované sloučeniny, v nichž je atom vodíku nahrazen halogenem, -OH, alkyl-, nebo aryl- skupinou, a také mnohem rozmanitější a početnější třídy sloučenin, u nichž je jeden nebo více atomů boru v základním klastru zastoupeno atomy C, P, S nebo různými atomy kovů či koordinovaných skupin s centrálním atomem kovu [6].

2.2.2 Klasifikace boranů

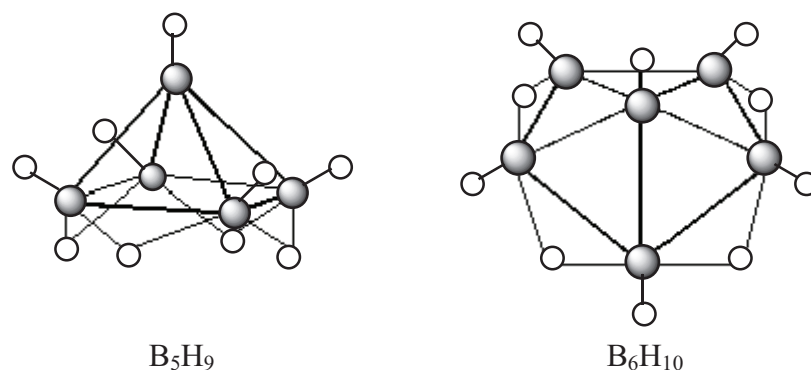
Podle stechiometrie a struktur se borany rozdělují do pěti řad:

Closo-borany mají zcela uzavřené polyedrální klastry, atomy boru obsazují všechny vrcholy deltaedrického polyedru. Nenabitě B_nH_{n+2} nejsou známy. Obecný vzorec *closo*-boranových aniontů je $[B_nH_{n+1}]^-$, ($n = 6-11$) a $[B_nH_n]^{2-}$, ($n = 6-12$), např. $B_6H_6^{2-}$, $B_{11}H_{11}^{2-}$, $B_{12}H_{12}^{2-}$ [11].



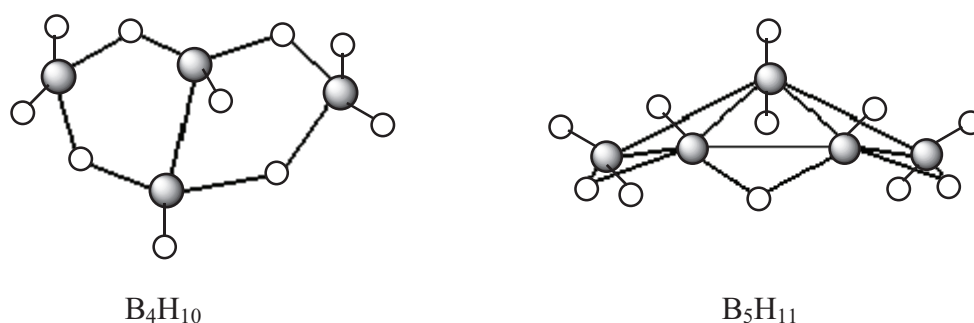
Obrázek 1: Příklady struktur *closo*-boranů

Nido-borany mají neuzavřené struktury. Klastr B_n obsazuje n vrcholů z $(n+1)$ vrcholového polyedru. Obecný vzorec *nido*-boranů je B_nH_{n+4} a odvozených aniontů $[B_nH_{n+3}]^-$, ($n = 1, 4-6, 9-11$) a $[B_nH_{n+2}]^{2-}$, ($n = 10, 11$), např. B_2H_6 , B_5H_9 , B_6H_{10} a $B_{10}H_{14}$ [6,11].



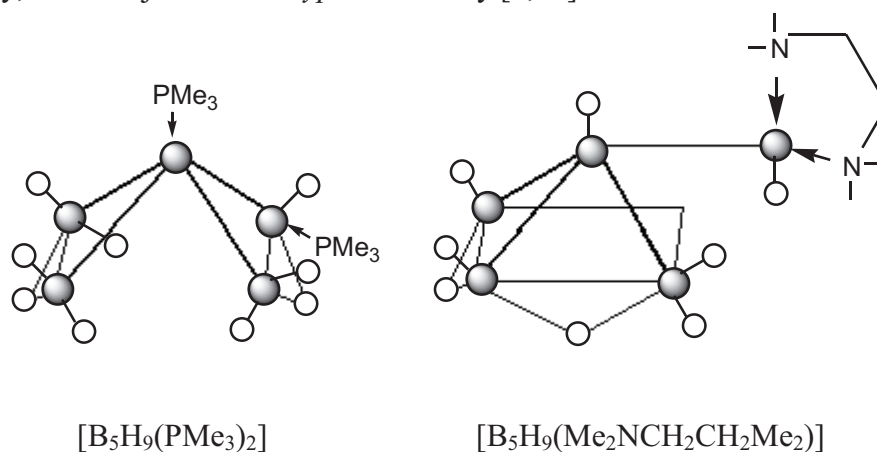
Obrázek 2: Příklady struktur *nido*-boranů

Arachno-borany mají ještě otevřenější klastry, atomy boru obsazují n vzájemně sousedících vrcholů z $(n+2)$ vrcholového polyedru. Obecný vzorec *arachno*-boranů je B_nH_{n+6} a odvozených aniontů $[B_nH_{n+5}]^-$, ($n = 2-10$) a $[B_nH_{n+4}]^{2-}$, ($n = 9, 10$), např. B_4H_{10} , B_5H_{11} a $B_{20}H_{26}$ [6,11].



Obrázek 3: Příklady struktur *arachno*-boranů

Hypho-borany mají nejotevřenější klastry, atomy boru obsazují n vrcholů z $(n+3)$ vrcholového polyedru. Obecný vzorec *hypho*-boranů je B_nH_{n+8} . Borany patřící do této řady nebyly zatím definitivně prokázány, ale mohou sem patřit již známé borany B_8H_{16} , $B_{10}H_{18}$. Jsou známy některé adukty, které mají skutečně *hypho*-struktury [6,11].



Obrázek 4: Příklady *hypho*-boranových derivátů

Conjuncto-borany B_nH_m vznikají spojením dvou a více předchozích typů klastrů. Bylo zjištěno pět různých strukturálních typů *conjuncto*-boranů, podle spojení boranových klastrů:

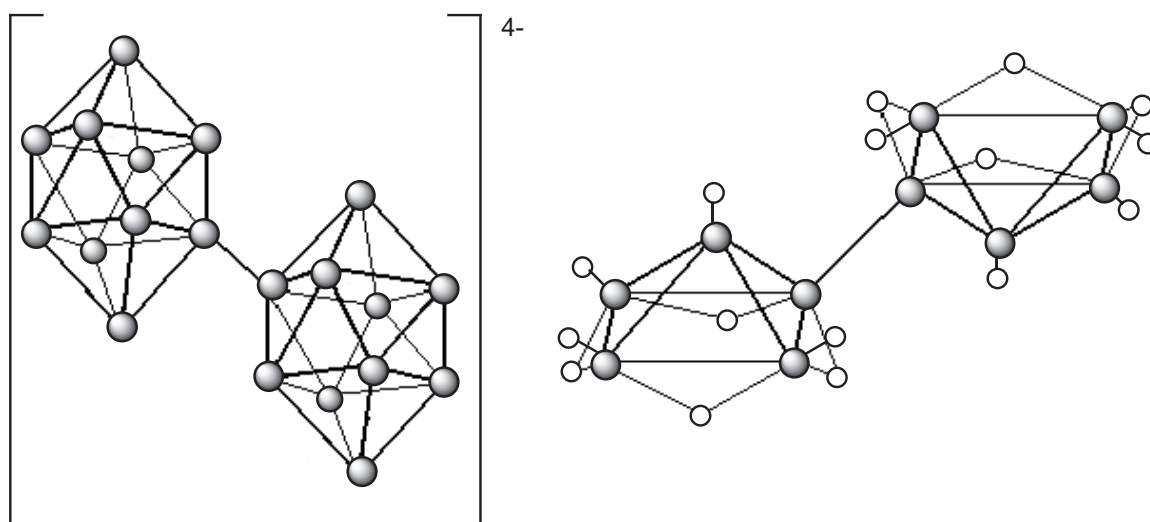
a) *spojení sdílením jediného společného atomu boru*, např. $B_{15}H_{23}$;

b) *vytvoření dvoustrředové vazby σ mezi dvěma klastry*, např. B_8H_{18} , tj. $(B_4H_9)_2$, $B_{10}H_{16}$, tj. $(B_5H_8)_2$ (jsou známy tři izomery), $B_{20}H_{26}$, tj. $(B_{10}H_{13})_2$ (je známých jedenáct možných izomerů); anionty této skupiny reprezentují tři izomery $B_{20}H_{18}^{4-}$, tj. $(B_{10}H_9)_2^{2-}$;

c) *spojení dvou klastrů, které sdílí dva atomy boru ve společné hraně*, např. $B_{13}H_{19}$, $B_{14}H_{18}$, $B_{14}H_{20}$, $B_{16}H_{20}$, n- $B_{18}H_{22}$, i- $B_{18}H_{22}$;

d) *spojení dvou klastrů, které sdílí tři atomy boru ve společném trojúhelníku*;

e) *spojení dvou klastrů, které sdílí čtyři společné atomy boru*, např. $B_{20}H_{16}$, $B_{20}H_{18}^{2-}$ [6].



$[B_{20}H_{18}]^{4-}$ (terminální vodíky jsou pro přehlednost vynechány)

B_8H_{18}

Obrázek 5: Příklady struktur *conjuncto*-boranů

2.2.3 Diboran B_2H_6

2.2.3.1 Vlastnosti diboranu

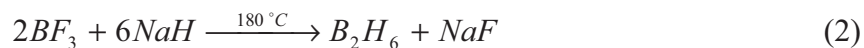
Diboran je nejjednodušší ze všech hydridů boru a také nejlépe prostudovaný. Používá se k přípravě vyšších boranů a je důležitým činidlem v syntetické organické chemii. Diboran je bezbarvý, vysoce reaktivní plyn, velmi rychle hydrolyzuje se vzdušnou vlhkostí. Je samozápalný na vzduchu a má vysoké spalné teplo. Teplota tání je $-165\text{ }^\circ\text{C}$ a teplota varu $-93\text{ }^\circ\text{C}$ [13].

2.2.3.2 Příprava diboranu

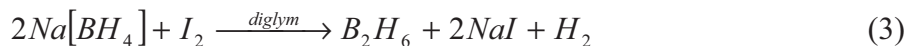
a) reakcí Mg_3B_2 s H_3PO_4 , kde jsou meziproduktem vyšší borany, hlavně tetraboran B_4H_{10} . Tato metoda přípravy se také někdy označuje jako Stockova metoda.



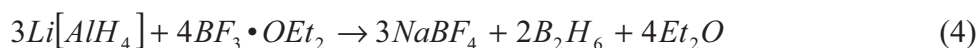
b) reakcí BF_3 a NaH za teploty $180\text{ }^\circ\text{C}$.



c) reakcí $\text{Na}[\text{BH}_4]$ s I_2 v diglymu (polyether $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$). Tato reakce je nejčastějším způsobem přípravy B_2H_6 .



d) reakcí BF_3OEt_2 s $\text{Li}[\text{AlH}_4]$

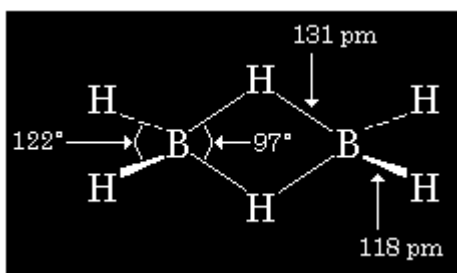


e) reakcí BF_3OEt_2 s NaBH_4 v diglymu



2.2.3.3 Struktura diboranu

Ve struktuře diboranu čtyři koncové atomy vodíku a dva atomy boru leží ve stejné rovině. Mezi atomy boru jsou dva můstkové atomy vodíku. Koncové B-H vazby jsou běžné kovalentní vazby, ale můstkové B-H vazby jsou odlišné (obr. 6). U této struktury by bylo potřeba pro tvorbu kovalentní vazby šestnáct elektronů, diboran má však jen dvanáct valenčních elektronů, tři z každého boru a šest z vodíků. Můstkové vodíkové atomy jsou přítomné v rovině kolmé ke zbytku molekuly. Každý můstkový vodík je spojený dvěma atomy boru jen podílem dvou elektronů. Proto se diboran označuje jako třístředová dvouelektronová sloučenina [13].



Obrázek 6.: Strukturální vzorec diboranu

2.2.4 Vyšší borany

2.2.4.1 Vlastnosti vyšších boranů

Vyšší borany jsou látky s vysokou molekulovou hmotností. Stejně jako diborany jsou tetraborany bezbarvé plyny. Penta- až nonaborany jsou bezbarvé kapaliny a větší molekuly, počínaje dekaboranem jsou buď bezbarvé nebo žluté pevné látky. Tetraboran B_4H_{10} , pentaboran B_5H_{11} , hexaboran B_6H_{12} podléhají hydrolyze stejně jako diboran B_2H_6 . Ostatní borany pomalu reagují s vodou a v některých případech jen když jsou zahřáté. Jsou to velmi kyselé sloučeniny, jejich kyselost roste od B_6H_{10} (velmi slabá kyselina) $< B_4H_{10} < B_{10}H_{14} < B_{18}H_{22}$ (silná kyselina). Nejvýznamnějšími borany jsou B_5H_9 , $B_{10}H_{14}$ a B_4H_{10} [3].

2.2.4.2 Příprava vyšších boranů

a) protolýzou – borany jako B_4H_{10} , B_5H_9 , B_5H_{11} , B_6H_{12} a $B_{10}H_{14}$ mohou být připraveny reakcí z neoxidujících kyselin (např. H_3PO_4) s Mg_3B_2 .

b) pyrolýzou – v současné době se tento způsob používá nejčastěji. Např. B_4H_{10} , B_5H_9 a B_5H_{11} z B_2H_6 ; B_8H_{12} z $i-B_9H_{15}$; $B_{20}H_{26}$ z $B_{10}H_{14}$; B_8H_{16} , $B_{10}H_{14}$ a $B_{10}H_{16}$ z $B_2H_6 + B_5H_9$.

c) protonizací boranátů – např. B_4H_{10} z $B_3H_8^-$; B_5H_{11} z $B_5H_{12}^-$; B_6H_{12} z $B_6H_{11}^-$; B_8H_{14} z $B_8H_{13}^-$ [3].

2.2.4.3 Struktura vyšších boranů

Struktura vyšších boranů je složitá. Borany jsou skupina sloučenin s nedostatkem elektronů, vyskytuje se v nich více dvojic valenčních elektronů než počet elektronů potřebných pro vznik vazebných elektronových párů, proto dochází k tvorbě dvou- a třístředových dvouelektronových vazeb. Ve struktuře vyšších boranů se vyskytují nejen koncové a můstkové vazby B-H, ale také kombinace dvou- a třístředových dvouelektronových vazeb B-B, díky kterým vznikají jednotlivá trojúhelníková uspořádání atomů boru. Vzájemné propojení těchto atomů pak vede k otevřeným nebo uzavřeným klastrům.

Např. *arachno*-tetraboran B_4H_{10} má celkem jedenáct párů valenčních elektronů, z toho je osm elektronů použito pro koncové B-H vazby a zbývajících sedm párů elektronů pro B-B vazby. V *arachno*-tetraboranu jsou všechny čtyři atomy boru tetraedricky upořádány. V *nido*-pentaboranu B_5H_9 atomy boru tvoří tetragonální pyramidu, vyskytuje se zde dvanáct párů elektronů, pět párů pro koncové B-H vazby a zbývajících sedm párů pro B-B vazby. V *nido*-dekaboranu $B_{10}H_{14}$ tvoří základ struktury dvě spojené pentagonální pyramidy. Každý atom boru se váže na jeden koncový atom vodíku. *Nido*-dekaboranu chybí do stabilní ikosaedrické struktury dva atomy. Pokud se volná místa doplní například dvěma atomy uhlíku, získá se molekula 1,2-dikarba-*closo*-dodekaboranu [12,14].

2.3 Heteroborany

V heteroboranech jsou atomy boru v boranovém skeletu nahrazeny jinými atomy nebo skupinami atomů. Nejlépe prostudované heteroborany jsou karborany, kde jsou atomy boru nahrazeny atomy uhlíku. Do skupiny heteroboranů patří také metallakarborany, v jejichž strukturách je přítomen kov [11].

2.3.1 Karborany

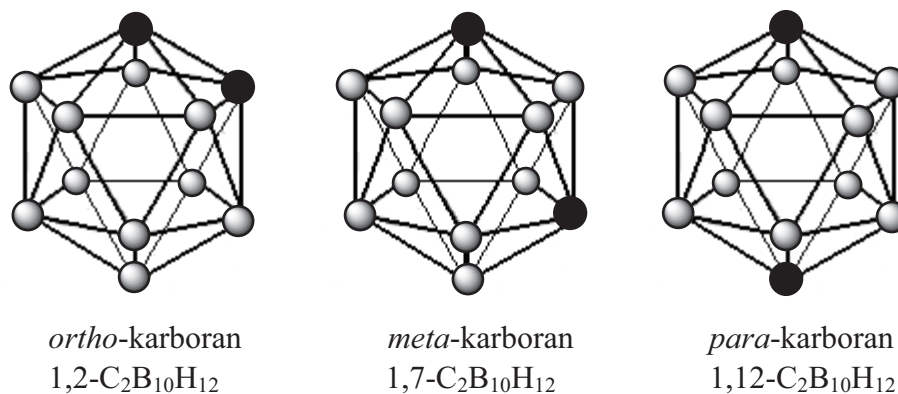
2.3.1.1 Vlastnosti karboranů

Karborany jsou polyedrální klastrové sloučeniny, jejichž struktury tvoří určitý počet atomů boru a uhlíku umístěných ve vrcholech polyedru s trojúhelníkovými plochami ukončenými vodíkovými atomy. Obecný vzorec karboranů je $[(CH)_a(BH)_mH_b]^{c-}$ se skupinami a -CH a m -BH ve vrcholech polyedru, a b přebytečných atomů H, které jsou buď můstkové nebo koncové. Struktury karboranů jsou blízce příbuzné izoelektronovým boranům $[BH \equiv B^- \equiv C, BH \equiv BH^- \equiv CH]$. Na rozdíl od boranů, jsou karborany neobyčejně stálé v přítomnosti oxidačních činidel, alkoholů a silných kyselin a vykazují značnou tepelnou stabilitu při teplotě až do 400 °C. Karborany se studují hlavně pro jejich jedinečné strukturální vlastnosti [4,6].

2.3.1.2 Klasifikace karboranů

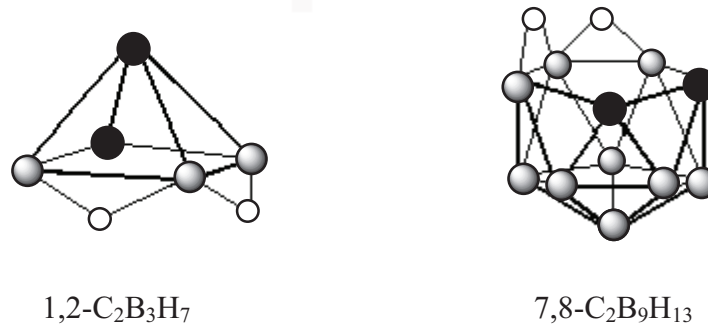
Podobně jako borany jsou i karborany rozděleny podle stechiometrie a struktury na *closo*-, *nido*-, *arachno*- a *hypho*-karborany.

Closo-karborany ($C_{0-2}B_nH_{n+2}$) mají zcela uzavřené struktury. *Closo*-karborany tvoří nejpočetnější a nejstálější skupinu karboranů. Nejlépe prostudované jsou dikarba-*closo*-dodekaborany (*closo*- $C_2B_{10}H_{12}$). Ve strukturách dikarba-*closo*-dodekaboranů dvanáct skeletálních atomů v molekule karboranu drží pohromadě třicet elektron-deficitních kovalentních vazeb a tvoří dvacetistěn. V závislosti na vzájemných polohách dvou atomů uhlíku existují tři izomery *closo*- $C_2B_{10}H_{12}$, 1,2-dikarba-*closo*-dodekaboran (*ortho*- $C_2B_{10}H_{12}$), 1,7-dikarba-*closo*-dodekaboran (*meta*- $C_2B_{10}H_{12}$) a 1,12-dikarba-*closo*-dodekaboran (*para*- $C_2B_{10}H_{12}$) [15,16].



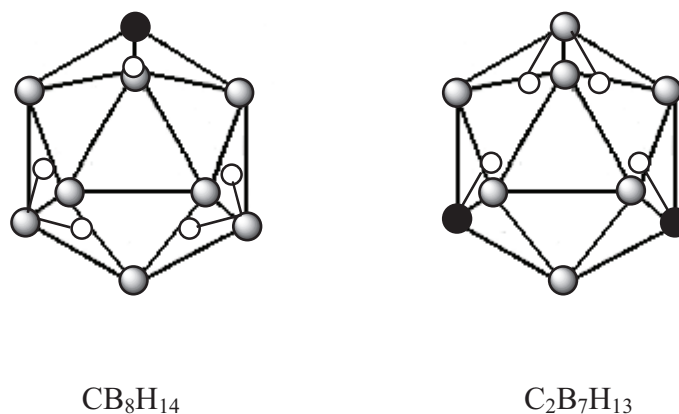
Obrázek 7: Příklady struktur *closo*-karboranů, tři izomery $C_2B_{10}H_{12}$ (koncové vodíky jsou pro přehlednost vynechány)

Nido-karborany ($C_{0-4}B_nH_{n+4}$) mají neuzavřené struktury. Mezi *nido*-karborany patří např. 7,8- $C_2B_9H_{13}$; 7,8- $C_2B_9H_{12}$; 5,6- $C_2B_8H_{12}$; n - $C_4B_{18}H_{22}$; i - $C_4B_{18}H_{22}$ a $C_4B_{18}H_{23}^-$ [16].



Obrázek 8: Příklady *nido*-struktur karboranů (koncové vodíky jsou pro přehlednost vynechány)

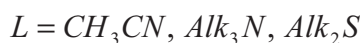
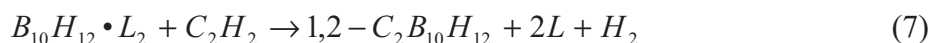
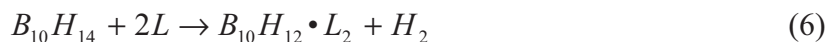
Arachno-karborany ($\text{C}_{0-6}\text{B}_n\text{H}_{n+6}$) a *hypho*-karborany ($\text{C}_{0-8}\text{B}_n\text{H}_{n+8}$) mají otevřené struktury. Je známo jen několik málo sloučenin těchto skupin. Mezi zástupce *arachno*-karboranů patří CB_8H_{14} a $\text{C}_2\text{B}_8\text{H}_{13}$ odvozené z $\text{B}_9\text{H}_{14}^-$ a $\text{C}_2\text{B}_8\text{H}_{14}$ a $\text{CB}_9\text{H}_{14}^-$ odvozené z $\text{B}_{10}\text{H}_{14}^{2-}$. Z *hypho*-karboranů je známý $\text{C}_3\text{B}_4\text{H}_{14}$, který je připravený z B_4H_{10} [16].



Obrázek 9: Příklady *arachno*-struktur karboranů (koncové vodíky jsou pro přehlednost vynechány)

2.3.1.3 Příprava karboranů

Karborany se obecně připravují reakcí acetylenů nebo substituovaných acetylenů s borovodíky. Za zmínku stojí příprava *closo*-karboranů, které byly připraveny jako první skupina karboranů, a to *ortho*-karborany ($1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$), které byly získány reakcí acetylenů s komplexy připravenými z dekarboranu a Lewisovy báze jako acetonitril, alkylaminy a alkyl sulfidy.



Reakce dekarboranu s acetyleny v přítomnosti Lewisovy báze je v současné době hlavní metoda syntézy karboranů. Zahříváním na 400 až 500 °C v inertní atmosféře přechází *ortho*-karboran (1,2-C₂B₁₀H₁₂) na *meta*-karboran (1,7-C₂B₁₀H₁₂) a ten při teplotě 600 až 700 °C na *para*-karboran [4]. I když jsou *closo*-karborany odolné vůči vysokým teplotám a většině běžných činidel, lze je selektivně odbourat na *nido*-karboranové anionty. Reakce probíhají působením silných bází v protických rozpouštědlech [6].

2.4.2 Metallakarborany

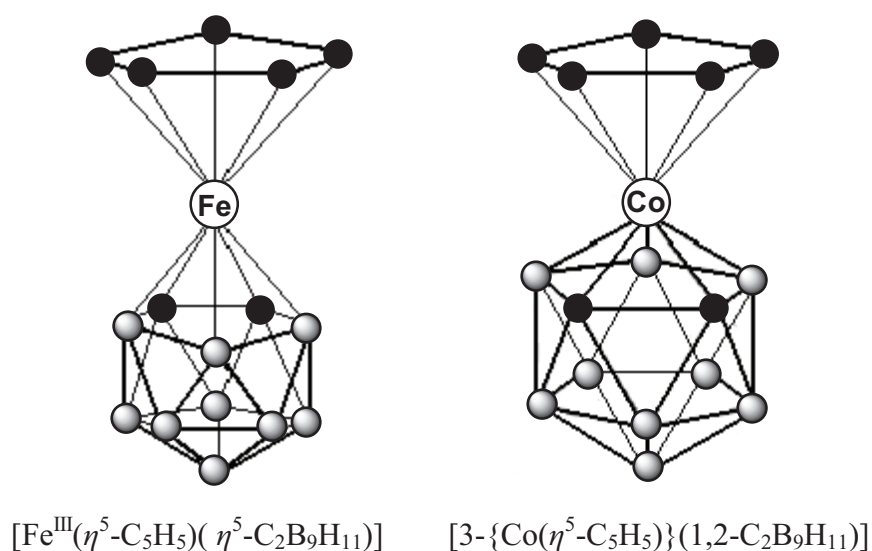
Metallakarborany stejně jako karborany patří do skupiny heteroboranů. Metallakarborany ve svých strukturách obsahují atomy uhlíku, boru, vodíku a navíc atomy kovu, např. Fe, Co, Cu, Re, Au a Hg [11].

Je známo šest hlavních metod přípravy metallakarboranů:

- využití *nido*-karboranových aniontů jako koordinačních ligandů,
- zvětšení mnohostěnu,
- zmenšení mnohostěnu,
- mnohostěnová záměna,
- termický přenos kovu,
- přímé oxidativní vnesení kovového centra.

Posledním zmíněnou metodou bylo připraveno mnoho nových klastrových sloučenin, včetně směsí sendvičových komplexů. Jejich struktury jsou někdy neočekávaně otevřenější [6].

Metallakarborany jsou obecně mnohem méně reaktivní než metalloceny. Vyznačují se tendencí stabilizovat ionty těžkých přechodových kovů ve vyšším oxidačním stavu. Jsou známy např. komplexy [Cu^{II}(1,2-C₂B₉H₁₁)₂]²⁻ a [Cu^{III}(1,2-C₂B₉H₁₁)₂]⁻. Mimořádnou stálost vykazují také karboranové deriváty Fe^{III} a Ni^{IV}. V metallakarboranech nižších přechodných prvků jsou stabilizovány nižší oxidační stavy, jsou známy komplexy Ti^{II}, Zr^{II}, Hf^{II}, V^{II}, Cr^{II}, Mn^{II}, které nereagují s H₂, N₂, CO nebo PPh₃ [6].



Obrázek 10: Příklady struktur metallakarboranů

2.4 Identifikace klastrových sloučenin boru

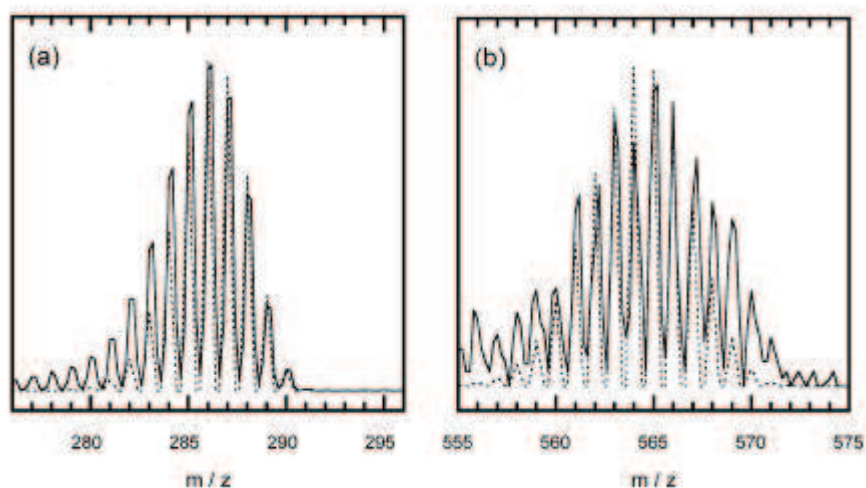
K identifikaci KSB se využívají analytické metody jako infračervená spektroskopie, hmotnostní spektrometrie, nukleární magnetická rezonance, kapalinová chromatografie a kapilární zónová elektroforéza.

2.4.1 Infračervená spektroskopie (IR)

Infračervená spektroskopie je metoda, která zkoumá vibrační stavy molekul. Nejlépe prostudované KSB v této oblasti jsou *closo*-karborany. První Ramanova spektra *closo*-karboranů, a to *ortho*- a *meta*-karboranu byla získána v roce 1968 jednoduchým přístrojem za použití červeného laseru a fotografické desky citlivé pouze do $1\ 500\text{ cm}^{-1}$. Postupně se zdokonalením laseru byly získávány stále lepší výsledky. Donedávna se studovaly hlavně Ramanova (od 5 cm^{-1}) a infračervená (od 50 cm^{-1}) spektra tří izomerů $1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$; $1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ a $1,12\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$. Spektra těchto izomerů jsou velmi podobná, nejintenzivnější oblast u Ramanových spekter izomerů je 760 cm^{-1} a u infračervených spekter je to oblast 720 cm^{-1} . V současné době jsou prostudována Ramanova a infračervená spektra celé řady KSB a většina jejich vibrací je v oblasti od $450\text{-}1\ 100\text{ cm}^{-1}$ [18].

2.4.2 Hmotnostní spektrometrie (MS)

Princip této metody je podrobněji popsán v kapitole 2.5. Hmotnostní spektrometrie je velmi cenná metoda v chemii boru zejména z pohledu strukturního a analytického. Umožňuje identifikaci KSB na základě techniky založené na existenci dvou stabilních izotopů boru ^{10}B a ^{11}B . Přirozeně se vyskytující poměr izotopů boru ^{11}B a ^{10}B je asi 80%:20%. Spektra KSB mají své charakteristické struktury, a to multiplety, které se liší od jiných typů sloučenin. Pro běžné analytické účely jsou polyizotopická spektra dostačující. Ta obsahují kombinaci izotopů boru ^{10}B a ^{11}B . Monoizotopická spektra jsou tvořena lehčími izotopy boru ^{10}B a umožňují přímé srovnání látek [17].



Obrázek 11: Spektrum charakteristické pro KSB. a) $(\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11})_2$, b) $(\text{C}_4\text{B}_{20}\text{H}_{18})_2$

Pro měření KSB hmotnostní spektrometrií se obvykle používá jako analyzátor iontová sférická past s ionizací elektrosprejem (ESI). Pro analýzu pomocí ESI se obvykle KSB rozpouští v acetonitrilu nebo methanolu. ESI je velmi měkká ionizační technika, která je velmi vhodná pro ionizaci boranových solí a vyhýbá se problémům spojených s ostatními hmotnostními technikami. Zdroj ESI má větší vstupní otvory sběrného kužele, vyšší schopnost vstřikování vzorku a fokusující jednotku, která zlepšuje citlivost a snadnost použití. ESI je využitelný pro analýzu sloučenin boru i s vysokou molekulovou hmotností a umožňuje ionizaci za použití rozpouštědla, protože neprodukuje jeho signály. Spektra KSB jsou zaznamenávána v pozitivním a negativním módu. Obvykle spektra v negativním módu poskytují více informací o struktuře molekuly. V podmínkách tandemové hmotnostní spektrometrie MS/MS zvyšující se hodnota kolizní energie způsobuje fragmentace analyzovaného iontu. Stupeň fragmentace závisí také na střídavém napětí amplitudy. Jako kolizní plyn v iontové pasti se obvykle používá helium.

Další ionizační technika, která se využívá v chemii boru, je elektronová ionizace (EI) v pozitivním módu. Tento způsob ionizace však není příliš vhodný, protože je potřeba před ionizací převést KSB do plynné fáze, při ionizaci dochází k rozsáhlé fragmentaci a spektra jsou velmi složitá [19,20]

2.4.3 Nukleární magnetická rezonance (NMR)

Nukleární magnetická rezonance je metoda založená na analýze magnetických momentů atomových jader. Přestože základní známé struktury KSB byly určeny pomocí rentgenové krystalografie, většina struktur KSB byla odhalena a popsána metodou ^{11}B NMR spektrometrie. Úspěšné stanovení KSB nukleární magnetickou rezonancí je založeno na informacích dostupných z ^{11}B NMR spektra, které umožňuje stanovit celkové množství počtu atomů boru ve vzorku. Spektra také umožňují určit, do které skupiny lze sloučeninu boru zařadit, např. *closo*-sloučeniny ukazují pouze přítomnost BH dubletů, *arachno*-sloučeniny vykazují přítomnost jednoho nebo dvou B-H₂ tripletů. U *closo*-sloučenin jsou chemické posuny 10 – 20 ppm a u *nido*- a *arachno*-sloučenin 30 – 60 ppm. V chemii boru se také využívají metody ^1H a pro karborany ^{13}C NMR spektroskopie. Pro výpočet ^{11}B a ^{13}C chemických posunů KSB se nejčastěji používají výpočetní metody GIAO (gauge including atomic orbitals) a IGLO (individual gauge for localized orbitals) [21,22].

2.4.4 Kapalinová chromatografie (LC)

Vysokoúčinná kapalinová chromatografie se ukázala jako vhodná metoda pro separaci a stanovení KSB. Pro jejich separaci se používá systém kapalina-tuhá fáze, systém obrácených fází, systém iontové výměny a chirální separace. Pro systém kapalina-tuhá fáze se separace některých vyšších boranů, heteroboranů a jejich derivátů (např. 5,6-C₂B₈H₁₂, 6,8-SCB₇H₁₁, 1-SB₁₁H₁₁) byl použit silikagel jako adsorbent a jako mobilní fáze n-heptan, dichlormethan a acetonitril. Vhodný adsorbent pro separaci derivátů 1,2-dikarba-*closo*-dodekaboranu je styren-divinylbenzen, pro separaci izomerů dikarba-*closo*-dodekaboranu se osvědčil uhlík. Při analýze metallaboranů se používá jako mobilní fáze dichlormethan, heptan a isopropanol. Systém obrácených fází pro separaci KSB je omezený díky jejich reaktivitě s vodou a protickými rozpouštědly. Tato metoda je vhodná pro deriváty dikarba-*closo*-dodekaboranu, protože vykazují dostatečnou stabilitu v těchto prostředích. V posledních letech získal velkou výzkumnou pozornost k separaci anionaktivních druhů boranů a metallaboranových aniontů systém obrácených fází s opačnými ionty v mobilní fázi. Pro

system iontové výměny se k analýze monosubstituovaných derivátů *closo*-dodekahydrododekaborátových aniontů $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ a zvláště pro halogenderiváty (Cl, Br, I) a jejich izomery používá sorbent Separon HEMA (hydroxyethylmethakrylát). Prvotní výzkumy se zaměřovaly hlavně na přítomnost kationtů a aniontů v mobilní fázi, na vlastnosti a koncentrace elektrolytu, pH a teplotu separace. Optimální podmínky byly dosahovány se sorbenty Separon HEMA BIO 300 a Separon HEMA BIO 1000 s použitím 0,1 – 0,5 M roztoku $NaClO_4$ v 0,01 M fosfátovém pufru (pH 8,5) jako mobilní fáze. Při detekci sloučenin se použil UV detektor v rozsahu vlnových délek 200 – 210 nm. Úspěšná chirální separace více než padesáti boranů a metallaboranů byla provedena s β -cyklodextrinem jako selektorem. Chirální separace není vhodná pro separaci aniontových KSB. Chirálních separací aniontových KSBs β -cyklodextrinem se podařilo dosáhnout kapilární elektroforézou [23,24].

2.4.5 Kapilární elektroforéza (CZE)

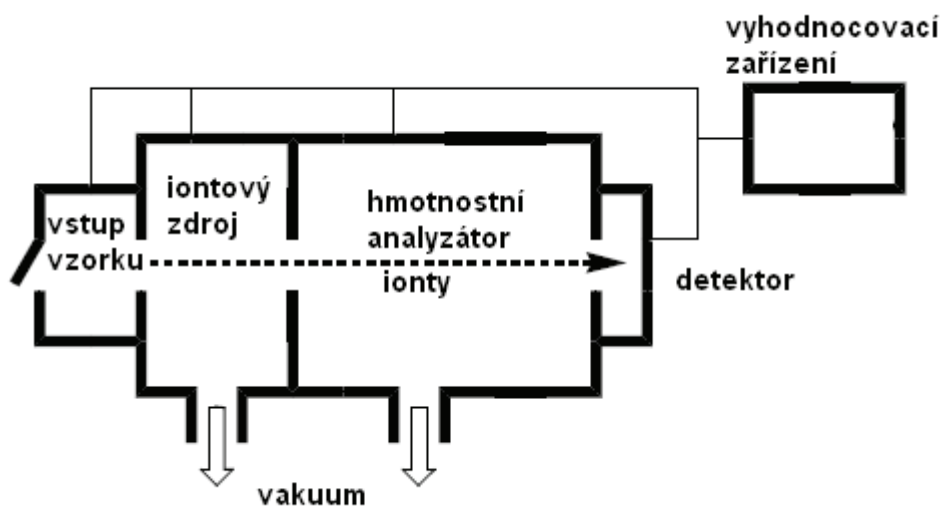
Kapilární elektroforéza je vhodná pro chirální separaci klastrových sloučenin boru s cyklodextriny. Elektroforetická chirální separace KSB s cyklodextriny vyžaduje při fotometrické detekci jako rozpouštědlo vodné roztoky methanolu. Použitelné koncentrace methanolu jsou určeny podle zvoleného cyklodextrinu. Nejuniverzálnějším selektorem je β -cyklodextrin a je vhodný pro separaci aniontových KSB. Zcela nevhodným chirálním selektorem je γ -cyklodextrin. Ten se rozkládá tak rychle, že při separacích nelze mobility aniontových KSB reprodukovat. Pokud separované sloučeniny neobsahují exo-skeletální substituenty se slabě kyselými nebo slabě bazickými skupinami, není třeba základní elektrolyt pufrovat. Nevýhodou cyklodextrinů je jejich nestabilita v roztocích obsahujících vodu [7,24].

2.5 Hmotnostní spektrometrie (MS)

Hmotnostní spektrometrie je analytická metoda, která využívá pohyb urychlených iontů v kombinaci elektrických a magnetických polí ve vysokém vakuu ke zjištění hmotnosti příslušných molekul. Poprvé hmotnostní spektrometrii použil v roce 1913 J. J. Thomson k analýze tzv. „pozitivních paprsků“ z výbojů a v popisu pozorovaných hmotností neonu podal první důkaz, že vedle izotopů radioaktivních prvků mohou existovat i izotopy stabilní. F. W. Aston přístroj zdokonalil a nazval ho hmotnostním spektrometrem. V letech 1919 – 1925 spolu s G. P. Dempsterem popsali většinu stabilních izotopů. Od té doby byly hmotnostní spektrometrie účinně analyzovány směsi plynů nebo zplynitelných kapalin. V roce 1942 byl konstruován první komerční přístroj, který byl použit k identifikaci produktů destilace ropy. První knihovna hmotnostních spekter byla založena v roce 1947. Od padesátých let minulého století nastal mocný rozvoj hmotnostní spektrometrie a jejích aplikací v nejrůznějších oblastech vědy a zároveň se rozvíjely metody analýzy hmotnosti ionizovaných částic. V této době se také vyvíjely kombinované metody GC/MS, LC/MS, MS/MS a ICP/MS, které pak vedly k velkému rozšíření komerčních přístrojů. První přístroj vlastní konstrukce byl v ČSR zkonstruován v roce 1953 a první komerční kombinovaný přístroj GC/MS byl v roce 1967 zakoupen na VŠCHT Praha [25,26].

Hmotnostní spektrometrie je velmi citlivá metoda, umožňuje identifikovat látky v množství kolem 10^{-9} g a detekovat v množství kolem 10^{-15} g. Hmotnostní spektrometr je iontově optické zařízení, které ze směsi plynných molekul, jejich nenabitých fragmentů a iontů separuje nabitě částice podle hodnoty podílu jejich hmotnosti a náboje m/z . Během převádění molekul na ionty vznikají nejen ionty celých molekul (molekulární ionty), ale také četné fragmenty molekul, a to jak s nábojem, tak i bez něho. Registrací molekulárních

a fragmentových iontů se získá záznam, který je charakteristický pro danou látku, podle typu ionizace podává informace o její struktuře a na jeho základě lze zpravidla strukturu měřené látky odvodit nebo potvrdit. Hmotnostní spektrometr tvoří vstupní systém, iontový zdroj, analyzátor, detektor a počítač (obr. 12). Ionový zdroj vytvoří ionty, jež se v iontově optickém systému fokusují na úzký svazek, urychlují a přicházejí do analyzátoru. Ionty jsou separovány jedním nebo více analyzátorů, které jsou tvořeny kombinací elektrických a magnetických polí, nebo je separace založena na měření rychlosti iontů. Hmotnostní spektrometr pracuje v prostředí nízkých tlaků – ve vakuu [27].



Obrázek 12: Schéma hmotnostního spektrometru [29]

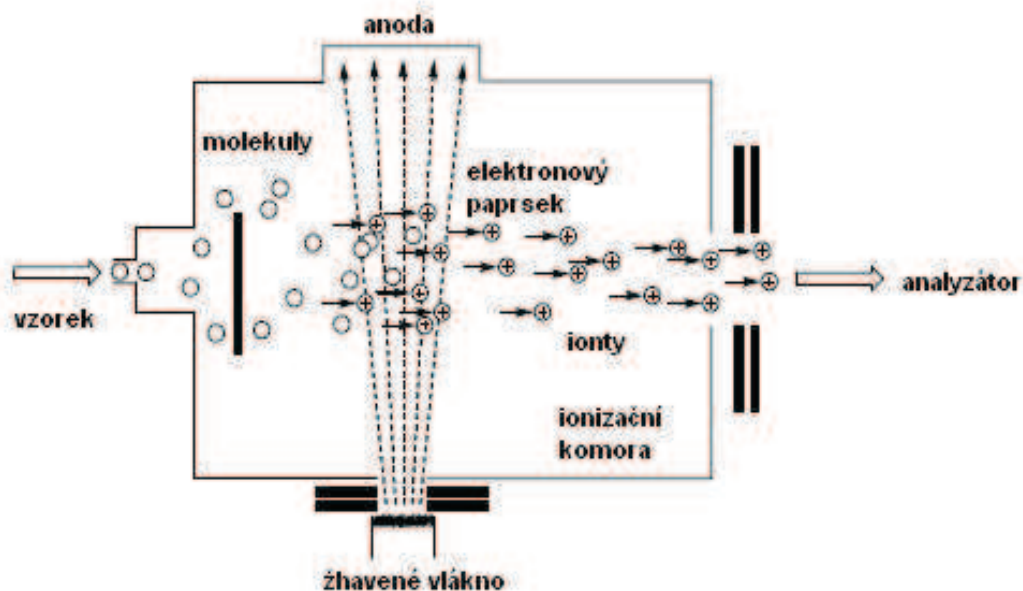
2.5.1 Iontové zdroje

Iontové zdroje vytváří ionty v plynné fázi a zrychlují jejich putování do hmotnostního analyzátoru. Ionizační účinnost zdroje musí být tak vysoká, aby dostatečný podíl částic neutrálního vzorku byl převeden na ionty, schopné analýzy ve hmotnostním spektrometru. Požadovaný výstup iontového proudu zdroje je 10^{-10} A. Materiály používané pro iontové zdroje jsou pevné látky, jako nichrom a nerezavějící ocel. Kovy nesmějí být katalytické nebo reaktivní [28].

2.5.1.1 Elektronová ionizace (EI)

Elektronová ionizace je nejběžněji používanou a velmi vyvinutou ionizační metodou. Molekuly vzorku v plynném stavu jsou ionizovány interakcí s energeticky bohatými elektrony, tak vzniká molekulární iont, který se dále může rozpadat na jednotlivé fragmenty. Tlak plynu v ionizační komoře je 1 až 10^{-5} Pa. Základními prvky iontového zdroje je vlákno z wolframu nebo rhenia, emitující elektrony, a anoda umístěná tak, aby svazek elektronů mohl procházet přes ionizační oblast. Dále jsou ve zdroji umístěny vysokonapěťové elektrody pro urychlení kladných iontů, vznikajících působením elektronů. Elektrony, které jsou uvolňovány termickou emisí elektricky vyhřívaného vlákna, jsou selektivně urychlovány potenciálovým rozdílem 70 eV mezi vláknem a anodou (obr. 13). Proudů elektronů v iontovém zdroji jsou asi 100 - 200 μ A, což způsobuje, že každá biliontá molekula se stává iontem. Proud iontového svazku je 10^{-7} - 10^{-14} A [29]. Rozsah elektronové ionizace je zhruba

do 1 000 Da a tato technika může být aplikována na prakticky všechny těkavé sloučeniny. Tento ionizační zdroj se většinou používá při spojení plynové chromatografie s hmotnostní spektrometrií [29].



Obrázek 13: Schéma EI iontového zdroje [29]

2.5.1.2 Chemická ionizace (CI)

Při chemické ionizaci se nejprve ionizuje reakční plyn kombinací elektronové ionizace a iontově-molekulárních reakcí. Chemická ionizace probíhá za poměrně vysokého tlaku 0,5 - 1 Torr. Vzniklá směs iontů reakčního plynu ionizuje molekuly organické látky. Jako reakční plyny se používají methan, isobutan, methanol, amoniak a další. Např. u methanu probíhají reakce, jimiž vzniká složitá směs iontů. Ve směsi převládají ionty CH_5^+ (47 %), C_2H_5^+ (41 %) a C_3H_5^+ (6 %). Při chemické ionizaci dochází ke srážce iontu a molekuly, které jsou mnohem těžší než elektron, a doba vzájemného působení je dostatečně dlouhá na úplnou redistribuci energie mezi oběma částicemi. Jako důsledek iontově-molekulárních reakcí iontů A^+ s molekulami B se tvoří nabitě částice B^+ , které se mohou dále srážet s nenabitými částicemi A, což vede k redistribuci vibrační a rotační energie. Základním píkem spektra je quasi-molekulární iont, tj. molekulární iont zvětšený nebo zmenšený o určitý inkrement odpovídající použitému reakčnímu plynu. Při chemické ionizaci vznikají jak pozitivní, tak negativní ionty [27]. Rozsah chemické ionizace je do 1 000 Da. Vzorek musí být těkavý a teplotně stálý. Na rozdíl od elektronické ionizace má chemická ionizace jednodušší hmotnostní spektra. Výsledky závisí na typu reakčního plynu, tlaku a reakčním čase [29].

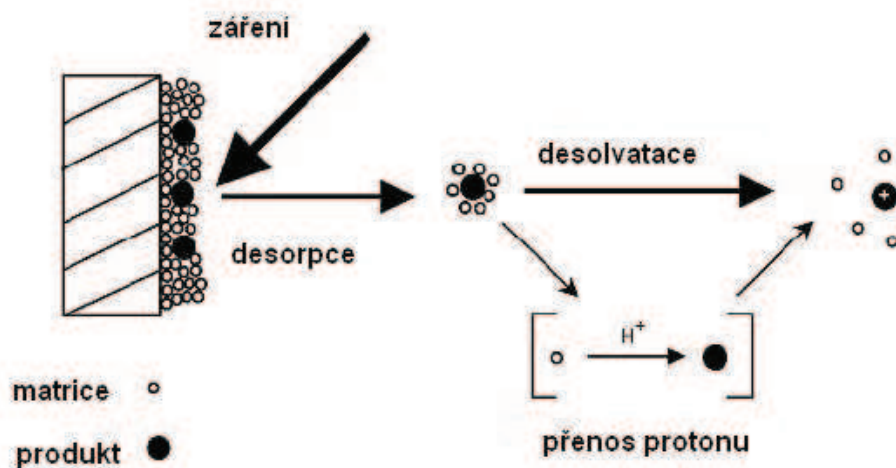
2.5.1.3 Ionizace/desorpce polem (FI/FD)

Ionizace a desorpce polem probíhá působením silného elektrického pole, řádově $10^7 - 10^8 \text{ V/cm}$, vytvořeného mezi ostrými hroty nebo hranami. Odstranění elektronu probíhá tunelovým jevem s menším přenosem vnitřní energie na molekulární iont než při elektronové ionizaci. Rozdíl mezi FI/ FD spočívá v tom, že u FI se molekuly ionizují v plynné fázi a u FD probíhá z pevné fáze. Vzorek se desorbuje v ionizované formě přímo z povrchu jedné

z elektrod [26]. FI/FD patří mezi velmi měkké ionizační techniky. Umožňují analyzovat organokovové sloučeniny a polymery nízké molekulové hmotnosti. Typický rozsah pro FD je asi 2 000 – 3 000 Da, pro FI je to do 1 000 Da. Při spojení s těmito technikami se používají sektorové analyzátory [29].

2.5.1.4 Ionizace laserem za účasti matrice (MALDI)

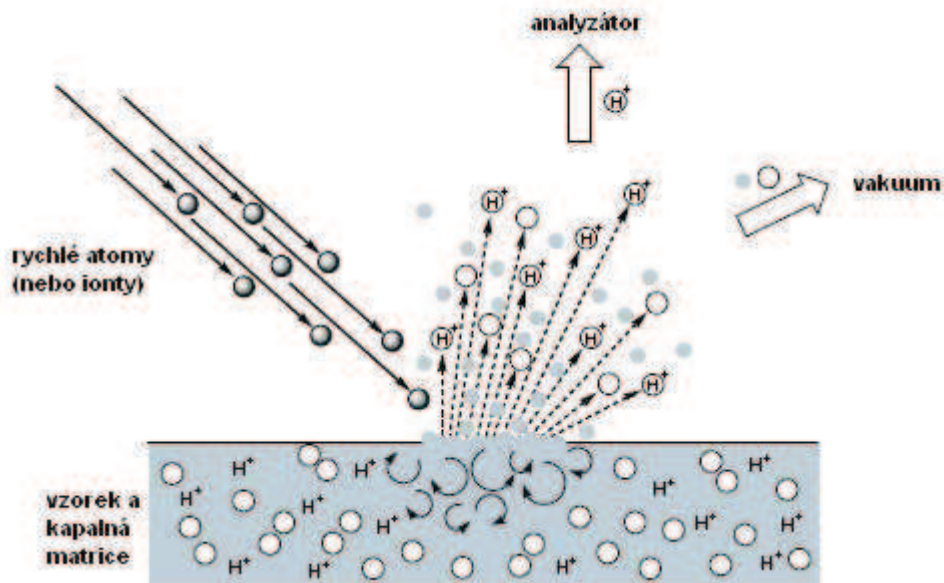
Při ionizaci laserem za účasti matrice se matrice aktivně účastní ionizačního procesu. Ta absorbuje UV nebo IR záření a přeměňuje je na excitační energii, kterou předává molekulám analyzované látky, čímž dochází k jejich ionizaci (obr. 14). Důležitý je výběr vhodné matrice, jde většinou o pevné, často aromatické látky, jako jsou např. kyselina nikotinová, kyselina α -kyano-4-hydroxyskořicová a kyselina 3 β -indolakrylová. Dále je důležitý velký přebytek matrice nad vzorkem, což zaručuje dostatečnou separaci měřených molekul a zabraňuje jejich vzájemné interakci. Technikou MALDI byly získány vynikající výsledky při měření molekulárních hmotností velkých molekul, zejména bílkovin, oligosacharidů, glykolipidů a oligonukleotidů. Hranice možností MALDI je velikost molekuly kolem 1 500 000 Da [27]. Ionizaci laserem lze provést i bez přítomnosti matrice, označuje se jako desorpce/ionizace laserem (LDI). Při této metodě je vzorek bombardován fotony z laseru, který je umístěn vně iontového zdroje. Fotony procházejí do zdroje ke vzorku opticky propustným okénkem [26].



Obrázek 14: Schéma iontového zdroje MALDI [29]

2.5.1.5 Ionizace rychlými atomy a ionty (FAB/SIMS)

Ionizace rychlými atomy nebo ionty patří k velmi používaným ionizačním technikám. V případě SIMS (hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů) dochází k ionizaci rychlými ionty, u FAB (bombardování rychlými atomy) dochází k ionizaci rychlými atomy. Vzorek je umístěn společně s matricí a případnou příměsí na vzorkovací terčič, ze kterého se uvolňují ionty bombardováním rychlými atomy (např. Xe, Ar) nebo primární ionty (např. Cs⁺) (obr. 15). Mechanismy působení obou metod jsou identické. Umožňují relativně snadno získat hmotnostní spektra a informace o velikosti molekuly i u nederivatizovaných, tepelně labilních a vysokomolekulárních sloučenin, až do 8 000 Da [29].



Obrázek 15: Schéma ionizace rychlými atomy nebo ionty [29]

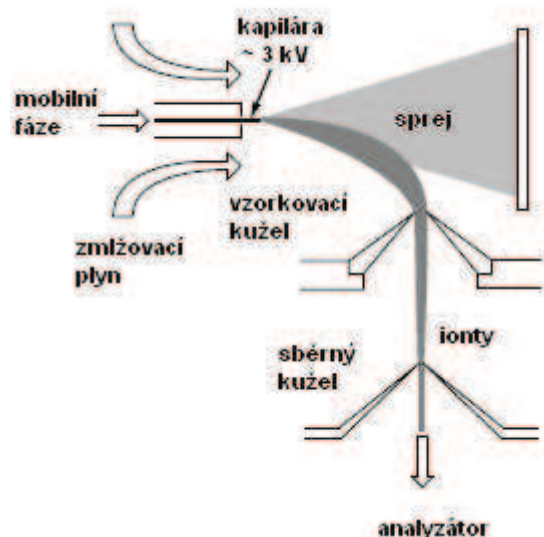
2.5.1.6 Ionizace thermosprejem

U thermospreje je přiváděn vzorek do kapiláry umístěné v elektricky vyhřívaném měděném bloku. V kapiláře se rozpouštědlo částečně odpaří a rychlý proud vzniklé páry unáší neodpařené kapičky společně s molekulami analyzovaných látek úzkým otvorem výstupní trysky do vyhřívaného iontového zdroje, kde se odpaření a ionizace dokončí. Vzniklé ionty se odrážejí od odpuzovací elektrody a vstupují do hmotnostního analyzátoru. Pro optimalizaci citlivosti je důležité správné nastavení teploty vyhřívaného bloku s tryskou i teploty zdroje [26].

2.5.1.7 Ionizace elektrosprejem (ESI)

Ionizace elektrosprejem je v současné době jednou z nejvýznamnějších ionizačních technik. Elektrosprej tvoří sprejovací kapilára, na kterou je vkládáno vysoké napětí (3 – 5 kV). Vnitřní průměr kapiláry je 0,1 - 0,2 mm. Vzorek je přiváděn při atmosférickém tlaku do iontového zdroje křemennou kapilárou, která prochází kapilárou sprejovací. K vnějšímu povrchu sprejovací kapiláry je přiváděn zmlžovací plyn a pro zajištění větších průtoků lze navíc do spreje přivádět pomocný plyn, většinou se jedná o dusík [30], který pomáhá odpařování rozpouštědla. Vlivem vzájemného působení tlaku kapaliny, povrchové tenze a vysokého pole vytvořeného na povrchu roztoku vznikají nabitě kapičky. Z těchto kapiček se uvolňují plynné ionty, které jsou vztahovány a fokusovány iontovou optikou do hmotnostního analyzátoru [27] (obr. 16). Aby bylo dosaženo co největší účinnosti ionizace, je žádoucí optimalizovat napětí vkládané na sprejovací kapiláru, průtoky plynů, průtok vzorku, popř. pomocné kapaliny, napětí na vstupu do vakuované části hmotnostního spektrometru, teplotu vstupní kapiláry, resp. teplotu plynu proudícího proti spreji. Při práci s malými průtoky v jednotkách $\mu\text{l}/\text{min}$, nejvýše 10 – 20 $\mu\text{l}/\text{min}$, je používán jednoduchý elektrosprej založený na tvorbě aerosolu rozprašováním v elektrickém poli. Pro práci při vyšších průtocích (několik set $\mu\text{l}/\text{min}$ i více než 1 ml/min) se používá pneumatické rozprašování nebo působení ultrazvuku, které podporují vznik aerosolu a elektrické pole zajišťuje produkci nabitých kapek. Tyto iontové

zdroje umožňují sprejování vodných roztoků a dovolují vkládat nižší napětí, což snižuje riziko elektrického výboje. Realizace pneumatického elektrospreje označovaného i jako iontový sprej je snazší oproti ultrazvukovému. Iontový sprej umožňuje nejen zvýšit průtok, ale hlavně umístit výstup rozprašovače mimo osu spektrometru, tím nejen že sníží množství rozpouštědla vstupujícího do hmotnostního spektrometru, ale především zabrání tomu, aby netěkavé pufrý používané při separaci zablokovaly vstupní otvor do spektrometru. Elektrosprej je technika, která pracuje ve spojení kapalinové chromatografie s hmotnostní spektrometrií a je vhodná pro analýzu polárních až iontových látek [30].



Obrázek 16: Schéma elektrospreje [30]

2.5.1.8 Chemická ionizace za atmosférického tlaku (APCI)

Chemická ionizace za atmosférického tlaku je technika podobná elektrospreji. Na kapiláru však není vloženo napětí jako u elektrospreje, ale k ionizaci dochází pomocí koronárního výboje. V iontovém zdroji se nejdříve rychle odpaří mobilní fáze ve vysoké teplotě 300 – 650 °C, která vyhřívá zónu na konci kapiláry. Vložením vysokého napětí (cca 3 kV) na výbojovou elektrodu vzniká koronární výboj a ten ionizuje molekuly mobilní fáze v plynném stavu. Ionty, které vznikají z mobilní fáze, slouží jako reakční plyn pro ionizaci molekul analytu. Chemická ionizace za atmosférického tlaku je velice citlivá technika, používá i bezvodých mobilních fází a průtoků až do 2 ml/min [26].

2.5.1.9 Ionizace nanoelektrosprejem (NanoESI)

Nanoelektrosprej je založen na stejném principu jako elektrosprej. Nejde jen o zmenšení elektrospreje, ale záleží na rychlosti toku a velikosti kapiček, což se pohybuje obojí v nanojednotkách. Nanoelektrosprej tvoří cca 20 mm dlouhá kapilára kónického tvaru, jejíž konec je zúžen na vnitřní průměr 1 – 2 μm. Vnější povrch takto vzniklé trysky je pozlacen, aby se na něj dalo vložit napětí. Vzorek se vstříkuje přímo do nanoelektrospreje a typický průtok je od 20 do 40 nl/min. Výhoda nanoelektrospreje je v jeho velké citlivosti, která je asi 500 krát větší než u elektrospreje [30].

2.5.1.10 Fotoionizace (PI)

Fotoionizace pracuje podobně jako elektronová ionizace. Rozdíl spočívá v tom, že fotoionizace používá k ionizaci molekul paprsek fotonů, elektronová ionizace paprsek elektronů. Využívá se zejména fotoionizace za atmosférického tlaku (APPI), která ionizuje molekuly UV zářením. Zdrojem tohoto záření bývá kryptonová výbojka, která vydává fotony o energii 10 až 10,6 eV. K ionizaci molekul fotony lze použít přímou ionizaci nebo ionizaci přes dopant. Nejběžněji užívanými dopanty jsou toluen a aceton. Při ionizaci přes dopant dochází ke zvýšení koncentrace ionizovaných molekul a tím ke zvýšení účinnosti ionizace analytu. Fotoionizace je vhodná pro látky, které nelze ionizovat metodou APCI a ESI [31].

2.5.2 Analyzátoři iontů

Z iontového zdroje vystupuje směs obsahující ionty různých hmotností m nesoucí jeden nebo více nábojů z a je třeba tyto ionty před detekcí rozlišit. K rozlišení iontů podle jejich poměru m/z slouží hmotnostní analyzátoři. Kvalita rozlišení iontů je charakterizována jako rozlišovací schopnost [29].

2.5.2.1 Sektorové analyzátoři

Magnetický analyzátor (B)

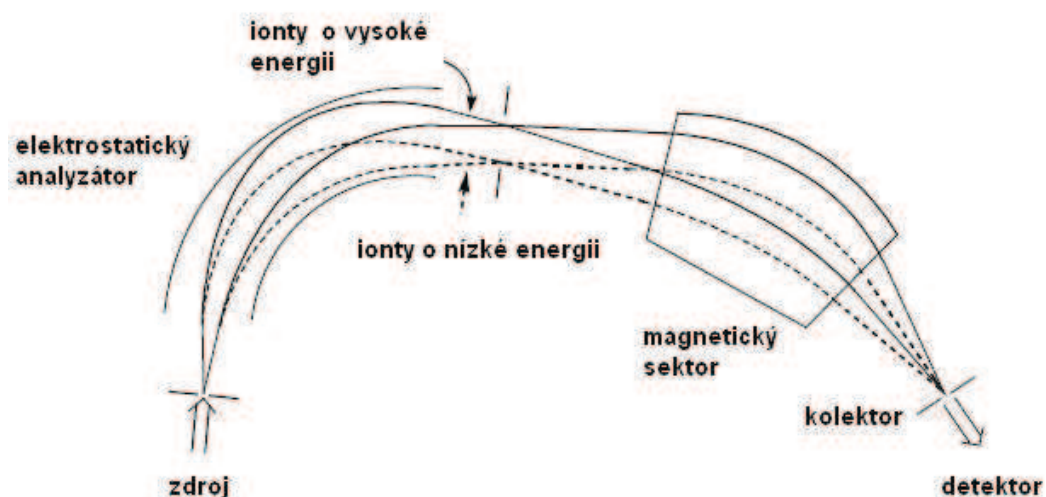
Magnetický analyzátor se začal používat jako první analyzátor a dlouhou dobu se používal samostatně. Byl to permanentní magnet následovaný elektromagnetem v různých provedeních za účelem dosažení co největší rozlišovací schopnosti a velkého hmotnostního rozsahu. Rovnice magnetického hmotnostního spektrometru je $m/z = B^2 r^2 / 2V$, která udává, že při konstantních hodnotách indukce magnetického pole B a urychlovacího napětí V je každá účinná hmota m/z úměrná poloměru dráhy iontu r . Změnou parametru B se docílí toho, že se na kolektor postupně dostanou ionty všech hmotností obsažených v iontovém svazku [30].

Elektrostatický analyzátor (E)

Elektrostatický analyzátor lze si představit jako kondenzátor se zakřivenými plochami, mezi kterými vede dráha iontů. Zabezpečuje fokusaci iontů podle energie. Rovnice elektrostatického analyzátoru $r = 2V/E$, která udává, že ionty, jež byly urychlené napětím V a prošly stejnorodým elektrickým polem intenzity E , mají stejný poměr zakřivení dráhy r nezávisle na hodnotách poměru m/z [30].

Sektorové spektrometry s dvojitou fokusací (B, E)

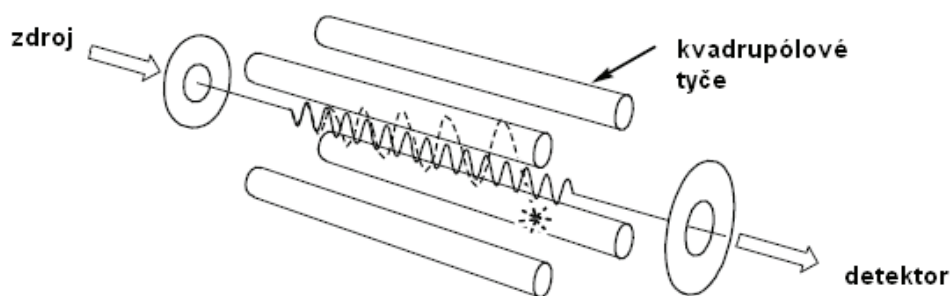
Kombinace elektrostatického a magnetického analyzátoru představuje hmotnostní spektrometr s dvojitou fokusací. Geometrie tohoto analyzátoru je uspořádaná takovým způsobem, že ionty o stejné hmotnosti, ale rozdílných energií se sbíhají ve sběrači (obr. 17). Nejjednodušší pracovní režim magnetického sektoru udržuje urychlovací napětí a elektrostatický sektor konstantní napětí a mění se magnetické pole. Ionty, které mají konstantní kinetickou energii, ale různou hodnotu m/z , jsou přeneseny do ohniska štěrbin detektoru o různých intenzitách magnetických polí. Výhodou sektorových analyzátorů je vysoké rozlišení, citlivost a dynamický rozsah. Naopak tyto analyzátoři jsou velmi velké a drahé, nejsou vhodné pro pulsově ionizační metody (např. MALDI), propojení se zdroji atmosférického tlaku (např. ESI) je složité [29].



Obrázek 17: Uspořádání elektrostatického a magnetického pole sektorového přístroje s dvojitou fokusací podle Niera a Johnsona [29].

2.5.2.2 Kvadrupólový hmotnostní analyzátor (Q)

Kvadrupólový hmotnostní analyzátor tvoří čtyři kovové paralelní tyče. Mezi každý pár protilehlých a elektricky spojených tyčí je vloženo stejnosměrné a radiofrekvenční napětí (obr. 18). Ionty nejsou zrychleny před vstupováním do kvadrupólu na rozdíl od jiných analyzátorů. Kladný iont vstupující na kvadrupól je tažen směrem k negativně nabitě tyči, pokud ale změní polaritu, dosahuje toho, že iont změní svůj směr. Stabilní dráhy iontů o určitém poměru m/z jsou přenášeny zařízením, zatímco ionty s jinou hodnotou m/z mají nestabilní dráhy a ztrácí se srážkami s tyčemi. K popisu trajektorií iontů v elektrickém poli kvadrupólu se využívají diferenciální rovnice druhého řádu, známé jako Mathieuovy rovnice [29].

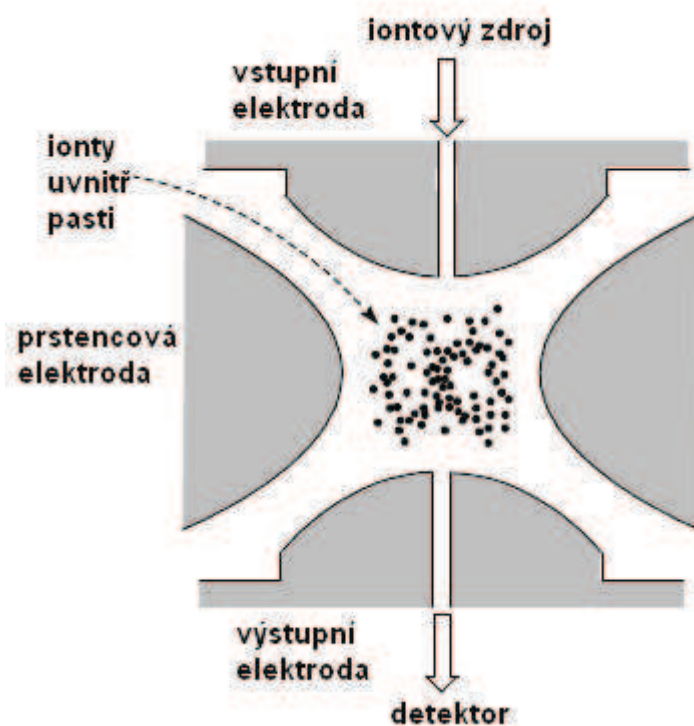


Obrázek 18.: Schéma kvadrupólového hmotnostního analyzátoru [29].

2.5.2.3 Sférická iontová past (3D-IT)

Sférická iontová past je tvořena třemi elektrodami, z nichž je jedna střední prstencová s hyperbolickým průřezem a dvě kruhové koncové rovněž s hyperbolickým průřezem, které prsteneček volně uzavírají. Obě koncové elektrody jsou uzemněny a na střední prsteneček se při konstantní frekvenci přivádí vysokofrekvenční napětí s měnící se amplitudou (obr. 19). Všechny ionty nad určitou hodnotu m/z , které odpovídají amplitudě vysokofrekvenčního napětí, mají trajektorie a ty je udržují uvnitř elektrod. Jestliže se vysokofrekvenční amplituda zvyšuje, potom se ionty s rostoucí hodnotou m/z postupně stávají nestabilní a jsou vypuzeny z pasti. Tento jev se nazývá hmotnostně selektivní nestabilita.

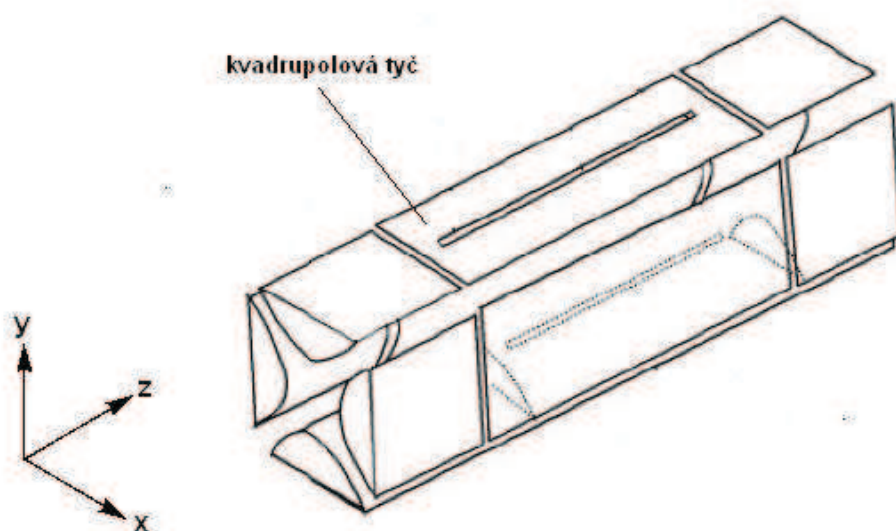
Do pasti se otvorem jedné z kruhových elektrod vnáší puls elektronů, které ionizují plynný vzorek, anebo ionizace probíhá mimo past a do pasti jsou vnášeny přímo ionty. Střední prstencová elektroda je přitom udržována na nízké hodnotě amplitudy, aby zadržela všechny ionty, které se během ionizačního procesu vytvořily. Vysokofrekvenční amplituda se pak skenuje směrem nahoru. Z pasti jsou tímto způsobem otvorem ve středu druhé kruhové elektrody do detektoru postupně vypuzovány ionty se vzrůstající hodnotou m/z [27]. Do iontové sférické pasti se zavádí helium jako tlumící plyn, který je uvnitř udržován, aby odstranil nadbytečnou energii iontů. Iontová past je poměrně levná a pracuje v mnohem vyšším tlaku než většina analyzátorů. Výhodou je její malá velikost a vysoká citlivost. Hmotnostní rozsah je okolo 2 000 m/z . Maximální rozlišení může být 4 000, ale většinou je maximum 2 000 a pro menší modely 1 000 [29].



Obrázek 19: Schéma sférické iontové pasti [29]

2.5.2.4 Lineární iontová past (LIT)

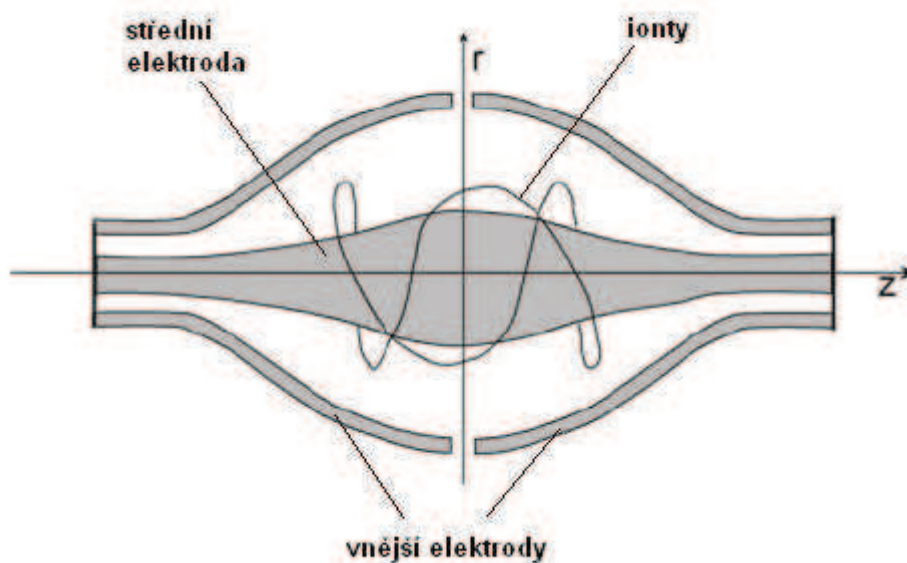
Lineární iontovou past tvoří čtyři kvadrupolové tyče ukončené čočkami, které umožňují účinnější akumulaci iontů uvnitř pasti. V lineární iontové pasti jsou ionty chlazené srážkami s inertním plynem a letem podél osy z mezi konci elektrod a současně ionty kmitají v rovině xy díky působení radiofrekvenčního napětí na elektrody. Navíc působení stejnosměrného napětí na koncové části kvadrupolu dovoluje zachycení iontů uvnitř pasti (obr. 20). Ionty zachycené uvnitř pasti mohou být vypuzeny podél osy pasti (axiálně) nebo kolmo k ose pasti (radiálně). Výhodou lineární iontové pasti je vyšší kapacita zachycených iontů než u sférické iontové pasti. Další výhodou je vyšší efektivita záchytu iontů, která může dosahovat více než 50 %, u sférické iontové pasti je to jen 5 % [31].



Obrázek 20: Schéma lineární iontové pasti [31]

2.5.2.5 Orbitrap

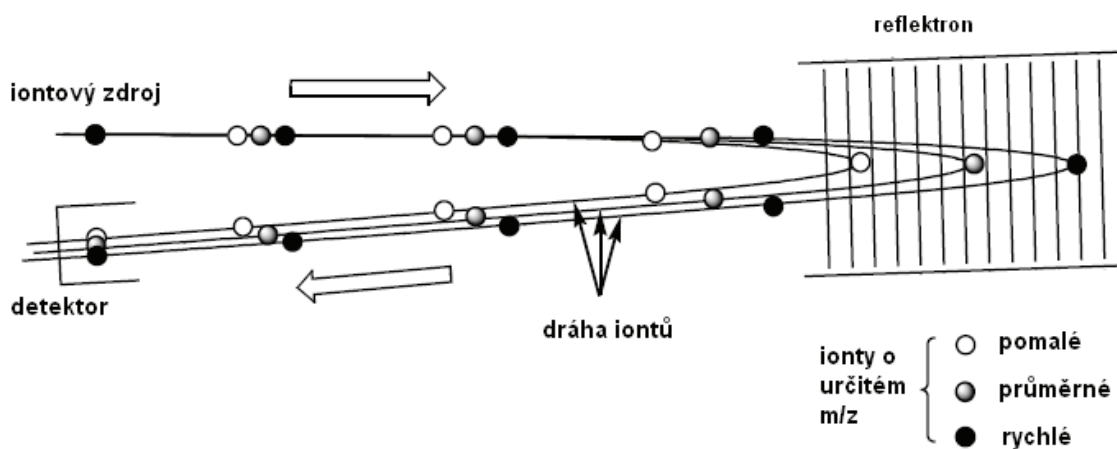
Orbitrap je nejnovější typ hmotnostního analyzátoru. Je to vlastně kombinace lineární iontové pasti a hmotnostního spektrometru s Fourierovou transformací. Orbitrap je elektrostatická iontová past, jejíž vnější část tvoří elektroda tvaru válce rozdělená na dvě stejné části s malou mezerou. Střední elektroda má tvar vřetena a její maximální průměr je 8 mm. Ionty se vnášejí do elektrostatického pole mezerou mezi dvěma částmi vnější elektrody a začínají kmitat ve složitých spirálách kolem střední elektrody (obr. 21). Výhodou tohoto analyzátoru je vysoká přesnost a správnost a velmi vysoké rozlišení. Typické rozlišení komerčního přístroje je okolo 130 000 [31].



Obrázek 21: Schéma iontového zdroje orbitrap [31]

2.5.2.6 Průletový analyzátor (TOF)

Průletový analyzátor je nejjednodušším hmotnostním analyzátozem. Rozděluje ionty na základě doby letu. Pulzy iontů z iontového zdroje získávají kinetickou energii a jsou urychleny do průletového analyzátoru $KE = \frac{1}{2}mv^2$. Ionty o konstantní rychlosti vstupují do průletové trubice, která je většinou 1m dlouhá. Na detektor dopadají nejprve nejlehčí ionty a nejtěžší naposledy. Ionty opouštějící iontový zdroj nemají stejné doby rozběhu ani stejné kinetické energie. Aby došlo ke kompenzaci těchto rozdílů, ke zlepšení výkonu a rozlišení, byl vyroben průletový hmotnostní analyzátor s reflektorem (obr. 22). Ionty s vyšší kinetickou energií proniknou hlouběji do reflektoru a mají delší dráhu letu než ionty s menšími kinetickými energiemi [29].



Obrázek 22: Schéma průletového analyzátoru s reflektorem [29]

2.5.2.7 Iontová cyklotronová rezonance (s Fourierovou transformací) (FTICR)

U iontové cyklotronové rezonance opisují ionty pod vlivem protínajícího se magnetického a elektrického pole cykloidální trajektorie s frekvencí $\omega_c = zV/m$, kde V je napětí elektrického pole, H intenzita magnetického pole, m hmotnost iontu a z náboj iontu. Ionty, které dopadají na stěny analyzátoru, jsou zabraňovány odrazovým potenciálem, který však není v oblasti kolektoru, kde jsou dopadající ionty registrovány jako iontový tok. Doba průchodu iontů analyzátozem je 5 - 10 ms, což umožňuje sledovat iontově-molekulární reakce. Iontová cyklotronová rezonance s Fourierovou transformací dosahuje velmi vysoké rozlišovací schopnosti, která je podmíněna dosažením vysokého vakua ($10^{-7} - 10^{-11}$ Pa) [30].

2.5.2.8 Tandemová hmotnostní spektrometrie (MS/MS)

Tandemovou hmotnostní spektrometrií se označuje spektrometrie s více analyzátory, které pracují téměř nezávisle a umožňují sledovat reakce probíhající ve spektrometru. Tímto způsobem lze např. detekovat produktové ionty ze zvoleného prekursoru nebo naopak se mohou ke zvolenému produktovému iontu najít jeho prekursory, případně detekovat prekursory eliminující stejné neutrální částice. Tandemová hmotnostní spektrometrie se používá ve dvou hlavních oblastech, a to k identifikaci látek ze směsí a ke studiu struktur iontů. Existuje celá řada tandemových přístrojů. Mohou to být např. sektorové přístroje, které se skládají z různého počtu magnetických a elektrických analyzátorů. Kvadrupólové tandemové spektrometry jsou složeny ze separačních a kolizních kvadrupólů kombinovaných popřípadě s iontovou pastí. Nejčastěji používaným kvadrupólovým tandemovým přístrojem je trojitý kvadrupól QQQ, kde střední kvadrupól tvoří nízkoenergetická kolizní cela, na niž je vloženo pouze vysokofrekvenční napětí. Dále se používají přístroje založené na uchování iontů, tj. iontová past a cyklotronová rezonance iontů pracující v tandemovém módu. U průletových analyzátorů se používá konfigurace TOF/TOF. Kombinací různých analyzátorů se získají tzv. hybridní spektrometry, např. geometrie BQ, BQQ, EQ, QEB, BEQQ, QTOF, BTOF, QETOF, EBET, QQTOF a další [27,30].

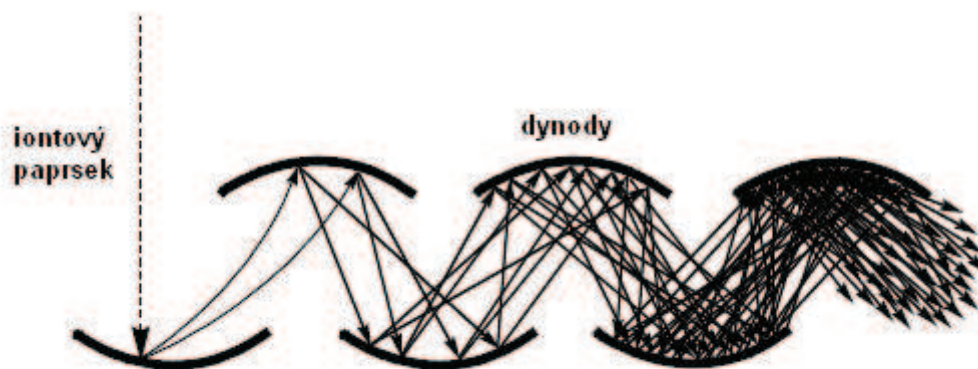
2.5.3 Detekce iontů

2.5.3.1 Faradayova klec (Faraday cup)

Faradayova klec je jednoduchý detektor, který tvoří konverzní elektroda (dynoda) z BeO nebo GaP miskového tvaru [32]. Kladné ionty dopadají na kolektor, kde se neutralizují elektrony, které přicházejí přes vysoko-ohmový odpor z uzemnění za vzniku napěťového pulzu. Velikost tohoto pulzu je úměrná počtu iontů a nábojů na iont, dopadlých na kolektor. Napěťový pulz je zesílen zesilovačem a registrován [26].

2.5.3.2 Elektronový násobič

Většina elektronových násobičů se konstruuje jako trubice, která se zužuje a do její širší části dopadají ionty. Potenciál širšího konce je negativní až -3 kV a postupně klesá k nule směrem k úzkému konci, který je uzemněn [32]. V elektronovém násobiči se využívá sekundární emise elektronů. Proud iontů z hmotnostního analyzátoru je fokusován na první dynodu, která emituje elektrony. Sekundární elektrony z dynody jsou urychleny a fokusovány na další dynodu, kde se emitují další sekundární elektrony. Tento proces se opakuje na dalších 10-20 dynodách (obr. 23). Elektronový násobič sice poskytuje v průměru o dva řády větší odezvu než Faradayova klec, ale přesnost se pohybuje v řádu desetin procent [26].



Obrázek 23: Schéma elektronového násobiče [29].

2.5.3.3 Detektor s konverzní dynodou a fotonásobičem

Detektor s konverzní dynodou a fotonásobičem tvoří konverzní elektroda, která mění náraz iontu na vyražený elektron. Tento elektron dopadá na fosforescenční stínítko a vyráží foton. Foton je zachycen fotonásobičem. Výhodou těchto detektorů je vysoká citlivost [32].

2.5.4 Interpretace hmotnostních spekter

Hmotnostní spektrum je soubor píků iontů, které získáme při analýze, a může být buď spojitě nebo čárové. Záznam spektra tvoří různě vysoké čáry, jejichž výška se udává v procentech výšky nejintenzivnějšího píku, tzv. základního píku. Ionty vzniklé v iontovém zdroji lze rozdělit na stabilní, které mají dobu života dostatečně dlouhou, aby vydržely až do detektoru, nestabilní, které se rozpadnou už v iontovém zdroji, a metastabilní, které disociují až po výstupu z iontového zdroje, kdekoli na dráze mezi iontovým zdrojem a detektorem. Nejdůležitějším píkem spektra je molekulární pík, který poskytuje hlavní informace o měřené látce. Obecně platí, že intenzita molekulárního píku odpovídá chemické stabilitě molekuly. Je třeba také zmínit, že při hmotnostně-spektrometrickém měření jsou detekovány jak ionty skládající se pouze z jednoho izotopu každého z přítomných prvků, tak ionty obsahující směs izotopů jednotlivých prvků, jedná se o tzv. izotopické píky. Vytvořené molekulární ionty mají většinou přebytek energie, která způsobuje jejich fragmentace. Fragmentační mechanismy vždy nemusí detailně odpovídat skutečným procesům probíhajícím při fragmentaci, ale jsou velmi užitečné, protože zobecňují experimentální poznatky získané studiem spekter modelových látek a umožňují vysvětlit a do jisté míry předpovědět fragmentaci látek neznámých. Při psaní fragmentačních mechanismů se často pohybujeme v oblasti dohadů, avšak je nutné dodržovat pravidla pro psaní fragmentačních mechanismů.

Pro úspěšnou interpretaci spekter je třeba důležité ionty ve spektru rozpoznat, najít mezi nimi souvislosti, aby bylo možné získat informace o měřené látce [27,33].

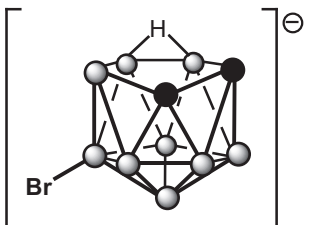
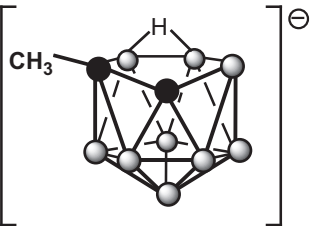
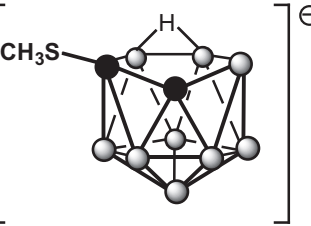
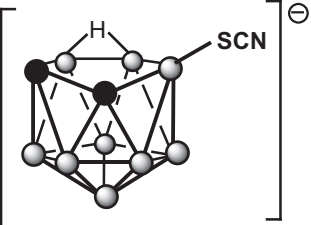
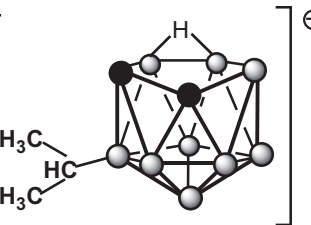
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

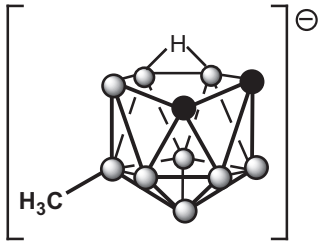
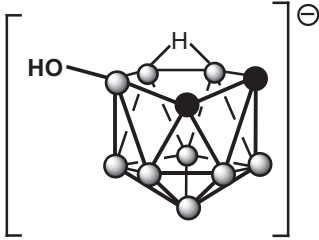
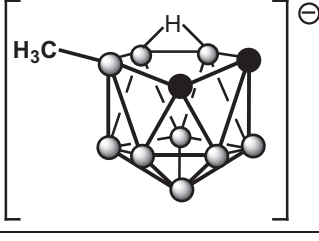
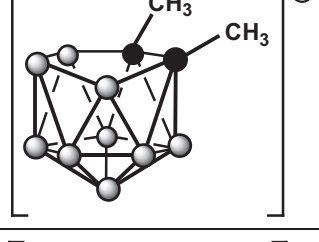
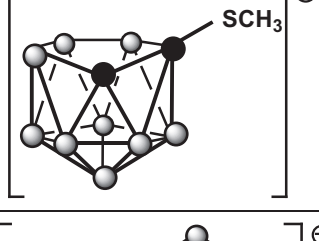
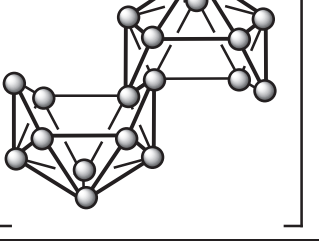
3.1 Zařízení, pomůcky a chemikálie

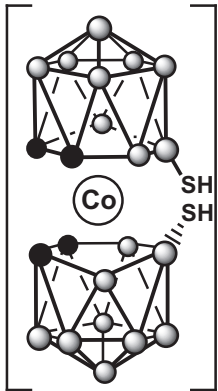
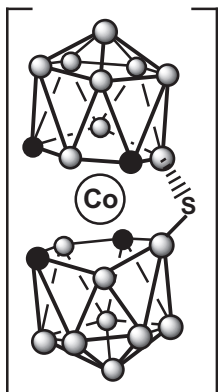
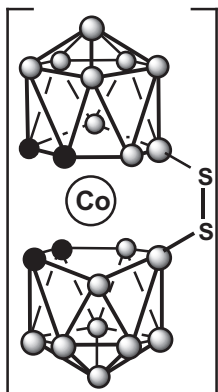
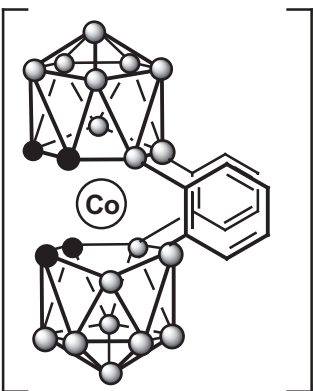
- Analytické váhy HR-120, A&D Instruments, Japonsko
- Acetonitril, Lach-ner, ČR

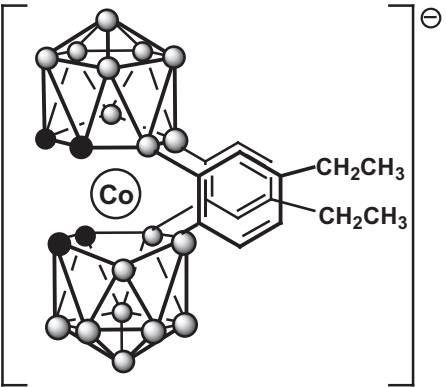
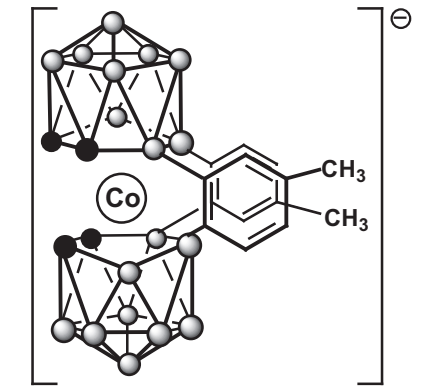
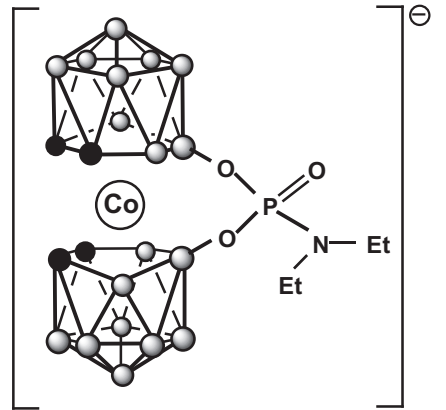
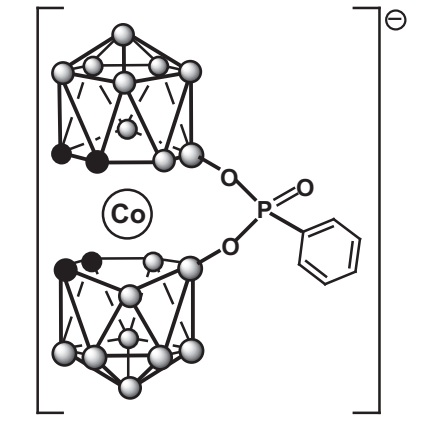
3.2 Analyzovaná modelová sada klastrových sloučenin boru

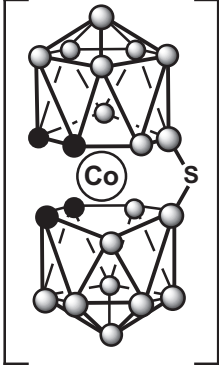
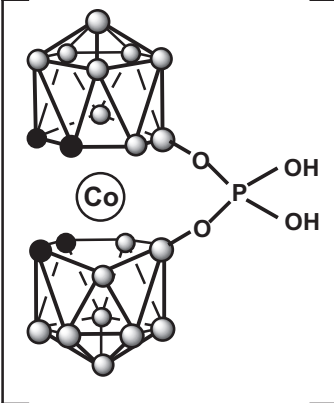
Modelová sada boranů a heteroboranů byla poskytnuta Ústavem anorganické chemie AV ČR, v.v.i., kde se zabývají syntézou těchto sloučenin.

Číslo iontu	Systematický vzorec	Strukturní vzorec	Relativní molekulová hmotnost Mr (g/mol)
1	[5-Br- <i>nido</i> -7,8-C ₂ B ₉ H ₁₁]Cs		212,19
2	[7-Me- <i>nido</i> -7,8-C ₂ B ₉ H ₁₁]Cs		147,29
3	[7-MeS- <i>nido</i> -7,8-C ₂ B ₉ H ₁₁]Cs		179,29
4	[9-NCS- <i>nido</i> -7,8-C ₂ B ₉ H ₁₁]Cs		190,29
5	[5- <i>iso</i> Pr- <i>nido</i> -7,8-C ₂ B ₉ H ₁₁]NHMe ₃ ⁺		175,29

6	[5-Me- <i>nido</i> -7,8-C ₂ B ₉ H ₁₁] ⁻ NMe ₄ ⁺		147,29
7	[9-OH- <i>nido</i> -7,8-C ₂ B ₉ H ₁₁] ⁻ Cs		149,29
8	[9-Me- <i>nido</i> -7,8-C ₂ B ₉ H ₁₁] ⁻ NMe ₄ ⁺		147,29
9	[7,8-Me ₂ - <i>nido</i> -7,8-C ₂ B ₉ H ₁₁] ⁻ Me ₃ NH		162,29
10	[7-MeS- <i>nido</i> -7,8-C ₂ B ₉ H ₁₁] ⁻		179,29
11	[<i>i</i> -B ₁₈ H ₂₂] ⁻		216,58

12	[4,4'-(HS) ₂ -(<i>closo</i> -1,7-C ₂ B ₉ H ₁₀) ₂ -3-Co]Cs		387,58
13	[6,6'-μ-S<(closo-1,7-C ₂ B ₉ H ₁₀) ₂ -2-Co]Cs		353,58
14	[8,8'-μ-S ₂ <(closo-1,2-C ₂ B ₉ H ₁₀) ₂ -3-Co]Cs		385,58
15	[4,8';8,4'-(Ph) ₂ -(<i>closo</i> -1,2-C ₂ B ₉ H ₁₀) ₂ -3-Co]Cs		471,58

16	[4,8';8,4'-(EtPh) ₂ -(<i>closo</i> -1,2-C ₂ B ₉ H ₁₀) ₂ -3-Co]Cs		527,58
17	[μ-4,8';8,4'-(Tol) ₂ -(<i>closo</i> -1,2-C ₂ B ₉ H ₁₀) ₂ -3-Co]Cs		499,58
18	[8,8'-μ-(Et ₂ N-P(O)O ₂)-(<i>closo</i> -1,2-C ₂ B ₉ H ₁₀) ₂ -3-Co]Cs		472,58
19	[8,8'-μ-(Ph-P(O)O ₂)-(<i>closo</i> -1,2-C ₂ B ₉ H ₁₀) ₂ -3-Co]Cs		477,58

20	[8,8'- μ S- <i>closo</i> -1,2-C ₂ B ₉ H ₁₀) ₂ -3-Co]Me ₄ N		353,58
21	[8,8'- μ -(OH) ₂ -P-O ₂)-(closo-1,2-C ₂ B ₉ H ₁₀) ₂ -3-Co]Cs		418,58

3.3 Přístrojové vybavení

Hmotnostní spektrometr, Thermo Scientific, LCQ Fleet™ Ion Trap LC/MSⁿ



Obrázek 24: LCQ Fleet™ Ion Trap LC/MSⁿ

3.3.1 Parametry přístroje

- Iontový zdroj: elektrosprej IonMax
- Dávkování vzorku do iontového zdroje: Infuze 20 $\mu\text{l}/\text{min}$
- Napětí v iontovém zdroji: 6 kV
- Tlak zmlžovacího plynu: 20 a. u.
- Teplota kapiláry: 150 °C
- Analyzátor: 3D iontová past

3.3.2 Softwarové vybavení

- Microsoft Windows XP
- Xcalibur 2.0.6, Thermo Scientific
- ChemDraw Ultra 9.0, CambridgeSoft

3.4 Příprava vzorků KSB

Navážka 0,4 mg vzorku byla rozpuštěna v 0,4 ml směsi acetonitrilu a destilované vody. Směs acetonitrilu a destilované vody byla připravena v poměru 80%:20%. Výsledný roztok vzorku měl koncentraci 1 mg/ml. Z takto připraveného roztoku bylo odebráno 0,2 μl a doplněno do 1 ml směsí acetonitrilu a destilované vody. Tímto způsobem byly připraveny všechny analyzované KSB.

3.5 Postup měření

Vzorky byly měřeny na hmotnostním spektrometru LCQ Fleet s analyzátozem typu iontové pasti na Ústavu anorganické chemie AV ČR v Řeži u Prahy.

Připravený vzorek byl dávkován do elektrospreje hmotnostního spektrometru pomocí vestavěného lineárního dávkovače rychlostí 20 $\mu\text{l}/\text{min}$. V softwarovém vybavení hmotnostního spektrometru byly nastaveny parametry, za kterých probíhalo měření. Vzorky byly měřeny v negativním i pozitivním módu tak, že nejprve bylo proměřeno celé spektrum vzorku ve vybraném hmotnostním rozsahu. Ionty, které byly pozorovány ve spektru, byly dále analyzovány v podmínkách tandemové hmotnostní spektrometrie. Spektra byla měřena v MS/MS uspořádání s nastavením šířky izolace 10,0 a kolizní energie byla zvyšována dokud nevznikly fragmenty izolovaného iontu. V MS/MS uspořádání byla také prováděna monoizotopická izolace měřených iontů, při které byla nastavena šířka izolace 1,0 a kolizní energie byla opět zvyšována dokud nevznikly fragmenty analyzovaného iontu. Všechna MS spektra byla měřena po dobu 1 min. Proměřená spektra byla vyhodnocována v programu Xcalibur.

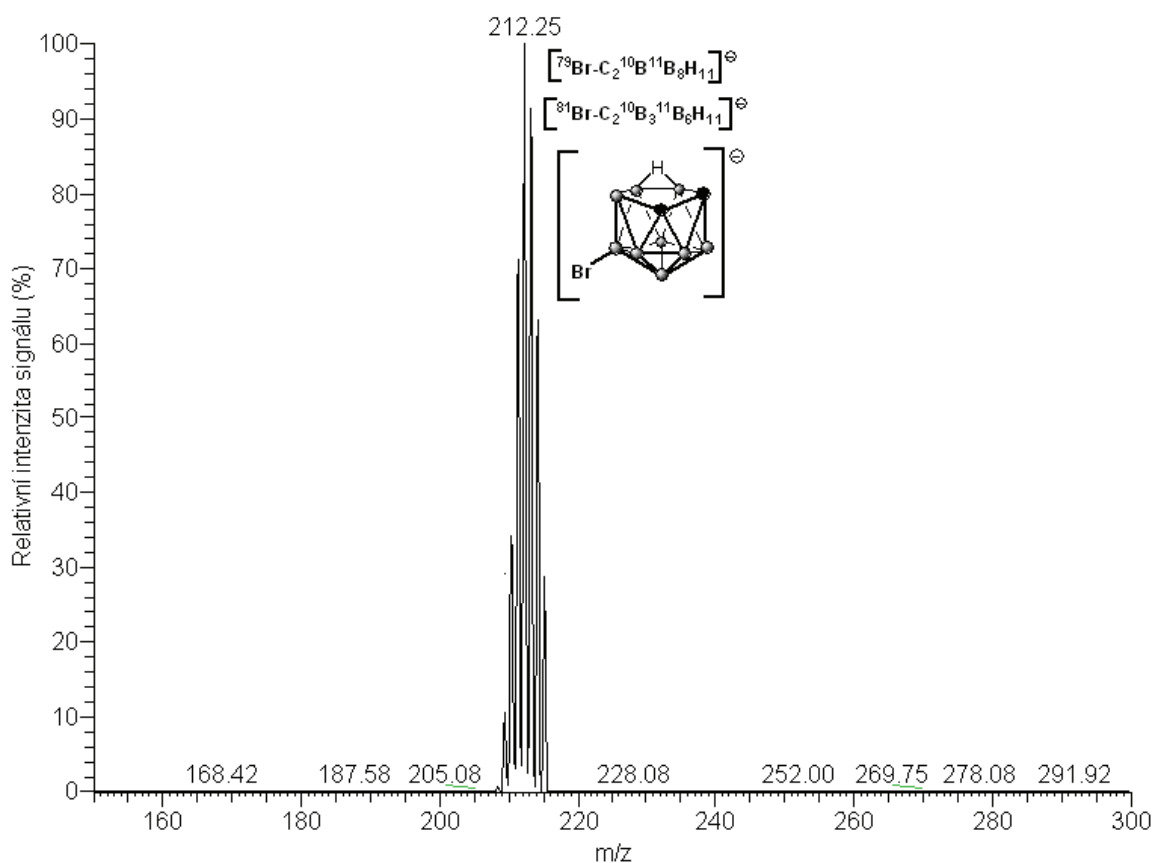
4. VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Interpretace změřených hmotnostních spekter klastrových sloučenin boru

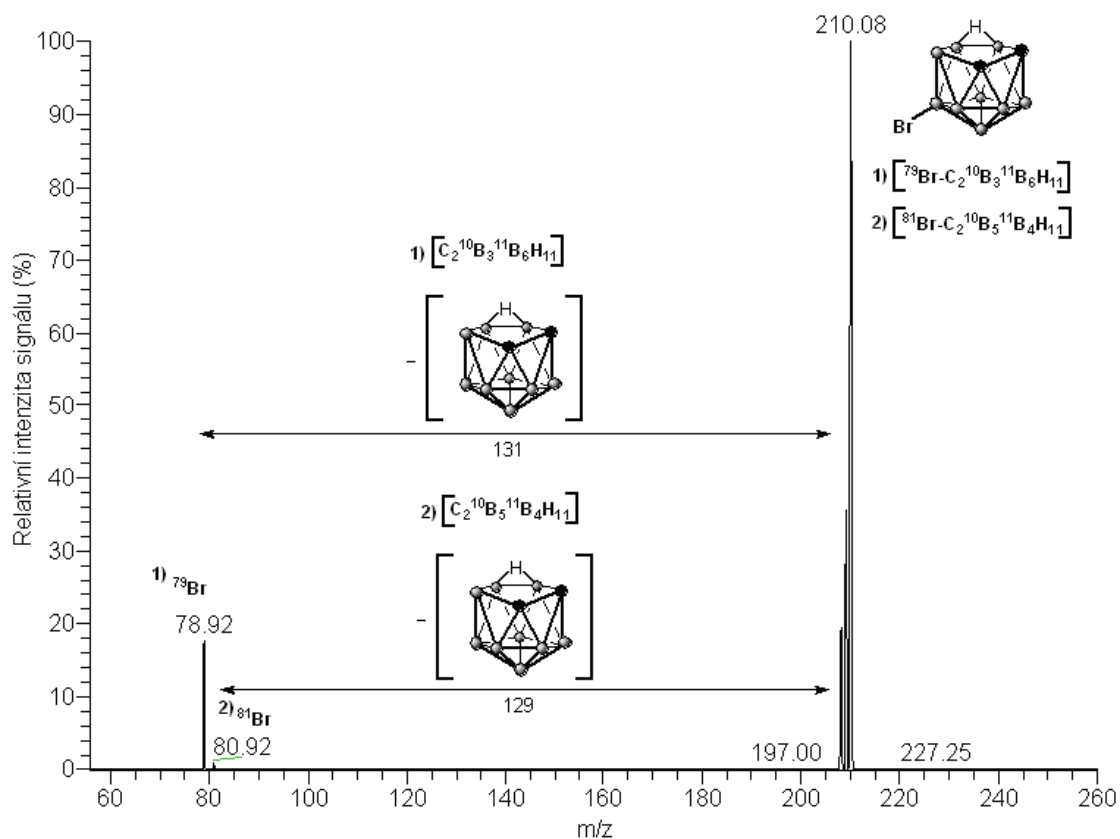
V rámci diplomové práce byla proměřena spektra 21 vybraných boranů a heteroboranů. Pro každý vzorek byl pořízen záznam celého MS spektra v negativním módu. Významné ionty z tohoto spektra byly podrobeny fragmentaci v MS/MS uspořádání. Vzniklé fragmenty byly identifikovány a zakresleny do spekter jednotlivých sloučenin. Vzorky byly také měřeny v pozitivním módu. V těchto spektrech nebyly pozorovány píky charakteristické pro KSB, ale pouze u některých vzorků docházelo ke vzniku příslušného kationtu.

Vzorek č. 1 - [5-Br-*nido*-7,8-C₂B₉H₁₁]⁻Cs

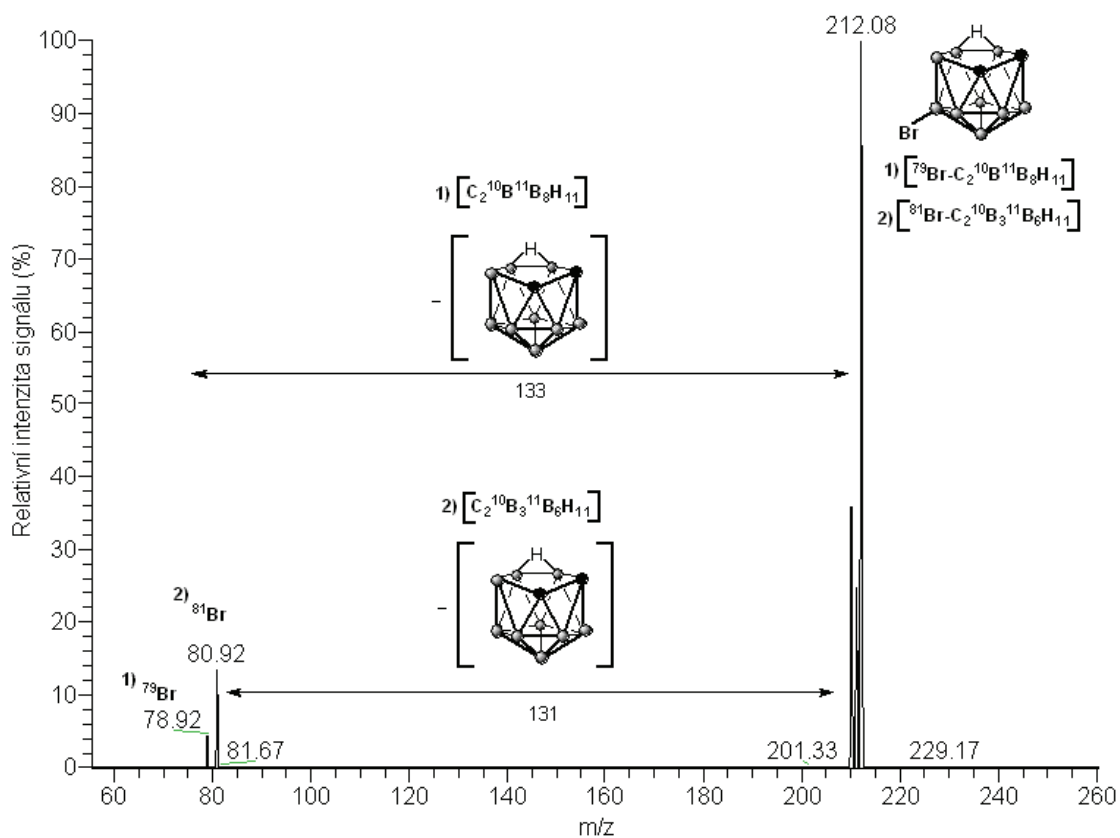
Relativní molekulová hmotnost aniontu [5-Br-*nido*-7,8-C₂B₉H₁₁]⁻ vzorku č. 1 je 212,19. Změřením celého MS spektra tohoto vzorku byl získán molekulární iont o m/z 212,25 s relativní intenzitou signálu 100%. Molekulární iont odpovídal vzorcí [⁷⁹Br-C₂¹⁰B¹¹B₈H₁₁]⁻ nebo [⁸¹Br-C₂¹⁰B₃¹¹B₆H₁₁]⁻ (obr. 25). Tento iont mohl obsahovat lehčí izotop bromu ⁷⁹Br i těžší izotop bromu ⁸¹Br. Molekulární iont byl podroben další analýze v MS/MS uspořádání, a to ionty o m/z 210, m/z 212 a m/z 215, které odpovídaly určitému počtu izotopů boru ¹⁰B a ¹¹B. Fragmentací iontu o m/z 210,08 došlo k neutrální ztrátě boranového klastru. V tomto spektru vznikly fragmenty o m/z 78,92 a m/z 80,92, což odpovídalo izotopům bromu ⁷⁹Br a ⁸¹Br. Jedná se o směsný pík a může odpovídat vzorcí [⁷⁹Br-C₂¹⁰B₃¹¹B₆H₁₁] nebo [⁸¹Br-C₂¹⁰B₅¹¹B₄H₁₁]. V případě fragmentu o m/z 78,92 došlo ke ztrátě [C₂¹⁰B₃¹¹B₆H₁₁] a fragmentu s m/z 80,92 odpovídala ztráta [C₂¹⁰B₅¹¹B₄H₁₁] (obr. 26). Izolací iontu s m/z 212,08 [⁷⁹Br-C₂¹⁰B¹¹B₈H₁₁] nebo [⁸¹Br-C₂¹⁰B₃¹¹B₆H₁₁] opět vznikly fragmenty o m/z 78,92 a m/z 80,92, které odpovídaly izotopům bromu ⁷⁹Br a ⁸¹Br. Fragment o m/z 78,92 ⁷⁹Br odpovídal ztrátě boranového klastru [C₂¹⁰B¹¹B₈H₁₁] a fragment o m/z 80,92 ⁸¹Br odpovídal ztrátě [C₂¹⁰B₃¹¹B₆H₁₁] (obr. 27). Izolací iontu s m/z 215,08 [⁸¹Br-C₂¹¹B₉H₁₁] vznikl pouze fragment o m/z 80,92, který odpovídal těžkému izotopu bromu ⁸¹Br, a došlo ke ztrátě [C₂¹¹B₉H₁₂] (obr. 28).



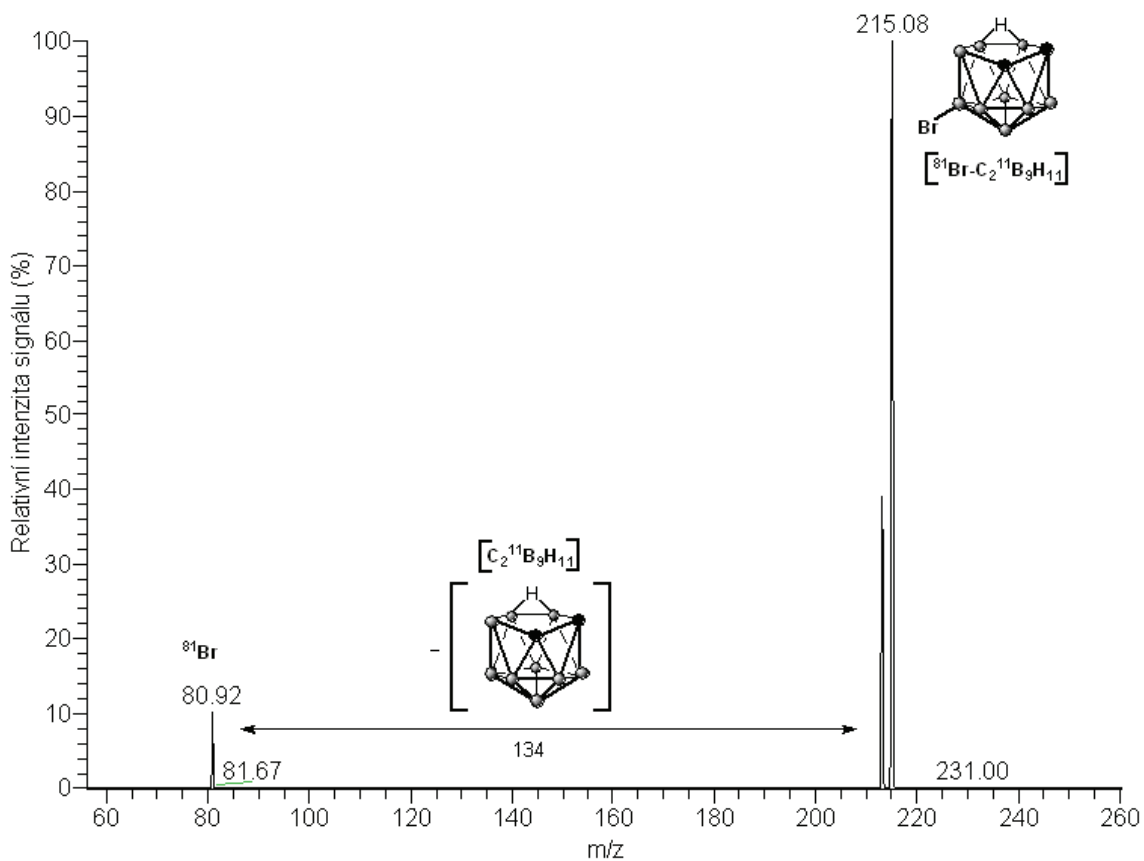
Obrázek 25: Základní sken celého MS spektra vzorku č. 1 - [5-Br-*nido*-7,8-C₂B₉H₁₁]⁻Cs



Obrázek 26: MS/MS spektrum molekulárního iontu o m/z 210,08 vzorku č. 1



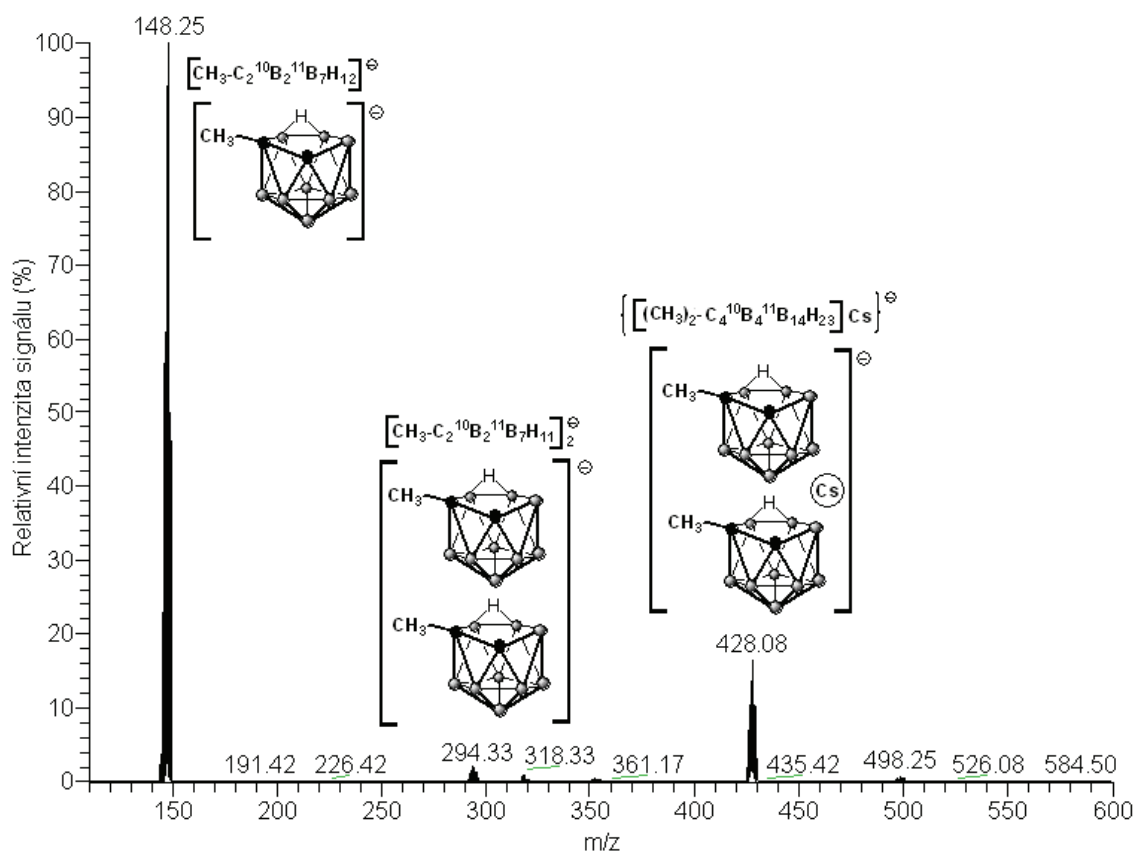
Obrázek 27: MS/MS spektrum molekulárního iontu o m/z 212,08 vzorku č. 1



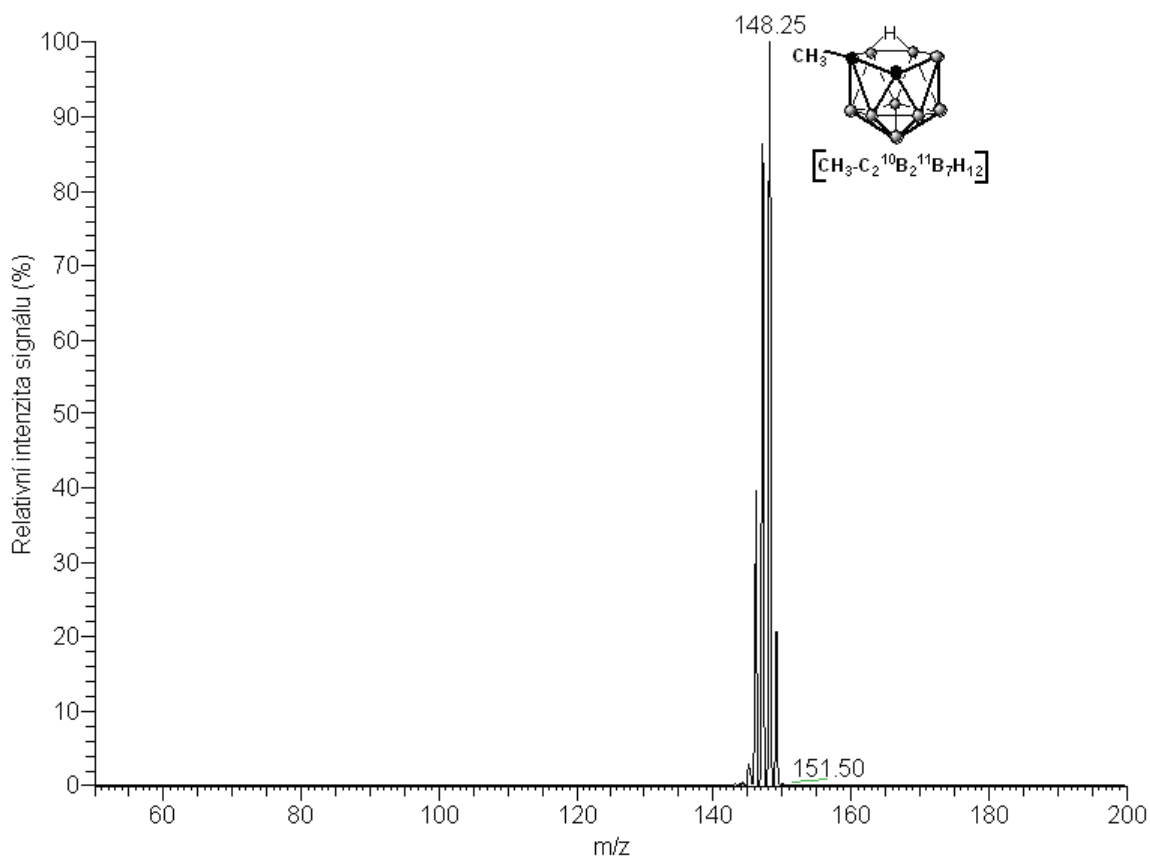
Obrázek 28: MS/MS spektrum molekulárního iontu o hmotnosti m/z 215,08 vzorku č. 1

Vzorek č. 2 - [7-Me-*nido*-7,8-C₂B₉H₁₁]Cs

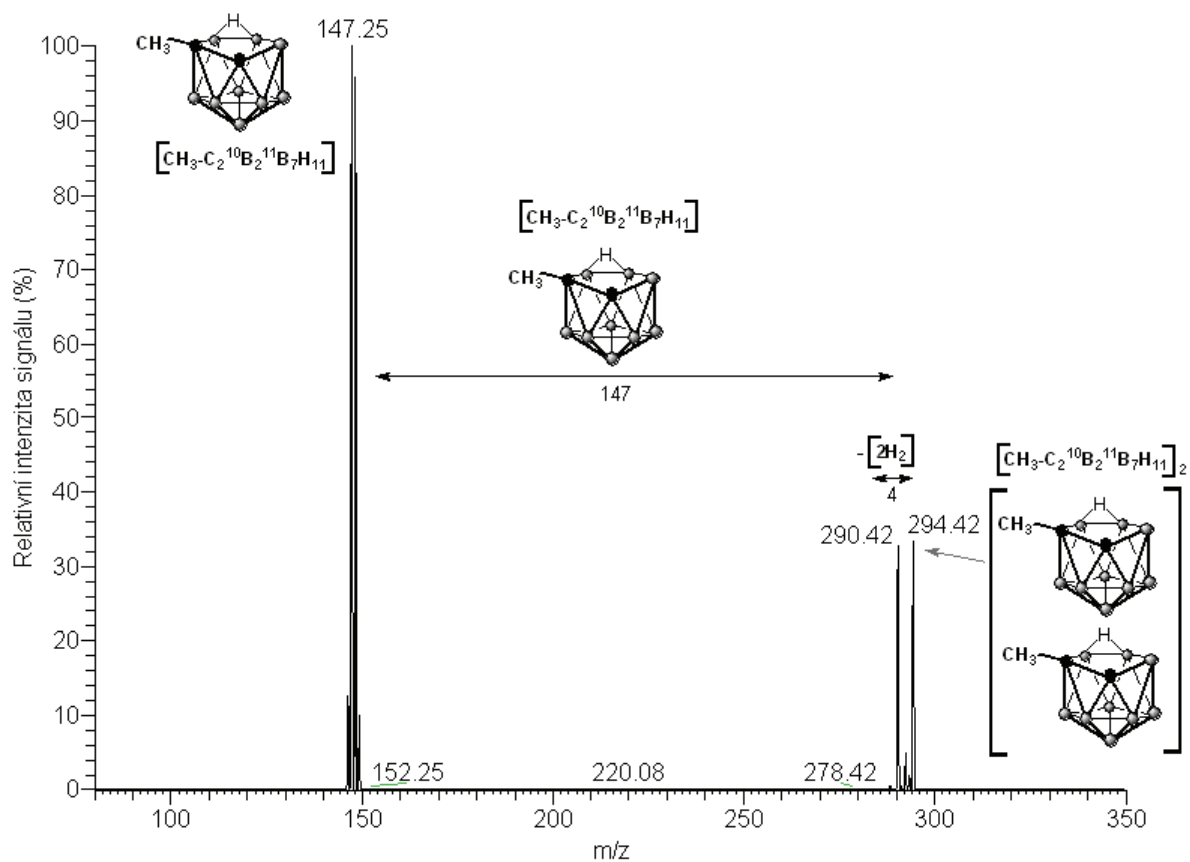
Relativní molekulová hmotnost aniontu [7-Me-*nido*-7,8-C₂B₉H₁₁]⁻ vzorku č. 2 je 147,29. Změřením celého MS spektra vzorku č. 2 byl získán molekulární iont o m/z 148,25 a relativní intenzitě signálu 100%. Molekulární iont odpovídal vzorci [CH₃-C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₂]⁻. Další pozorované ionty ve spektru byly o m/z 294,33 a o m/z 428,08, které odpovídaly píkům (multipletům) charakteristickým pro KSB. Iont s m/z 294,33 je dimer molekuly [CH₃-C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₁]₂⁻ a iont o m/z 428,08 odpovídal vzorci {[(CH₃)₂-C₄¹⁰B₄¹¹B₁₄H₂₃]Cs}⁻ (obr. 29). Podrobením MS/MS analýze molekulárního iontu o m/z 148,25 nevznikly žádné fragmenty (obr. 30). Izolací iontu o m/z 294,42 došlo k eliminaci čtyř atomů vodíku na fragment o m/z 290,42 a k neutrální ztrátě molekuly [CH₃-C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₁] a zbylý fragment o m/z 147,25 odpovídal vzorci [CH₃-C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₁] (obr. 31).



Obrázek 29: Základní sken celého MS spektra vzorku č. 2 [7-Me-*nido*-7,8-C₂B₉H₁₁]Cs



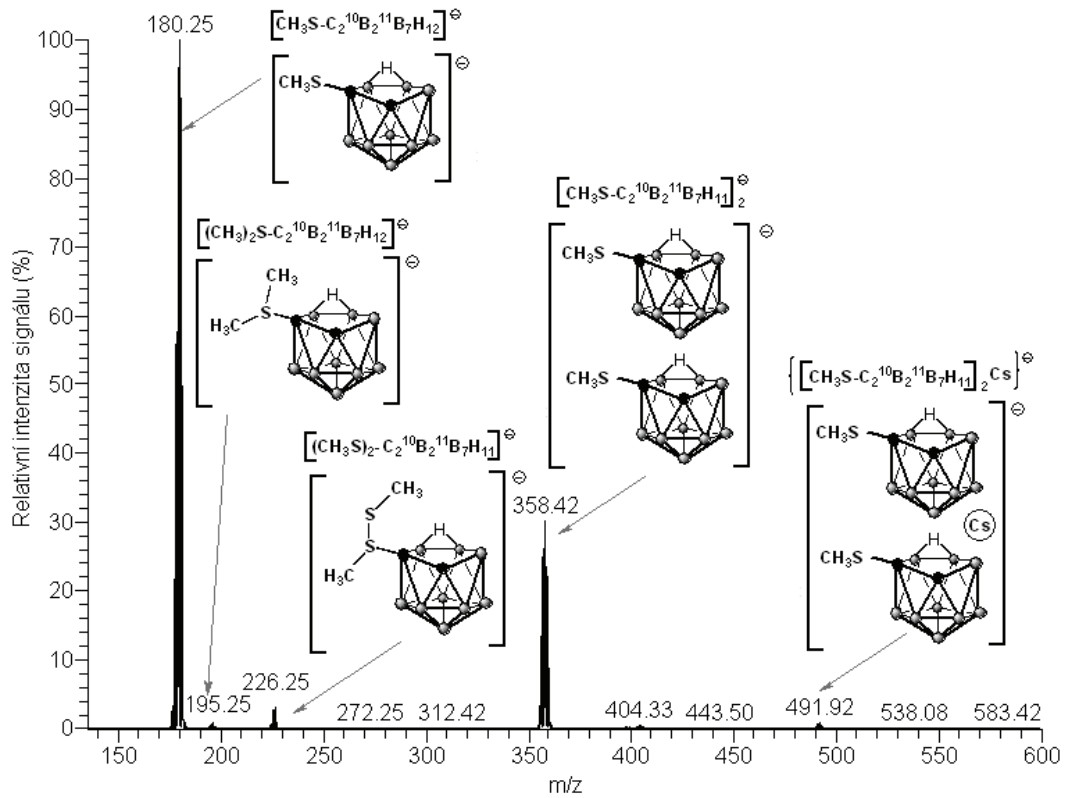
Obrázek 30: MS/MS spektrum molekulárního iontu o m/z 148,25 vzorku č. 2



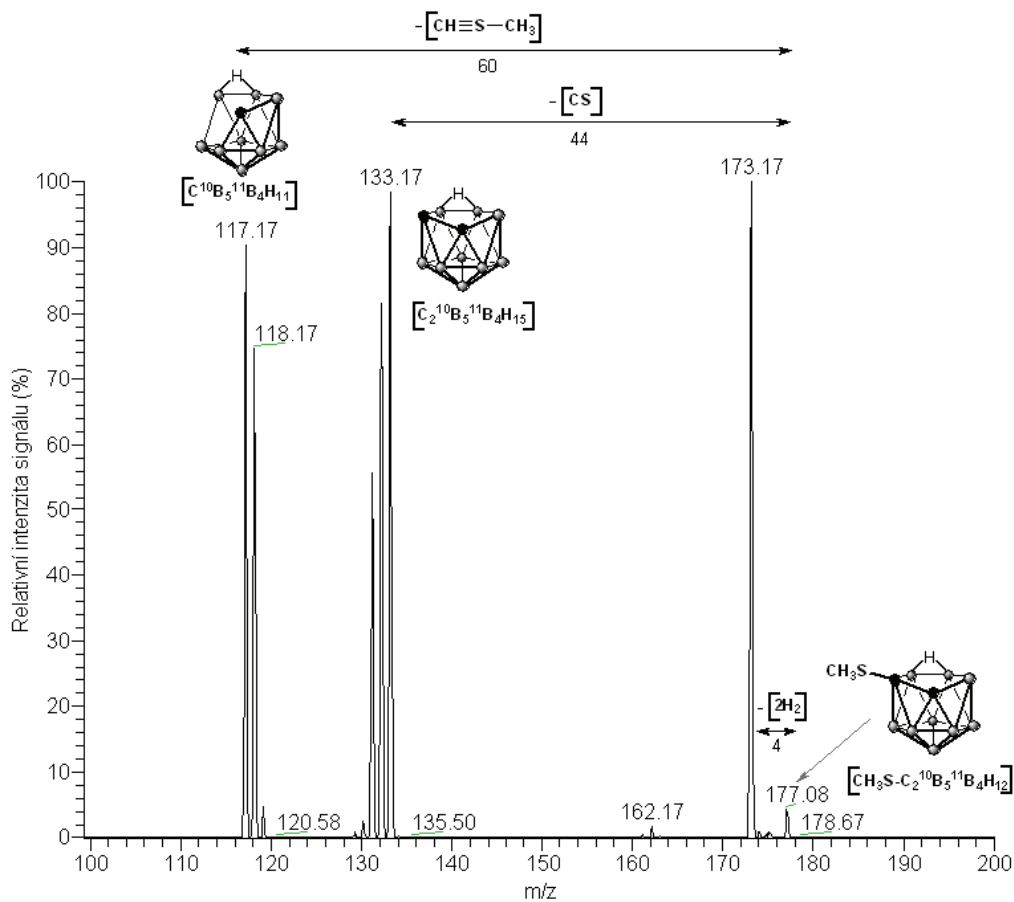
Obrázek 31: MS/MS spektrum iontu o m/z 294,42 vzorku č. 2

Vzorek č. 3 - [7-MeS-*nido*-7,8-C₂B₉H₁₁]Cs

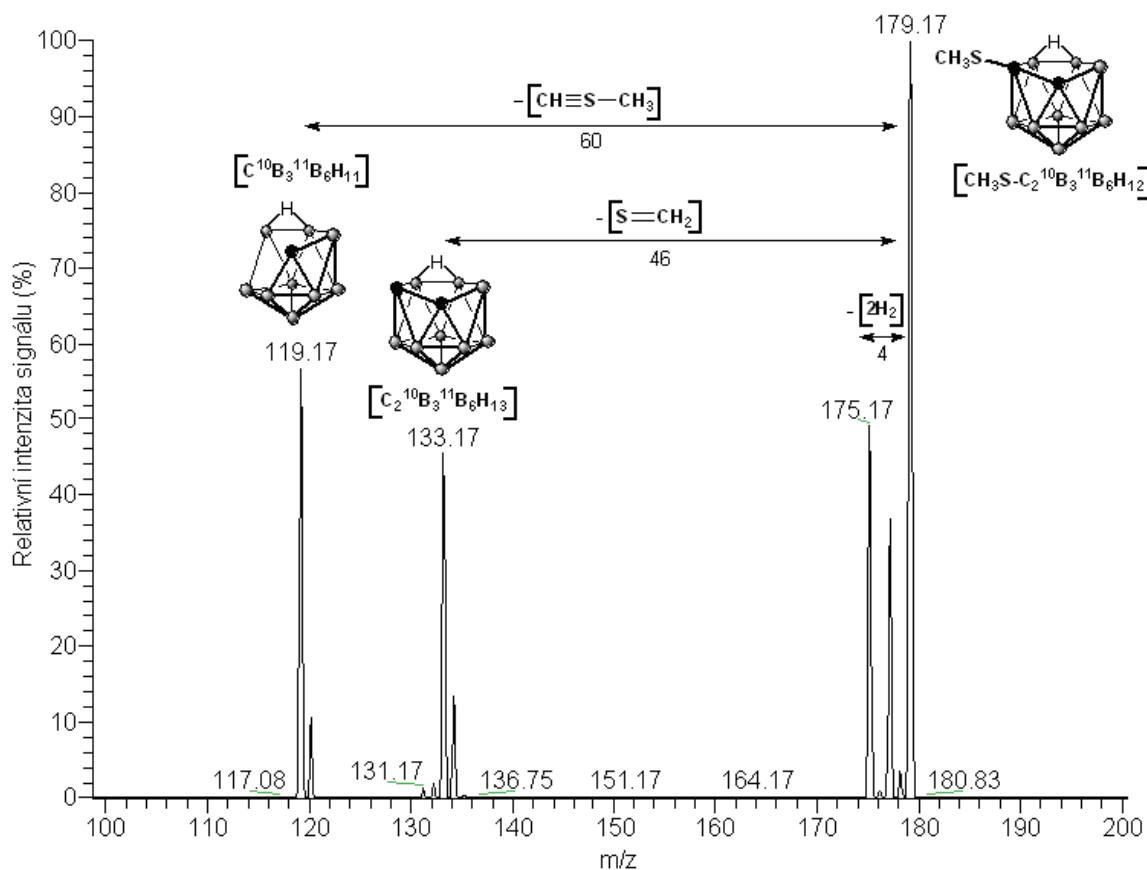
Relativní molekulová hmotnost aniontu [7-MeS-*nido*-7,8-C₂B₉H₁₁]⁻ vzorku č. 3 je 179,29. Změřením celého MS spektra vzorku č. 3 byl získán molekulární iont o hodnotě *m/z* 180,25 a relativní intenzitě signálu 100%. Molekulární iont odpovídal vzorci [CH₃S-C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₂]⁻. Ve spektru se nacházely další ionty charakteristické pro KSB o *m/z* 195,25 [(CH₃)₂S-C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₂]⁻, *m/z* 226,25 [(CH₃S)₂-C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₁]⁻, *m/z* 358,42 [CH₃S-C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₁]₂⁻ a *m/z* 491,92 {[CH₃S-C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₁]₂Cs}⁻ (obr. 32). Molekulární iont byl podroben analýze v MS/MS uspořádání, a to ionty o *m/z* 177, *m/z* 179 a *m/z* 181 s různým počtem atomů boru ¹⁰B a ¹¹B. Izolací iontu o *m/z* 177,08 se vzorcem [CH₃S-C₂¹⁰B₅¹¹B₄H₁₂] vznikl fragment o *m/z* 173,17, kde došlo k eliminaci čtyř atomů vodíku. Fragment o *m/z* 133,17 odpovídal [C₂¹⁰B₅¹¹B₄H₁₅], kde pravděpodobně došlo k odštěpení uhlíku a síry od iontu o *m/z* 177,08. Po odštěpení [CH≡S-CH₃] vznikl fragment o *m/z* 117,17 [C¹⁰B₅¹¹B₄H₁₁] (obr. 33). Při izolaci iontu o *m/z* 179,17 [CH₃S-C₂¹⁰B₃¹¹B₆H₁₂] byl pozorován fragment o *m/z* 175,17, kde došlo k eliminaci čtyř atomů vodíku. Další fragment o *m/z* 133,17 se vzorcem [C₂¹⁰B₃¹¹B₆H₁₃] odpovídal odštěpení [S=CH₂] a fragment o *m/z* 119,17 náležel boranovému klastru [C¹⁰B₃¹¹B₆H₁₁], který vznikl odštěpením [CH≡S-CH₃] (obr. 34). Fragmentací iontu o *m/z* 181,17 došlo k odštěpení [S=CH₂] a [CH≡S-CH₃], vzniklé fragmenty o *m/z* 135,17 a *m/z* 121,17 odpovídaly [C¹⁰B¹¹B₈H₁₃] a [C¹⁰B¹¹B₈H₁₁] (obr. 35). Při MS/MS analýze iontu o *m/z* 357,33 [(CH₃S)₂-C₄¹⁰B₅¹¹B₁₃H₂₂] došlo k neutrální ztrátě [CH₃S-C₂¹⁰B₃¹¹B₆H₁₁] a zbylý fragment o *m/z* 179,17 odpovídal [CH₃S-C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₁] (obr. 36). Izolací iontu o *m/z* 491,33 [CH₃S-C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₁]₂Cs bylo odštěpeno cesium (Cs) a fragment o *m/z* 358,50 náležel [CH₃S-C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₁]₂. Další fragment v tomto spektru o *m/z* 179,17 [CH₃S-C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₁] vznikl odštěpením [CH₃S-C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₁]Cs od iontu o *m/z* 491,33. Ostatní píky v tomto spektru neodpovídají píkům KSB a mají malou relativní intenzitu, proto tyto píky byly přiřazeny iontům, které mohou vznikat z nečistot obsažených v měřeném vzorku (obr. 37).



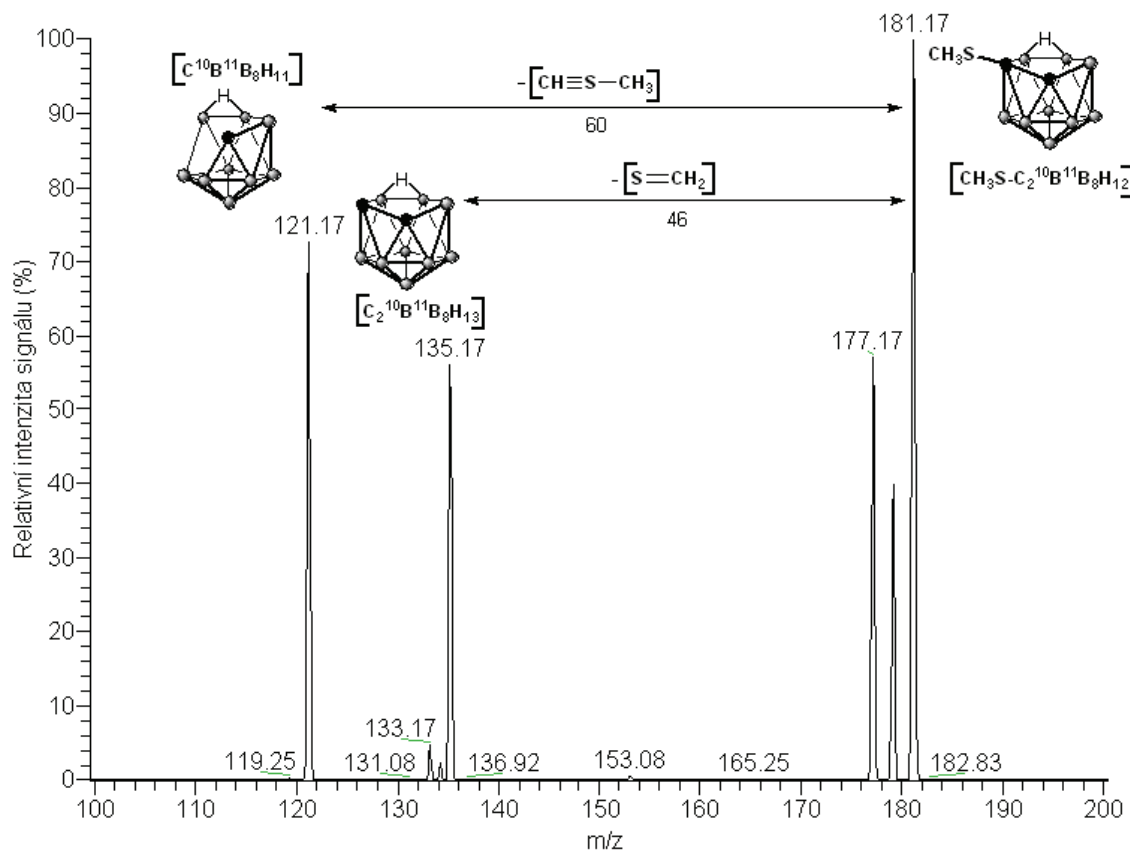
Obrázek 32: Základní sken celého MS spektra vzorku č. 3 - $[\text{7-MeS-nido-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]\text{Cs}$



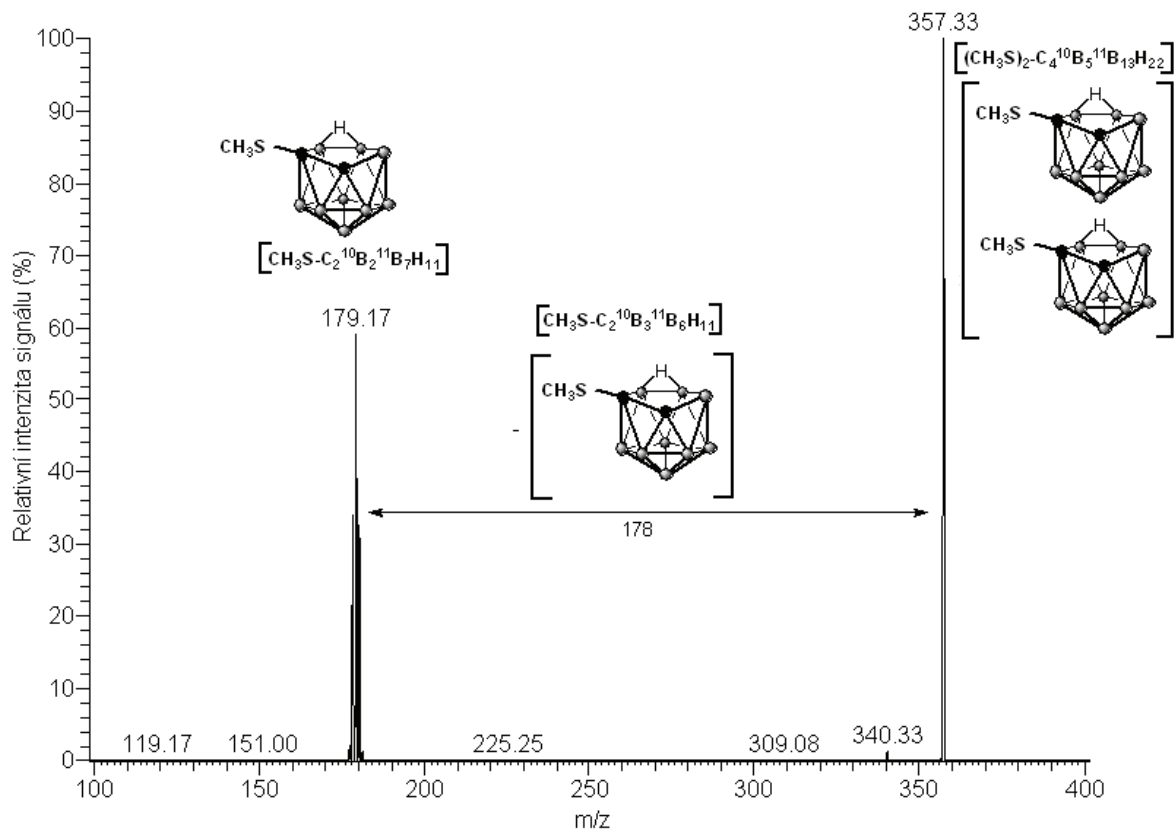
Obrázek 33: MS/MS spektrum molekulárního iontu o m/z 177,08 vzorku č. 3



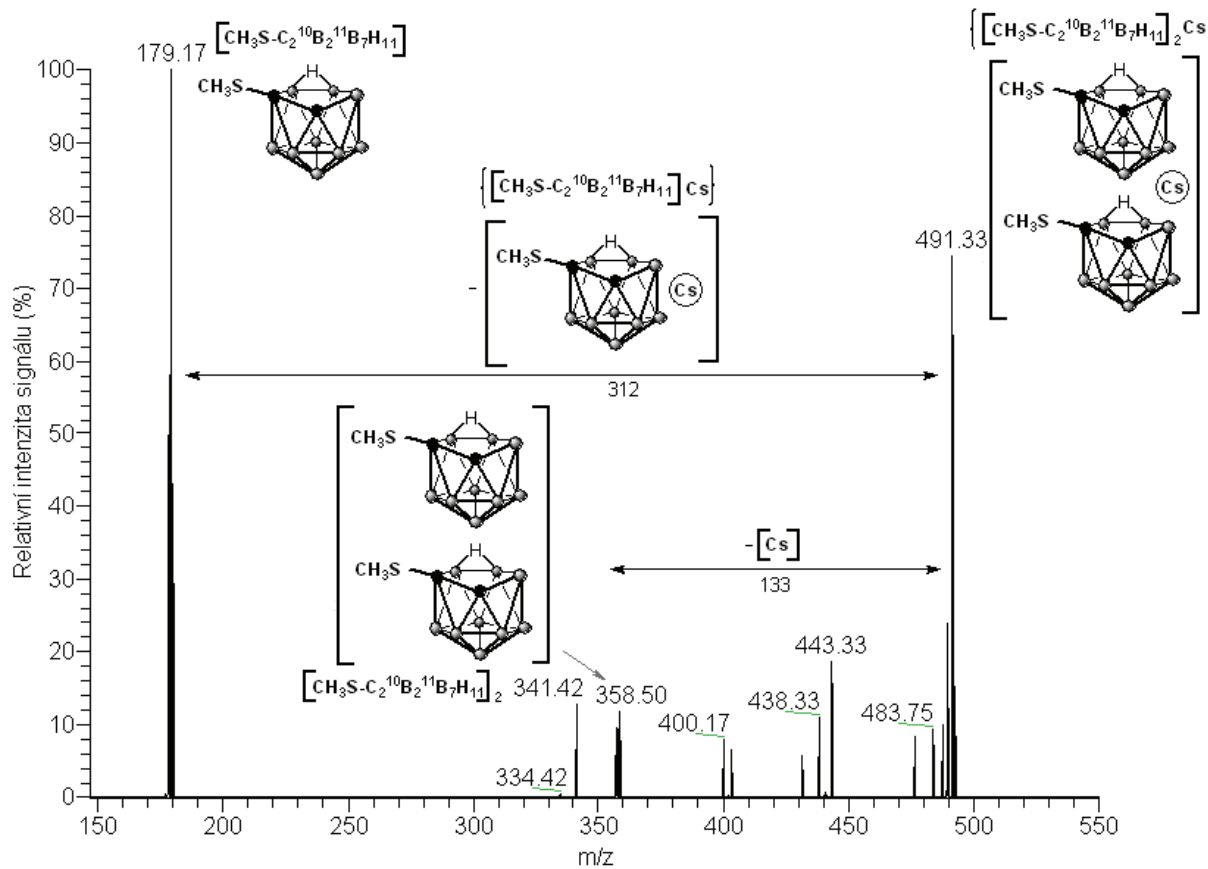
Obrázek 34: MS/MS spektrum molekulárního iontu o hmotnosti m/z 179,17 vzorku č. 3



Obrázek 35: MS/MS spektrum molekulárního iontu o hmotnosti m/z 181,17 vzorku č. 3



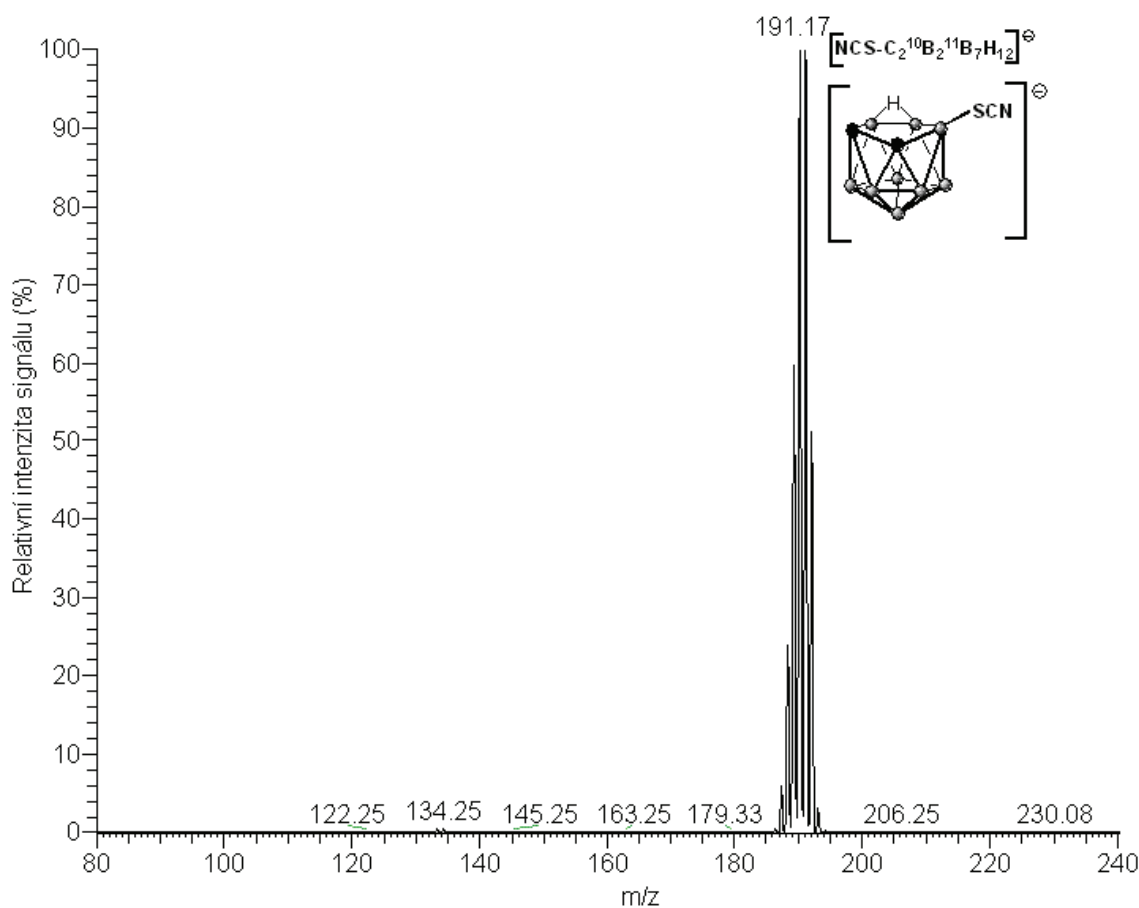
Obrázek 36: MS/MS spektrum iontu o hmotnosti m/z 357,33 vzorku č. 3



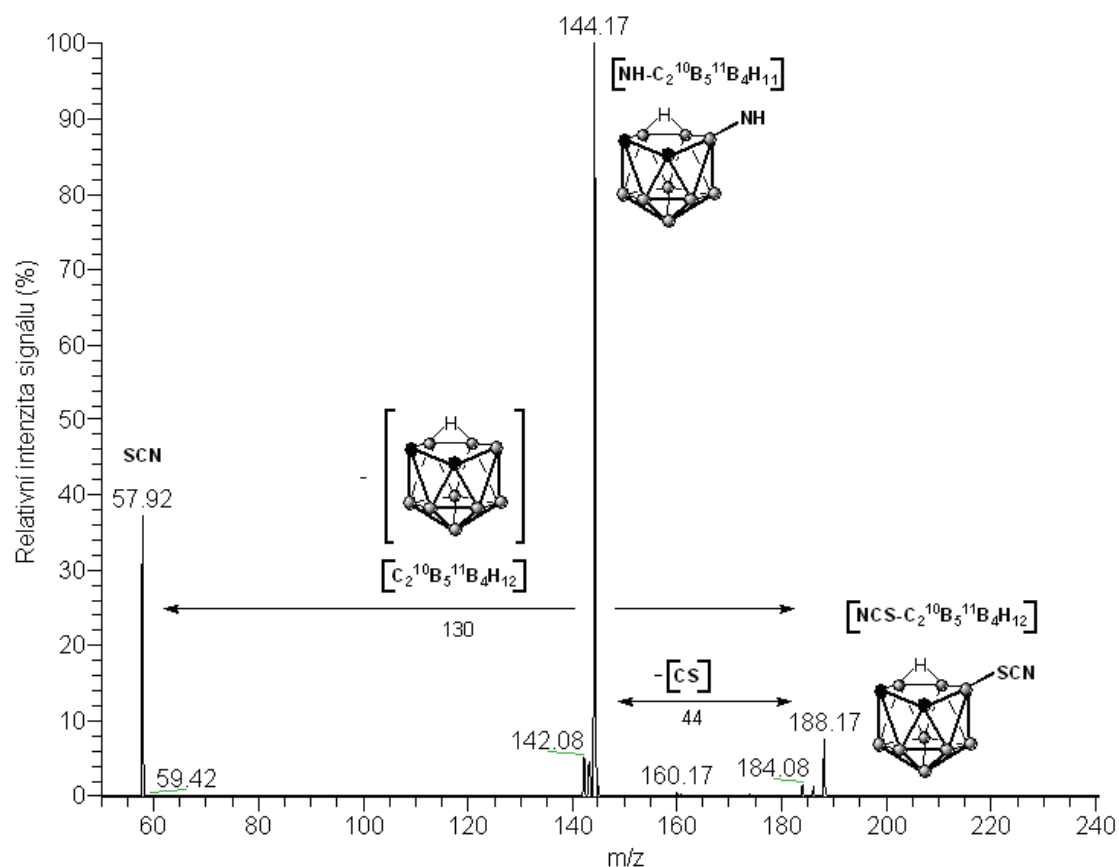
Obrázek 37: MS/MS spektrum iontu o m/z 491,33 vzorku č. 3

Vzorek č. 4 - [9-NCS-*nido*-7,8-C₂B₉H₁₁]Cs

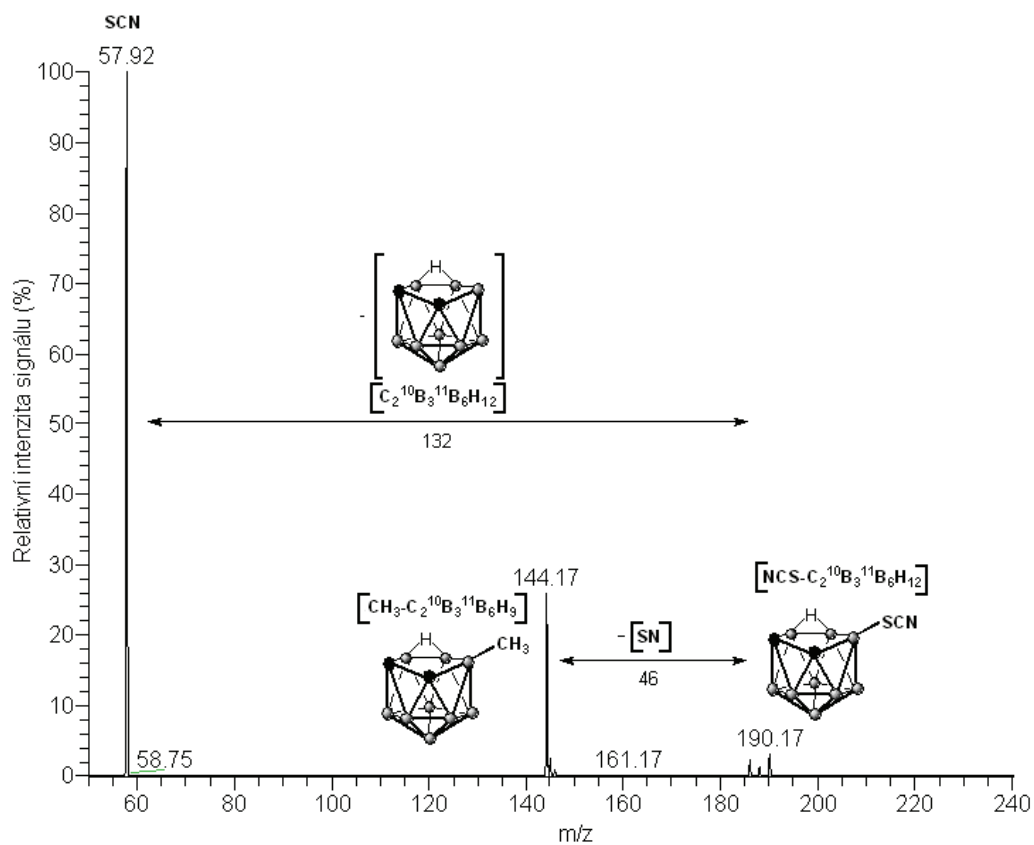
Relativní molekulová hmotnost aniontu [9-NCS-*nido*-7,8-C₂B₉H₁₁]⁻ vzorku č. 4 je 190,29. Změřením celého MS spektra vzorku č. 4 byl získán molekulární iont o m/z 191,17 o relativní intenzitě signálu 100%. Molekulární iont odpovídal vzorci [NCS-C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₂]⁻ (obr. 38). MS/MS analýze byly podrobeny ionty o m/z 188, m/z 190 a m/z 192 s určitým počtem atomů boru ¹⁰B a ¹¹B. Izolací iontu s m/z 188,17 [NCS-C₂¹⁰B₅¹¹B₄H₁₂] došlo k odštěpení síry a uhlíku [CS] a vzniklý fragment s m/z 144,17 odpovídal [NH-C₂¹⁰B₅¹¹B₄H₁₁]. Druhý fragment v tomto spektru o m/z 57,92 [SCN] vznikl neutrální ztrátou [C₂¹⁰B₅¹¹B₄H₁₂] (obr. 39). Fragmentací iontu o m/z 190,17 [NCS-C₂¹⁰B₃¹¹B₆H₁₂] došlo k odštěpení síry a dusíku [SN] a fragment o m/z 144,17 odpovídal [CH₃-C₂¹⁰B₃¹¹B₆H₉]. Další fragment v tomto spektru o m/z 57,92 [SCN] byl získán neutrální ztrátou [C₂¹⁰B₃¹¹B₆H₁₂] (obr. 40). Při izolaci iontu o m/z 192,17 [NCS-C₂¹⁰B¹¹B₈H₁₂] byly pozorovány fragmenty o m/z 146,17 [CH₃-C₂¹⁰B¹¹B₈H₉] odštěpením síry a dusíku [SN] a fragment s m/z 57,92 [SCN] odpovídal ztrátě [C₂¹⁰B¹¹B₈H₁₂] (obr. 41).



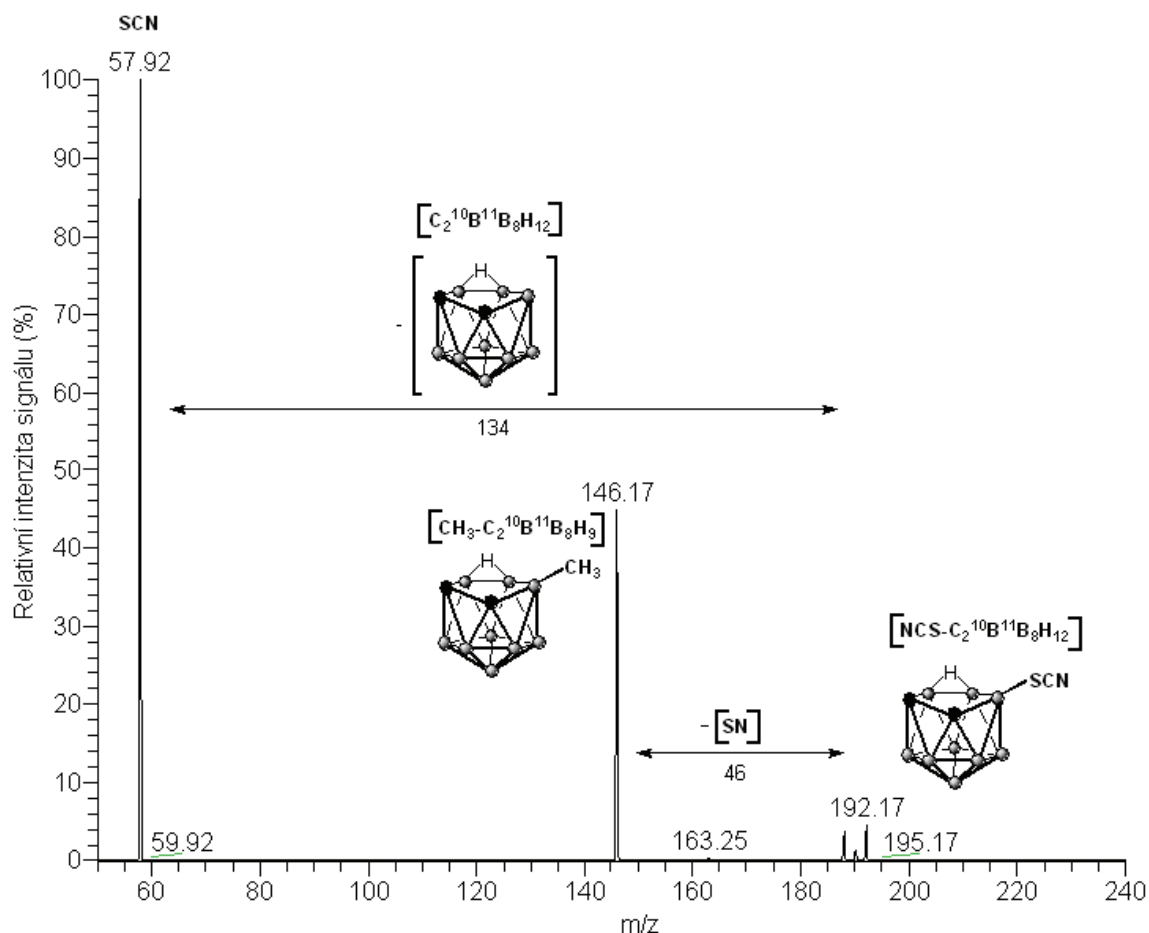
Obrázek 38: Základní sken celého MS spektra vzorku č. 4 - [9-NCS-*nido*-7,8-C₂B₉H₁₁]Cs



Obrázek 39: MS/MS spektrum molekulárního iontu o m/z 188,17 vzorku č. 4



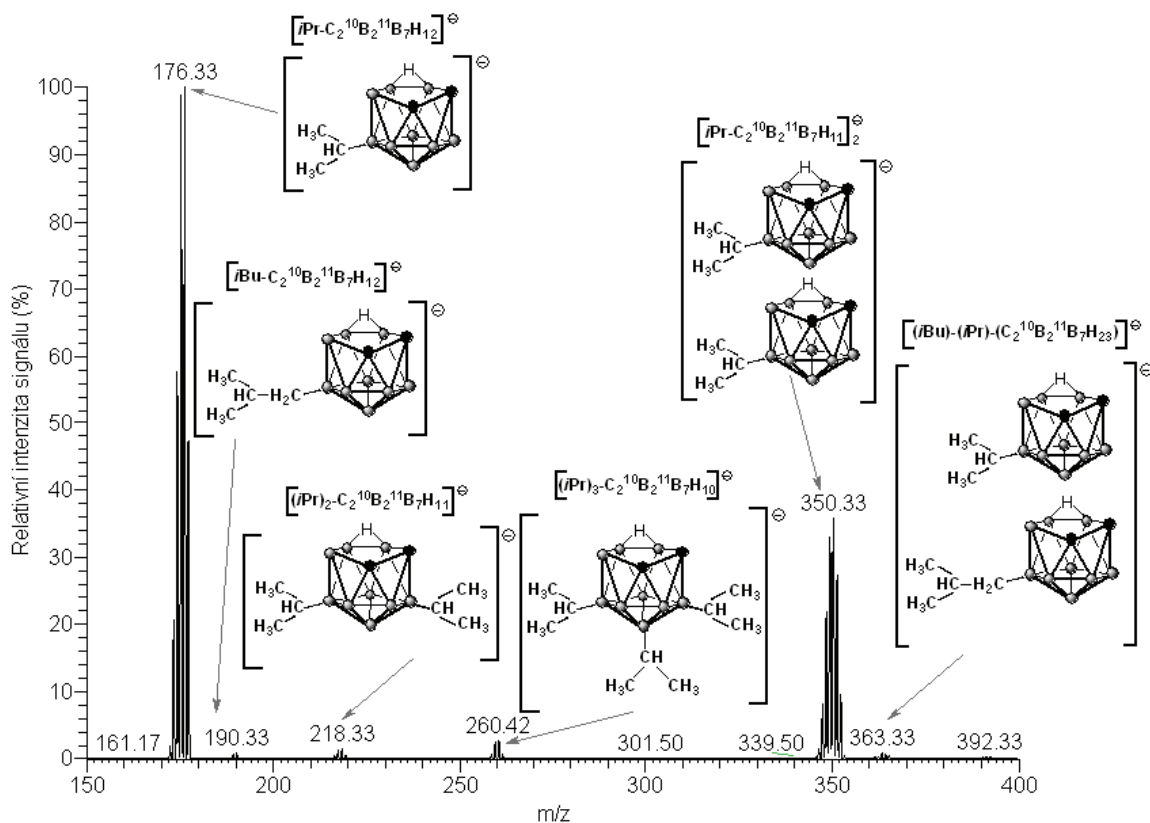
Obrázek 40: MS/MS spektrum molekulárního iontu o m/z 190,17 vzorku č. 4



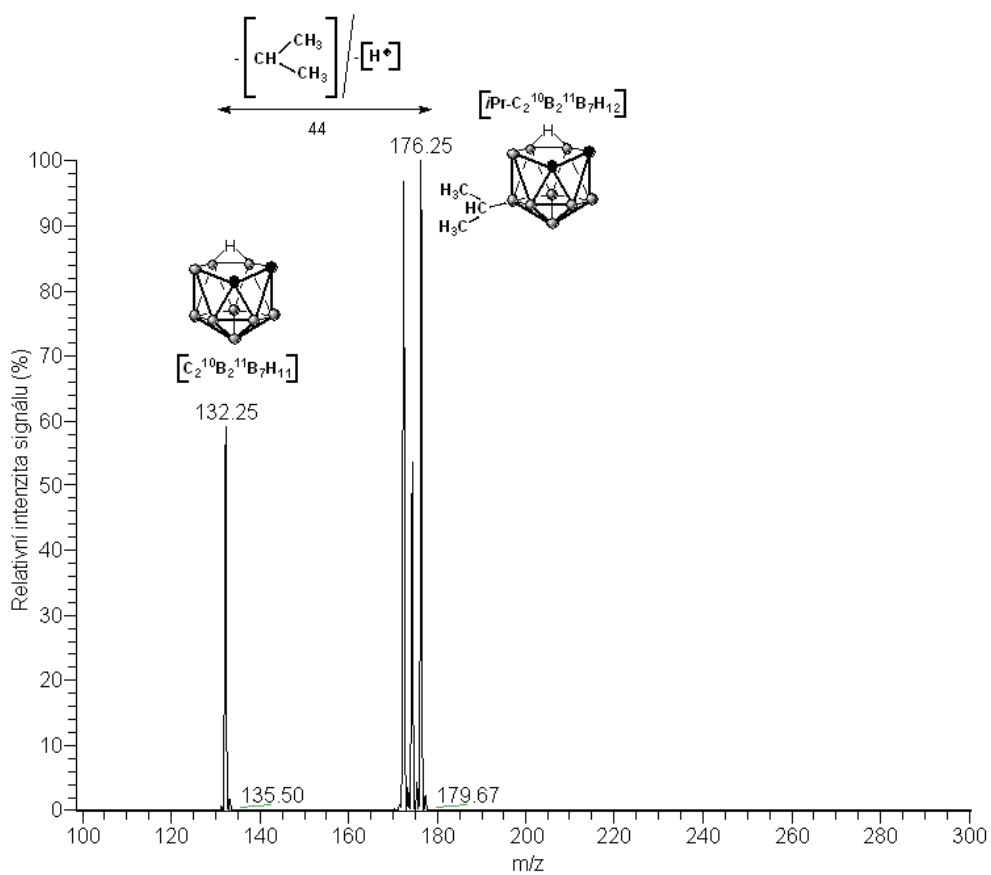
Obrázek 41: MS/MS spektrum molekulárního iontu m/z 192,17 vzorku č. 4

Vzorek č. 5 - [5-isoPr-nido-7,8-C₂B₉H₁₁]⁻NHMe₃⁺

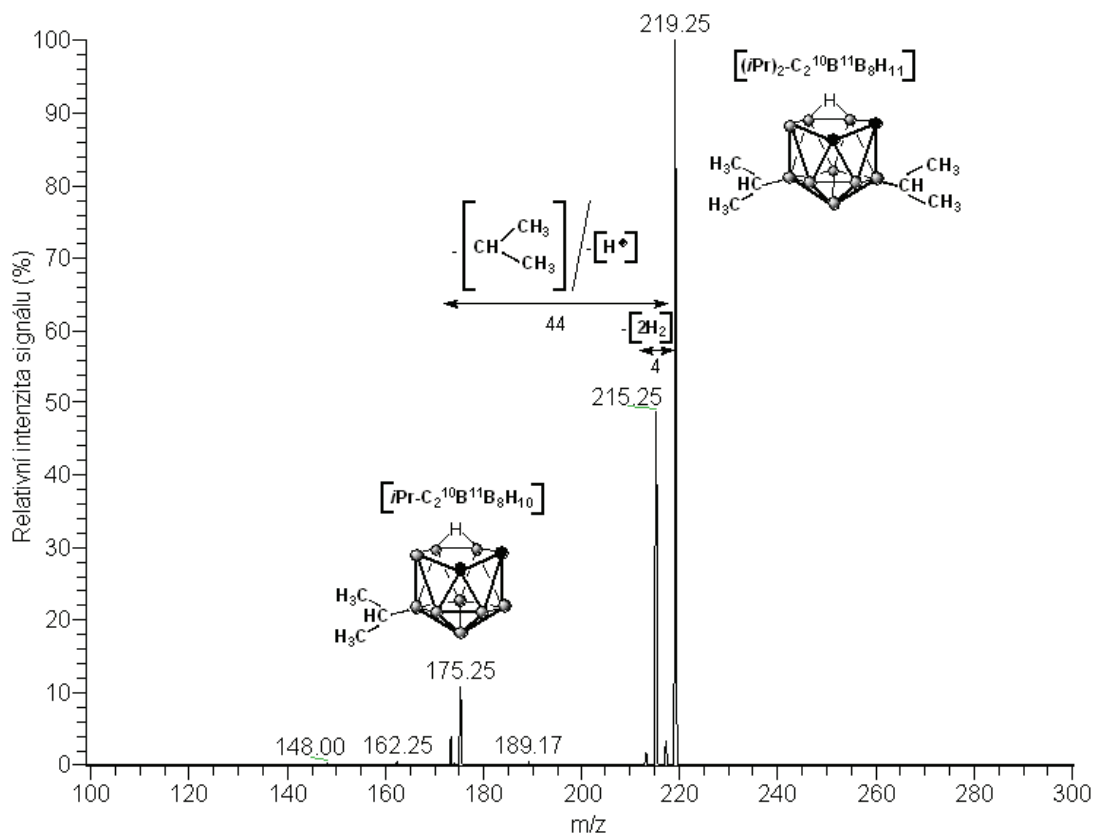
Relativní molekulová hmotnost aniontu [5-isoPr-nido-7,8-C₂B₉H₁₁]⁻ vzorku č. 5 je 175,29. Změřením celého MS spektra vzorku č. 5 byl získán molekulární iont o m/z 176,33 [*i*Pr-C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₂]⁻ a relativní intenzitě signálu 100%. Ve spektru se nacházely i další ionty charakteristické pro KSB, a to iont o m/z 190,33 [*i*Bu-C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₂]⁻; m/z 218,33 [(*i*Pr)₂-C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₁]⁻; m/z 260,42 [(*i*Pr)₃-C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₀]⁻; m/z 350,33 [*i*Pr-C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₁]₂⁻; m/z 363,33 [(*i*Bu)-(*i*Pr)-C₄¹⁰B₄¹¹B₁₄H₂₃]⁻ (obr. 42). Molekulární iont byl podroben analýze v MS/MS uspořádání. Izolací iontu o m/z 176,25 [*i*Pr-C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₂]⁻ došlo k odštěpení isopropylu a vodíku a zbylý fragment s m/z 132,25 odpovídal [C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₁]⁻ (obr. 43). Dále byly v MS/MS uspořádání izolovány ionty o m/z 219,25 a m/z 351,25. Fragmentací iontu s m/z 219,25 [(*i*Pr)₂-C₂¹⁰B₂¹¹B₈H₁₁]⁻ došlo k eliminaci čtyř atomů vodíků na fragment o m/z 215,25. Odštěpením isopropylu a vodíku byl pozorován fragment s m/z 175,25 [*i*Pr-C₂¹⁰B₂¹¹B₈H₁₀]⁻ (obr. 44). Fragmentací iontu o m/z 351,25 [(*i*Pr)₂-C₄¹⁰B₃¹¹B₁₅H₂₂]⁻ vznikly fragmenty o m/z 337,17 [(*i*Pr)-(Et)-C₄¹⁰B₃¹¹B₁₅H₂₂]⁻, 307,50 [*i*Pr-(C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₁)₂]⁻ a 176,25 [*i*Pr-C₂¹⁰B₂¹¹B₈H₁₁]⁻. Fragment o m/z 337,17 odpovídal odštěpení methylenu CH₂, fragment s m/z 307,50 vznikl odštěpením isopropylu a vodíku a zbývající fragment 176,25 vznikl ztrátou [*i*Pr-C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₁]⁻ (obr. 45).



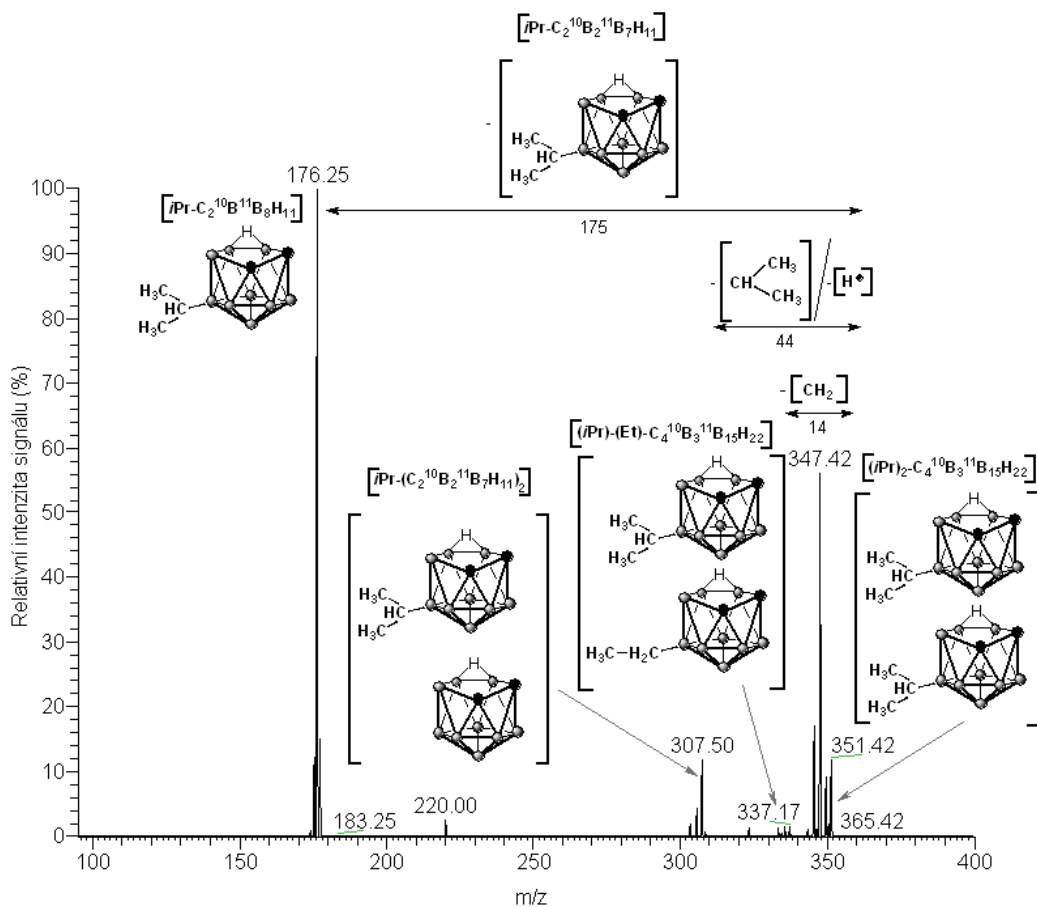
Obrázek 42: Základní sken celého MS spektra vzorku č. 5 - $[5\text{-}i\text{Pr-nido-}7,8\text{-}C_2B_9H_{11}]NHMe_3^+$



Obrázek 43: MS/MS spektrum molekulárního iontu o m/z 176,25 vzorku č. 5



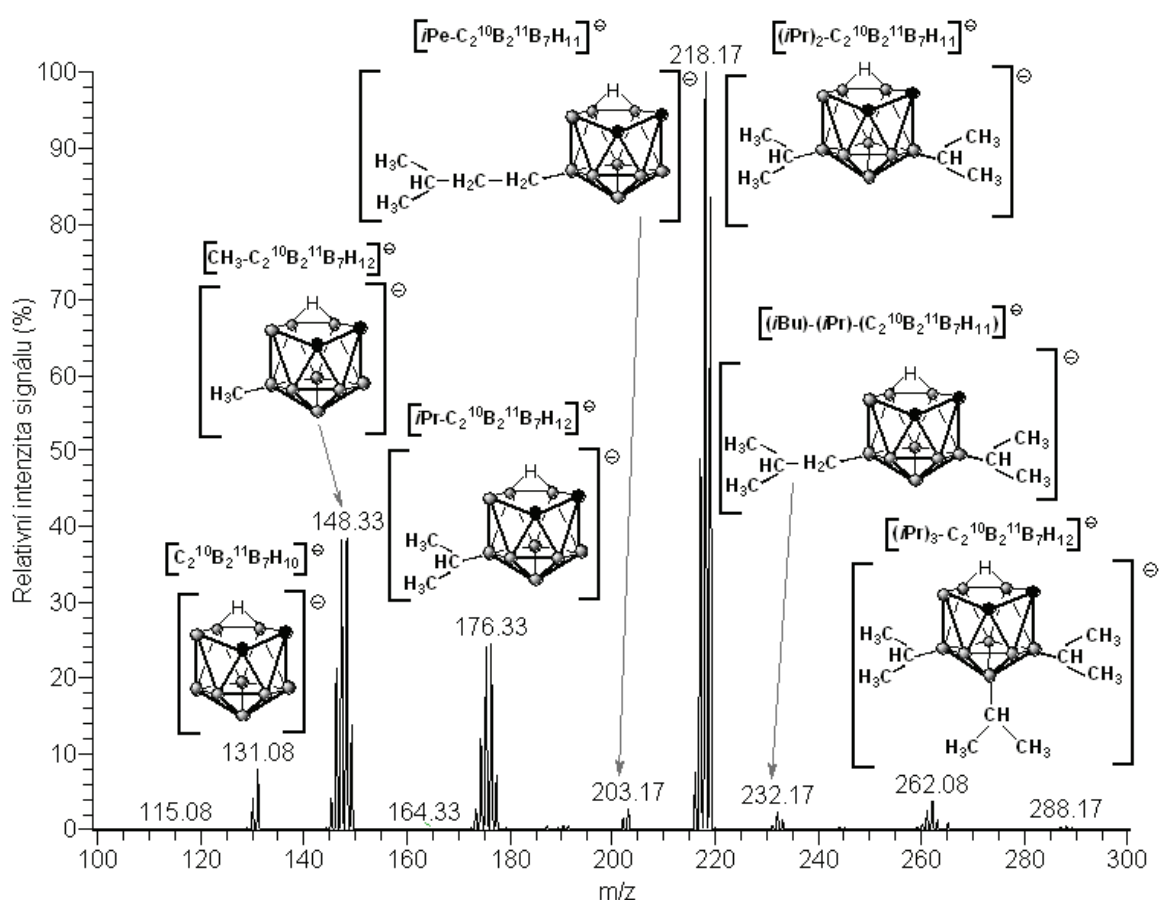
Obrázek 44: MS/MS spektrum iontu o m/z 219,25 vzorku č. 5



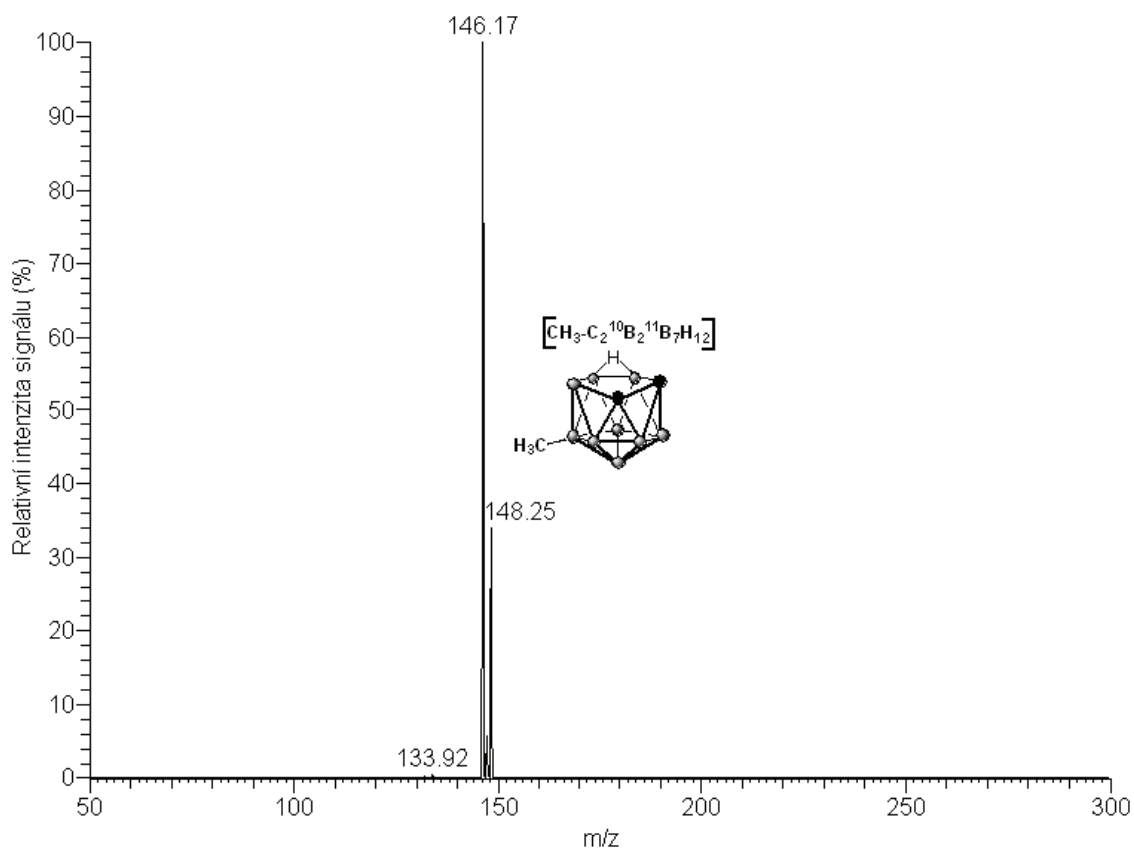
Obrázek 45: MS/MS spektrum iontu o hmotnosti m/z 351,42 vzorku č. 5

Vzorek č. 6 - [5-Me-*nido*-7,8-C₂B₉H₁₁]NMe₄⁺

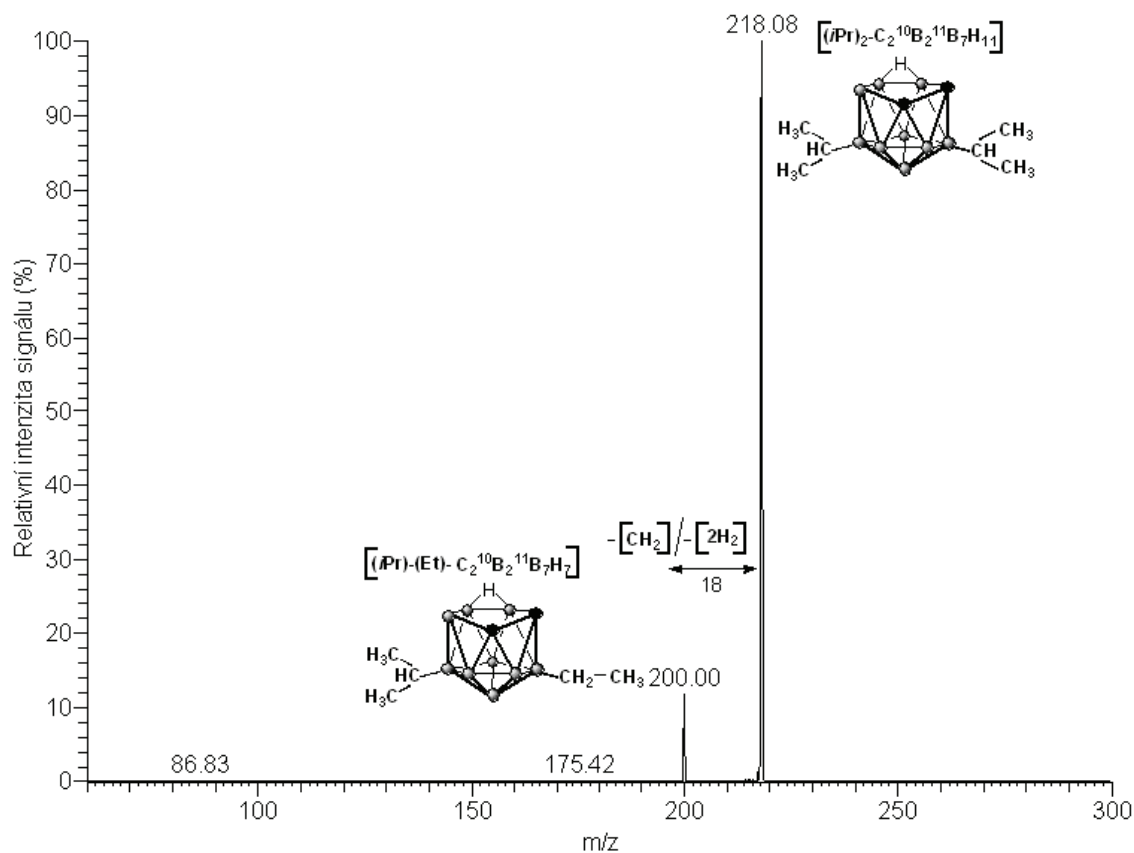
Relativní molekulová hmotnost aniontu [5-Me-*nido*-7,8-C₂B₉H₁₁]⁻ vzorku č. 6 je 147,29. Změřením celého MS spektra vzorku č. 6 byly získány tyto ionty: o m/z 131,08 [C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₀]⁻; m/z 148,33 [CH₃-C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₂]⁻; m/z 176,33 [*i*Pr-C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₂]⁻; m/z 203,17 [*i*Pe-C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₁]⁻; m/z 218,17 [(*i*Pr)₂-C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₁]⁻; m/z 232,17 [(*i*Bu)-(*i*Pr)-C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₁]⁻ a m/z 262,08 [(*i*Pr)₃-C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₂]⁻. Ion, který odpovídal hodnotě m/z 148,33, byl interpretován jako molekulární iont. Molekulární iont se ve spektru projevoval jako méně intenzivní 40% (obr. 46). Fragmentací molekulárního iontu o m/z 148,25 [CH₃-C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₂]⁻ nebyly pozorovány žádné fragmenty (obr. 47). Izolací iontu o m/z 218,08 [(*i*Pr)₂-C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₁]⁻ došlo k eliminaci čtyř atomů vodíku a methylenu CH₂, fragment o m/z 200 potom odpovídal [(*i*Pr)-(Et)-C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₇] (obr. 48).



Obrázek 46: Základní sken celého MS spektra vzorku č. 6 - [5-Me-*nido*-7,8-C₂B₉H₁₁]NMe₄⁺



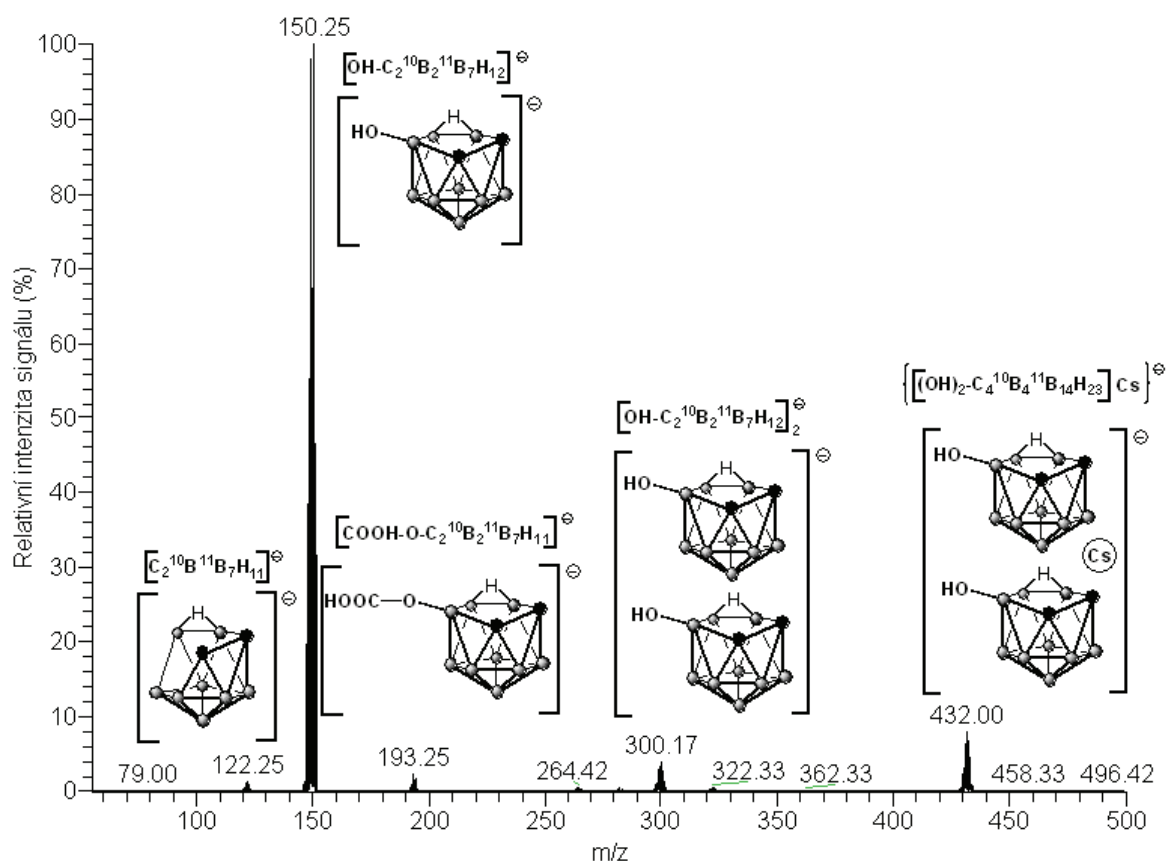
Obrázek 47: MS/MS spektrum molekulárního iontu o m/z 148,25 vzorku č. 6



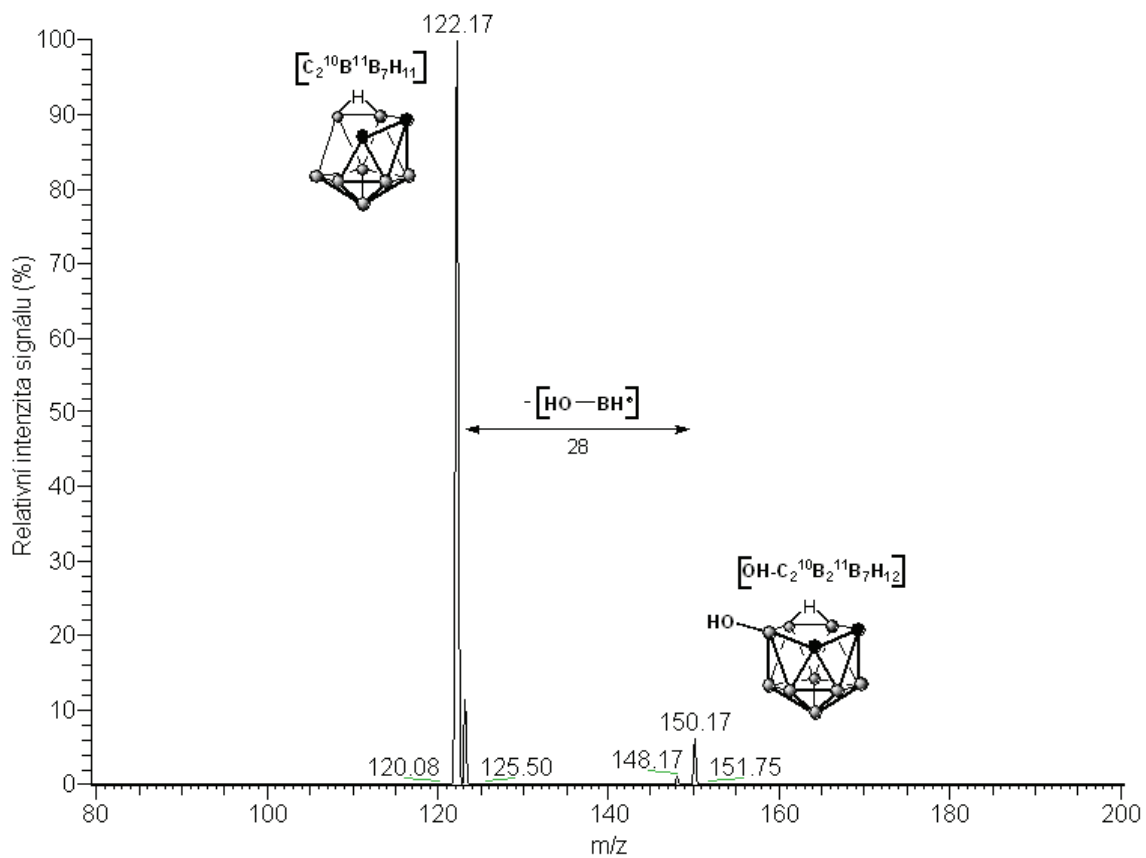
Obrázek 48: MS/MS spektrum iontu o hmotnosti m/z 218,08 vzorku č. 6

Vzorek č. 7 - [9-OH-*nido*-7,8-C₂B₉H₁₁]⁻Cs

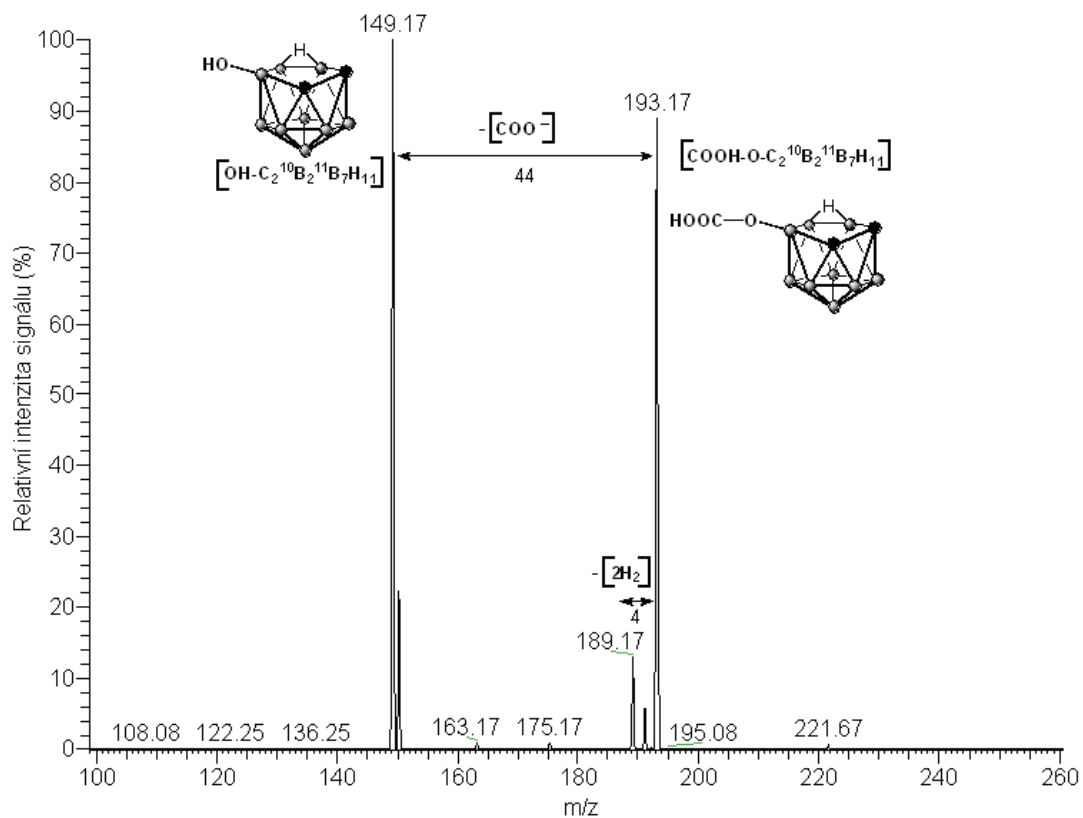
Relativní molekulová hmotnost aniontu [9-OH-*nido*-7,8-C₂B₉H₁₁]⁻ vzorku č. 7 je 149,29. Změřením celého MS spektra vzorku č. 7 byl získán molekulární iont o m/z 150,25 [OH-C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₂]⁻ s relativní intenzitou signálu 100%. Ostatní pozorované ionty ve spektru byly o m/z 122,25 [C₂¹⁰B¹¹B₇H₁₁]⁻; m/z 193,25 [COOH-O-C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₁]⁻; m/z 300,17 [OH-C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₂]₂⁻ a m/z 432 [((OH)₂-C₄¹⁰B₄¹¹B₁₄H₂₃)]⁻Cs (obr 49). Molekulární iont byl podroben další analýze v MS/MS uspořádání. Fragmentací molekulárního iontu o m/z 150,17 [OH-C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₂] došlo k odštěpení [HO-BH[•]] a zbylý fragment o m/z 122,17 odpovídal [C₂¹⁰B¹¹B₇H₁₁] (obr. 50). Další izolovaný iont byl s m/z 193,17 [COOH-O-C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₁]. Ve spektru tohoto iontu byl pozorován fragment o m/z 189,17, který odpovídal eliminaci čtyř atomů vodíku a fragment s m/z 149,17 [OH-C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₁], který vznikl odštěpením karboxylové skupiny [COO⁻] (obr. 51).



Obrázek 49: Základní sken celého MS spektra vzorku č. 7 - [9-OH-*nido*-7,8-C₂B₉H₁₁]⁻Cs



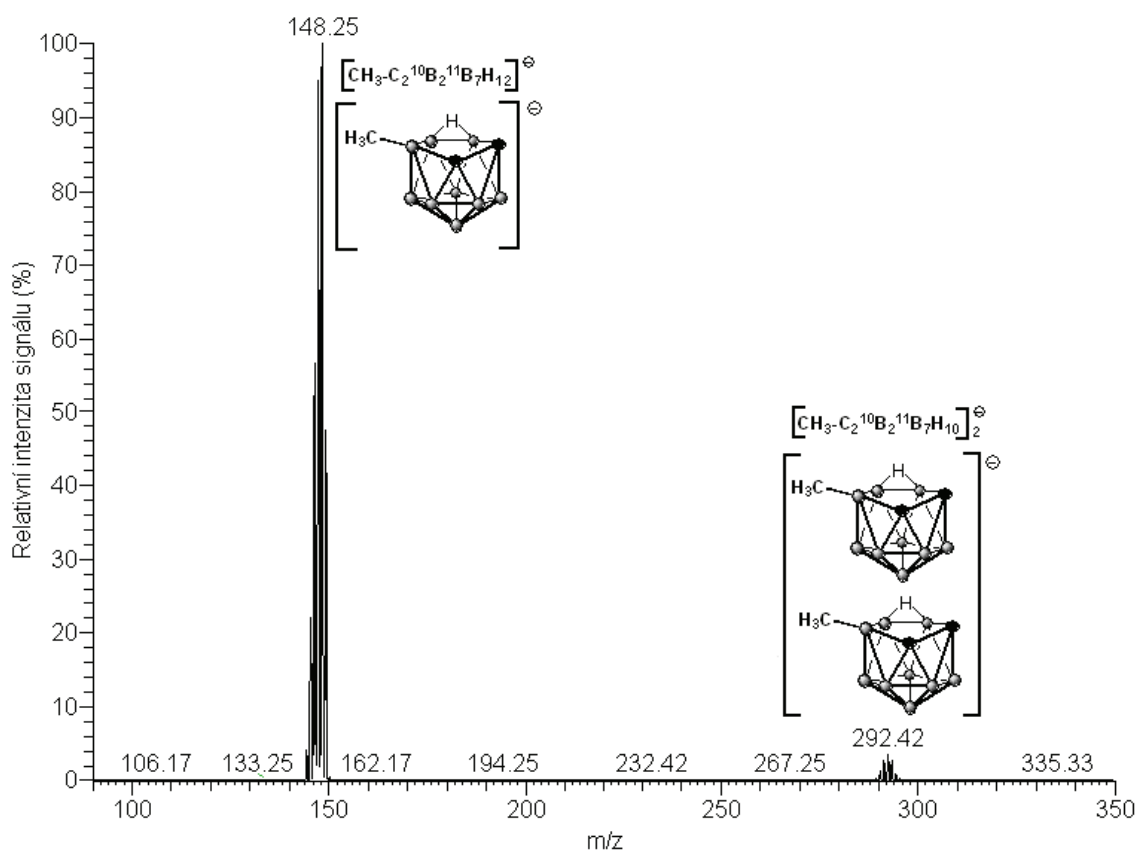
Obrázek 50: MS/MS spektrum molekulárního iontu o m/z 150,17 vzorku č. 7



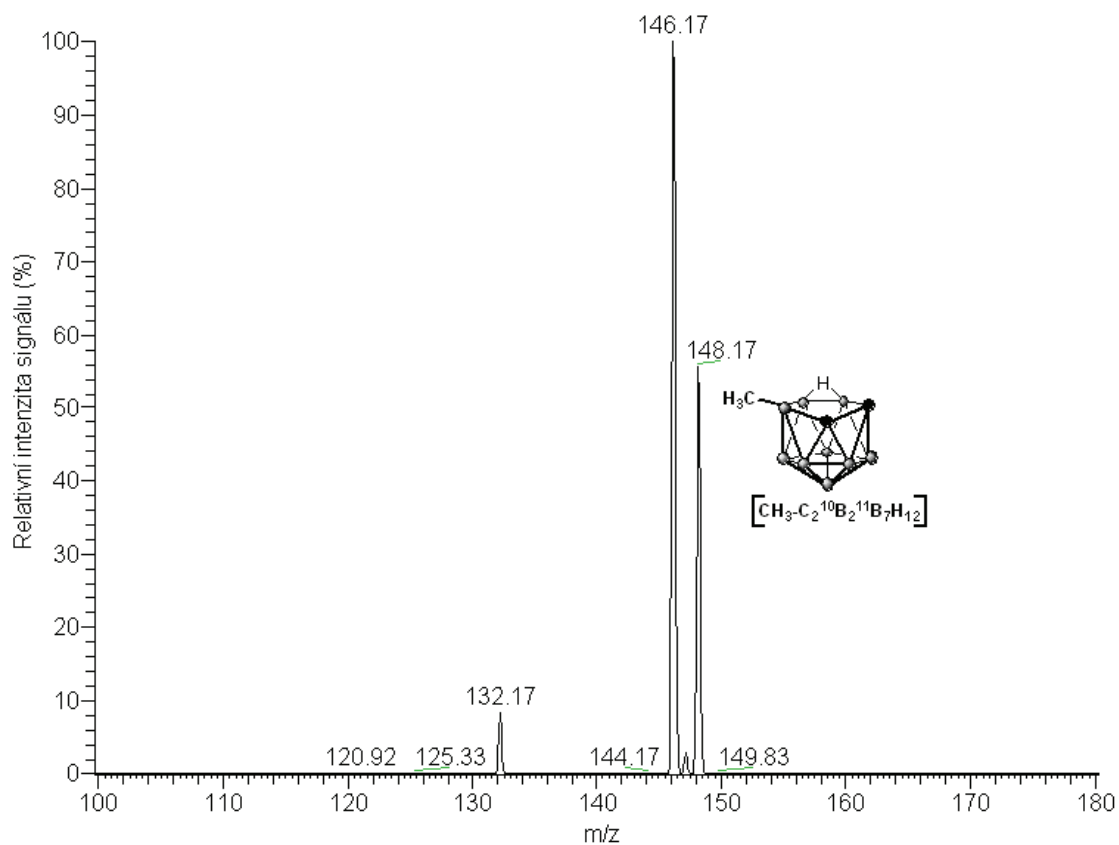
Obrázek 51: MS/MS spektrum iontu o m/z 193,17 vzorku č. 7

Vzorek č. 8 - [9-Me-nido-7,8-C₂B₉H₁₁]NMe₄⁺

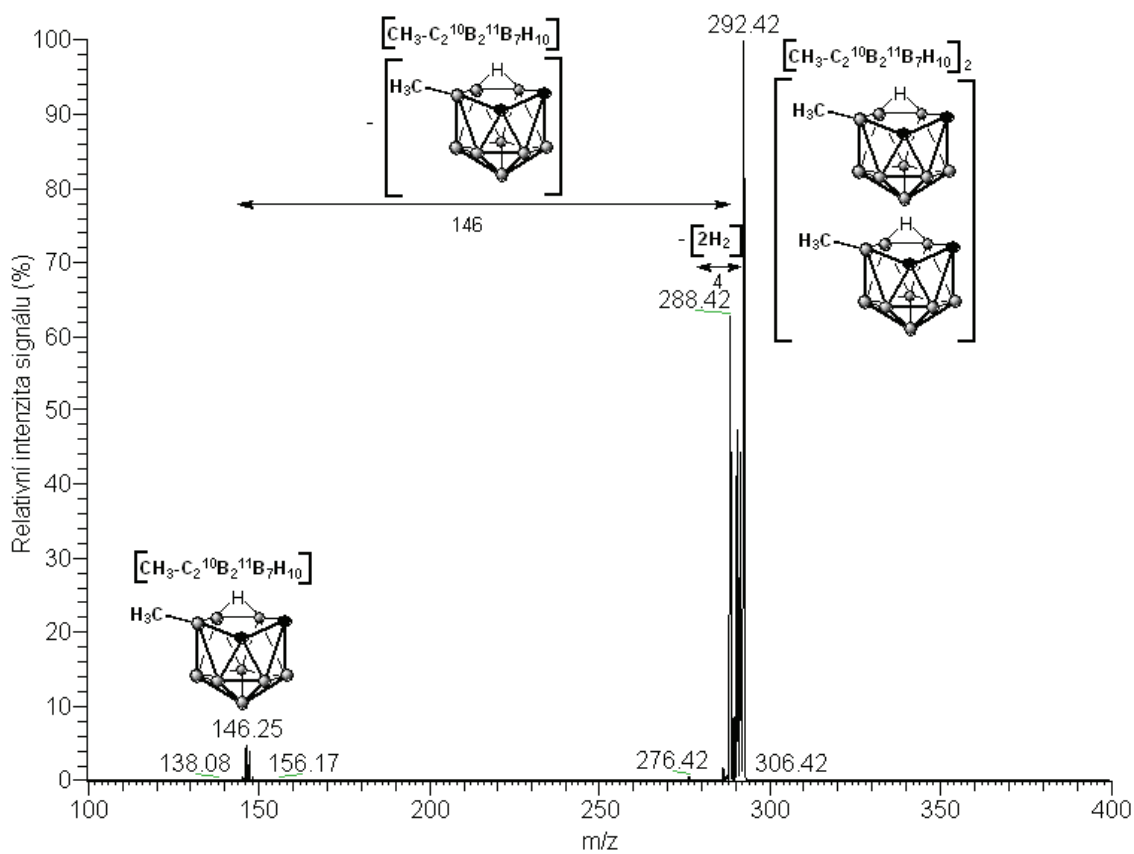
Relativní molekulová hmotnost aniontu [9-Me-nido-7,8-C₂B₉H₁₁]⁻ vzorku č. 8 je 147,29. Změřením celého MS spektra vzorku č. 8 byl získán molekulární iont o m/z 148,25 [CH₃-C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₂][⊖] a relativní intenzitě signálu 100%. Ve spektru se také nacházel iont o m/z 292,42 a ten byl identifikován jako dimer [CH₃-C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₀]₂⁻ (obr. 52). Fragmentací molekulárního iontu o m/z 148,17 [CH₃-C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₂]⁻ nevznikl žádný fragment. Pík s m/z 132,17 byl přiřazen iontu vznikajícímu z nečistot obsažených v měřeném vzorku (obr. 53). Izolací iontu o m/z 292,42 [CH₃-C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₀]₂⁻ vznikly fragmenty s m/z 288,42 a m/z 146,25 [CH₃-C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₀]. Fragment o m/z 288,42 odpovídal eliminaci čtyř atomů vodíku a fragment s m/z 146,25 náležel odštěpení [CH₃-C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₀] (obr. 54).



Obrázek 52: Základní sken celého MS spektra vzorku č. 8 - [9-Me-nido-7,8-C₂B₉H₁₁]NMe₄⁺



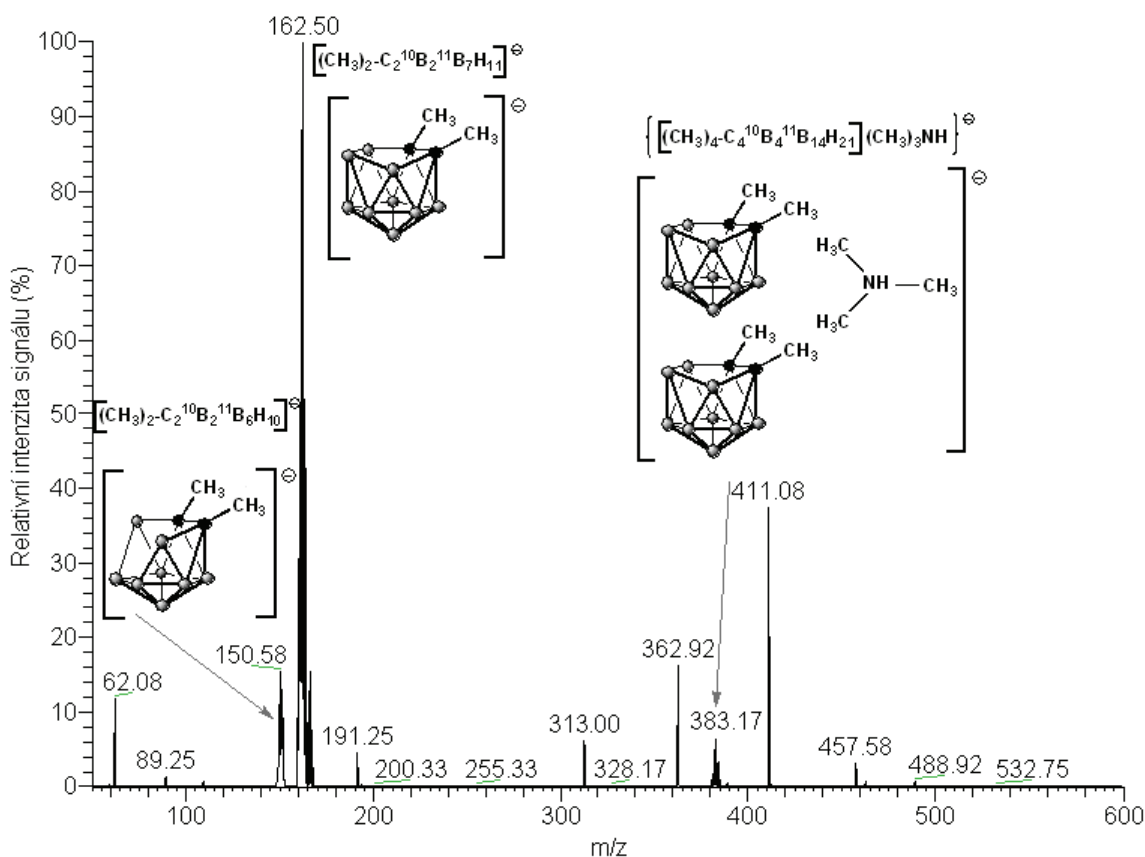
Obrázek 53: MS/MS spektrum molekulárního iontu o m/z 148,17 vzorku č. 8



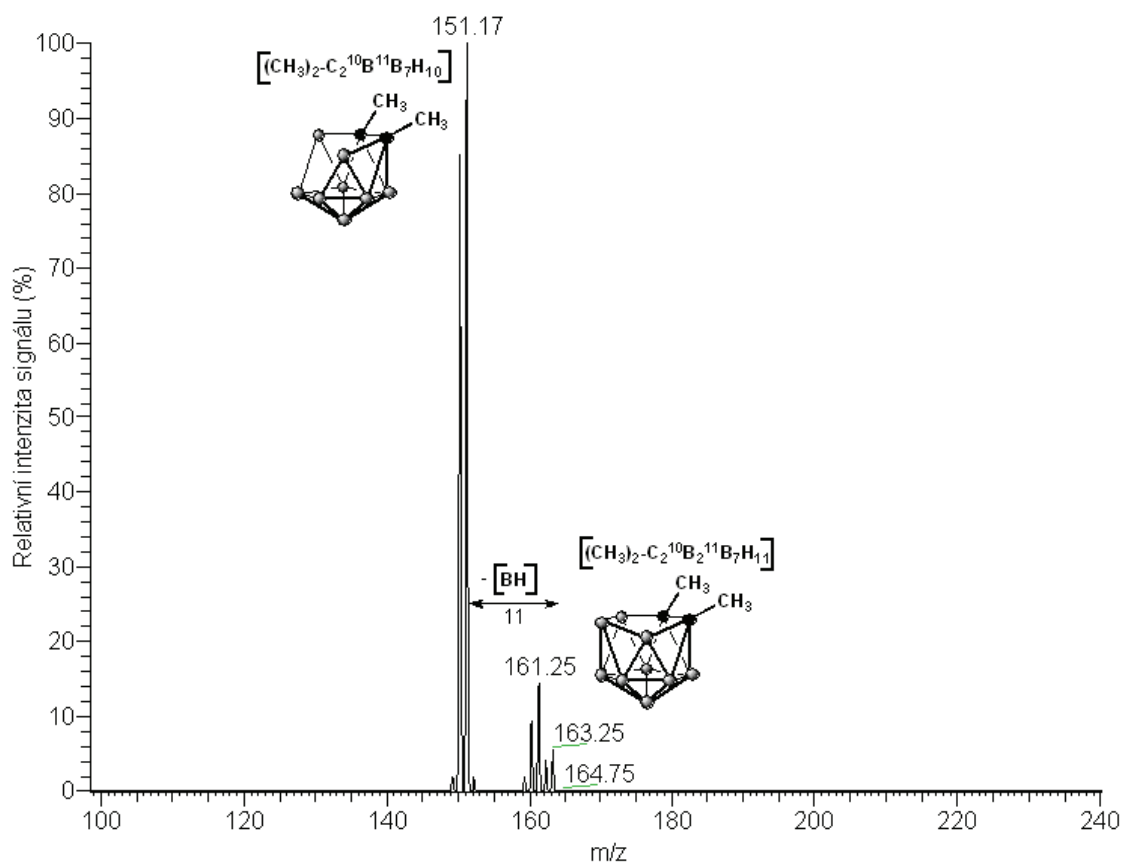
Obrázek 54: MS/MS spektrum iontu o m/z 292,42 vzorku č. 8

Vzorek č. 9 - [7,8-Me₂-nido-7,8-C₂B₉H₁₁]⁻Me₃NH⁺

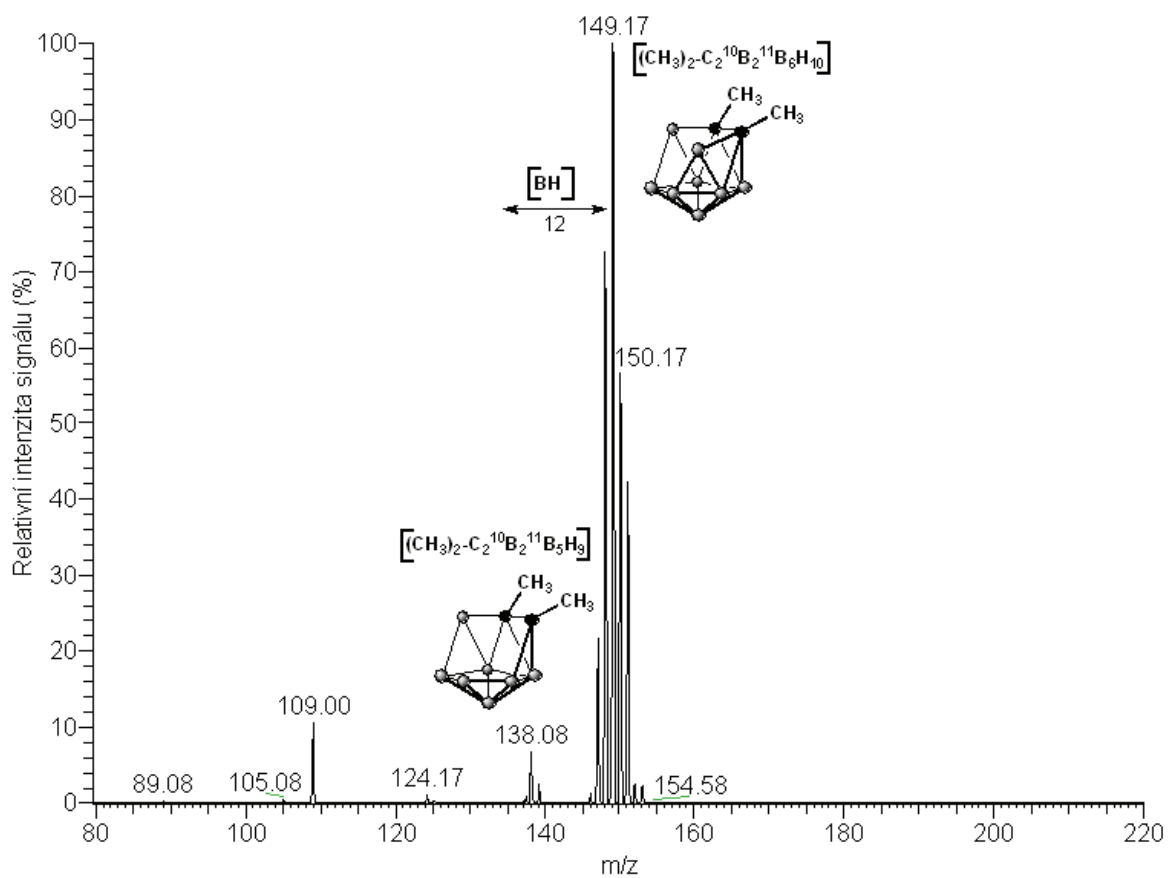
Relativní molekulová hmotnost aniontu [7,8-Me₂-nido-7,8-C₂B₉H₁₁]⁻ vzorku č. 9 je 162,29. Změřením celého MS spektra vzorku č. 9 byl získán molekulární iont o m/z 162,50 [(CH₃)₂-C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₁]⁻ a relativní intenzitě signálu 100%. Další ionty zaznamenané ve spektru byly o m/z 150,58 [(CH₃)₂-C₂¹⁰B₂¹¹B₆H₁₀]⁻ a 383,17 {[(CH₃)₄-C₄¹⁰B₄¹¹B₁₄H₂₁](CH₃)₃NH}⁻. Ostatní píky ve spektru neodpovídaly multipletům, proto byly přiřazeny nečistotám obsaženým ve vzorku (obr. 55). Fragmentací molekulárního iontu o m/z 162,25 [(CH₃)₂-C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₁]⁻ došlo k odštěpení boru a vodíku, vzniklý fragment s m/z 151,17 náležel [(CH₃)₂-C₂¹⁰B¹¹B₇H₁₀]⁻ (obr. 56). Při izolaci iontu o m/z 150,17 [(CH₃)₂-C₂¹⁰B₂¹¹B₆H₁₀]⁻ vznikl fragment 138,08 [(CH₃)₂-C₂¹⁰B₂¹¹B₅H₉], který odpovídal odštěpení boru a vodíku. V tomto případě by však mohlo dojít k odštěpení lehčího izotopu boru s dvěma atomy vodíku [¹⁰BH₂] nebo k odštěpení těžšího izotopu boru s jedním atomem boru [¹¹BH]. Pík o m/z 109 byl identifikován jako nečistota obsažená ve vzorku (obr. 57). Izolací iontu o m/z 383 {[(CH₃)₄-C₄¹⁰B₄¹¹B₁₄H₂₁](CH₃)₃NH}⁻ nevznikly žádné fragmenty (obr. 58). Změřením spektra v pozitivním módu iontů byl zaznamenan iont o m/z 60,08, který odpovídal (CH₃)₃NH⁺ (obr. 59).



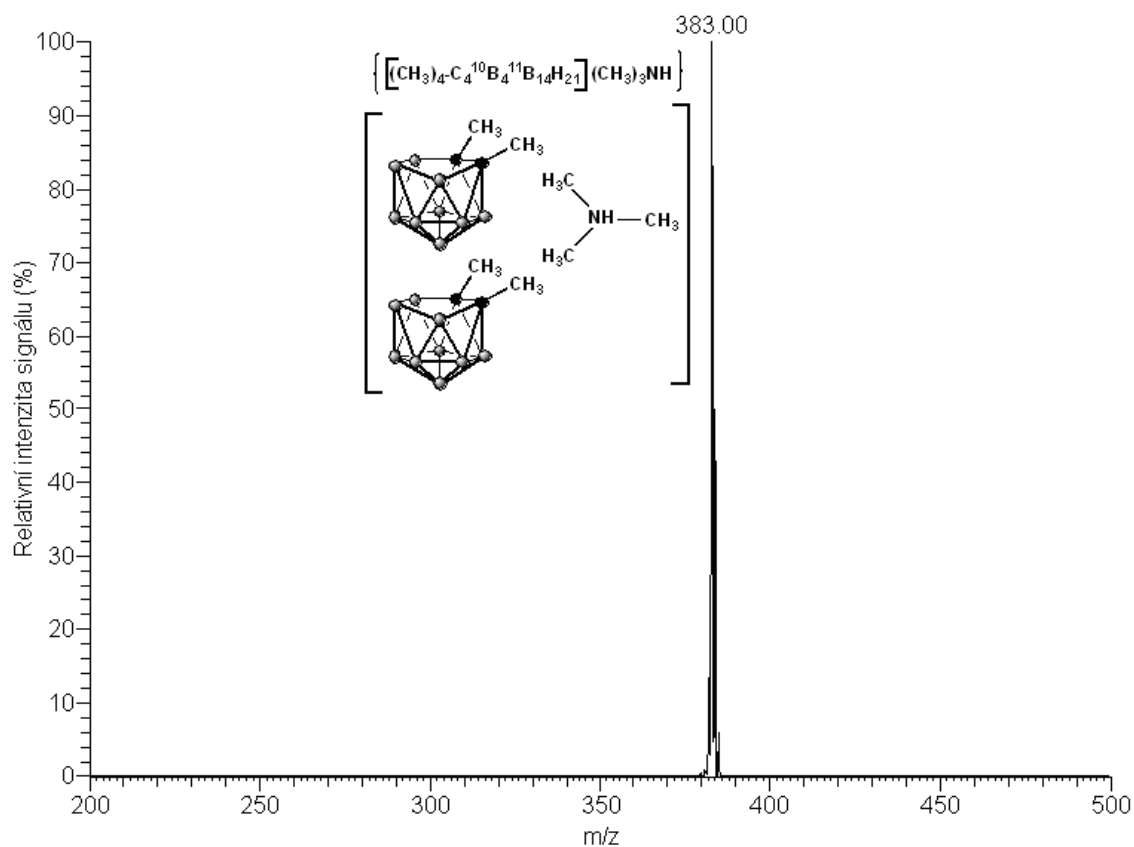
Obrázek 55: Základní sken celého MS spektra vzorku č. 9 - [7,8-Me₂-nido-7,8-C₂B₉H₁₁]⁻Me₃NH⁺



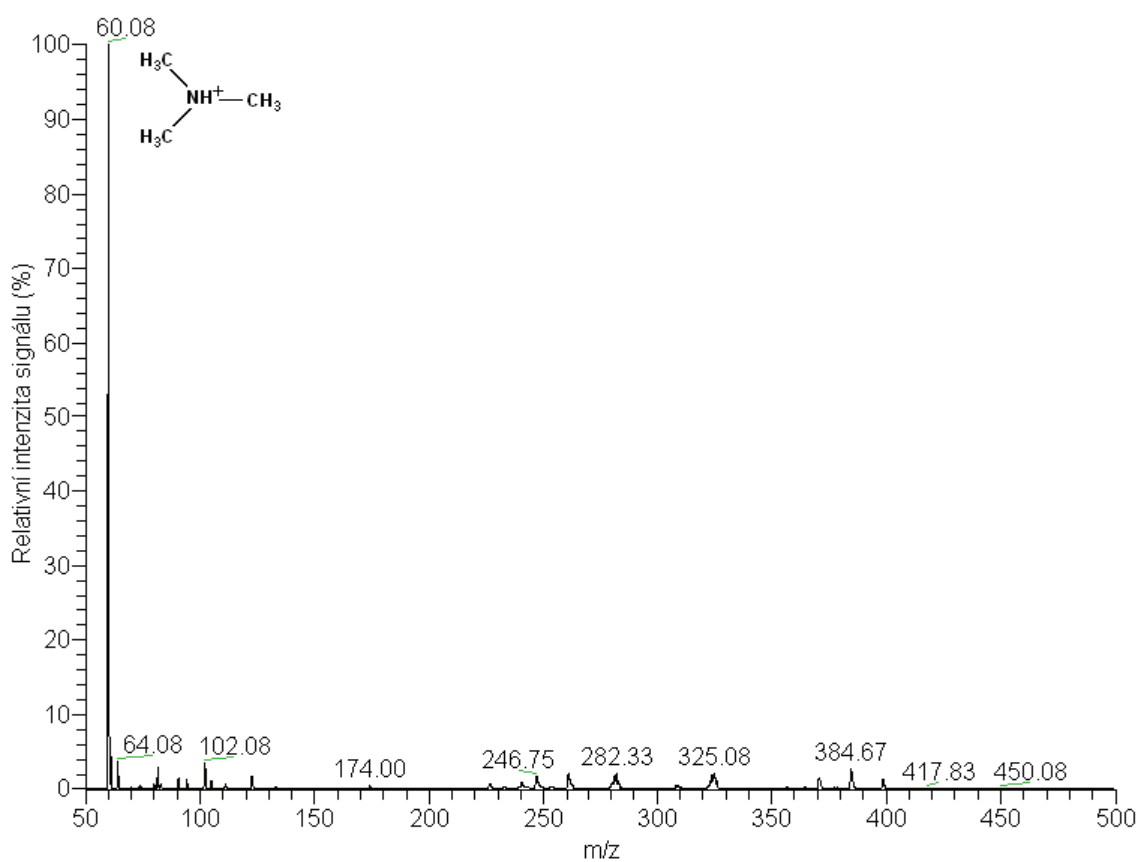
Obrázek 56: MS/MS spektrum molekulárního iontu o m/z 162,25 vzorku č. 9



Obrázek 57: MS/MS spektrum iontu o m/z 150,17 vzorku č. 9



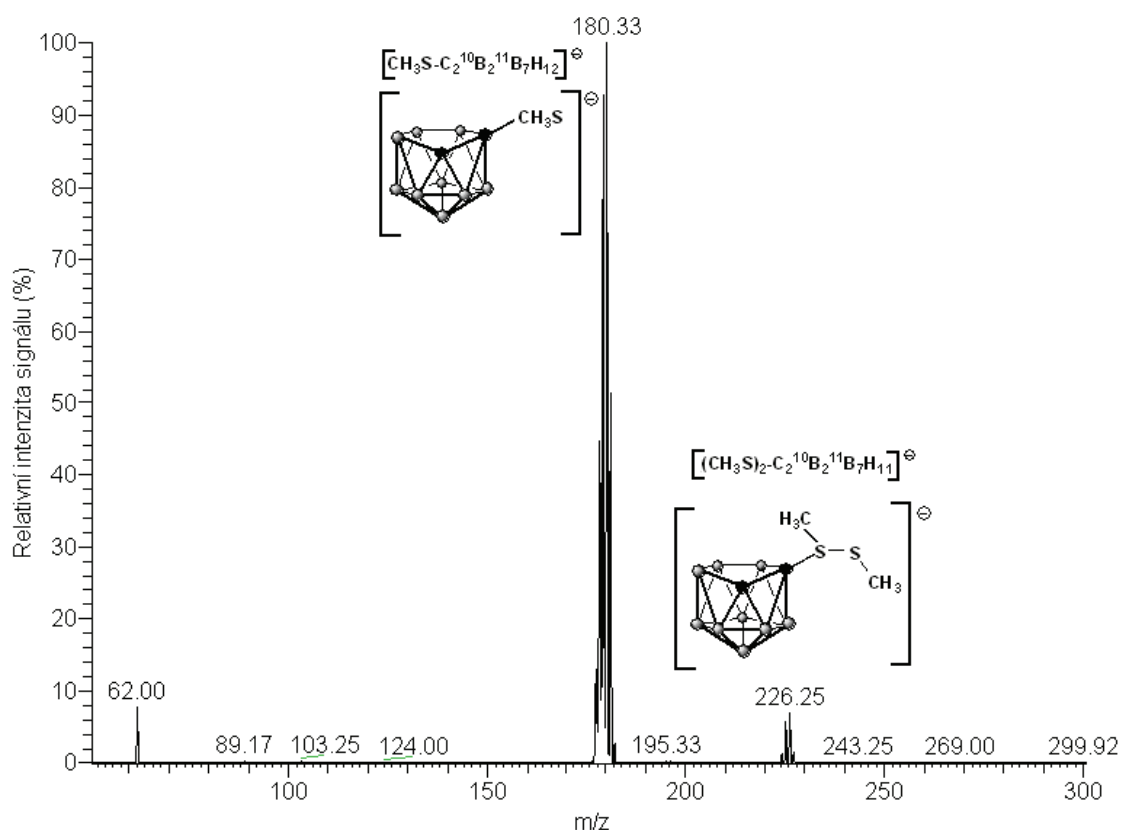
Obrázek 58: MS/MS spektrum iontu o m/z 383 vzorku č. 9



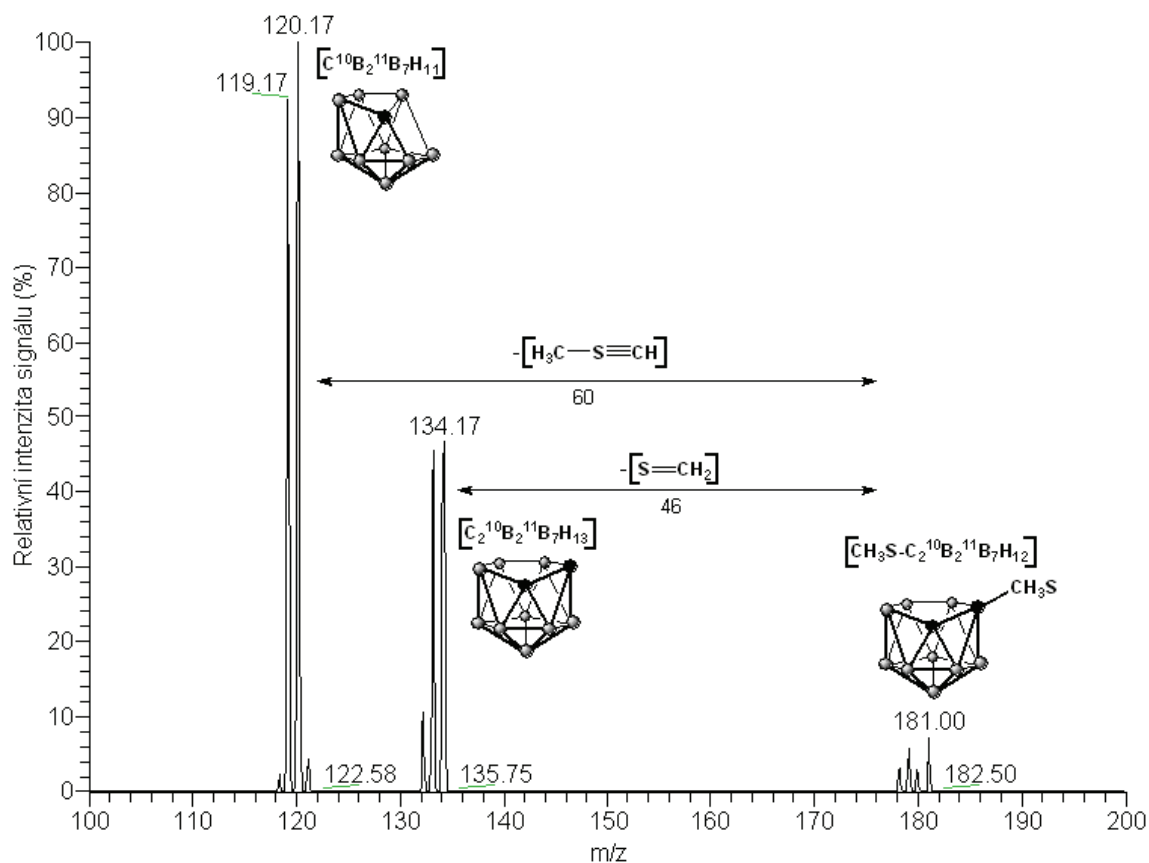
Obrázek 59: Základní sken celého MS spektra vzorku č. 9 - $[7,8\text{-Me}_2\text{-nido-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]\text{Me}_3\text{NH}$ v pozitivním módu

Vzorek č. 10 - [7-MeS-*nido*-7,8-C₂B₉H₁₁]⁻

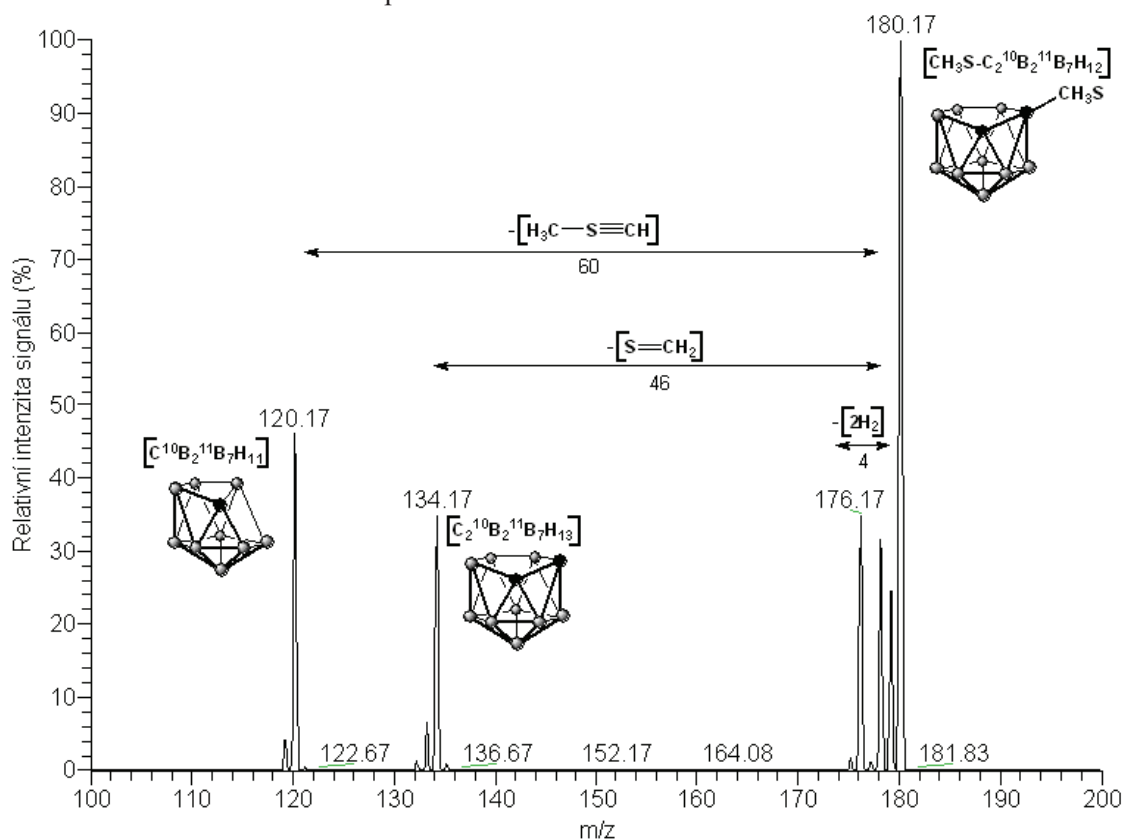
Relativní molekulová hmotnost aniontu [7-MeS-*nido*-7,8-C₂B₉H₁₁]⁻ vzorku č. 10 je 179,29. Změřením celého spektra vzorku č. 10 byl získán molekulární iont o m/z 180,33 [CH₃S-C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₂]⁻ a relativní intenzitě signálu 100%. Druhý iont ve spektru o m/z 226,25 náležel struktuře [(CH₃S)₂-C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₁]⁻ (obr. 60). Izolací molekulárního iontu s m/z 180 [CH₃S-C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₁]⁻ bylo odštěpeno [S=CH₂]⁻ a zbylý fragment o m/z 134,17 odpovídal klastru [C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₃]. Další fragment o m/z 120,17 [C¹⁰B₂¹¹B₇H₁₁]⁻ ve spektru vznikl odštěpením [CH≡S-CH₃]⁻ (obr. 61). Molekulární iont byl také podroben v MS/MS uspořádání monoizotopické izolaci. V tomto případě fragment o m/z 176,17 vznikl eliminací čtyř atomů vodíku. Další fragmenty s m/z 134,17 a m/z 120,17 ve spektru odpovídaly odštěpení stejných sloučenin jako v běžném MS/MS uspořádání (obr. 62). Fragmentací iontu s m/z 226,17 [(CH₃S)₂-C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₁]⁻ došlo k eliminaci dvou atomů vodíku a methylthiolu [HS-CH₃]⁻, a vzniklý fragment o m/z 176,17 náležel [CH₃S-C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₈]. Druhý fragment o m/z 166,08 [HS-C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₂]⁻ v tomto spektru odpovídal odštěpení [CH≡S-CH₃]⁻ (obr. 63).



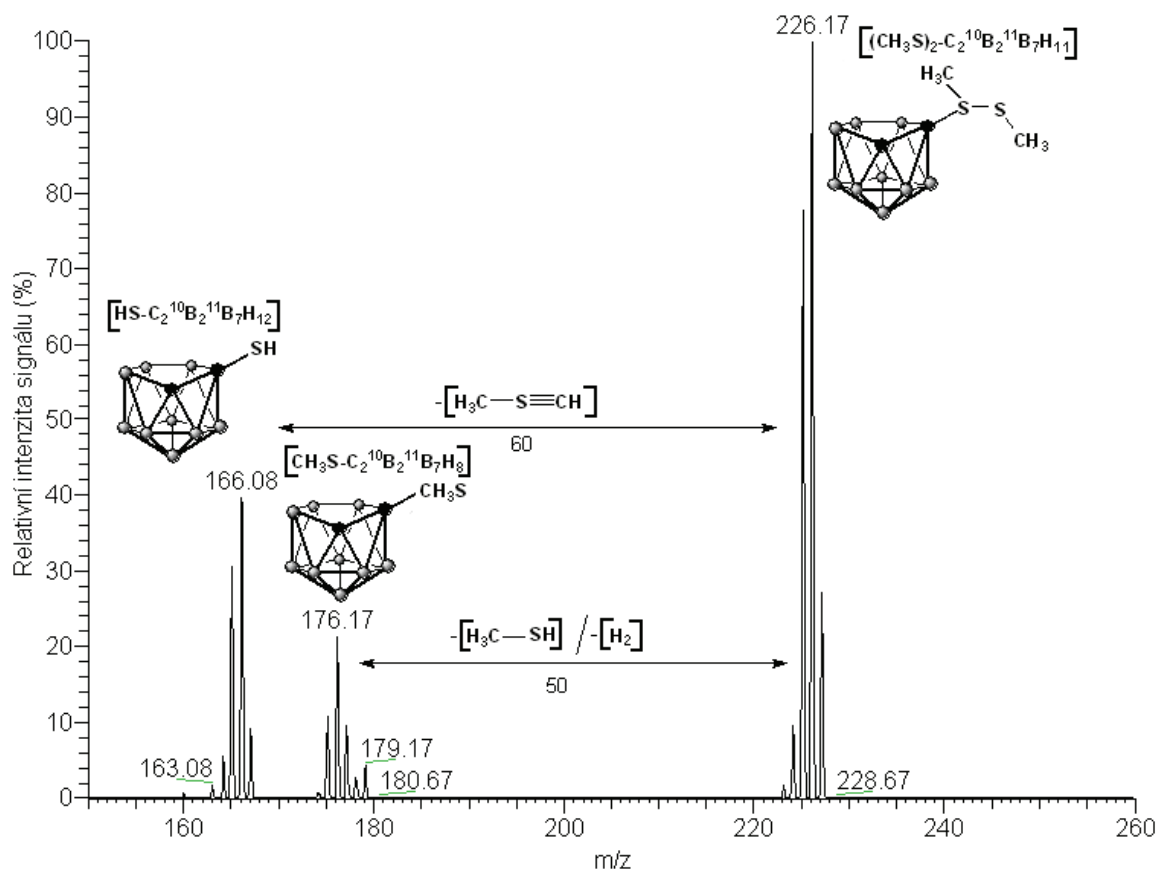
Obrázek 60: Základní sken celého MS spektra vzorku č. 10 - [7-MeS-*nido*-7,8-C₂B₉H₁₁]⁻



Obrázek 61: MS/MS spektrum molekulárního iontu o m/z 180 vzorku č. 10



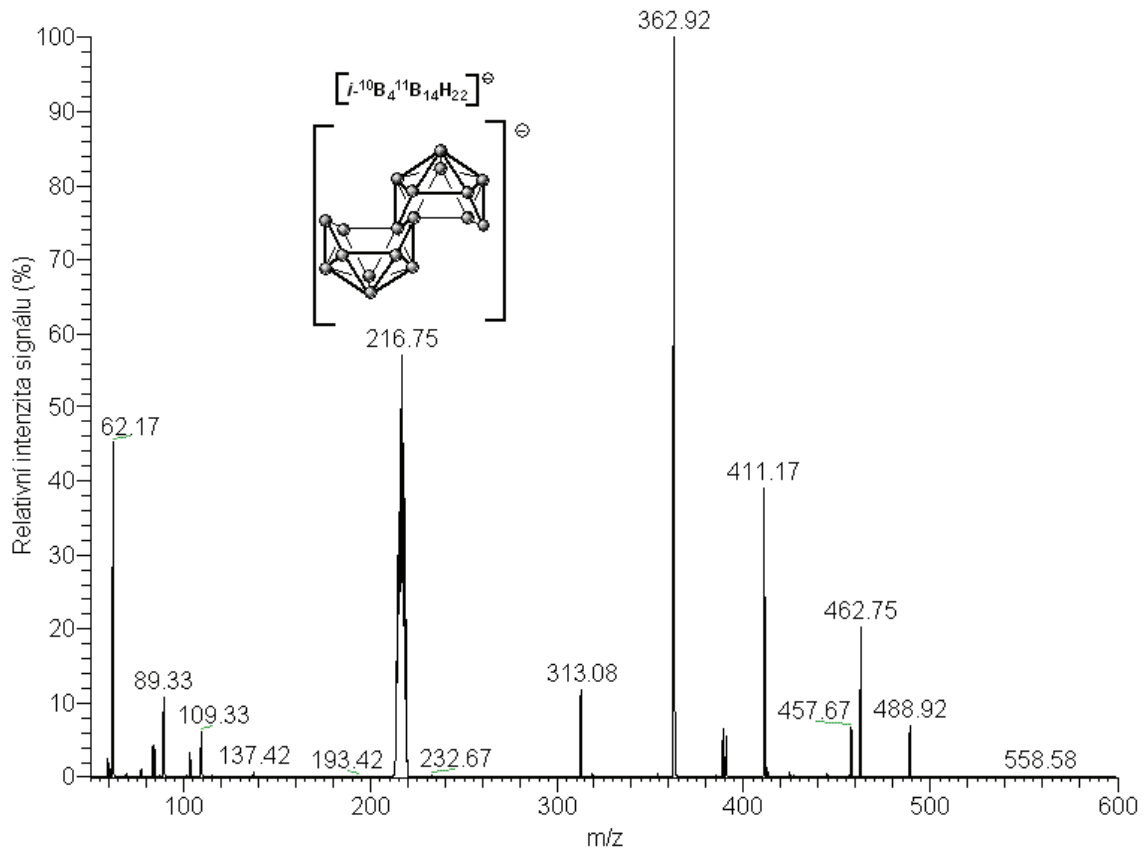
Obrázek 62: MS/MS spektrum molekulárního iontu o m/z 180,17 vzorku č. 10 (monoizotopická izolace)



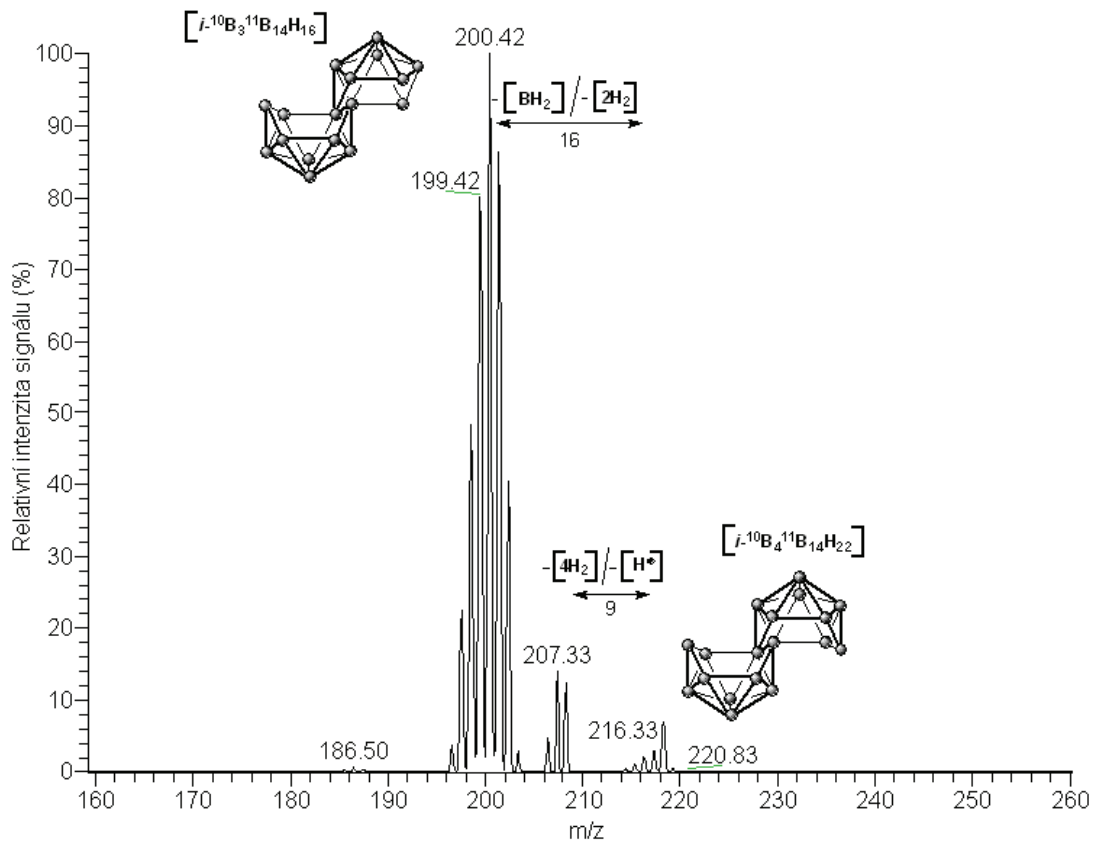
Obrázek 63: MS/MS spektrum iontu o m/z 226,17 vzorku č. 10

Vzorek č. 11 - $[i\text{-B}_{18}\text{H}_{22}]^-$

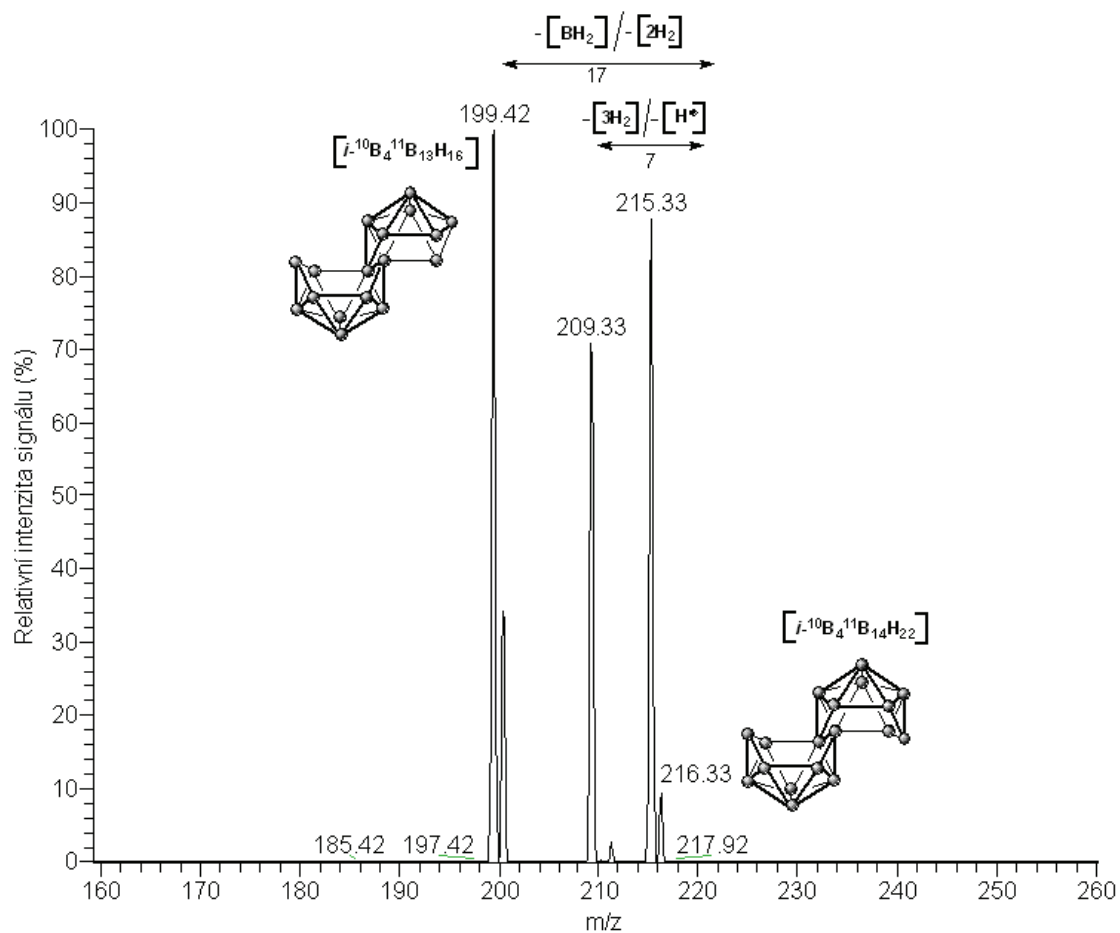
Relativní molekulová hmotnost aniontu $[i\text{-B}_{18}\text{H}_{22}]^-$ vzorku č. 11 je 216,58. Změřením celého spektra vzorku č. 11 byl získán molekulární iont o m/z 216,75 $[^{10}\text{B}_4\ ^{11}\text{B}_{14}\text{H}_{22}]^-$ a relativní intenzitě signálu 57%. Ostatní píky neodpovídaly multipletům charakteristickým pro KSB, proto byly identifikovány jako nečistoty obsažené ve vzorku (obr. 64). Izolací molekulárního iontu vznikl fragment o m/z 207,33, kde došlo pravděpodobně k odštěpení devíti atomů vodíku. Fragment o m/z 200,42 $[^{10}\text{B}_3\ ^{11}\text{B}_{14}\text{H}_{16}]^-$ odpovídal odštěpení lehčího izotopu boru ^{10}B a atomů vodíku $[^{10}\text{BH}_2]$. V tomto případě však mohlo dojít i k odštěpení těžšího boru ^{11}B a atomů vodíku $[^{11}\text{BH}]$ (obr. 65). Při analýze v MS/MS uspořádání byla provedena i monoizotopická izolace molekulárního iontu, kde fragment o m/z 209,33 odpovídal eliminaci sedmi atomů vodíku a fragment s m/z 209,33 ve spektru náležel odštěpení těžšího izotopu boru a atomů vodíku $[^{11}\text{BH}]$ (obr. 66).



Obrázek 64: Základní sken celého MS spektra vzorku č. 11 - $[i-\text{B}_{18}\text{H}_{22}]^-$



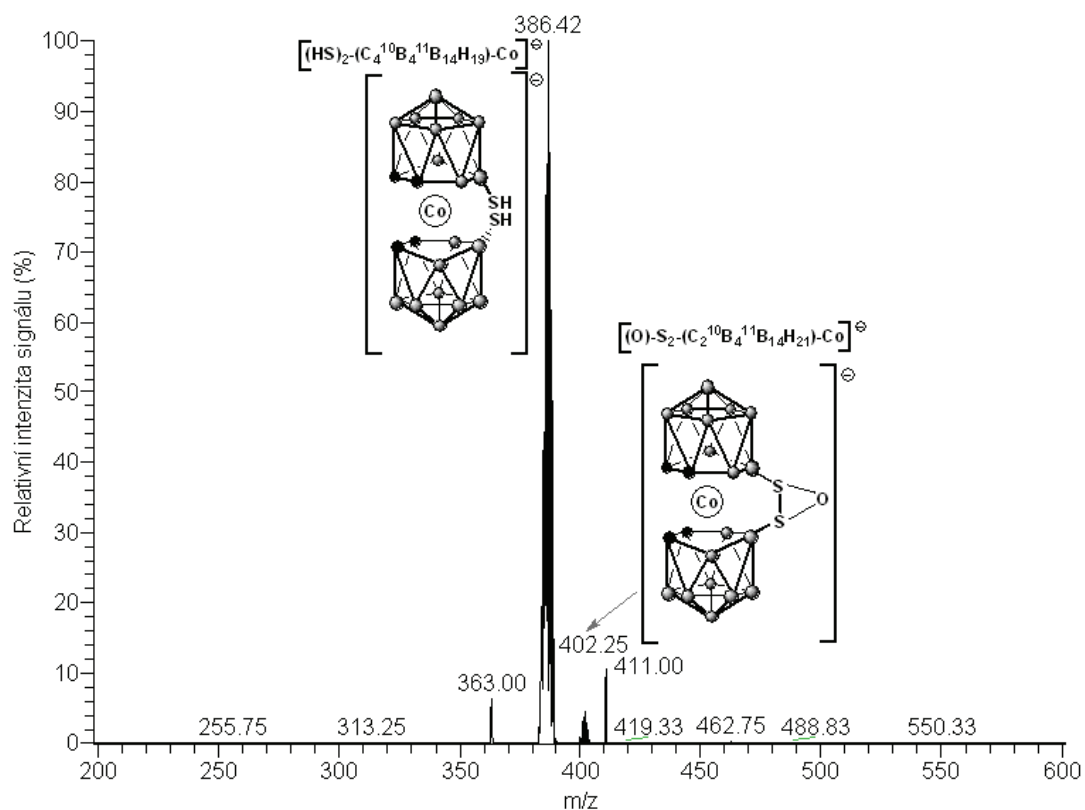
Obrázek 65: MS/MS spektrum molekulárního iontu o m/z 216,33 vzorku č. 11



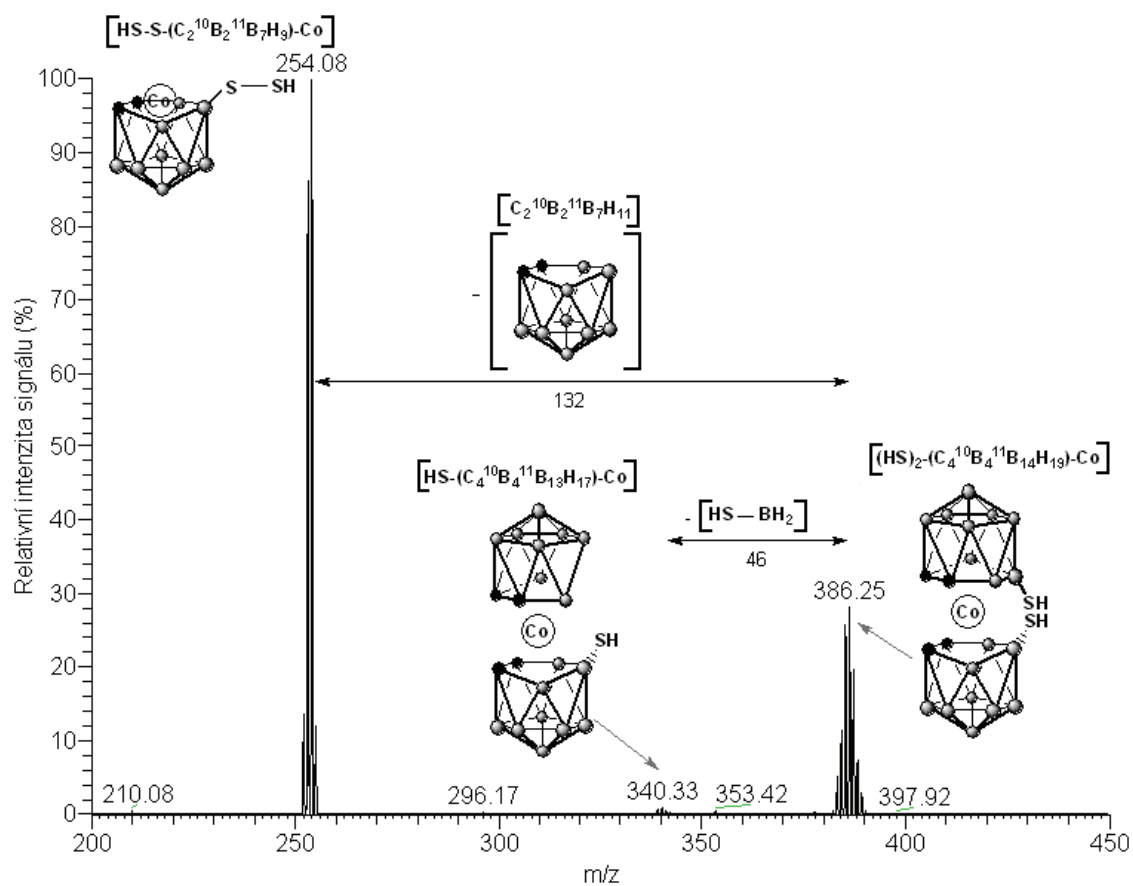
Obrázek 66: MS/MS spektrum iontu o m/z 216,33 vzorku č. 11 (monoizotopická izolace)

Vzorek č. 12 - $[4,4'-(\text{HS})_2-(\text{closo-}1,7\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2\text{-}3\text{-Co)]\text{Cs}$

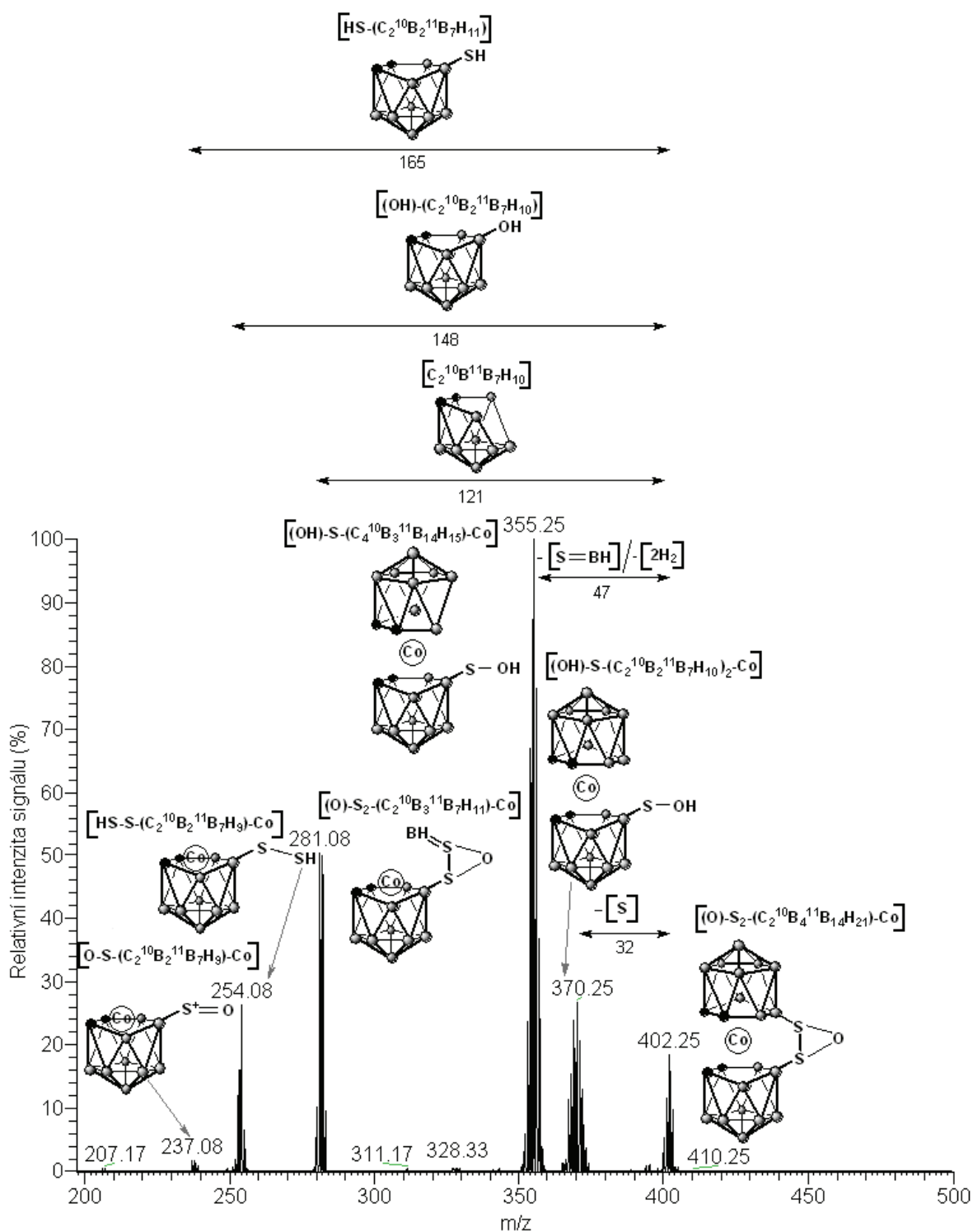
Relativní molekulová hmotnost aniontu $[4,4'-(\text{HS})_2-(\text{closo-}1,7\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2\text{-}3\text{-Co}]^-$ vzorku č. 12 je 387,58. Změřením celého MS spektra vzorku č. 12 byl získán molekulární iont o m/z 386,42 $[(\text{HS})_2-(\text{C}_4^{10}\text{B}_4^{11}\text{B}_{14}\text{H}_{19})\text{-Co}]^-$ a relativní intenzitě signálu 100%. Ve spektru se také nacházel iont o m/z 402,25 $[(\text{O})\text{-S}_2-(\text{C}_4^{10}\text{B}_4^{11}\text{B}_{14}\text{H}_{21})\text{-Co}]^-$ (obr. 67). Izolací molekulárního iontu o m/z 386,25 byly získány fragmenty o m/z 340,33 $[\text{HS}-(\text{C}_4^{10}\text{B}_4^{11}\text{B}_{13}\text{H}_{17})\text{-Co}]^-$, který odpovídal odštěpení $[\text{HS-BH}_2]$ a druhý fragment o m/z 254,08 neutrální ztrátě $[\text{C}_2^{10}\text{B}_2^{11}\text{B}_7\text{H}_{11}]$ (obr. 68). Při fragmentaci iontu o m/z 402,25 $[(\text{O})\text{-S}_2-(\text{C}_4^{10}\text{B}_4^{11}\text{B}_{14}\text{H}_{21})\text{-Co}]^-$ byl pozorován fragment o m/z 370,25 $[(\text{OH})\text{-S}-(\text{C}_2^{10}\text{B}_2^{11}\text{B}_7\text{H}_{10})_2\text{-Co}]^-$ odštěpením síry. Nejintenzivnější fragment v tomto spektru byl o m/z 355,25 $[(\text{OH})\text{-S}-(\text{C}_4^{10}\text{B}_3^{11}\text{B}_{14}\text{H}_{15})\text{-Co}]^-$, ten vznikl odštěpením $[\text{S=BH}]$ a čtyř atomů vodíku. Další fragment s m/z 281,08 $[(\text{O})\text{-S}_2-(\text{C}_2^{10}\text{B}_3^{11}\text{B}_7\text{H}_{11})\text{-Co}]^-$ náležel odštěpení $[\text{C}_2^{10}\text{B}^{11}\text{B}_7\text{H}_{10}]$. Fragment s m/z 254,08 vedl ke ztrátě $[(\text{OH})-(\text{C}_2^{10}\text{B}_2^{11}\text{B}_7\text{H}_{10})]$. A fragment o m/z 237,08 $[(\text{OH})\text{-S}-(\text{C}_2^{10}\text{B}_2^{11}\text{B}_7\text{H}_8)\text{-Co}]^-$ náležel odštěpení $[\text{HS}-(\text{C}_2^{10}\text{B}_2^{11}\text{B}_7\text{H}_{11})]$ (obr. 69).



Obrázek 67: Základní sken celého MS spektra vzorku č. 12 - $[4,4'-(HS)_2-(closo-1,7-C_2B_9H_{10})_2-3-Co]Cs$



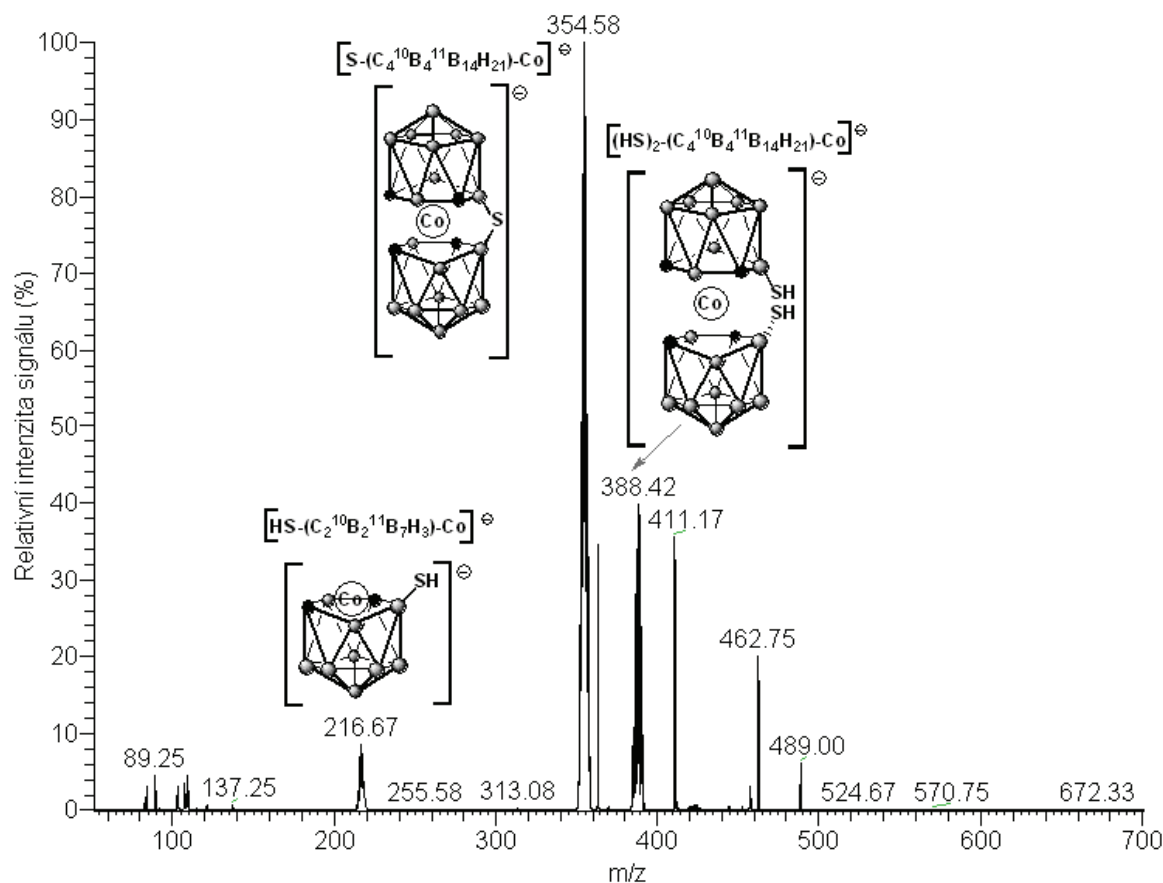
Obrázek 68: MS/MS spektrum molekulárního iontu o m/z 386,25 vzorku č. 12



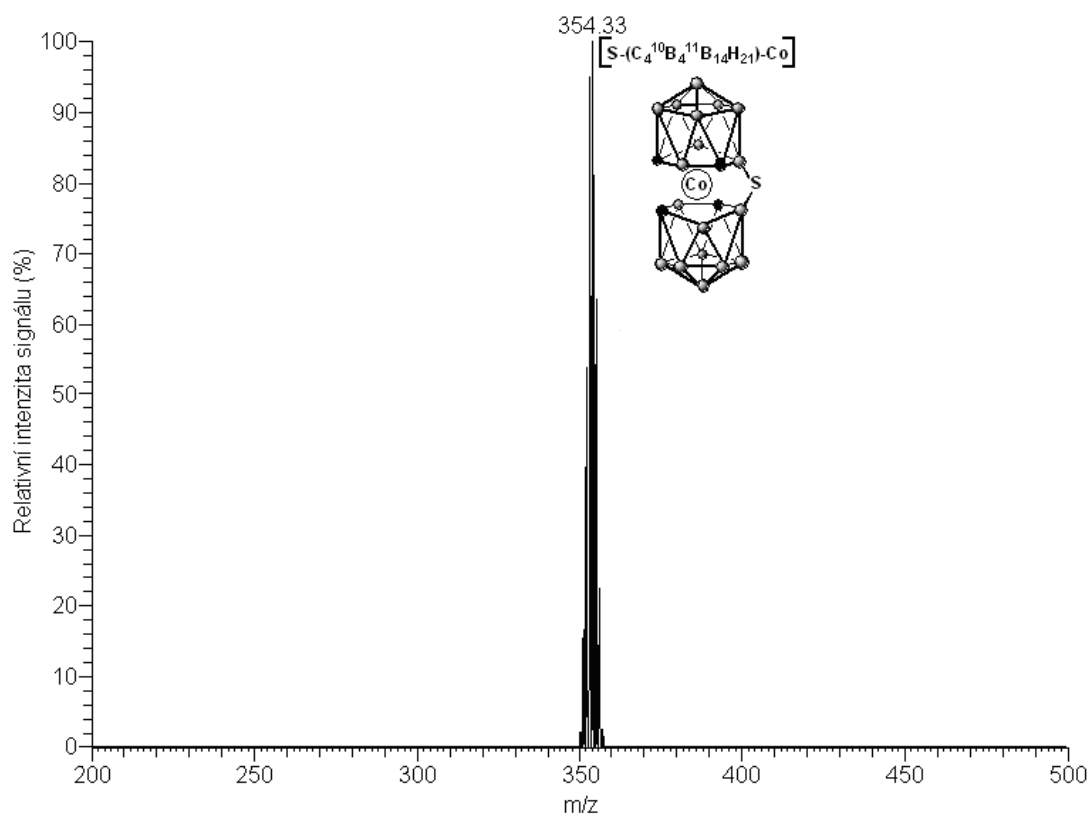
Obrázek 69: MS/MS spektrum iontu o m/z 402,25 vzorku č. 12

Vzorek č. 13 - [6,6'- μ -S<(closo-1,7-C₂B₉H₁₀)₂-2-Co]Cs

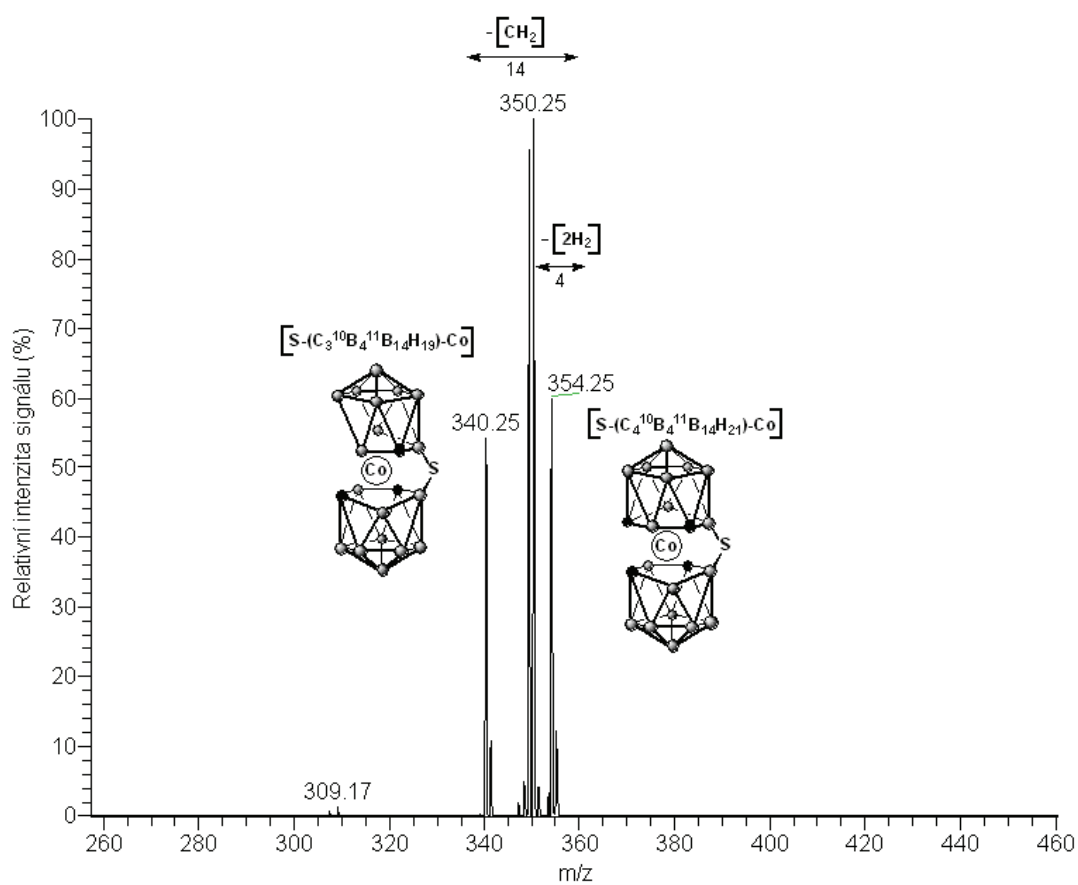
Relativní molekulová hmotnost aniontu [6,6'- μ -S<(closo-1,7-C₂B₉H₁₀)₂-2-Co]⁻ vzorku č. 13 je 353,58. Změřením celého MS spektra vzorku č. 13 byl získán molekulární iont o m/z 354,58 [S-(C₄¹⁰B₄¹¹B₁₄H₂₁)-Co]⁻ a relativní intenzitě signálu 100%. Ve spektru se nacházely další dva ionty o m/z 216,67 [HS-(C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₃)-Co]⁻ a o m/z 388,42 [(HS)₂-(C₄¹⁰B₄¹¹B₁₄H₂₁)-Co]⁻ (obr. 70). Fragmentací molekulárního iontu o m/z 354,33 nebyly pozorovány žádné fragmenty (obr. 71). Při analýze v MS/MS uspořádání byla provedena i monoizotopická izolace molekulárního iontu, kde fragment o m/z 350,25 odpovídal odštěpení čtyř atomů vodíku a fragment s m/z 340,25 [S-(C₃¹⁰B₄¹¹B₁₄H₁₉)-Co]⁻ náležel odštěpení methylenu CH₂ (obr. 72). Izolací iontu o m/z 216,33 nevznikly žádné fragmenty. Iont 157,08 lze identifikovat jako nečistotu měřeného vzorku (obr. 73). Fragmentací iontu o m/z 388,25 [(HS)₂-(C₄¹⁰B₄¹¹B₁₄H₂₁)-Co] došlo k eliminaci čtyř atomů vodíku na fragment o m/z 384,25. Fragment s m/z 352,25 [HS-(C₄¹⁰B₄¹¹B₁₄H₁₉)-Co] vznikl odštěpením sulfanylové skupiny SH a tří atomů vodíku a fragment o m/z 340,67 [HS-(C₄¹⁰B₄¹¹B₁₃H₁₇)-Co] náležel odštěpení [HS-BH₂] a dvou atomů vodíku (obr. 74).



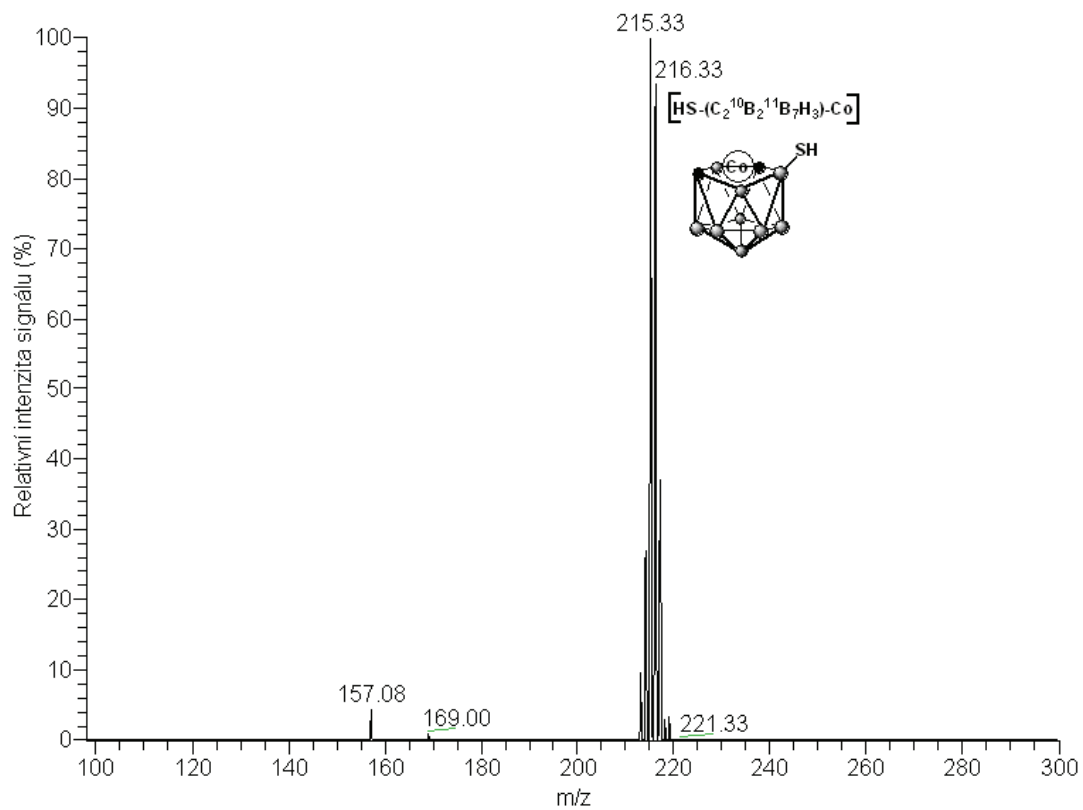
Obrázek 70: Základní sken celého MS spektra vzorku č. 13 - [6,6'- μ -S<(closo-1,7-C₂B₉H₁₀)₂-2-Co]Cs



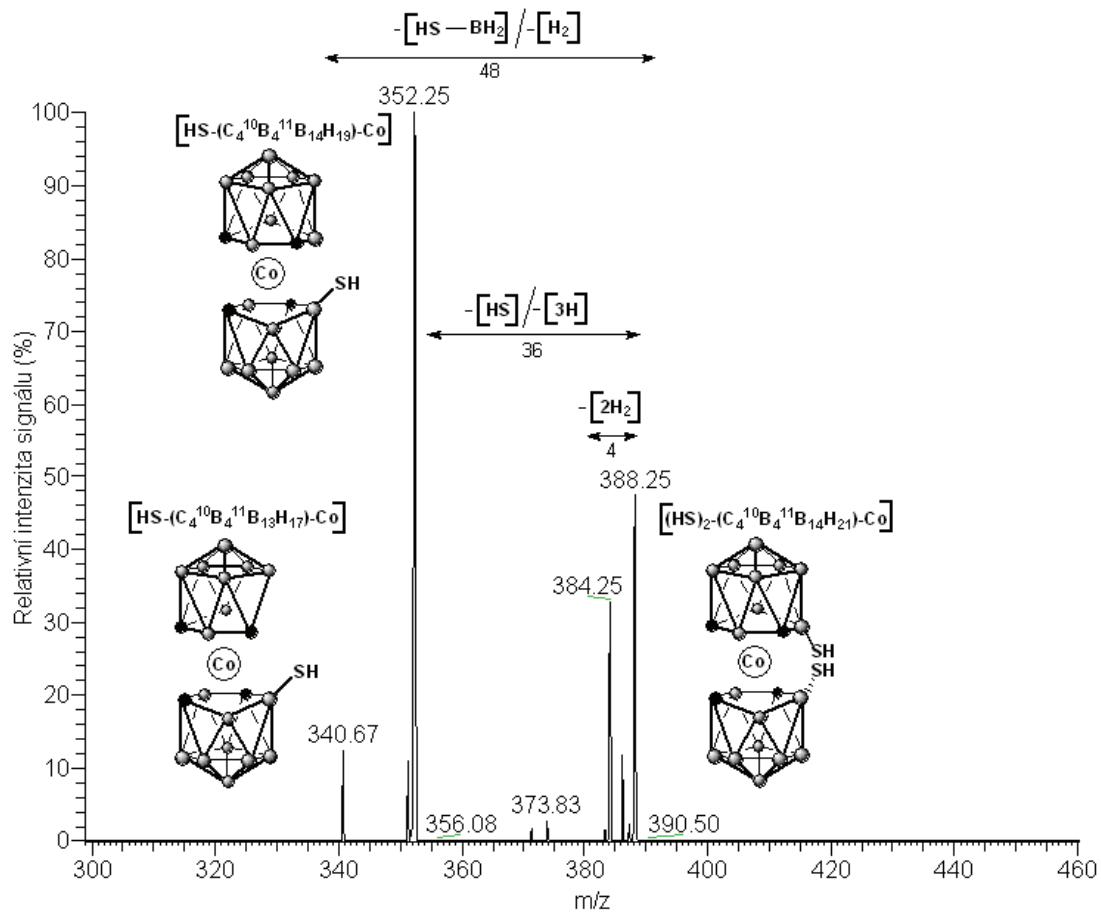
Obrázek 71: MS/MS spektrum molekulárního iontu o m/z 354,33 vzorku č. 13



Obrázek 72: MS/MS spektrum molekulárního iontu o m/z 354,25 vzorku č. 13 (monoizotopická izolace)



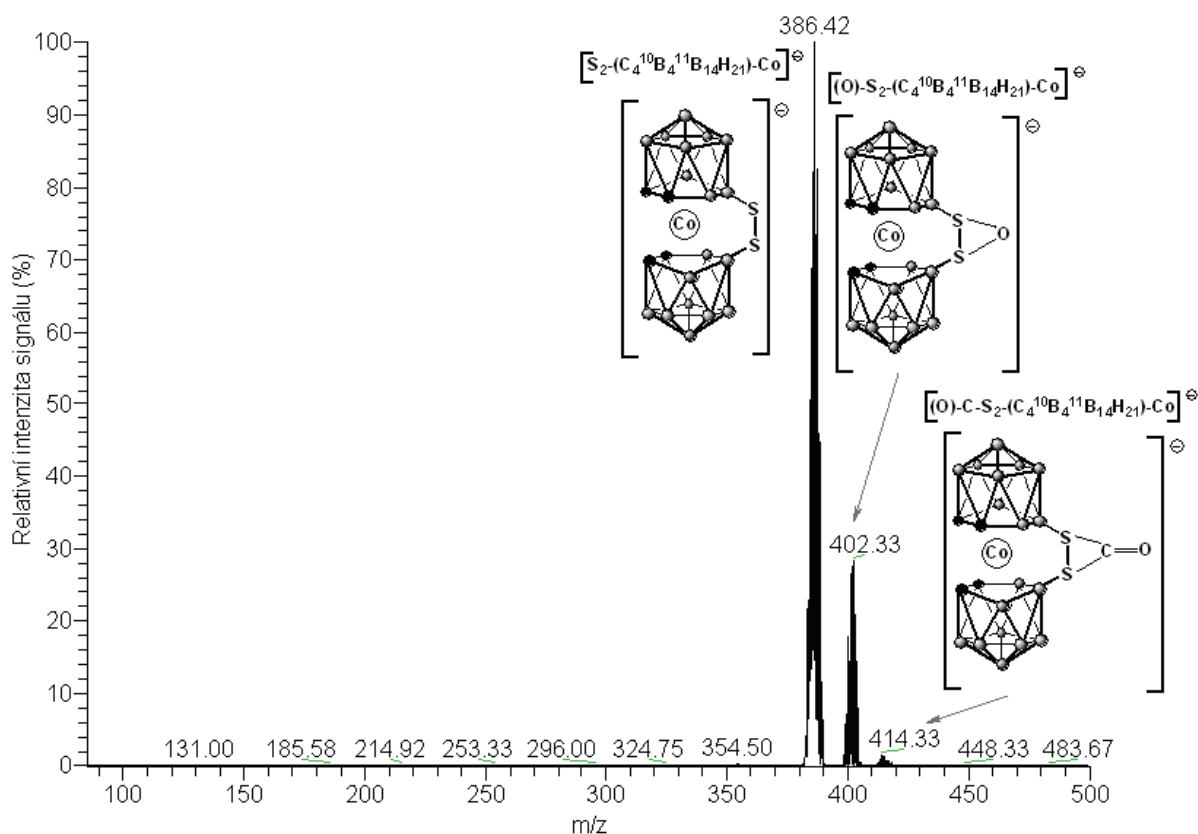
Obrázek 73: MS/MS spektrum iontu o m/z 216,33 vzorku č. 13



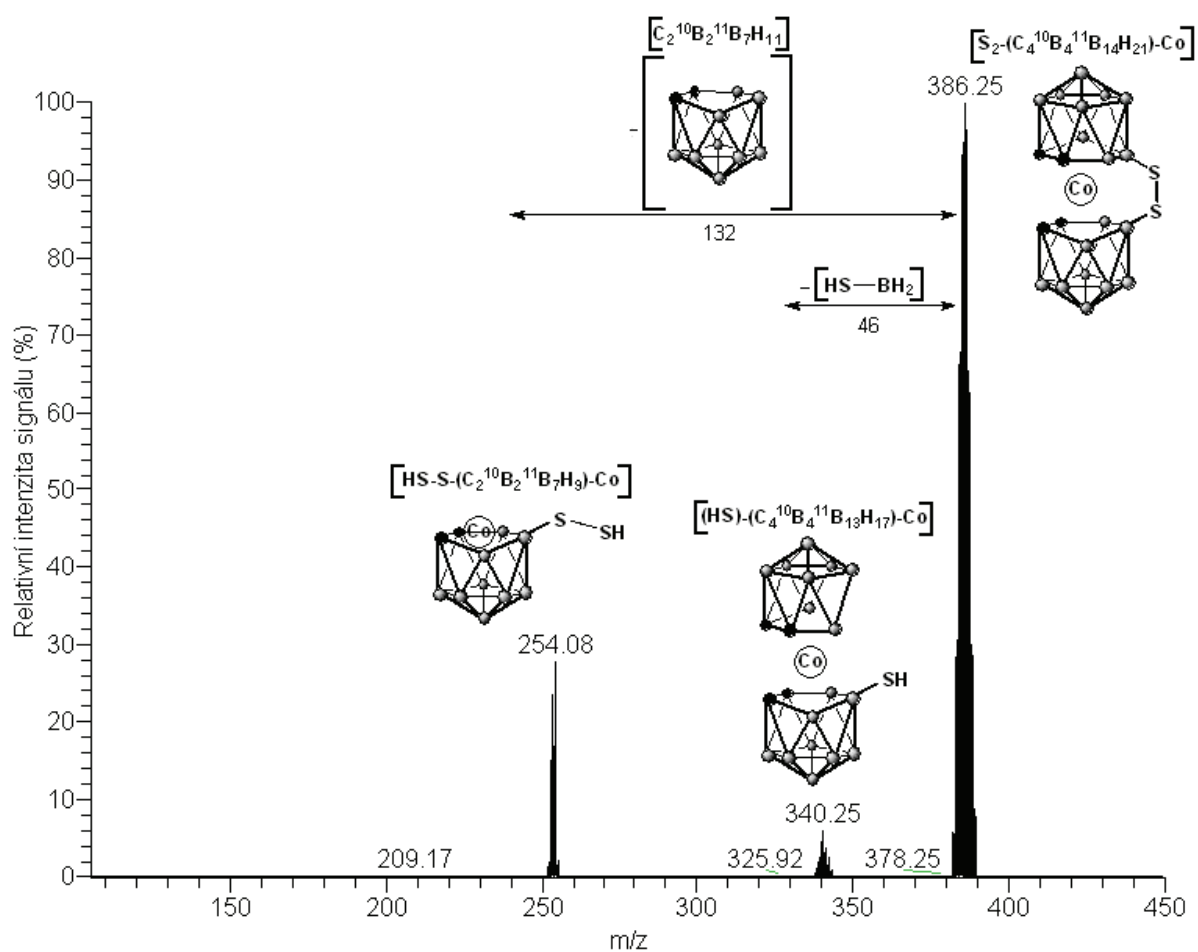
Obrázek 74: MS/MS spektrum iontu o m/z 388,25 vzorku č. 13

Vzorek č. 14 - [8,8'-μ-S₂<(closo-1,2-C₂B₉H₁₀)₂-3-Co]Cs

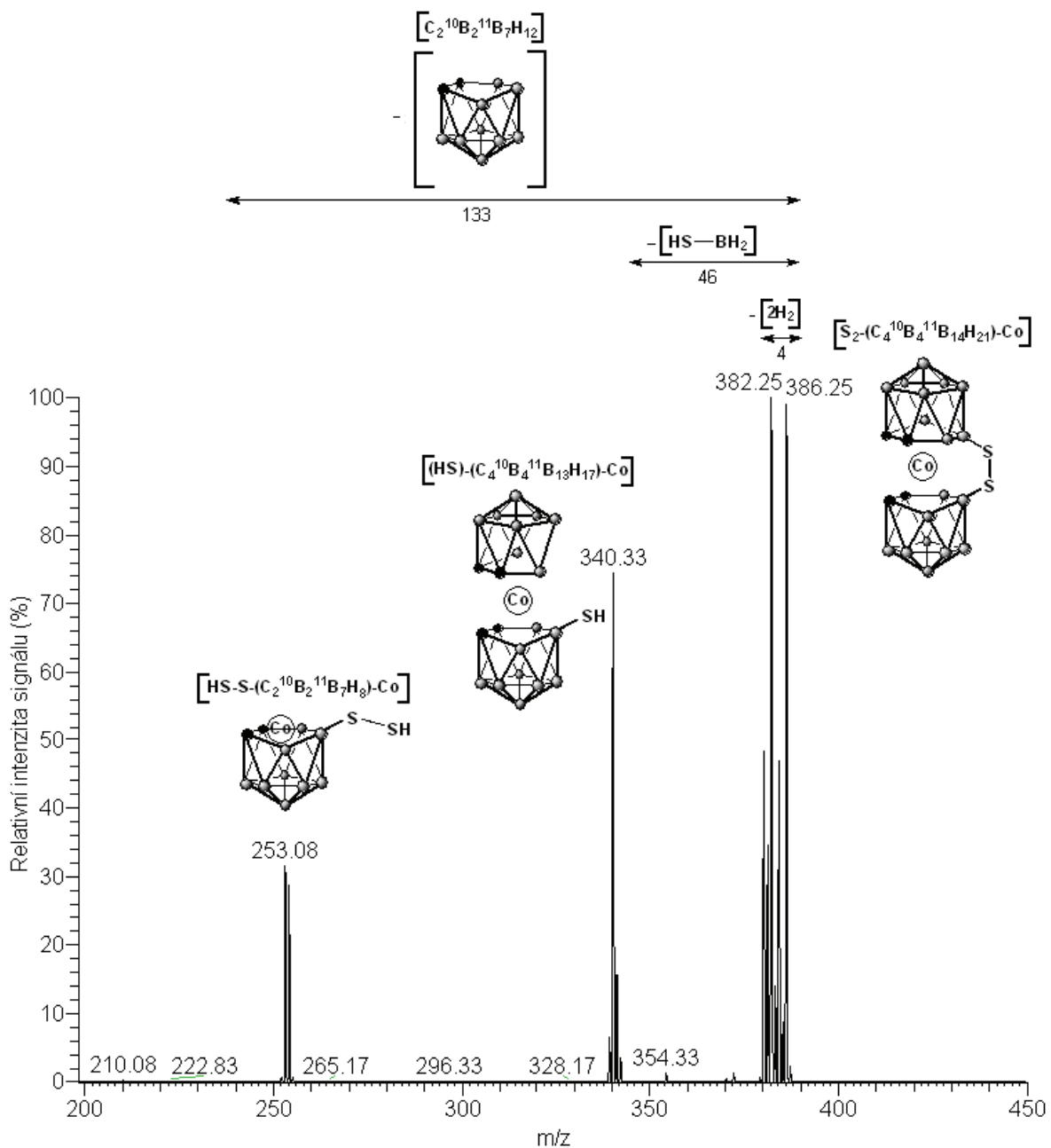
Relativní molekulová hmotnost aniontu [8,8'-μ-S₂<(closo-1,2-C₂B₉H₁₀)₂-3-Co]⁻ vzorku č. 14 je 385,58. Změřením celého spektra vzorku č. 14 byl získán molekulární iont o m/z 386,42 [S₂-(C₄¹⁰B₄¹¹B₁₄H₂₁)-Co]⁻ a relativní intenzitě signálu 100%. Ve spektru se nacházely další dva ionty o m/z 402,33 [(O)-S₂-(C₄¹⁰B₄¹¹B₁₄H₂₁)-Co]⁻ a o m/z 414,33 [(O)-C-S₂-(C₄¹⁰B₄¹¹B₁₄H₂₁)-Co]⁻ (obr. 75). Fragmentací molekulárního iontu o m/z 386,25 vznikly fragmenty s m/z 340,25 [HS-(C₄¹⁰B₄¹¹B₁₃H₁₇)-Co] a s m/z 254,08 [HS-S-(C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₉)-Co], které odpovídaly odštěpení [HS-BH₂] a [C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₁] (obr. 76). V MS/MS uspořádání byla také provedena monoizotopická izolace molekulárního iontu, při níž došlo k eliminaci čtyř atomů vodíku na fragment 382,25. Fragment o m/z 340,33 [HS-(C₄¹⁰B₄¹¹B₁₃H₁₇)-Co] vznikl odštěpením [HS-BH₂] a fragment s m/z 353,08 [HS-S-(C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₈)-Co] náležel odštěpení [C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₂] (obr. 77). Fragmentace iontu o m/z 402 vedla k odštěpení sulfanylové skupiny SH ke fragmentu [(OH)-S-(C₄¹⁰B₄¹¹B₁₄H₁₉)-Co]. Fragment o m/z 355,33 [(O)-S-(C₄¹⁰B₃¹¹B₁₄H₁₅)-Co] náležel odštěpení [S=BH] a čtyř atomů vodíku. Ztrátou [C₂¹⁰B¹¹B₇H₁₀] vznikl fragment s m/z 281,17 [(O)-S₂-(C₂¹⁰B₃¹¹B₇H₁₁)-Co]. Další fragmenty ve spektru o m/z 254,17 [HS-S-(C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₉)-Co], m/z 238,25 [(OH)-S-(C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₉)-Co] a m/z 210,25 [OH-(C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₃)-Co] odpovídaly neutrálním ztrátám [OH-C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₀], [HS-C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₀] a [HS-S-(C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₆)] (obr. 78).



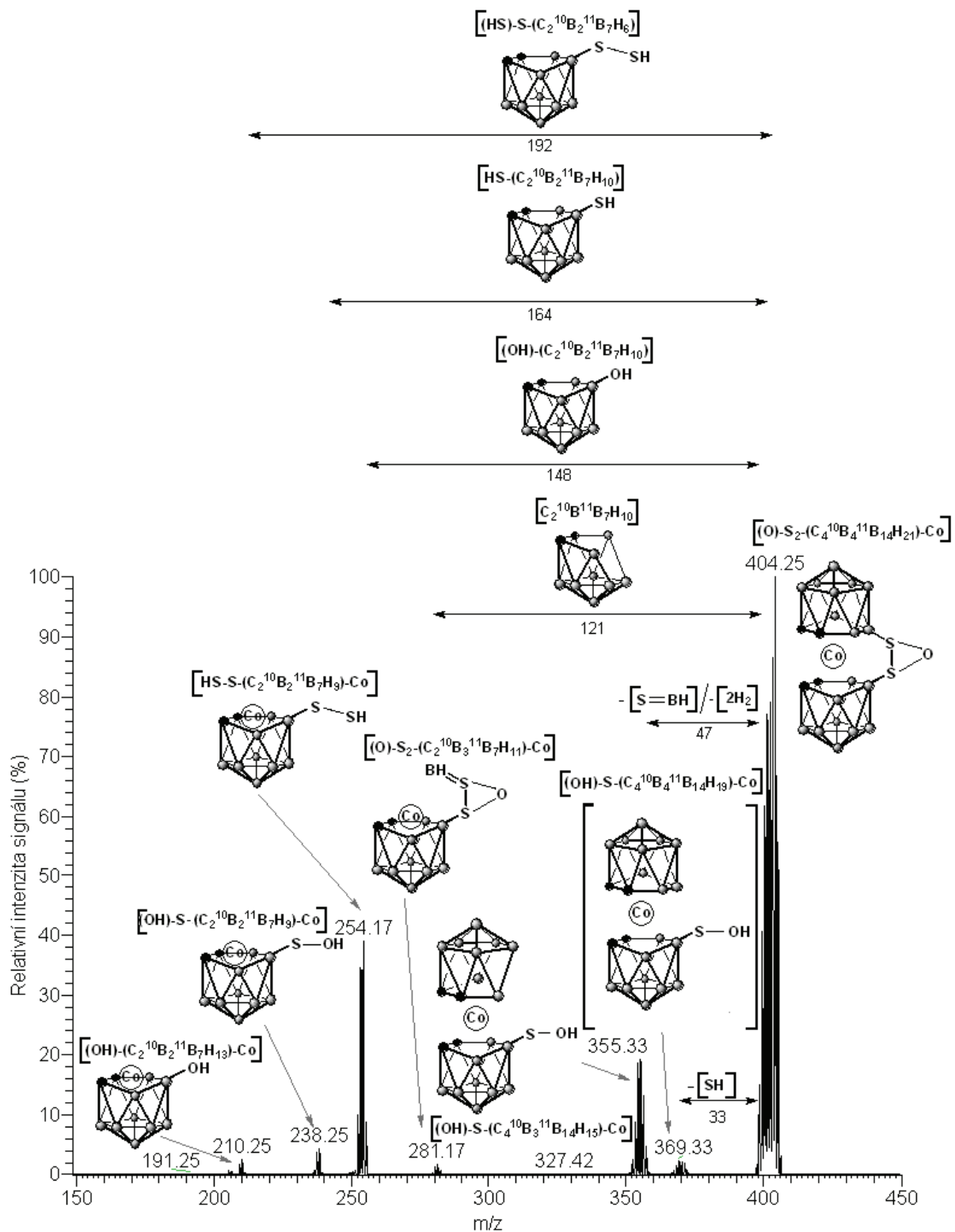
Obrázek 75: Základní sken celého MS spektra vzorku č. 14 - [8,8'-μ-S₂<(closo-1,2-C₂B₉H₁₀)₂-3-Co]Cs



Obrázek 76: MS/MS spektrum molekulárního iontu o m/z 386,25 vzorku č. 14



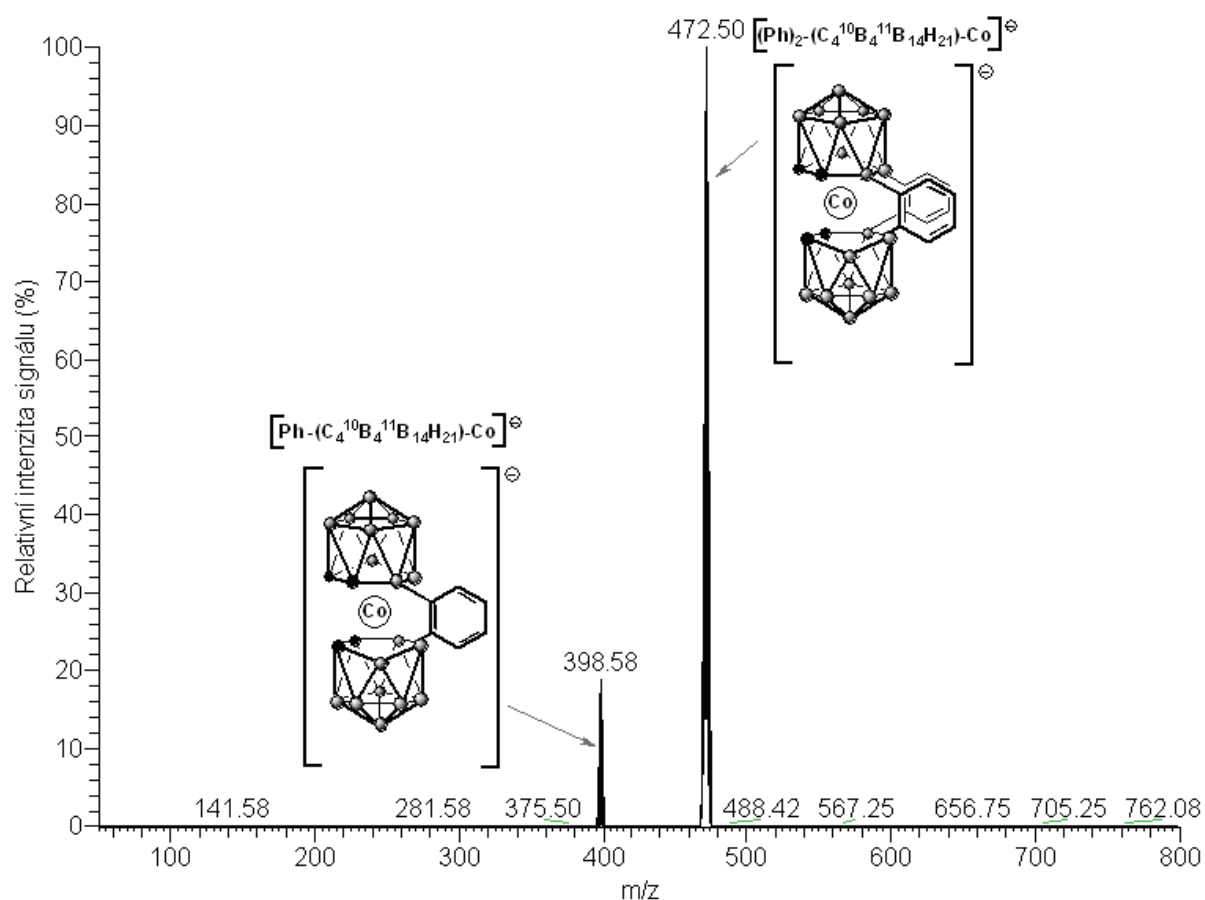
Obrázek 77: MS/MS spektrum molekulárního iontu o m/z 386,25 vzorku č. 14 (monoizotopická izolace)



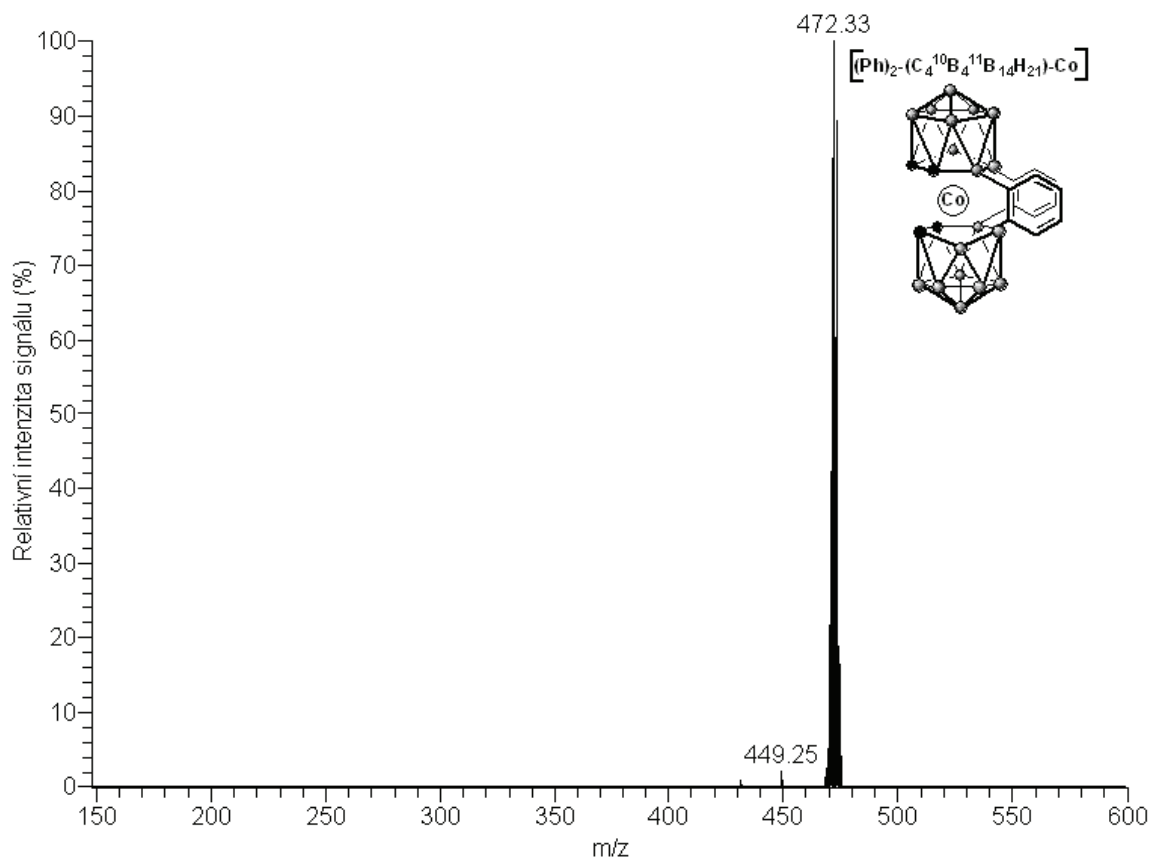
Obrázek 78: MS/MS spektrum iontu o m/z 402 vzorku č. 14

Vzorek č. 15 - [4,8';8,4'-(Ph)₂-(*closo*-1,2-C₂B₉H₁₀)₂-3-Co]Cs

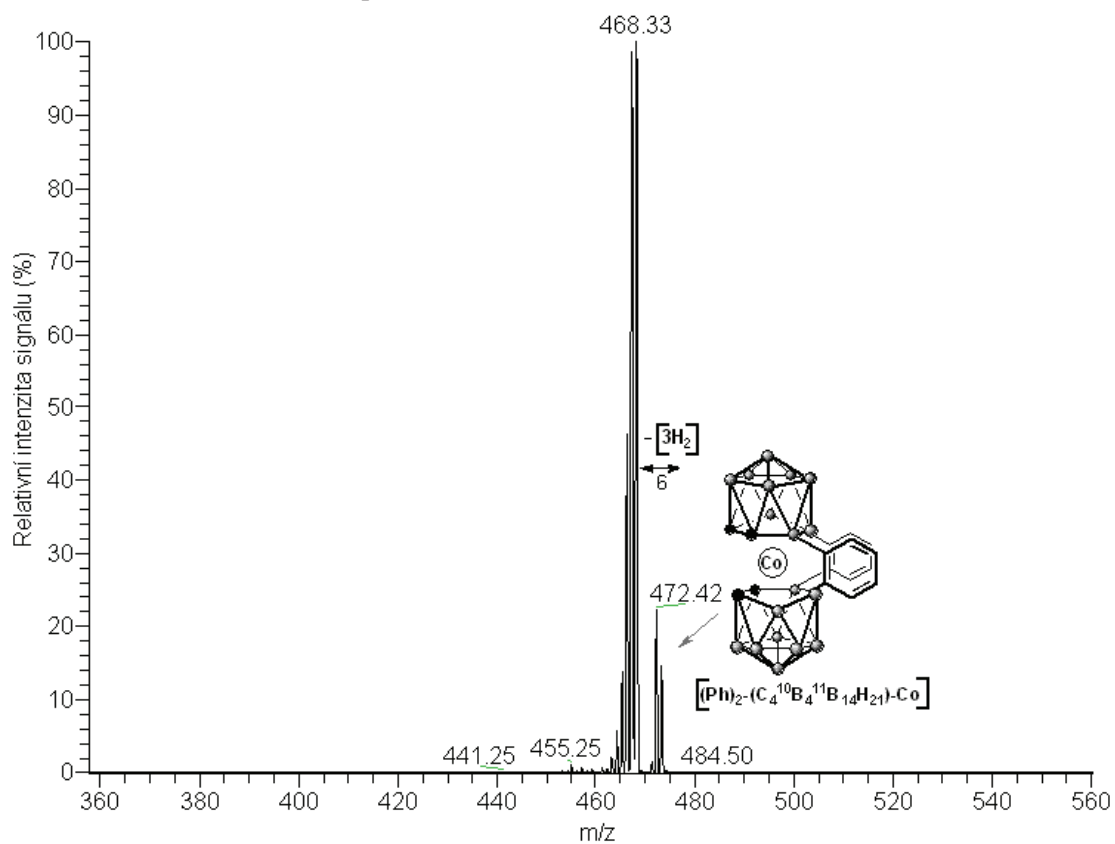
Relativní molekulová hmotnost aniontu [4,8';8,4'-(Ph)₂-(*closo*-1,2-C₂B₉H₁₀)₂-3-Co]⁻ vzorku č. 15 je 471,58. Změřením celého spektra vzorku č. 15 byl získán molekulární iont o m/z 472,50, který odpovídal vzorci [(Ph)₂-(C₄¹⁰B₄¹¹B₁₄H₂₁)-Co]⁻ a relativní intenzitě signálu 100%. Druhý pozorovaný iont ve spektru byl o m/z 398,58 [Ph-(C₄¹⁰B₄¹¹B₁₄H₂₁)-Co]⁻ (obr. 79). Fragmentací molekulárního iontu nevznikly žádné fragmenty (obr. 80). Byla provedena i monoizotopická izolace molekulárního iontu v uspořádání MS/MS. Ve spektru byla pozorována eliminace šesti atomů vodíku na fragment s m/z 468,33 (obr. 81). Změřením spektra v pozitivním módu iontů byl zaznamenán iont o m/z 133, který odpovídal cesiu Cs (obr. 82).



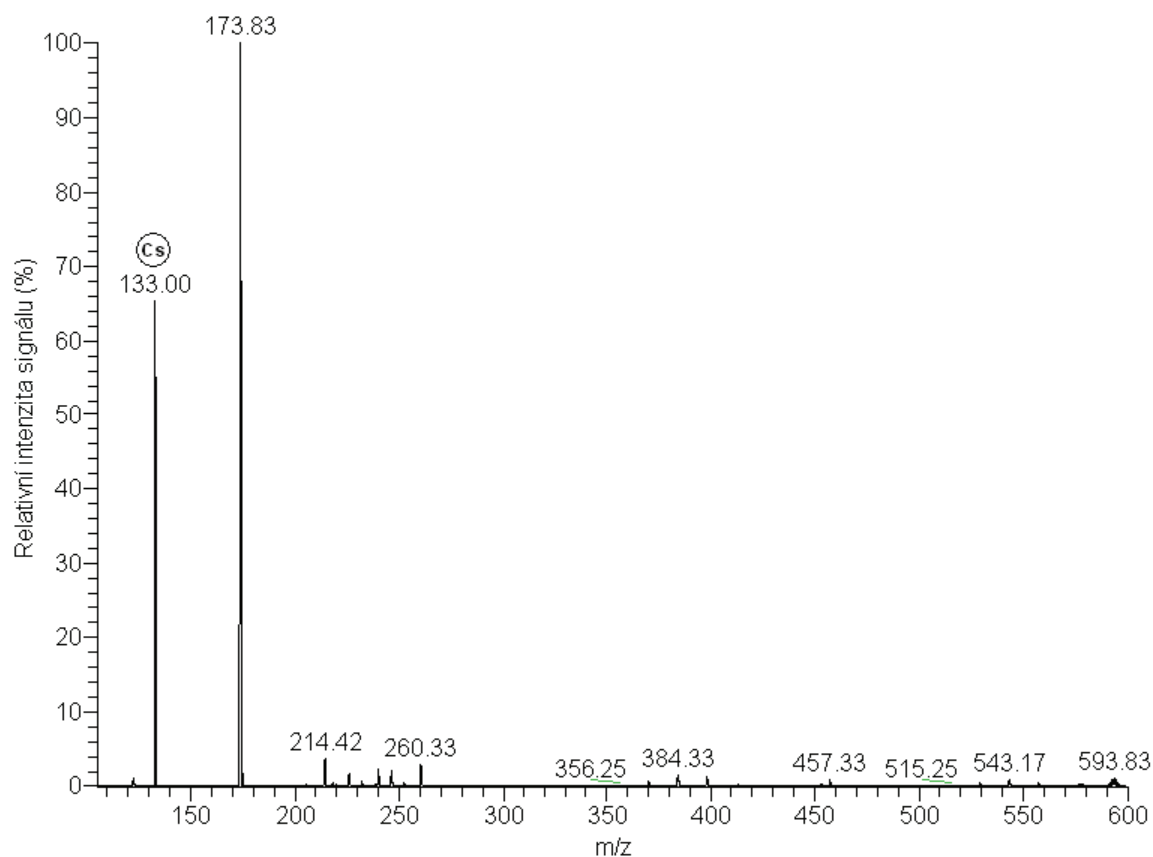
Obrázek 79: Základní sken celého MS spektra vzorku č. 15 - [4,8';8,4'-(Ph)₂-(*closo*-1,2-C₂B₉H₁₀)₂-3-Co]Cs



Obrázek 80: MS/MS spektrum molekulárního iontu o m/z 472,33 vzorku č. 15



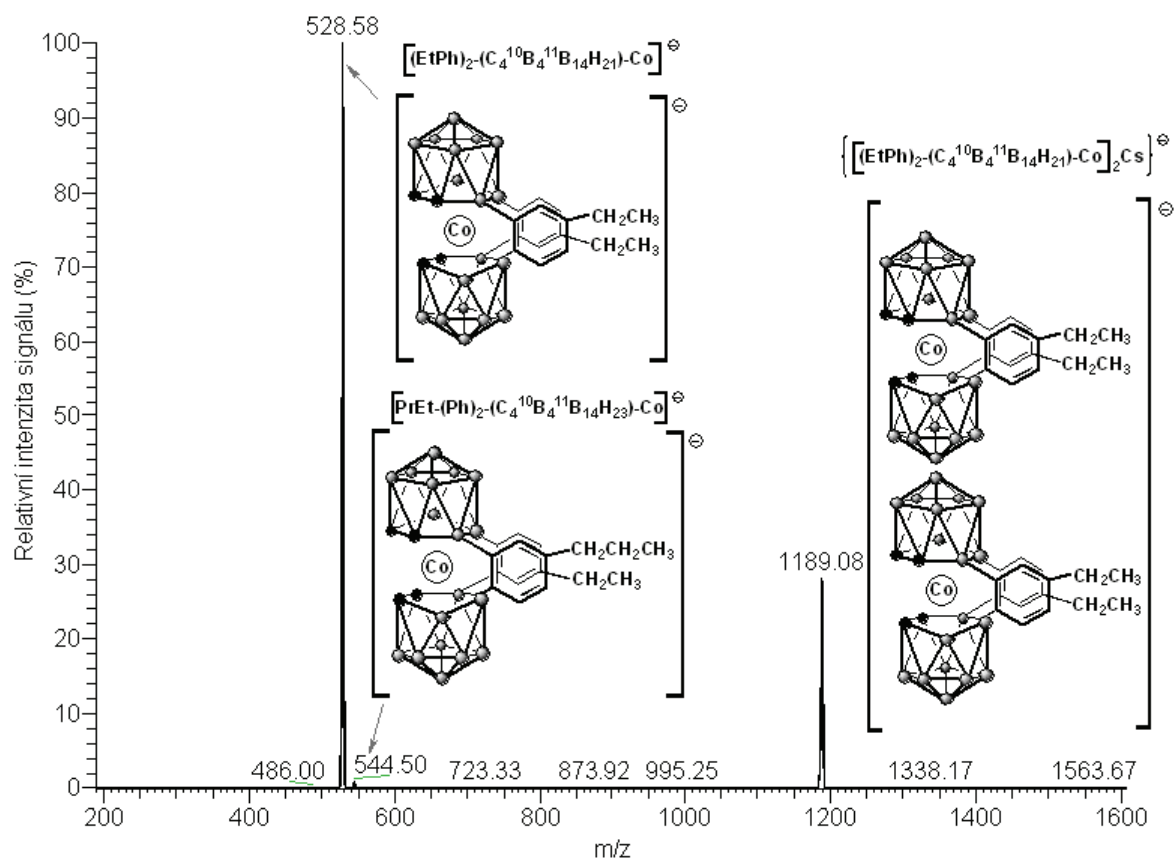
Obrázek 81: MS/MS spektrum molekulárního iontu o m/z 472,42 vzorku č. 15 (monoizotopická izolace)



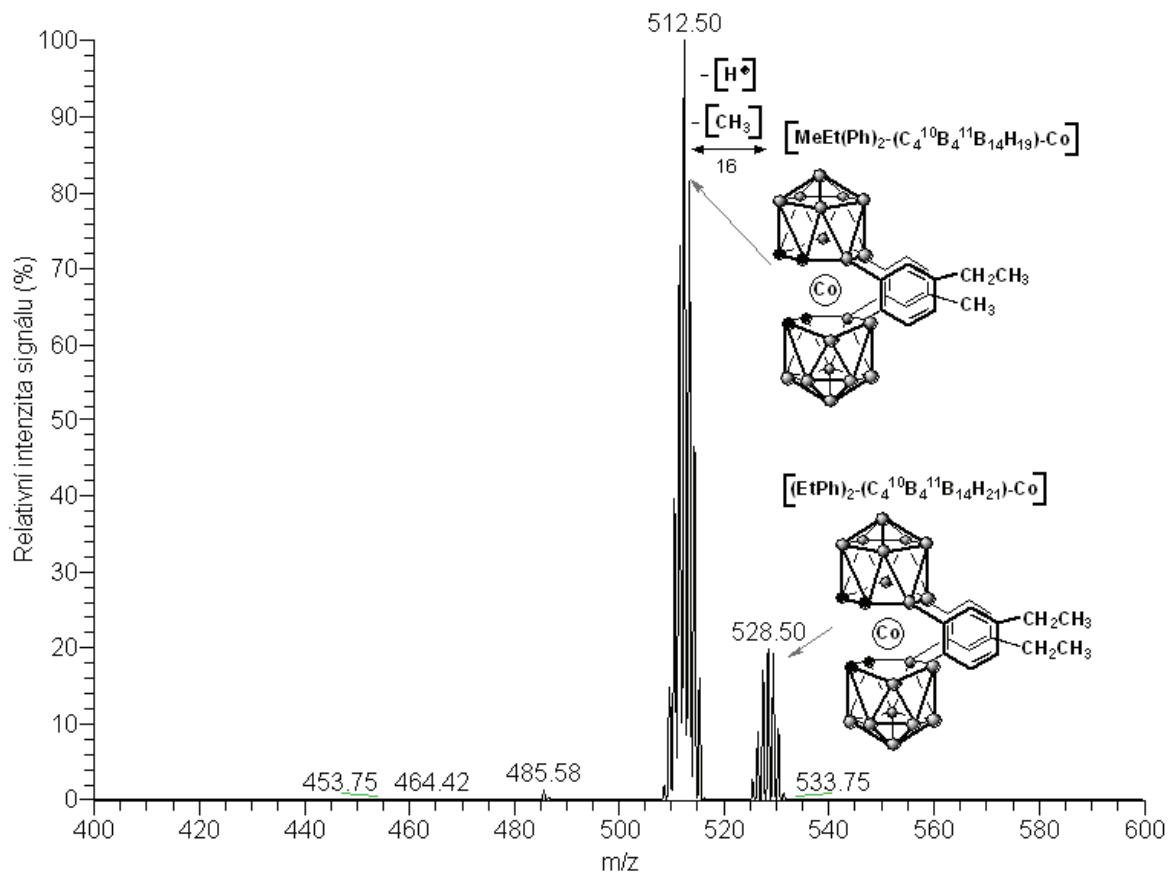
Obrázek 82: Základní sken celého MS spektra vzorku č. 15 - [4,8';8,4'-(Ph)₂-(*closo*-1,2-C₂B₉H₁₀)₂-3-Co]Cs v pozitivním módu

Vzorek č. 16 - [4,8';8,4'-(EtPh)₂-(*closo*-1,2-C₂B₉H₁₀)₂-3-Co]Cs

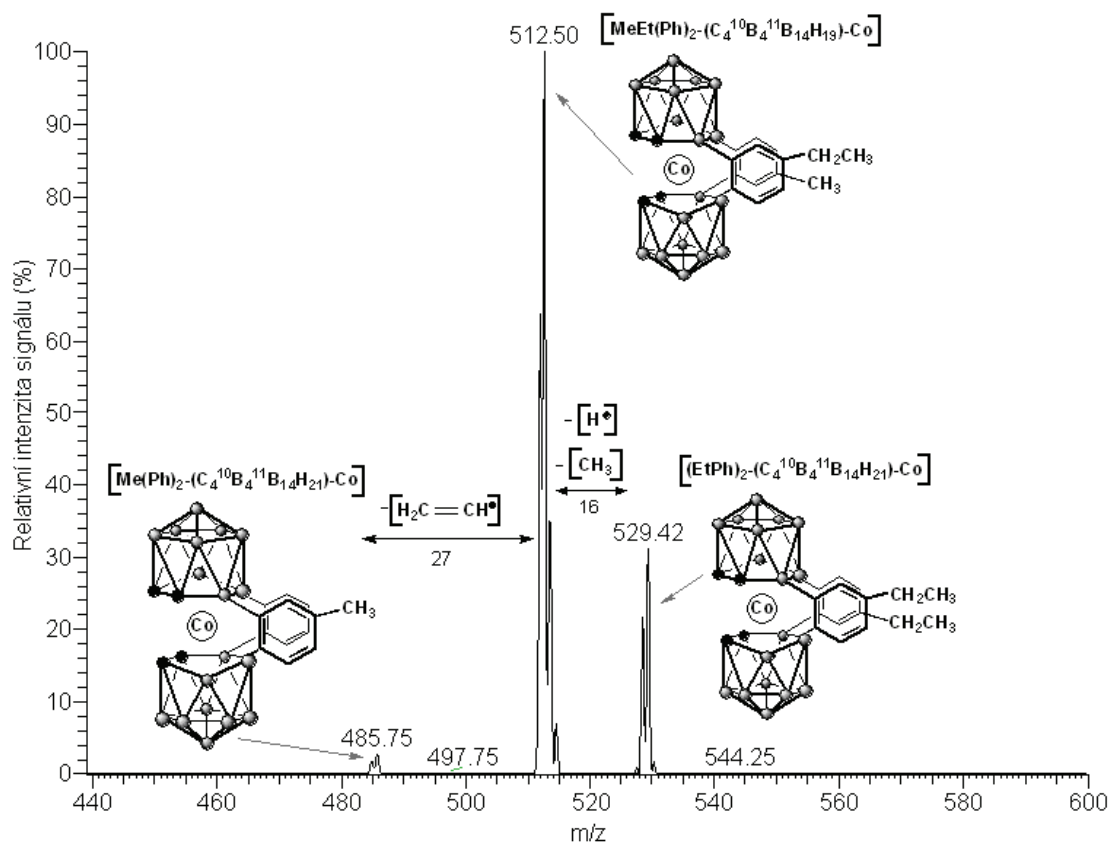
Relativní molekulová hmotnost aniontu [4,8';8,4'-(EtPh)₂-(*closo*-1,2-C₂B₉H₁₀)₂-3-Co]⁻ vzorku č. 16 je 527,58. Změřením celého MS spektra vzorku č. 16 byl získán molekulární iont o m/z 528,58 [(EtPh)₂-(C₄¹⁰B₄¹¹B₁₄H₂₁)-Co]⁻ a relativní intenzitě signálu 100%. Ve spektru se nacházely další dva ionty o m/z 544,50 [PrEt(Ph)₂-(C₄¹⁰B₄¹¹B₁₄H₂₃)-Co]⁻ a iont s m/z 1189,08 {[Et(Ph)₂-(C₄¹⁰B₄¹¹B₁₄H₂₁)-Co]₂Cs}⁻ (obr. 83). Izolací molekulárního iontu byl pozorován fragment o m/z 512,50 [MeEt(Ph)₂-(C₄¹⁰B₄¹¹B₁₄H₁₉)-Co], který odpovídal odštěpení methylu a vodíku (obr. 84). V MS/MS uspořádání byl molekulární iont podroben také monoizotopické izolaci. Při monoizotopické izolaci byl pozorován fragment o m/z 512,50, který odpovídal odštěpení methylu a jednoho atomu vodíku. Druhý fragment o m/z 485,75 [Me(Ph)₂-(C₄¹⁰B₄¹¹B₁₄H₂₁)-Co] náležel odštěpení [H₂C=CH[•]] (obr. 85). Fragmentací iontu o m/z 544,50 došlo k odštěpení methylu a vodíku na fragment o m/z 528,28 [(EtPh)₂-(C₄¹⁰B₄¹¹B₁₄H₂₁)-Co]. Fragment s m/z 515,67 [MeEt(Ph)₂-(C₄¹⁰B₄¹¹B₁₄H₂₂)-Co] odpovídal odštěpení [H₃C=CH₂[•]] a fragment o m/z 500,67 [(Tol)₂-(C₄¹⁰B₄¹¹B₁₄H₂₁)-Co] odštěpení methylu (obr. 86). Při monoizotopické izolaci tohoto iontu došlo k odštěpení stejných sloučenin jako u fragmentace iontu při běžné MS/MS analýze (obr. 87). Izolací iontu o m/z 1189,92 {[Et(Ph)₂-(C₄¹⁰B₄¹¹B₁₄H₂₁)-Co]₂Cs} došlo ke ztrátě {[Et(Ph)₂-(C₄¹⁰B₄¹¹B₁₄H₂₁)-Co]Cs} a zbylý fragment odpovídal m/z 527,67 [(EtPh)₂-(C₄¹⁰B₄¹¹B₁₄H₂₁)-Co] (obr. 88). Změřením spektra v pozitivním módu iontů byl pozorován iont o m/z 133, který odpovídal cesiu Cs (obr. 89).



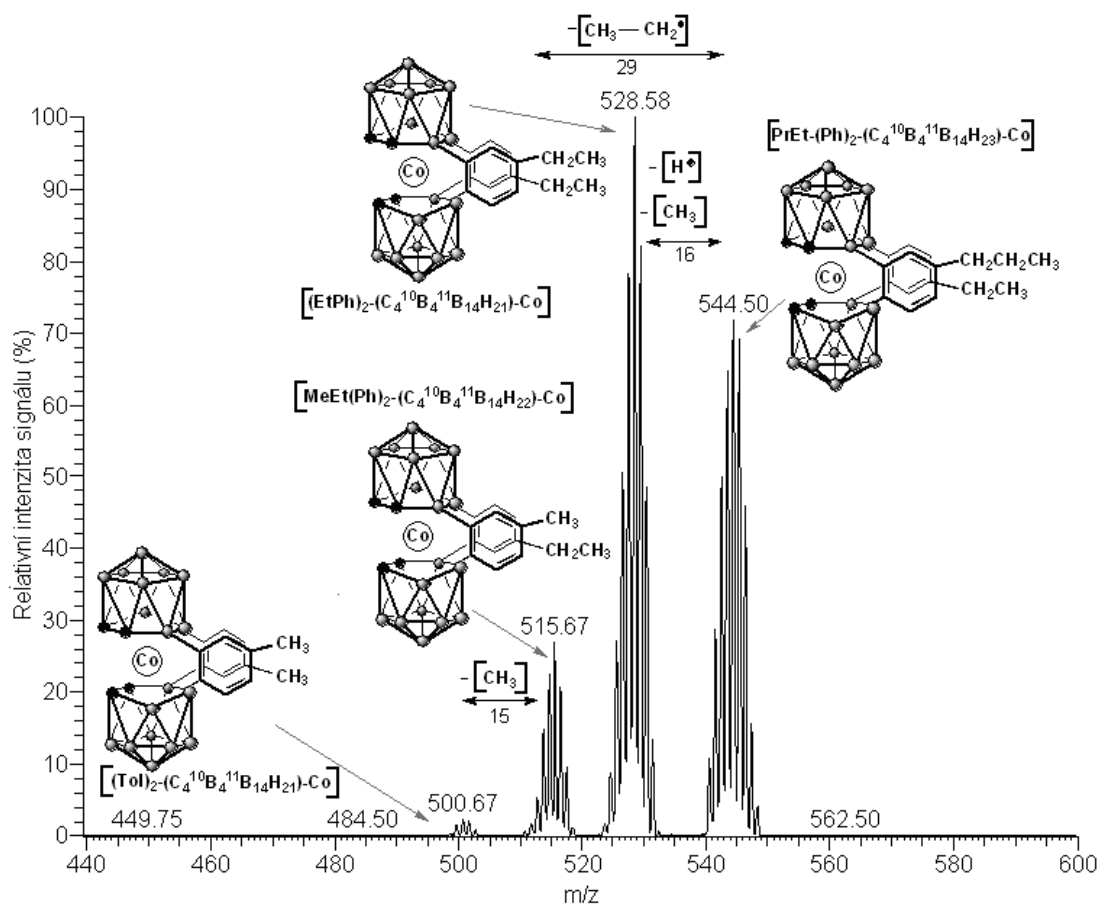
Obrázek 83: Základní sken celého MS spektra vzorku č. 16 - $[4,8';8,4'-(EtPh)_2-(closo-1,2-C_2B_9H_{10})_2-3-Co]Cs$



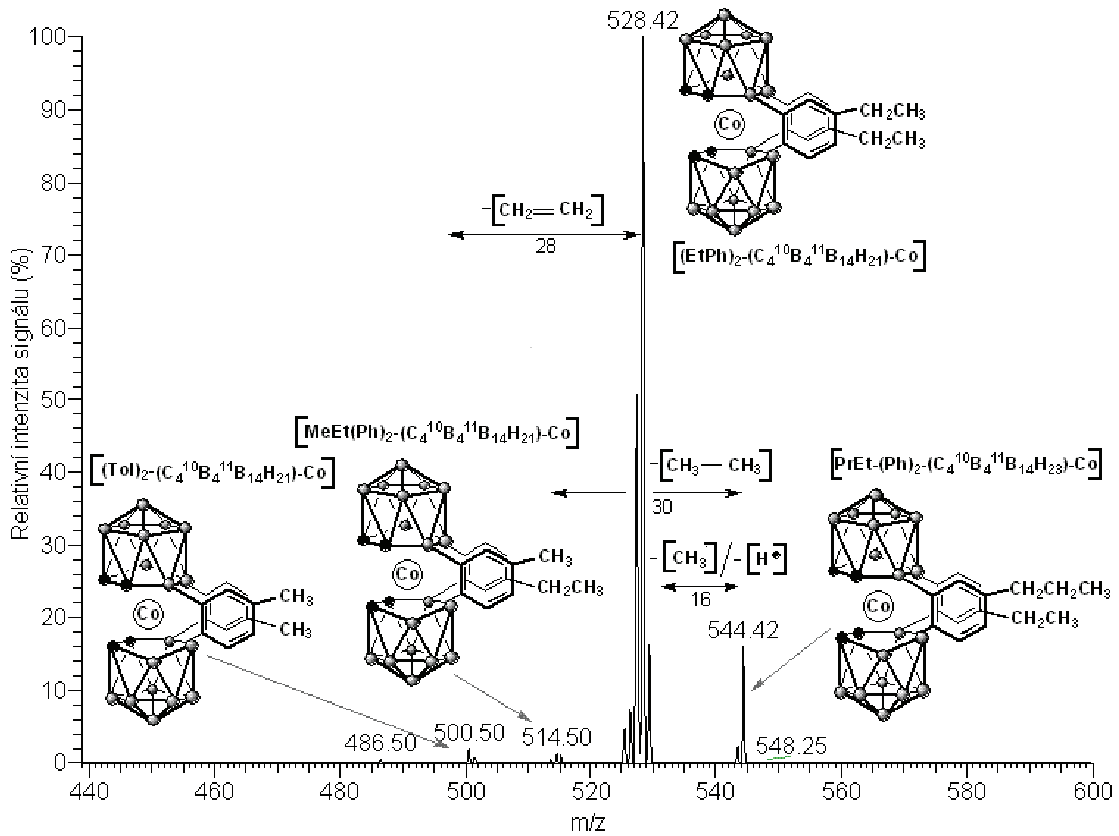
Obrázek 84: MS/MS spektrum molekulárního iontu o m/z 528,50 vzorku č. 16



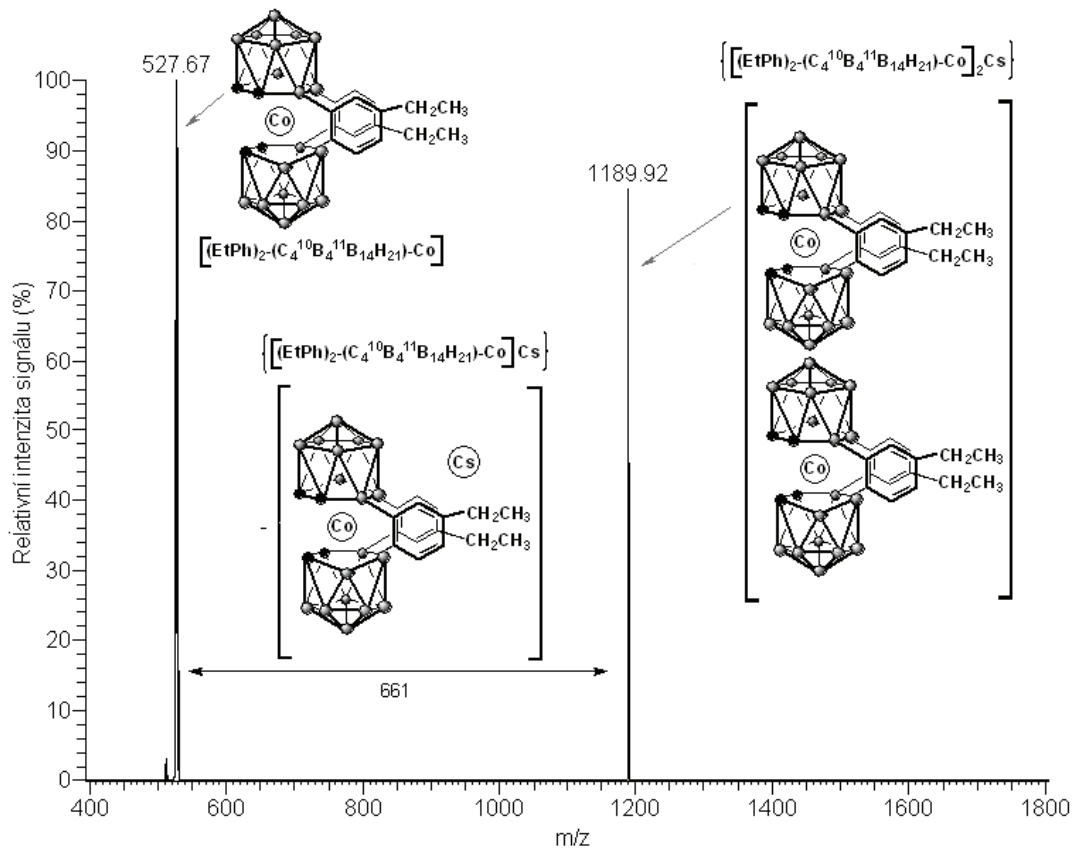
Obrázek 85: MS/MS spektrum molekulárního iontu o m/z 528 vzorku č. 16 (monoizotopická izolace)



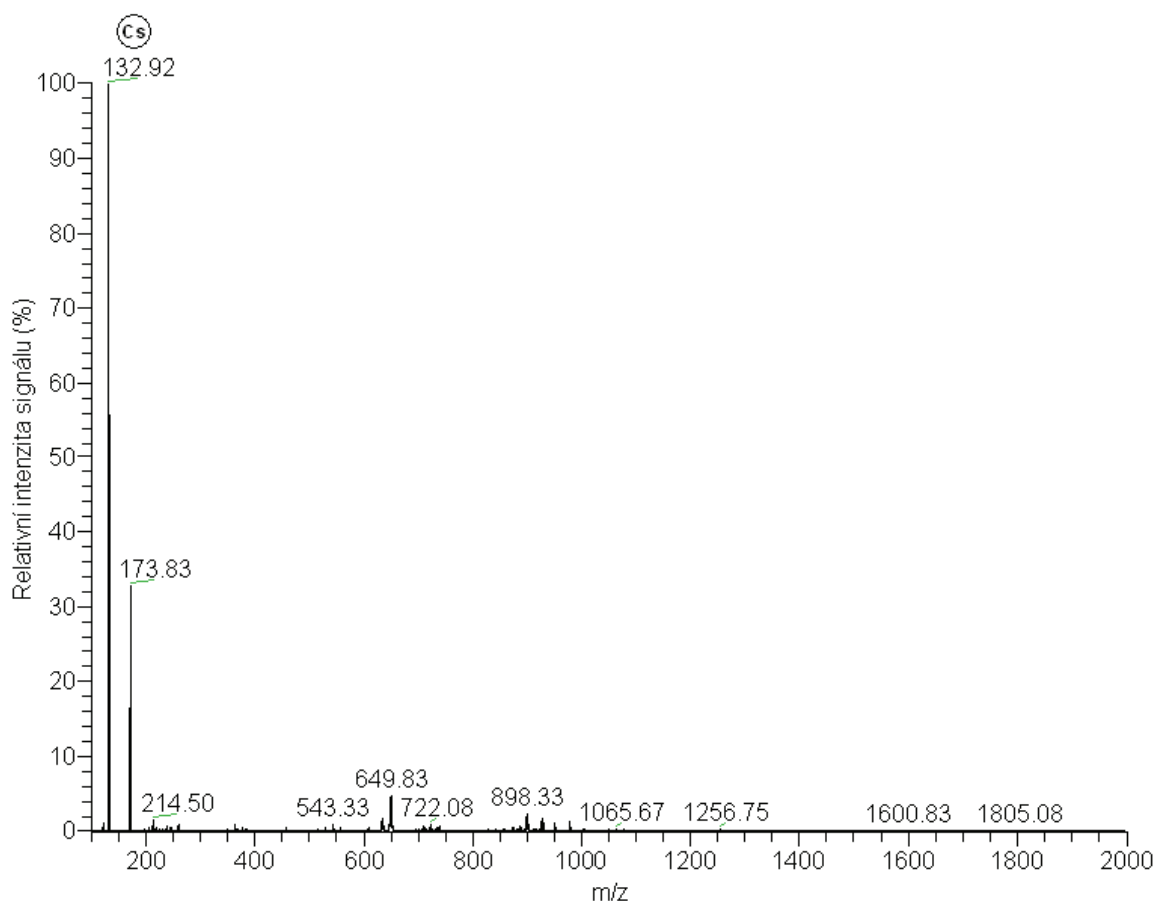
Obrázek 86: MS/MS spektrum iontu o m/z 544,50 vzorku č. 16



Obrázek 87: MS/MS spektrum iontu o m/z 544,42 vzorku č. 16 (monoizotopická izolace)



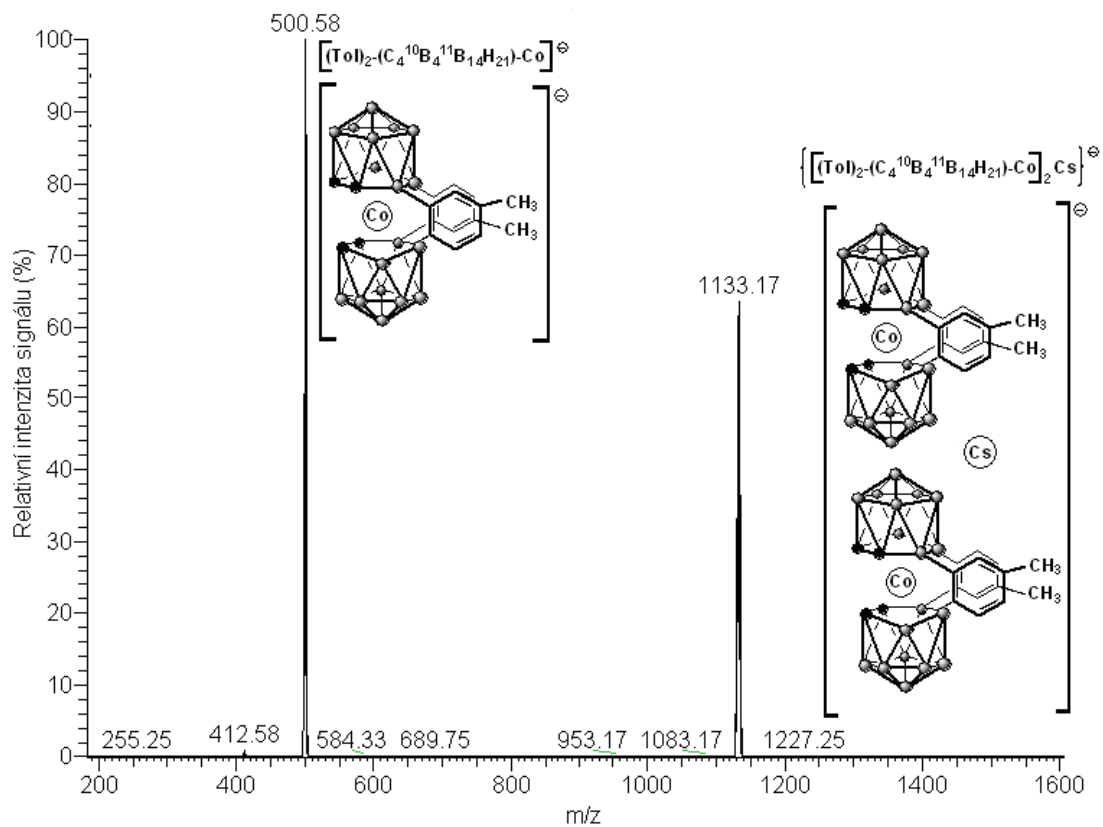
Obrázek 88: MS/MS spektrum iontu o m/z 1189,92 vzorku č. 16



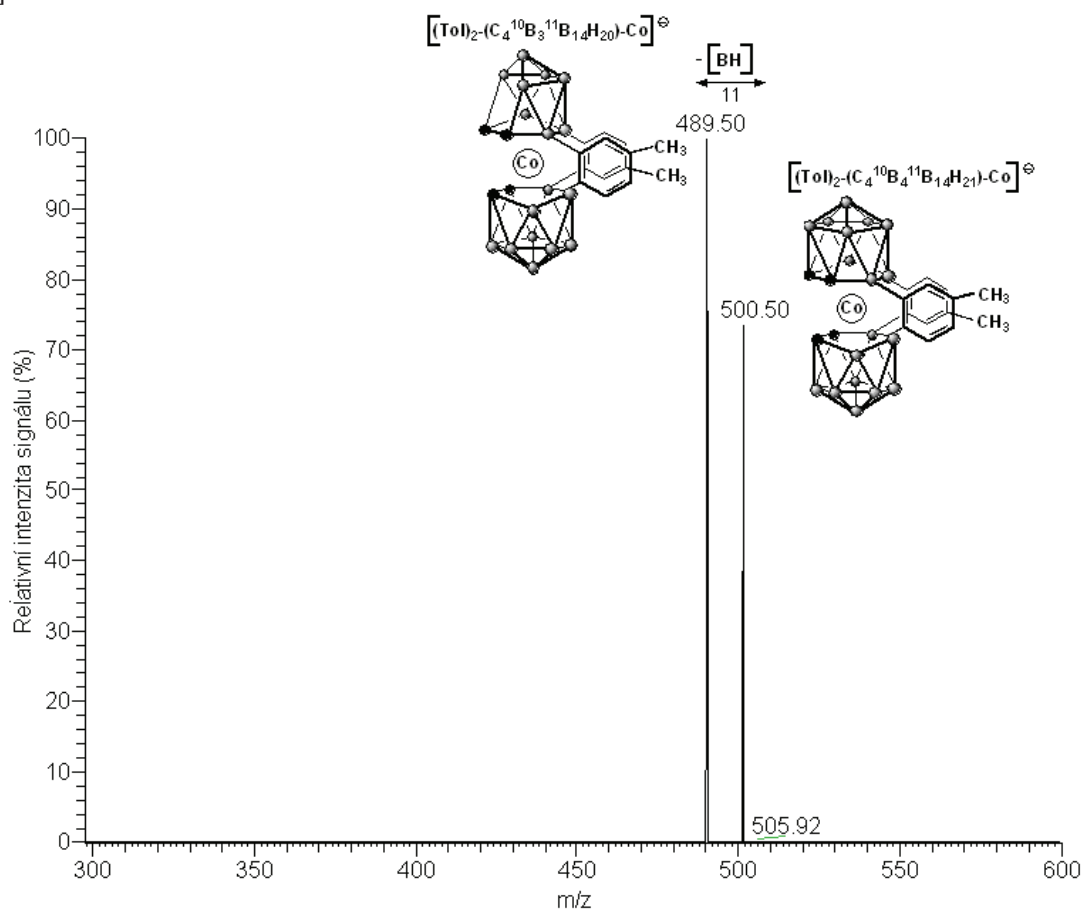
Obrázek 89: Základní sken celého MS spektra vzorku č. 16 - $[4,8';8,4'-(\text{EtPh})_2-(\text{closo-1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2-3\text{-Co}]\text{Cs}$ v pozitivním módu

Vzorek č. 17 - $[\mu-4,8';8,4'-(\text{Tol})_2<(\text{closo-1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2-3\text{-Co}]\text{Cs}$

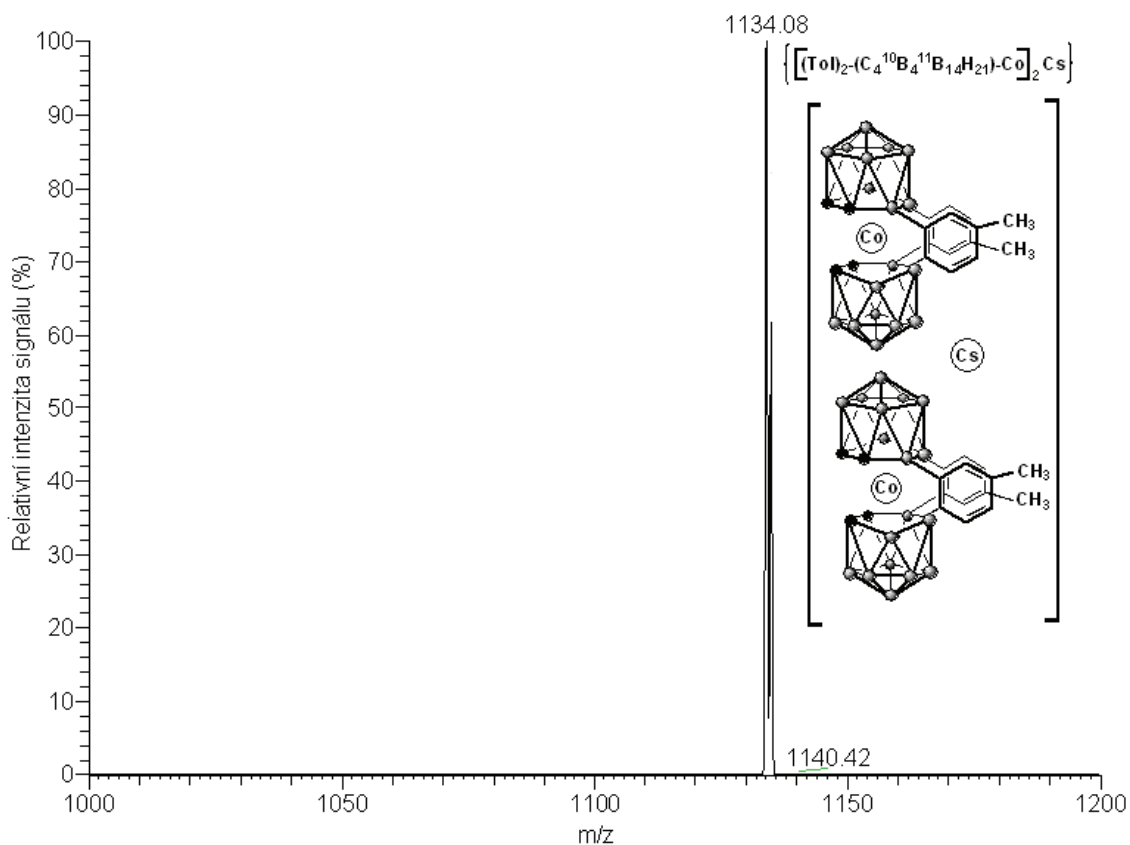
Relativní molekulová hmotnost aniontu $[\mu-4,8';8,4'-(\text{Tol})_2<(\text{closo-1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2-3\text{-Co}]^-$ vzorku č. 17 je 499,58. Změřením celého spektra vzorku č. 19 byl pozorován molekulární iont o m/z 500,58 $[(\text{Tol})_2-(\text{C}_4^{10}\text{B}_4^{11}\text{B}_{14}\text{H}_{21})-\text{Co}]^-$ a relativní intenzitě signálu 100%. Druhý iont o m/z 1133,17 ve spektru odpovídal vzorci $\{[(\text{Tol})_2-(\text{C}_4^{10}\text{B}_4^{11}\text{B}_{14}\text{H}_{21})-\text{Co}]_2\text{Cs}\}^-$ (obr. 90). Izolací molekulárního iontu o m/z došlo k odštěpení skupiny BH a vzniklý fragment o m/z 489,50 odpovídal $[(\text{Tol})_2-(\text{C}_4^{10}\text{B}_3^{11}\text{B}_{14}\text{H}_{20})-\text{Co}]$ (obr. 91). Fragmentací iontu s m/z 1133 nebyly pozorovány žádné fragmenty (obr. 92). Změřením spektra v pozitivním módu byl zaznamenán iont o m/z 60,08, který odpovídal $(\text{CH}_3)_3\text{NH}$ (obr. 93).



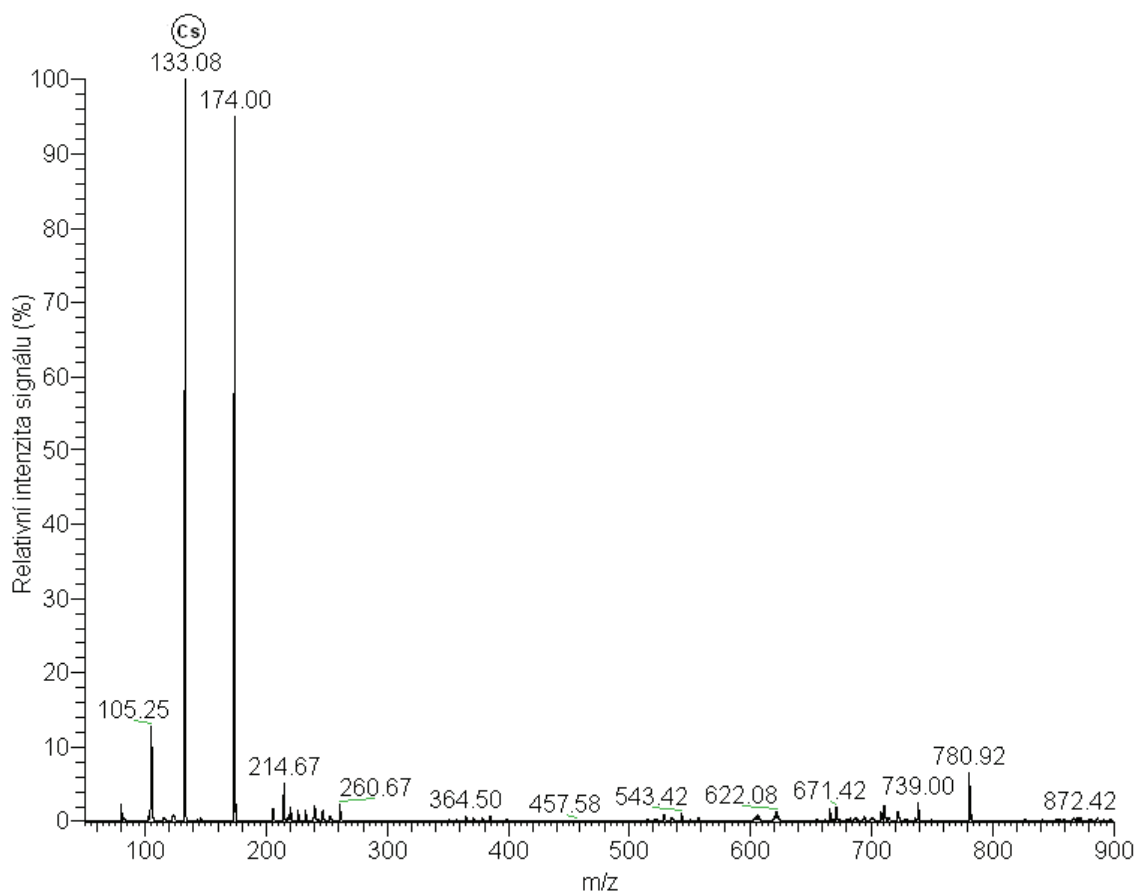
Obrázek 90: Základní sken celého MS spektra vzorku č. 17 - $[\mu\text{-}4,8';8,4'\text{-}(\text{Tol})_2(\text{closo}\text{-}1,2\text{-}\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2\text{-}3\text{-Co}]\text{Cs}$



Obrázek 91: MS/MS spektrum molekulárního iontu o m/z 500,50 vzorku č. 17



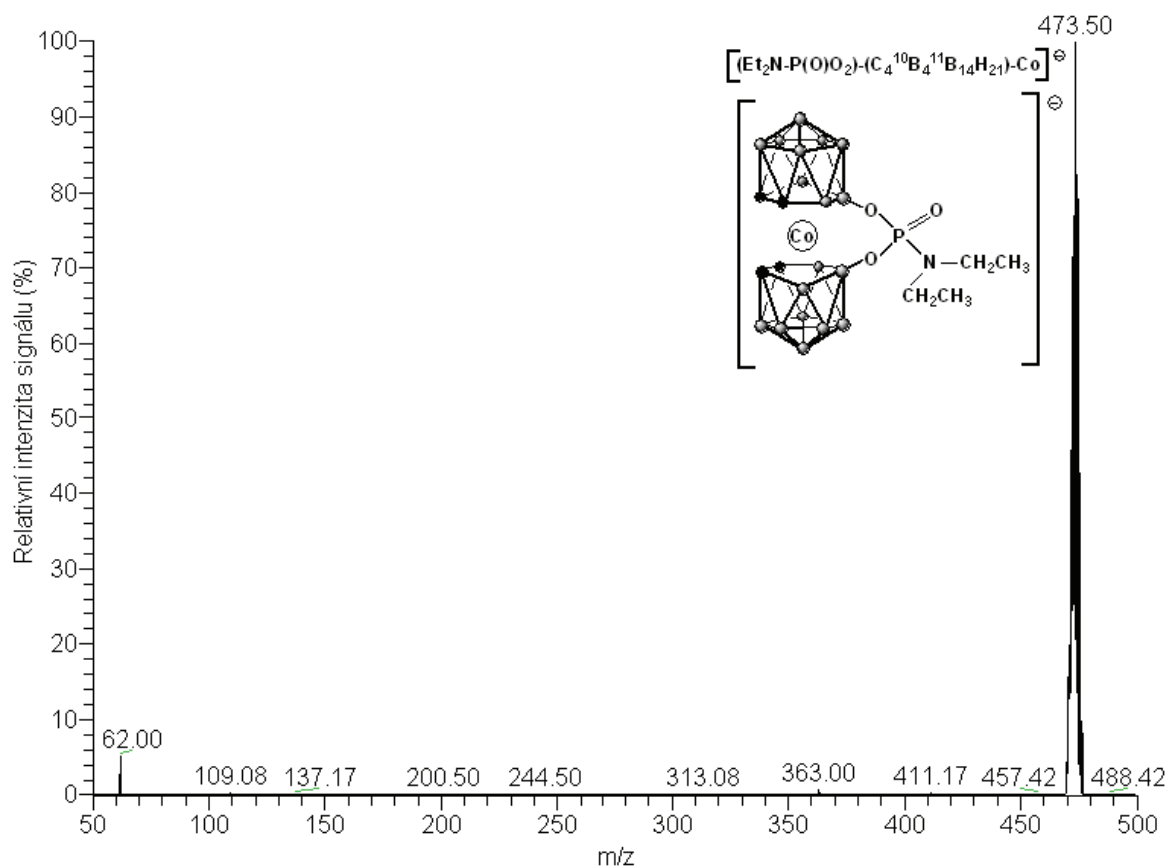
Obrázek 92: MS/MS spektrum molekulárního iontu o m/z 1133 vzorku č. 17



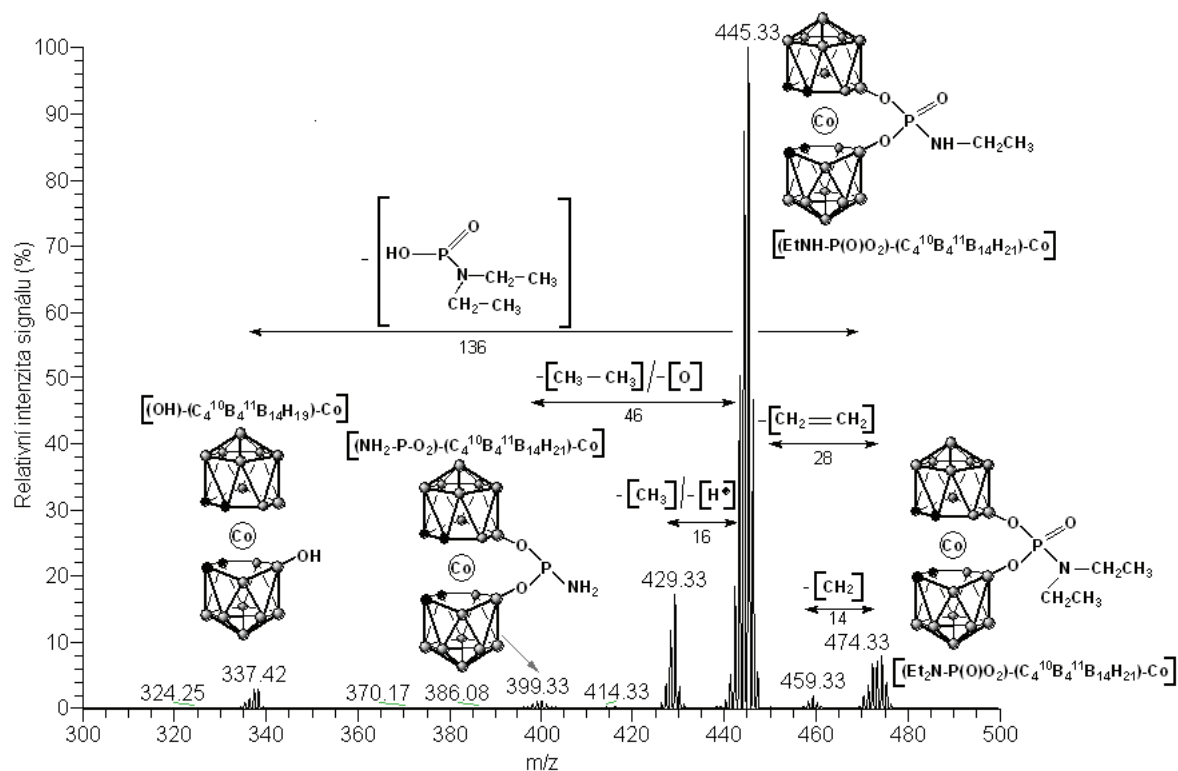
Obrázek 93: Základní sken celého MS spektra vzorku č. 17 - $[\mu-4,8';8,4'-(\text{Tol})_2<(\text{closo-}1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2\text{-}3\text{-Co}]\text{Cs}$ v pozitivním módu

Vzorek č. 18 - [8,8'-μ-(Et₂N-P(O)O₂)<(closo-1,2-C₂B₉H₁₀)₂-3-Co]Cs

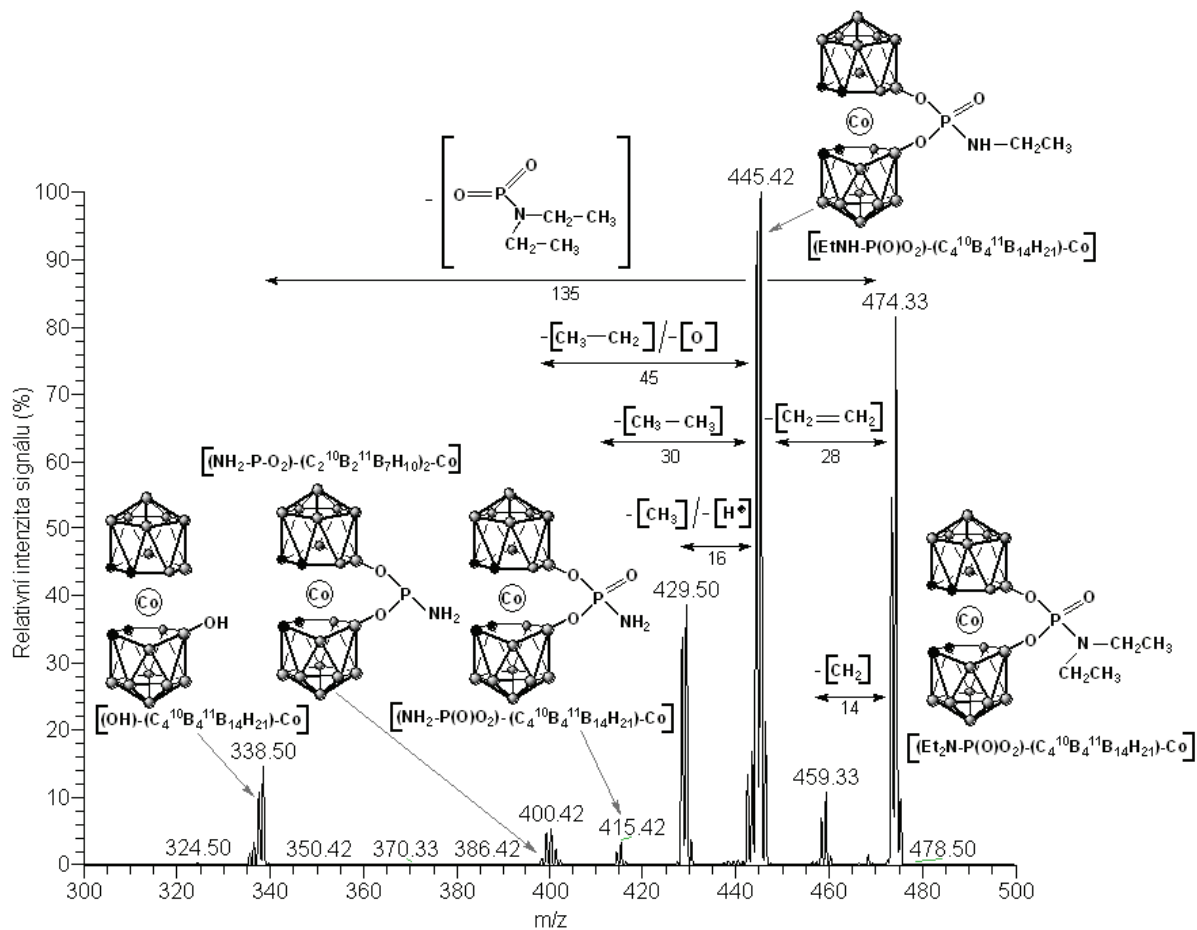
Relativní molekulová hmotnost aniontu [8,8'-μ-(Et₂N-P(O)O₂)<(closo-1,2-C₂B₉H₁₀)₂-3-Co]⁻ vzorku č. 18 je 472,58. Změřením celého spektra vzorku č. 18 byl získán molekulární iont o m/z 473,50 [(Et₂N-P(O)O₂)-(C₄¹⁰B₄¹¹B₁₄H₂₁)-Co] a relativní intenzitě signálu 100% (obr. 94). Izolací molekulárního iontu vznikl fragment o m/z 459,33, který odpovídal odštěpení methylenu CH₂. Fragment o m/z 445,33 [(EtNH-P(O)O₂)-(C₄¹⁰B₄¹¹B₁₄H₂₁)-Co] vznikl odštěpením ethylenu [CH₂=CH₂] a fragment s m/z 337,42 náležel odštěpení [(Et₂N-P(O)OH)]. Další dva fragmenty, které se ve spektru nacházely byly odštěpeny od iontu o m/z 445,33. Fragment s m/z 429,33 vznikl eliminací atomu vodíku a methylu CH₃, a fragment o m/z 399,33 vznikl odštěpením ethanu CH₃-CH₃ a kyslíku (obr. 95). V MS/MS uspořádání byl molekulární iont podroben také monoizotopické izolaci. Při monoizotopické izolaci vznikly fragmenty o m/z 459,33; m/z 445,42; m/z 429,50; m/z 400,42 a m/z 338,50, které odpovídaly odštěpení stejných sloučenin jako při fragmentaci v běžných MS/MS podmínkách. Ve spektru navíc vznikl fragment o m/z 415,42, který náležel odštěpení ethanu [CH₃-CH₃] (obr. 96).



Obrázek 94: Základní sken celého MS spektra vzorku č. 18 - [8,8'-μ-(Et₂N-P(O)O₂)<(closo-1,2-C₂B₉H₁₀)₂-3-Co]Cs



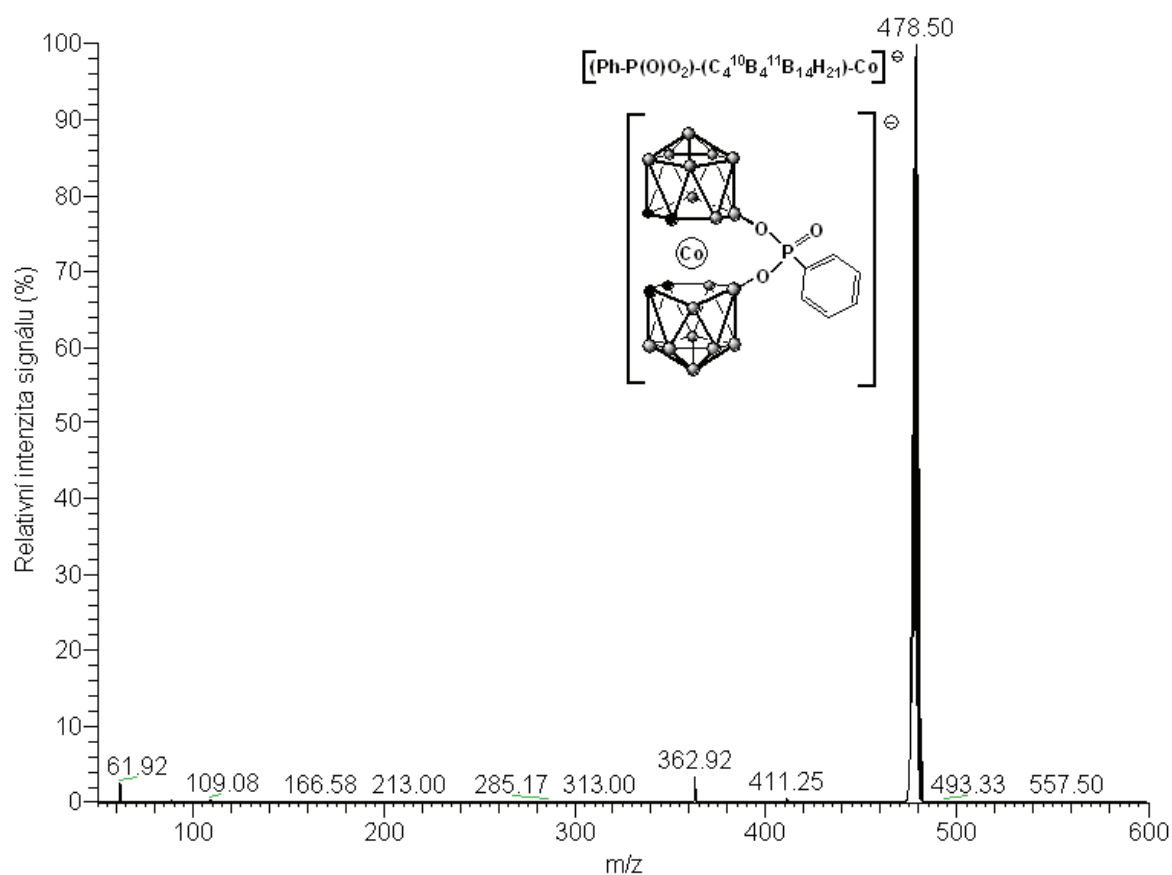
Obrázek 95: MS/MS spektrum molekulárního iontu o m/z 473,50 vzorku č. 18



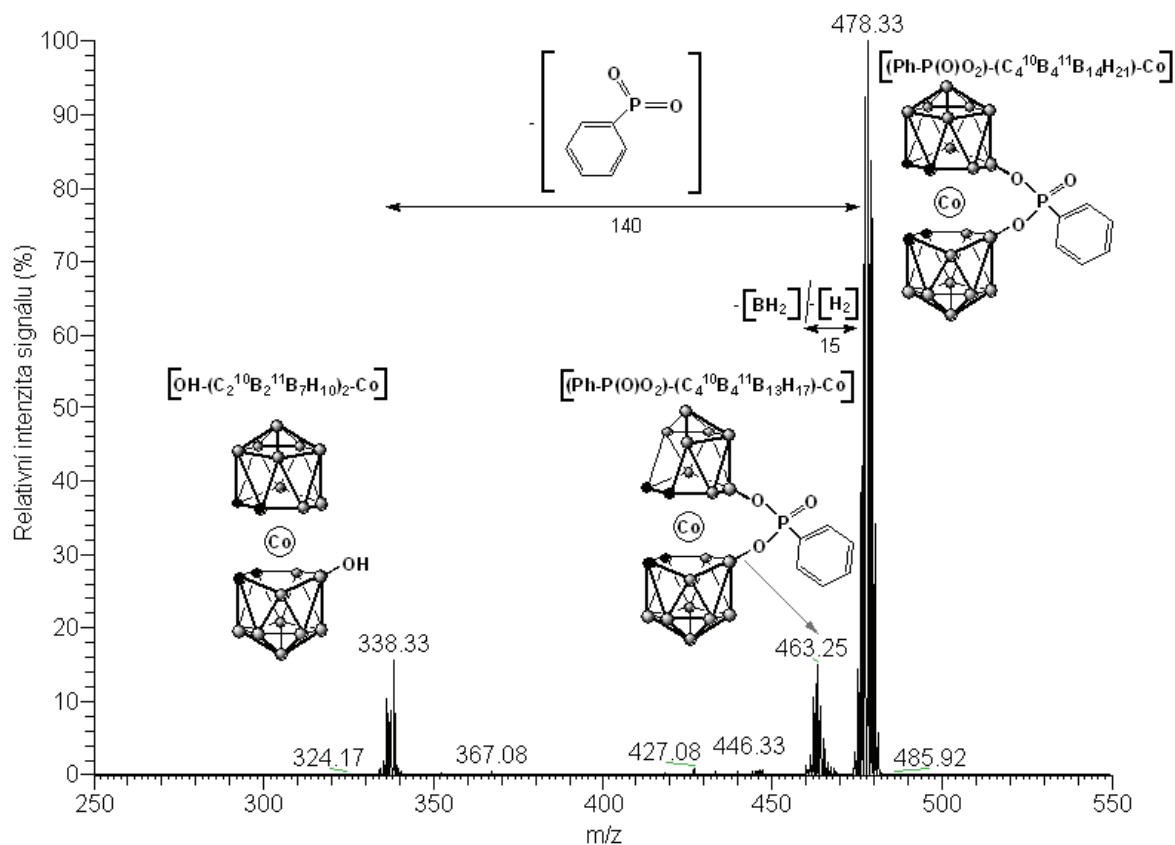
Obrázek 96: MS/MS spektrum molekulárního iontu o m/z 473,50 vzorku č. 18 (monoizotopická izolace)

Vzorek č. 19 - [8,8'-μ-(Ph-P(O)O₂)-(closo-1,2-C₂B₉H₁₀)₂-3-Co]Cs

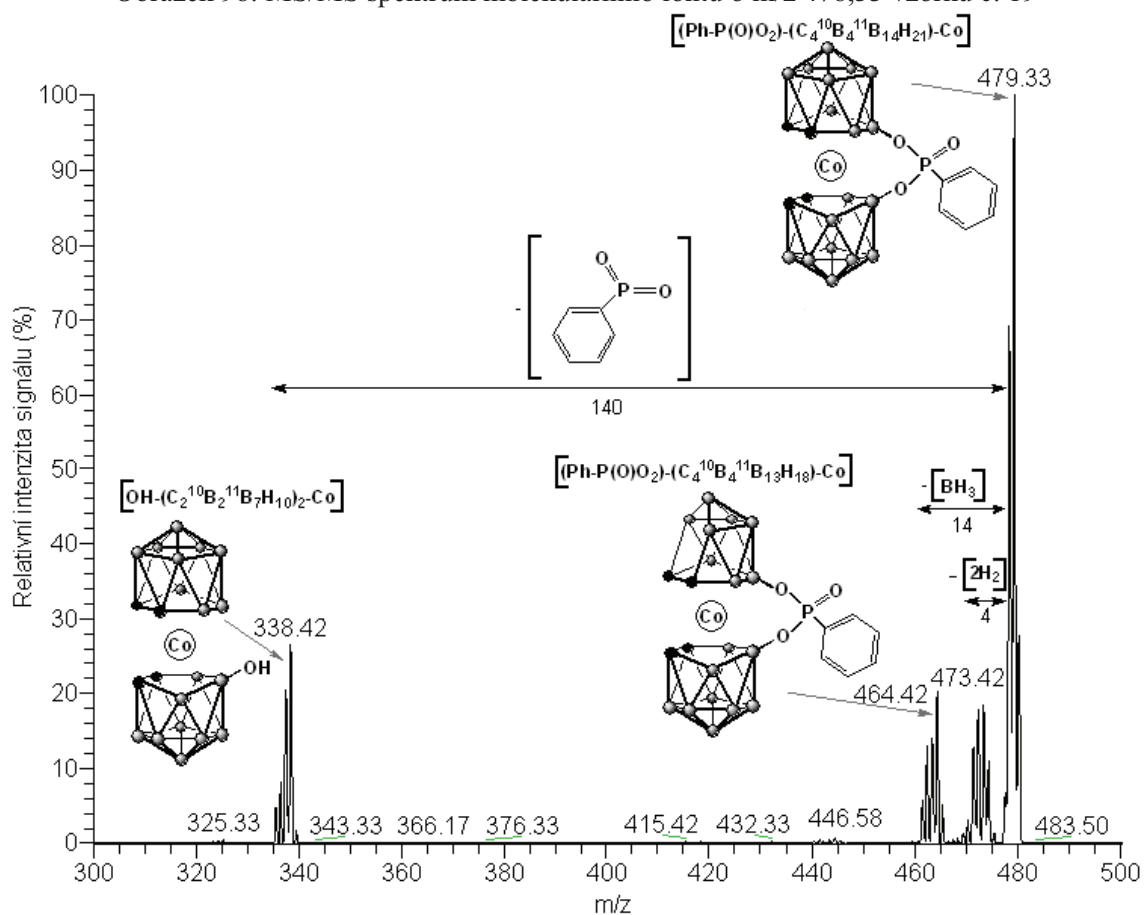
Relativní molekulová hmotnost aniontu [8,8'-μ-(Ph-P(O)O₂)-(closo-1,2-C₂B₉H₁₀)₂-3-Co]⁻ vzorku č. 19 je 477,58. Změřením celého MS spektra vzorku č. 19 byl získán molekulární iont o m/z 478,50 se vzorcem [(Ph-P(O)O₂-(C₄¹⁰B₄¹¹B₁₄H₂₁)-Co)]⁻ a relativní intenzitě signálu 100% (obr. 97). Fragmentací molekulárního iontu o m/z 478,33 vznikl fragment o m/z 463,25 [(Ph-P(O)O₂-(C₄¹⁰B₄¹¹B₁₃H₁₇)-Co)]⁻ odštěpením skupiny [BH₂] a dvou atomů vodíku. Druhý fragment ve spektru o m/z 338,33 [OH-(C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₀)₂-Co] odpovídal odštěpení [Ph-P-O₂] (obr. 98). V MS/MS uspořádání byl molekulární iont podroben také monoizotopické izolaci. Při monoizotopické izolaci vznikl fragment o m/z 473,42 eliminací čtyř atomů vodíku. Fragment o m/z 464,42 [(Ph-P(O)O₂-(C₄¹⁰B₄¹¹B₁₃H₁₈)-Co)]⁻ odpovídal odštěpení [BH₃] a fragment s m/z 338,42 [OH-(C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₀)₂-Co] odštěpení [Ph-P-O₂] (obr. 99).



Obrázek 97: Základní sken celého MS spektra vzorku č. 19 - [8,8'-μ-(Ph-P(O)O₂)-(closo-1,2-C₂B₉H₁₀)₂-3-Co]Cs



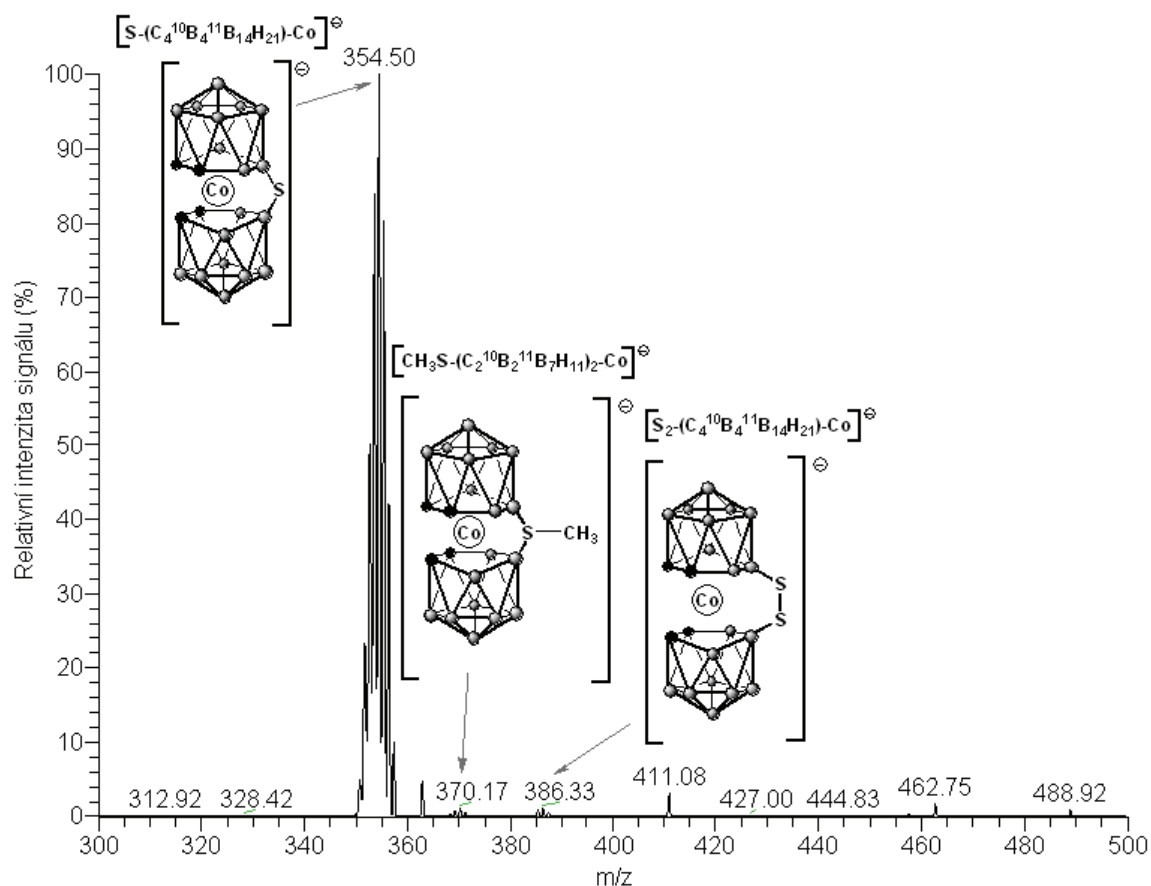
Obrázek 98: MS/MS spektrum molekulárního iontu o m/z 478,33 vzorku č. 19



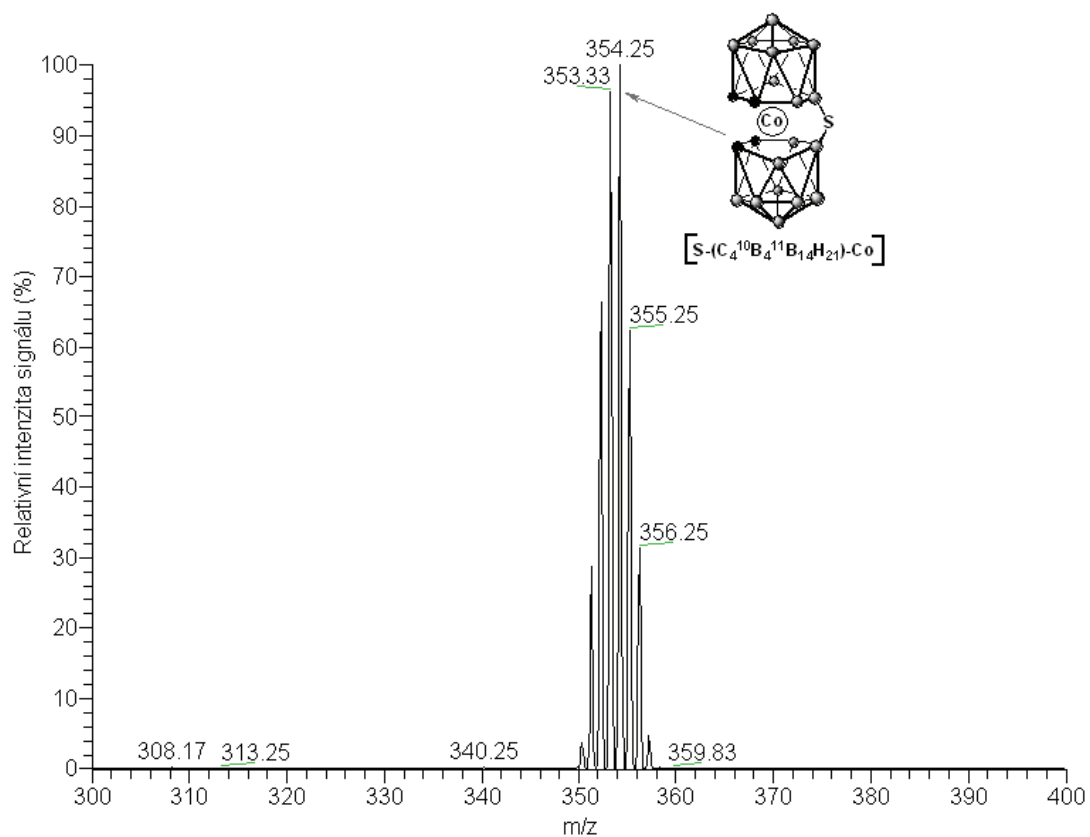
Obrázek 99: MS/MS spektrum molekulárního iontu o m/z 478 vzorku č. 19 (monoizotopická izolace)

Vzorek č. 20 - [8,8'-μS-closo-1,2-C₂B₉H₁₀)₂-3-Co]Me₄N

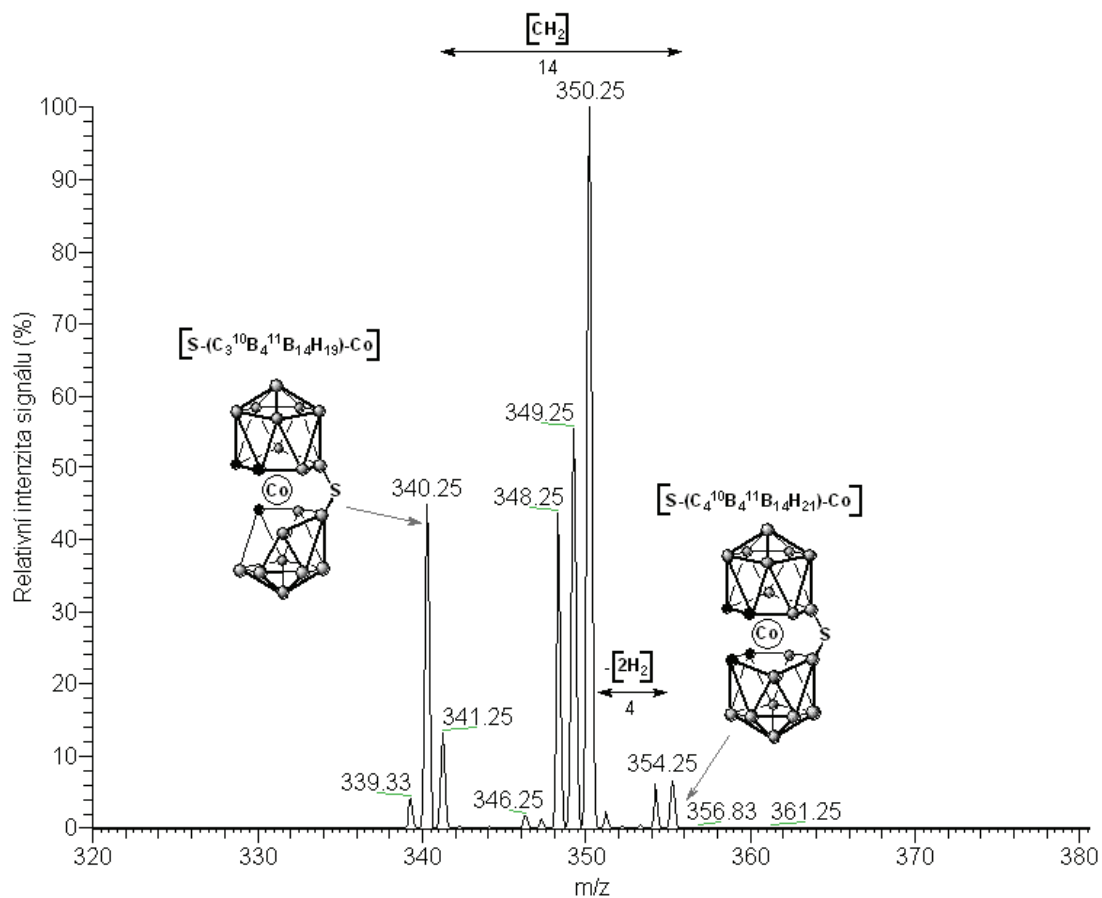
Relativní molekulová hmotnost aniontu [8,8'-μS-closo-1,2-C₂B₉H₁₀)₂-3-Co]⁻ vzorku č. 20 je 353,58. Změřením celého MS spektra vzorku č. 20 byl získán molekulární iont o m/z 354,50 [S-(C₄¹⁰B₄¹¹B₁₄H₂₁)-Co] a relativní intenzitě signálu 100%. Další píky, které se ve spektru nacházely, náležely iontům o m/z 370,17 [CH₃S-(C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₁)₂-Co] a 386,33 [S₂-(C₄¹⁰B₄¹¹B₁₄H₂₁)-Co] (obr. 100). Při fragmentaci molekulárního iontu o m/z 354,25 nevznikly žádné fragmenty (obr. 101). Při analýze v MS/MS uspořádání byla provedena také monoizotopická izolace molekulárního iontu. Fragment o m/z 350,25 vznikl eliminací čtyř atomů vodíku a fragment o m/z 340,25 [S-(C₃¹⁰B₄¹¹B₁₄H₁₉)-Co] odpovídal odštěpení methyleny (obr. 102). Izolací iontu o m/z 370,25 [CH₃S-(C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₁)₂-Co] byl odštěpen ethylen [CH₂=CH₂] a zbylý fragment s m/z 342,33 odpovídal [CH₃S-(C¹⁰B₂¹¹B₇H₉)₂-Co] (obr. 103). Fragmentací iontu o m/z 386 [S₂-(C₄¹⁰B₄¹¹B₄H₂₁)-Co] došlo k odštěpení sulfanylové skupiny HS a vzniklý fragment o m/z 353,17 odpovídal [S-(C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₀)₂-Co] (obr. 104).



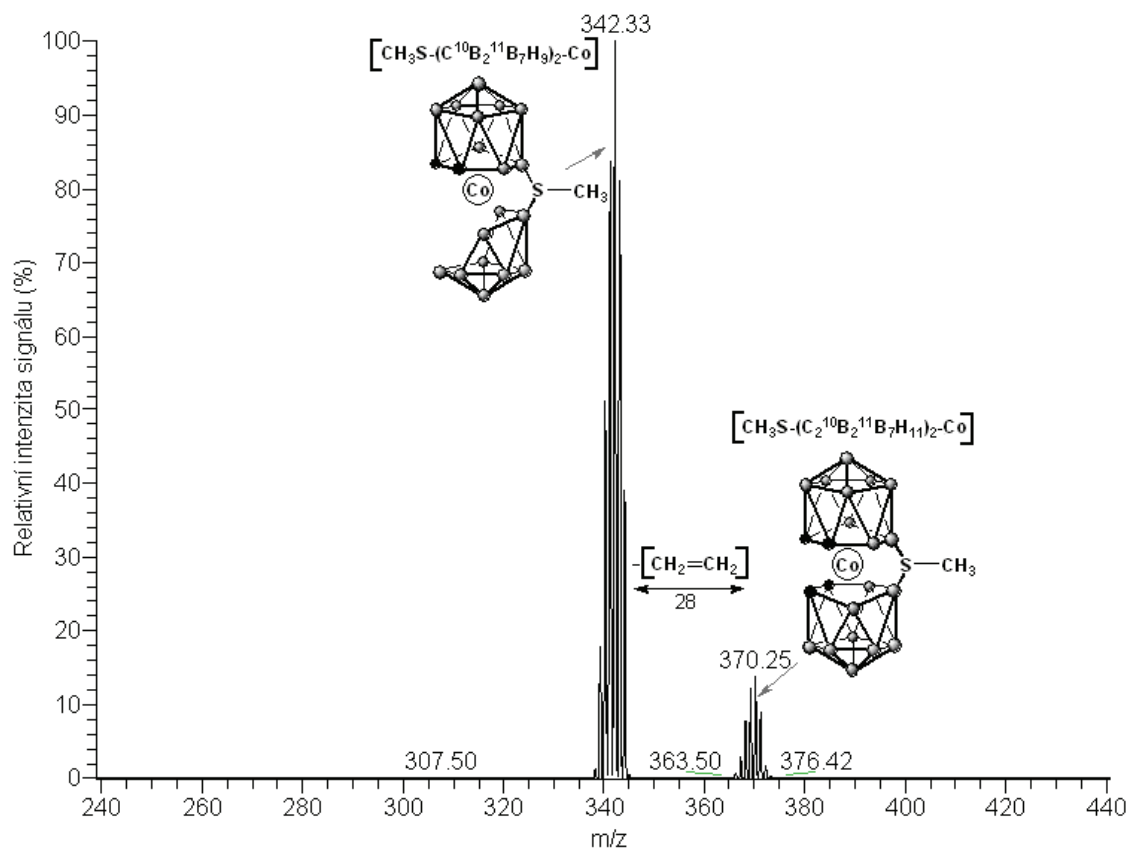
Obrázek 100: Základní sken celého MS spektra vzorku č. 20 - [8,8'-μS-closo-1,2-C₂B₉H₁₀)₂-3-Co]Me₄N



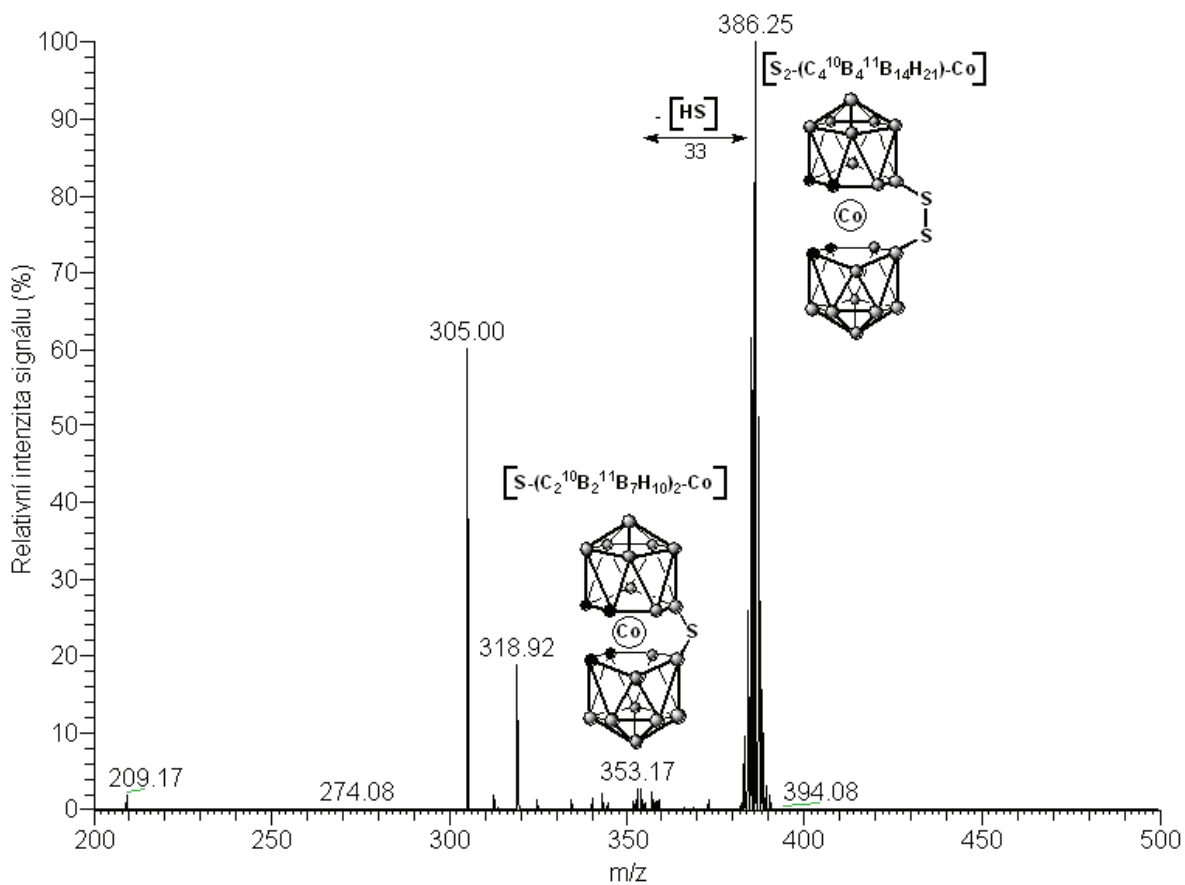
Obrázek 101: MS/MS spektrum molekulárního iontu o hmotnosti m/z 354,25 vzorku č. 20



Obrázek 102: MS/MS spektrum molekulárního iontu o m/z 354,25 vzorku č. 20 (monoizotopická izolace)



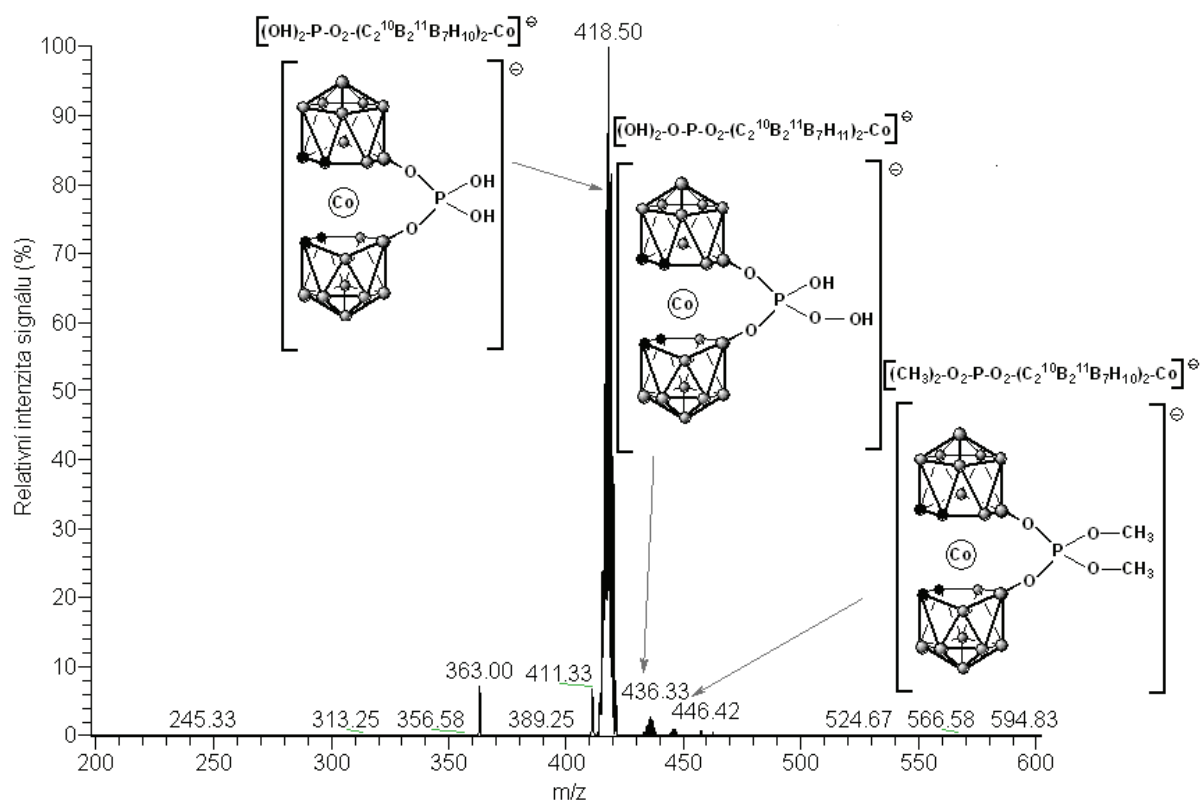
Obrázek 103: MS/MS spektrum iontu o hmotnosti m/z 370,25 vzorku č. 20



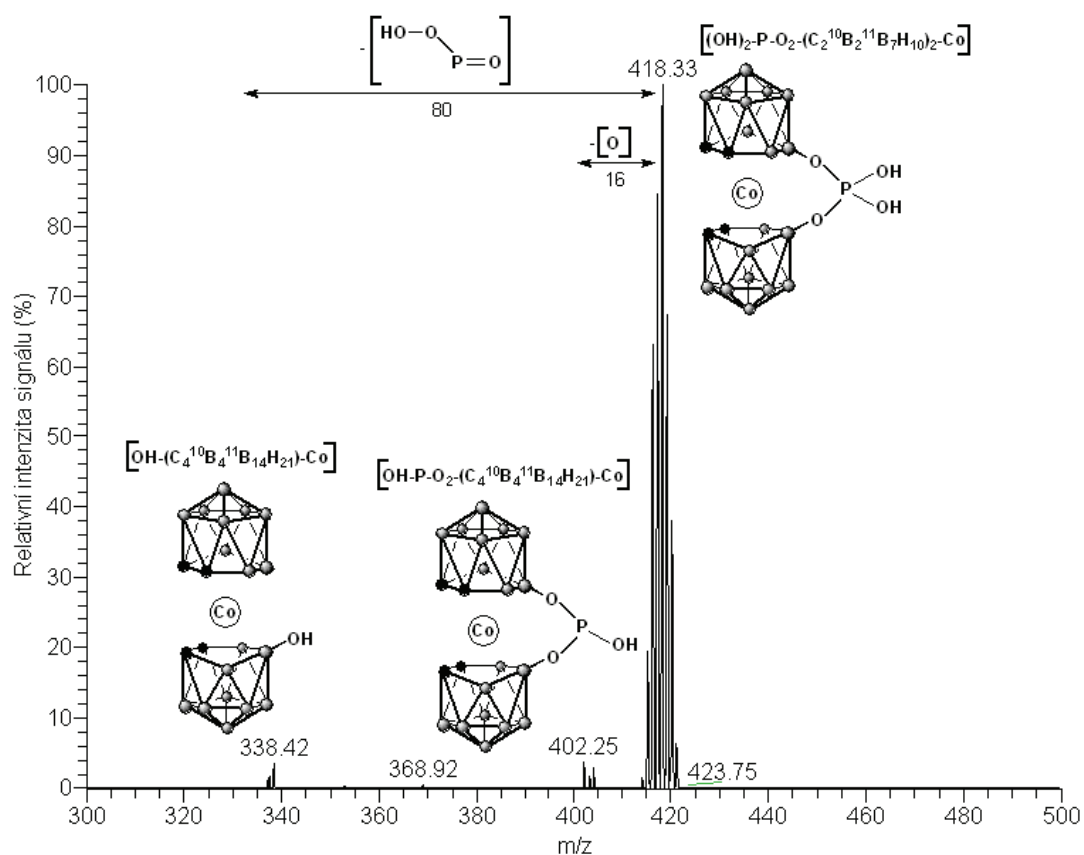
Obrázek 104: MS/MS spektrum iontu o m/z 386,25 vzorku č. 20

Vzorek č. 21 - [8,8'-μ-(OH)₂-P-O₂-(*closo*-1,2-C₂B₉H₁₀)₂-3-Co]Cs

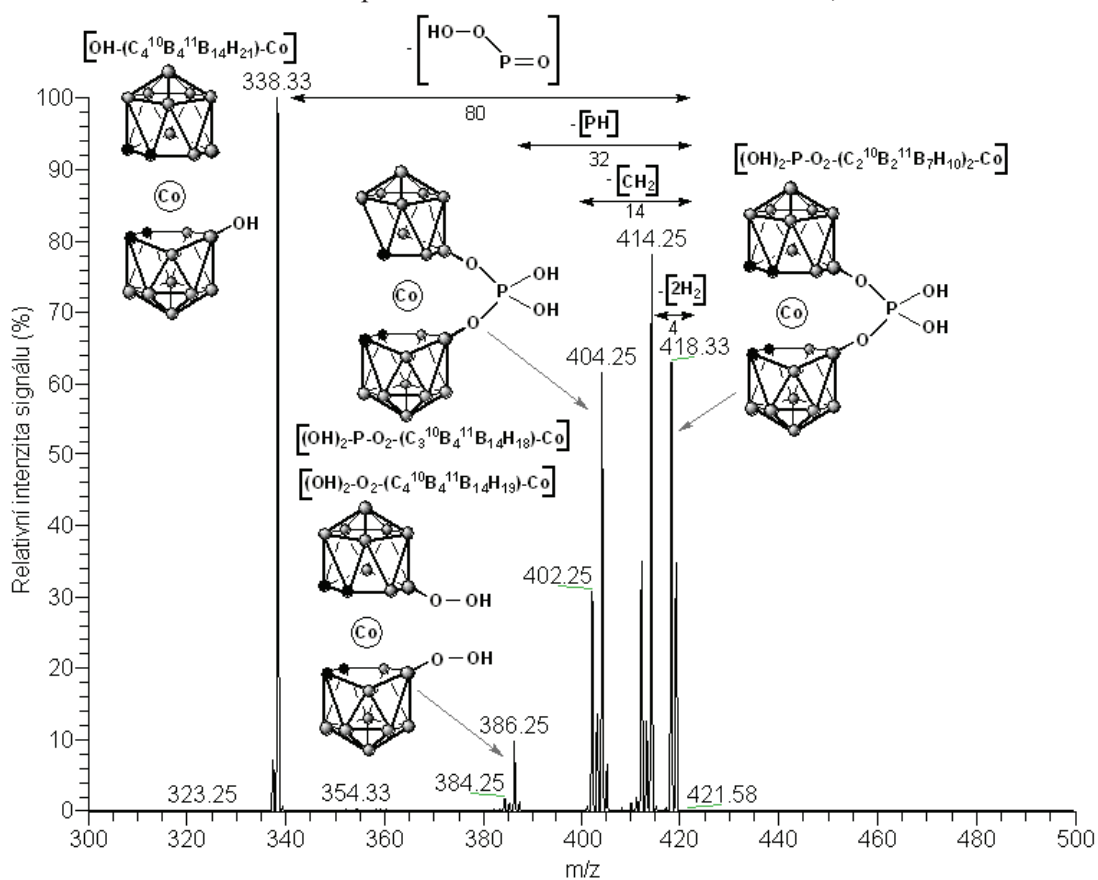
Relativní molekulová hmotnost aniontu [8,8'-μ-(OH)₂-P-O₂-(*closo*-1,2-C₂B₉H₁₀)₂-3-Co]⁻ vzorku č. 21 je 418,58. Změřením celého spektra vzorku č. 21 byl získán molekulární iont o m/z 418,50 [(OH)₂-P-O₂-(C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₀)₂-Co]⁻ a relativní intenzitě signálu 100%. Ve spektru se nacházely další dva ionty o m/z 436,33 [(OH)₂-O-P-O₂-(C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₁)₂-Co]⁻ a iont o m/z 446,42 [(CH₃)₂-O₂-P-O₂-(C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₀)₂-Co]⁻ (obr. 105). Fragmentací molekulárního iontu o m/z 418,33 vznikly fragmenty o m/z 402,25 [OH-P-O₂-(C₄¹⁰B₄¹¹B₁₄H₂₁)-Co] a o m/z 338,42 [OH-(C₄¹⁰B₄¹¹B₁₄H₂₁)-Co]. Fragment s m/z 402,25 vznikl odštěpením kyslíku a fragment s m/z 338,42 odštěpením [OH-P-O₂] (obr. 106). Při analýze v MS/MS uspořádání byla provedena i monoizotopická izolace molekulárního iontu. Fragment o m/z 414,25 v tomto spektru odpovídal eliminaci čtyř atomů vodíku, fragment s m/z 404,25 [(OH)₂-P-O₂-(C₃¹⁰B₄¹¹B₁₄H₁₈)-Co] náležel odštěpení methylenu, fragment s m/z 386,25 [(OH)₂-O₂-(C₄¹⁰B₄¹¹B₁₄H₁₉)-Co] odštěpení fosfoniové skupiny PH a fragment o m/z 338,33 [OH-(C₄¹⁰B₄¹¹B₁₄H₂₁)-Co] odštěpení [OH-P-O₂] (obr. 107). Při izolaci iontu o m/z 436,25 [(OH)₂-O-P-O₂-(C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₁)₂-Co] nevznikly žádné fragmenty, které by odpovídaly strukturám KSB (obr. 108). Fragmentací iontu o m/z 446,33 [(CH₃)₂-O₂-P-O₂-(C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₀)₂-Co] došlo k odštěpení ethylenu [CH₂=CH₂] a vzniklý fragment s m/z 418,33 odpovídal [(OH)₂-P-O₂-(C₂¹⁰B₂¹¹B₇H₁₀)₂-Co] (obr. 109).



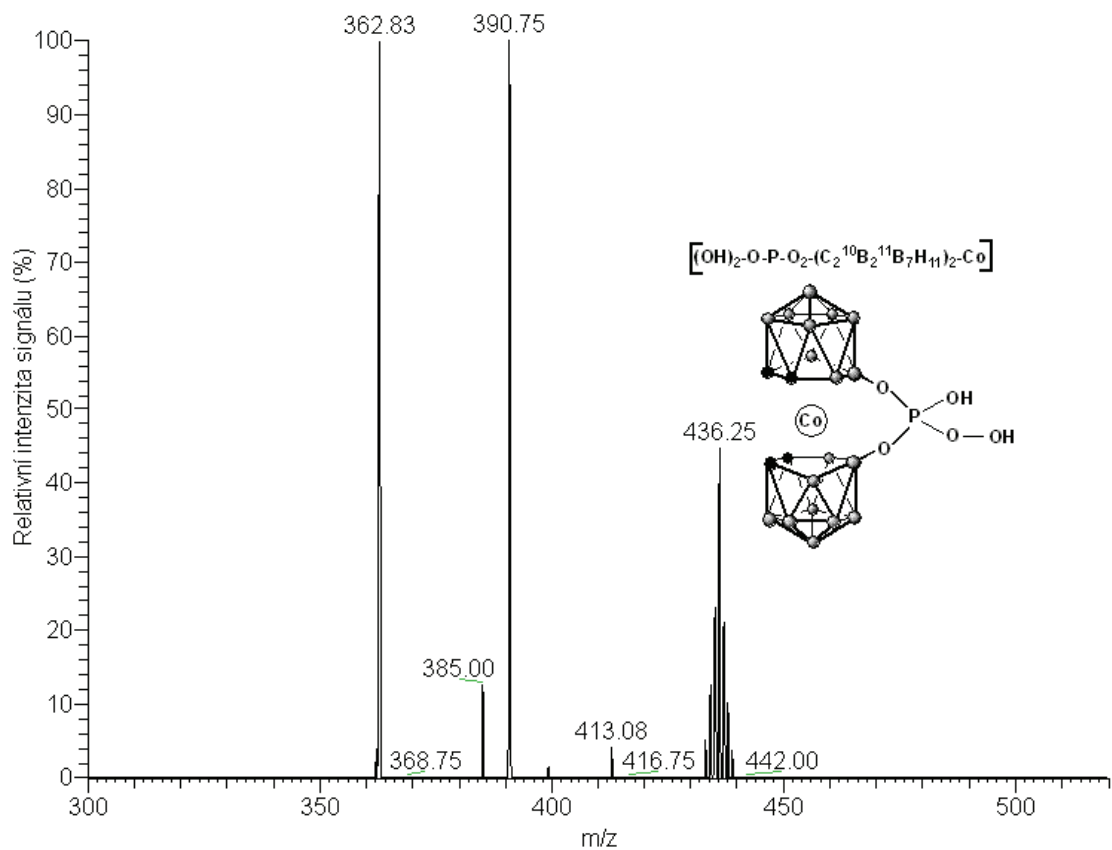
Obrázek 105: Základní sken celého MS spektra vzorku č. 21 - [8,8'-μ-(OH)₂-P-O₂-(*closo*-1,2-C₂B₉H₁₀)₂-3-Co]Cs



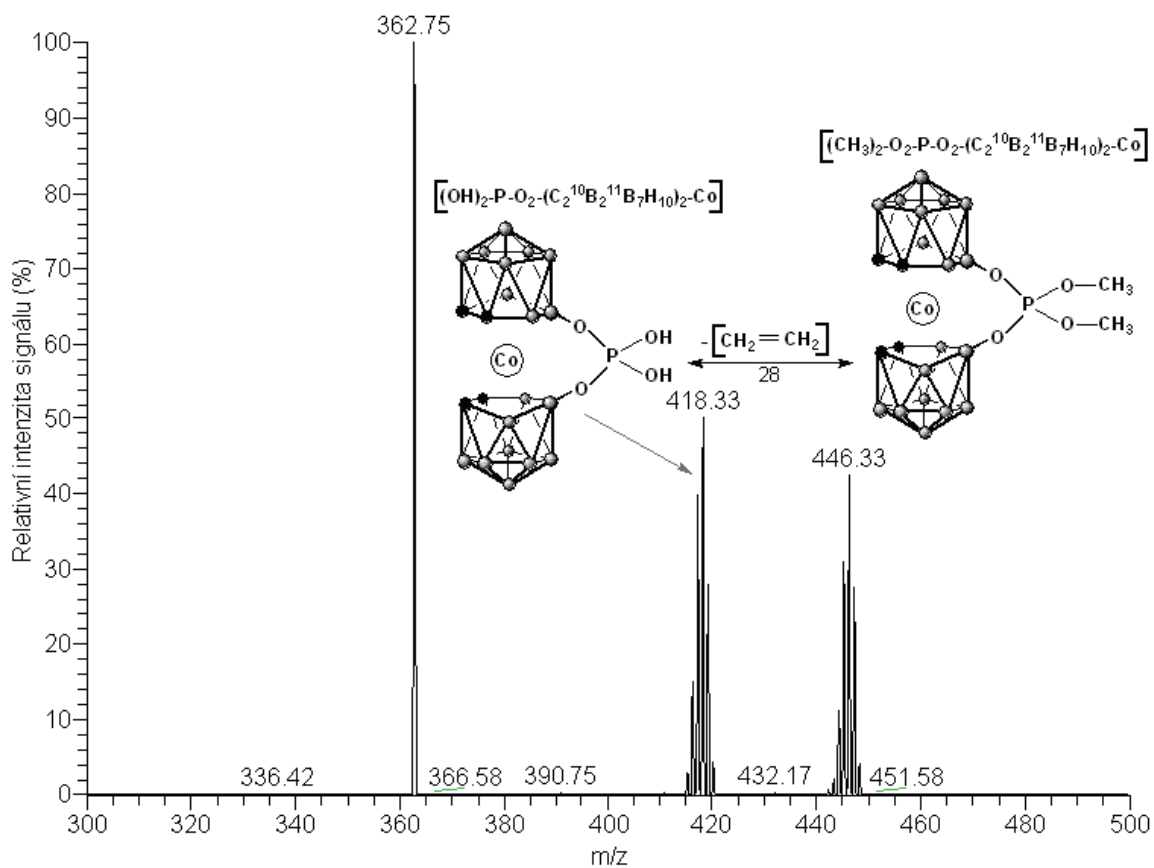
Obrázek 106: MS/MS spektrum molekulárního iontu o m/z 418,33 vzorku č. 21



Obrázek 107: MS/MS spektrum molekulárního iontu o m/z 418,33 vzorku č. 21 (monoizotopická izolace)



Obrázek 108: MS/MS spektrum iontu o m/z 436,25 vzorku č. 21



Obrázek 109: MS/MS spektrum iontu o m/z 446,33 vzorku č. 21

5. ZÁVĚR

Předmětem zájmu diplomové práce bylo studování fragmentačních mechanismů vybraných boranů a heteroboranů v podmínkách tandemové hmotnostní spektrometrie na sférické iontové pasti.

Vybrané borany a heteroborany byly měřeny v pozitivním a negativním módu v MS/MS uspořádání. V negativním módu vznikaly ve spektrech multiplety charakteristické pro klastrové sloučeniny boru a docházelo ke vzniku fragmentů měřených iontů, a ty byly identifikovány a vyhodnocovány. V pozitivní módu docházelo ve spektrech pouze ke tvorbě píků odpovídajícím příslušným kationtům měřených sloučenin. U analyzovaných boranů a heteroboranů obvykle docházelo k postupnému odštěpování skupin substituentů od boranového klastru. Studované fragmentační mechanismy lze však považovat pouze za možné hypotézy, u některých vzorků by mohlo docházet i k jiným variantám vyhodnocení vzniklých fragmentů. Hmotnostní spektrometrie také umožnila přesné určení počtů atomů boru ^{10}B a ^{11}B ve vzorcích. Izotopy ^{11}B se ve strukturách vyskytovaly ve větším podílu než izotopy ^{10}B , ve většině případů činil poměr 78%:22%. Tandemovou hmotnostní spektrometrii v negativním módu lze zhodnotit jako metodu, která je vhodná ke strukturnímu studiu klastrových sloučenin boru.

6. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] Horáková, H., Grüner, B., Vespalec, R.: Preconditions for reasonable detection sensitivity and for zone symmetry in electrophoretic separations of cluster borane anions. *J. Chromatogr. A*, 2004, vol. 1051, pp. 227–235.
- [2] Heřmánek, H.: Boron Chemistry: Introduction. *Chemical Reviews*, 1992, vol. 92, no. 2, pp. 1.
- [3] Wiberg, E., Wiberg, N., Holleman, A. F.: *Inorganic chemistry*. Academic Press, 2001. pp. 1884. ISBN 0-12-352651-5.
- [4] Bregadze, V. I.: Dicarba-*closo*-dodecaboranes $C_2B_{10}H_{12}$ and Their Derivatives. *Chemical Reviews*, 1992, vol. 92, no. 2, pp. 209-223.
- [5] Vespalec, R., Horáková, H., Langauf, A.: A novel subject for separation science: Boron cluster compounds. *12th International Symposium on Separation Sciences*, 2006, Lipica, Slovenia, September 27-29, 2006, s. 85 – 87. ISBN-10 961-90731-6-9.
- [6] Greenwood, N.N., Earnshaw, A.: *Chemistry of the Elements*, Pergamon press Plc., 1985. 1542 s. ISBN 0-08-022057-6.
- [7] Vespalec, R., Horáková, H., Langauf, A.: Elektroforetický výzkum použitelnosti cykloextrinů pro chirální separace nabitých klastrových sloučenin boru. *Chem. Listy*, 2006, roč. 100, s. 571–582.
- [8] Plešek, J.: Potential applications of the boron cluster compounds. *Chemical Reviews*, 1992, vol. 92, no. 2, pp. 269-278.
- [9] Vitale, A. A., Hoffmann, G., Pomilio, A. B.: Boron-containing bioactive molecules: An approach to Boron Neutron Capture Therapy. *Molecular Medicinal Chemistry*, 2005, vol. 8, pp. 1-49, ISSN 1666-888X.
- [10] Cígler, P., Kožíšek, M., Řezáčová, P., Brynda, J., Otwinowski, Z., Pokorná, J., Plešek, J., Grüner, B., Dolečková-Marešová, L., Máša, M., Sedláček, J., Bodem, J., Kräusslich, H.-G., Král, V., Konvalinka, J.: From nonpeptide toward noncarbon protease inhibitors: Metallacarboranes as specific and potent inhibitors of HIV protease. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2005, vol. 102, pp. 15394-15399.
- [11] Muck, A.: *Základy strukturní anorganické chemie*. 1. vyd. Praha. Academia, 2006. 508 s. ISBN 80-200-1326-1.
- [12] Kůtek, F.: *Anorganická chemie II (Nekovy)*. 1.vyd, Praha. SNTL – Nakladatelství technické literatury, 1982. 166 s. ISBN 05-107-82.

- [13] Mahendra, J.: *Competition Science Vision. Pratiyogita Darpan*, 2000, pp. 289 – 434.
- [14] Owen, S. M, Brooker, A. T.: *A Guide to Modern Inorganic Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd, 1991. 328 p. ISBN 0-582-06439-2.
- [15] Hiura, H., Kanayama, T.: Carborane superclusters formed by ion–molecule reactions in an ion trap. *Journal of Molecular Structure*, 2005, pp. 367–374.
- [16] Williams, R. E.: The polyborane, carborane, carbocation continuum: Architectural patterns. *Chemical Reviews*, 1992, vol. 92, no. 2, pp. 177-207.
- [17] Editor: Gould R. F.: *Borax to boranes*. American chemical society, 1961. 244 p. ISBN 61-15059.
- [18] Leites, L. A.: Vibrational spectroscopy of carboranes and parent boranes and its capabilities in carborane chemistry. *Chemical Reviews*, 1992, vol. 92, no. 2, pp. 279-323.
- [19] Hop, C. E. C. A., Saulys, D. A., Gaines, D. F.: Electrospray mass spectrometry of borane salts: observation of high molecular weight ion clusters. *Inorg. Chem.*, 1995, vol. 34, no. 8, pp. 1977-1978.
- [20] Slepukhina, I., Duelsch, T., Schiebel, H. M., Gabel, D.: Fragmentation of $B_{12}H_{11}S-R^{(2-)}$ in electrospray mass spectrometry. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2005, vol. 690, pp. 2796 – 2801.
- [21] Heřmánek, S.: Boron-11 NMR spectra of boranes, main-group heteroboranes, and substituted derivatives. Factors influencing chemical shifts of skeletal atoms. *Chemical Reviews*, 1992, vol. 92, no. 2, pp. 325-362.
- [22] Heřmánek, S.: NMR as a tool for elucidation of structures and estimation of electron distribution in boranes and their derivatives. *Inorganica Chimica Acta*, 1999, vol. 289, pp. 20–44.
- [23] Grüner, B., Plzák, Z.: High-performance liquid chromatographic separations of boron-cluster compounds. *Journal of Chromatography A*, 1997, vol. 789, pp. 497–517.
- [24] Slavíček, V., Grüner, B., Vespalec, R.: Exploration of the electrophoretic behaviour of borane cluster anions and of the capability of capillary electrophoresis to separate them chirally. *Journal of Chromatography A*, 2003, vol. 984, pp. 121–134.
- [25] Hanuš, V., Herman, Z., Lemr, K.: Hmotnostní spektrometrie a velké molekuly. *Vesmír*, 2003, roč. 82, č. 6, s. 312-313.
- [26] Autorský kolektiv; editor: Vřešťál, J.: *Hmotnostní spektrometrie*, 1. vyd. Brno. Masarykova univerzita, 1998. 113 s. ISBN: 80-210-1835-6.

- [27] Ubik, K.: *Fyzikálně – chemické metody (Hmotnostní spektrometrie)*. Praha. ÚOCHB AV ČR, 1999. 298 s. ISBN 80-86241-05-X.
- [28] Stučka, V.: *Instrumentální metody chemické analýzy II, Hmotnostní spektrometrie organických molekul*, 3. vyd. Olomouc. Vydavatelství UP Olomouc. 1996. 108 s. ISBN: 80-7067-613-2.
- [29] Henderson, W., McIndoe, J. S.: *Mass Spectrometry of Inorganic, Coordination and Organometallic Compounds*. 1st ed. John Wiley & Sons, Ltd, 2005. 281 p. ISBN 0-470-85015-9.
- [30] Editor: Holčapek, M.: *Spojení vysokoúčinné kapalinové chromatografie a hmotnostní spektrometrie (HPLC/MS): Sborník přednášek kurzu HPLC/MS pořádaného Spektroskopickou společností Jana Marka Marci a Univerzitou Pardubice*, 5. – 7.11.2001. 1. vyd. Pardubice. Univerzita Pardubice. Publ. č. 01 – 71.
- [31] Hoffmann, E., Stroobant, V.: *Mass Spectrometry*. 3rd ed. John Wiley & Sons, Ltd, 2007. 502 p. ISBN 978-0-470-03310-4.
- [32] Klouda, P.: *Moderní analytické metody*. Ostrava. Pavel Klouda, 2003. 132 s. ISBN 80-86369-07-2.
- [33] Böhm, S., Smrčková-Voltrová, S.: *Strukturální analýza organických sloučenin*. VŠCHT Praha, 1995. 152 s. ISBN 80-7080-235-9.

7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

KSB	klastrové sloučeniny boru
B-B	dvoustředová dvouelektronová vazba bor-bor
B-H	dvoustředová dvouelektronová vazba bor-vodík
B-B-B	třístředová dvouelektronová vazba boru
B-H-B	třístředová dvouelektronová vazba bor-vodík-bor
BNCT	Boron Neutron Capture Therapy (borová neutronová záchytová terapie)
IR	infračervená spektroskopie
MS	hmotnostní spektrometrie
NMR	nukleární magnetická rezonance
GIAO	gauge including atomic orbitals
IGLO	individual gauge for localized orbitals
LC	kapalinová chromatografie
HEMA	hydroxyethylmethakrylát
CZE	kapilární zónová elektroforéza
GC/MS	spojení plynové chromatografie s hmotnostní spektrometrií
LC/MS	spojení kapalinové chromatografie s hmotnostní spektrometrií
ICP/MS	spojení indukčně vázaného plazmatu s hmotnostní spektrometrií
EI	elektronová ionizace
CI	chemická ionizace
FI/FD	ionizace/desorpce polem
MALDI	ionizace laserem za účasti matrice
FAB/SIMS	ionizace rychlými atomy a ionty
ESI	ionizace elektrosprejem
APCI	chemická ionizace za atmosférického tlaku
NanoESI	ionizace nanoelektrosprejem
PI	fotoionizace
B	magnetický analyzátor
E	elektrostatický analyzátor
B,E	sektorové spektrometry s dvojitou fokusací
Q	kvadrupólový hmotnostní analyzátor
3D-IT	sférická iontová past
LIT	lineární iontová past
TOF	průletový analyzátor
FTICR	iontová cyklotronová rezonance (s Fourierovou transformací)
MS/MS	tandemová hmotnostní spektrometrie