

ION-MOLEKULOVÉ REAKCE V PLYNNÉ FÁZI STUDOVANÉ V GRUPÁCH PERIODICKÉHO SYSTÉMU

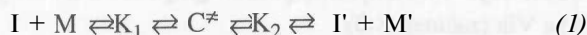
RUDOLF ZAHRADNÍK

Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského, Akademie věd České republiky, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8

Došlo dne 18.III.1997

Řekne-li se chemická reakce, vyvolává to v chemikovi často představu reakce mezi molekulami, tedy, podle definice, mezi elektroneutralními částicemi. Avšak i u těchto reakcí se často uplatňuje mezistupeň, kterého se zúčastní ion, molekulový ion, radikál, či radikálový ion.

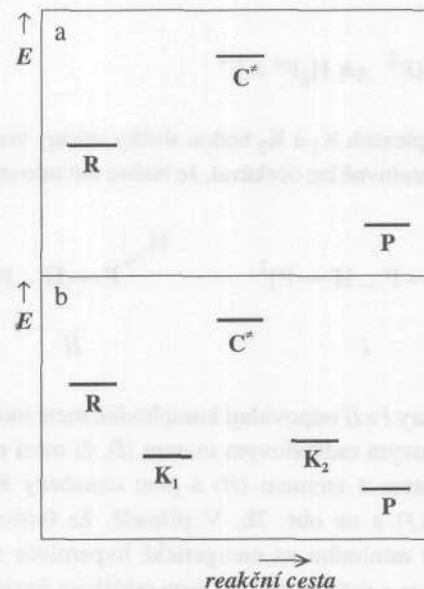
Reakční profil jednoduché reakce mezi molekulami v plynné fázi má tvar patrný z obr. 1. Tento profil se při přechodu do rozpouštědla, díky nepříliš velkým rozdílům v solvataci reaktantů, aktivovaného komplexu a produktů, mění nepříliš významně. Jinak je tomu v případě reakcí mezi nabitými a nenabitými částicemi, tedy mezi ionty a molekulami¹. Zatímco reakční profil ion-molekulové reakce v roztoku (viz obr. 2a) se v zásadě neliší od profilu reakce mezi molekulami (srovn. obr. 1), je reakční profil při průběhu v plynné fázi podstatně jiný. To je způsobeno tím, že se obecně mezi iontem a molekulou vytváří v plynné fázi energeticky relativně stabilní komplex (viz obr. 2b). Někdy je pokles energie, který provází tvorbu tohoto komplexu, tak velký, že tento komplex představuje konečný produkt reakce. Často však jde o pouhý meziprodukt reakce, přesněji řečeno o jeden ze dvou ion-molekulových meziproduktů. Bývá to takto: reaktanty, ion a molekula ($I+M$) vytvoří ion-molekulový komplex (K_1) a ten přejde přes aktivovaný komplex C^\ddagger na izomerní ion-molekulový komplex (K_2), který může přejít na reakční produkt sestávající z iontu a molekuly ($I'+M'$, rovnice (7))



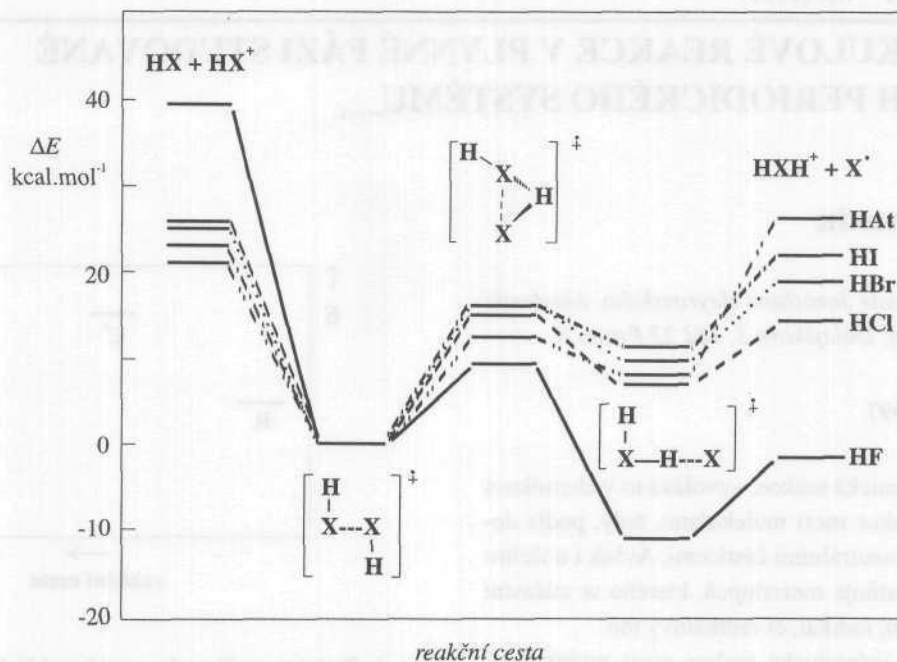
Konkrétní ilustrace jistě prospěje. Zvolme² případ interakce mezi fluorovodíkem a jeho radikálovým kationtem, $HF + HF^+$. Tento proces se zajisté neuplatňuje v roztoku, v plynné fázi je však dobře možný. Finálním produktem je protonizovaný fluorovodík a atom fluoru:



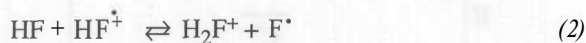
Obr. 1. Reakční profil reakce mezi molekulami (reaktanty R) vedoucí k produktům P přes Eyringův aktivovaný komplex C^\ddagger



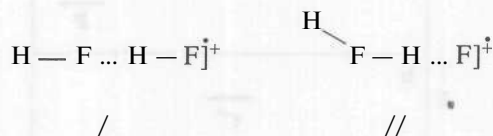
Obr. 2. Reakční profil reakce mezi molekulou a iontem (reaktanty, R) vedoucí k produktům P přes aktivovaný komplex C^\ddagger ; (a) reakce v roztoku, v silně solvativujícím rozpouštědle, (b) reakce v plynné fázi, při níž reaktanty vytvářejí komplex K_1 a produkty vedou ke komplexům K_2



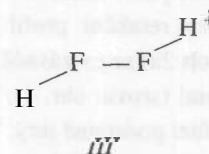
Obr. 3. Reakční profil procesů $HX + HX^+$; $X = F$ až At



V komplexech K_1 a K_2 budou složky vázány vodíkovou vazbou a intuitivně lze očekávat, že budou mít tuto strukturu:



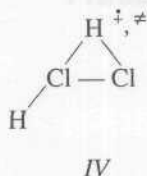
Struktury / a // odpovídají komplexům mezi molekulou a molekulovým radikálovým iontem (*I*), či mezi molekulovým iontem a atomem (*II*) a jsou označeny K_1 a K_2 v rovnici (7) a na obr. 2b. V případě, že formy *I* a *II* odpovídají minimům na energetické hyperploše systému $(HF)_2^+$, lze s jistotou říci, že jsou oddělena Eyringovým aktivovaným komplexem (C^\ddagger v rovnici (i)). Ne vždy se podaří teoreticky prokázat dvě formy komplexů, v nichž jsou složky vázány vodíkovou vazbou. Zato vždy lze teoreticky bezpečně prokázat komplex zcela jiného strukturního typu. Jde o útvar obsahující vazbu mezi halogeny, označovanou 2c-3e, tedy vazbu mezi dvěma centry (2c) zprostředkovanou třemi elektrony (3e) (*III*).



Je zajímavé sledovat teoreticky, pomocí metod kvantové chemie, chování halogenvodíků v grupě VIIa, tedy proces $HX + HX^+$, kde $X = F, Cl, Br, I$ a At . Výsledek kvalitních kvantověchemických výpočtů² energetických profilů je patrný z obr. 3.

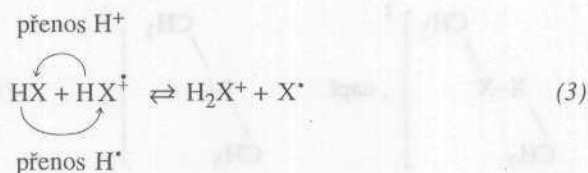
Pečlivá optimalizace struktury komplexů (založená na minimalizaci jejich celkové energie), obsahujících vodíkovou vazbu, vedla vždy k jediné strukturní formě. Tento komplex je pouze v případě $X = F$ energeticky výhodnější než útvary, mající vazbu mezi halogeny (2c-3e vazba). Obdobně je tomu u hydridů prvků v grupách Va (začínající N) a VIa (začínající O).

V případě reakce halogenvodíků jsou oba ion-molekulové komplexy odděleny Eyringovým aktivovaným komplexem (C^\ddagger v rovnici (i)), který má formu tříčlenného cyklu. V případě $X = Cl$ má strukturu patrnou ze vzorce *IV*. V případě ostatních halogenů je struktura obdobná.

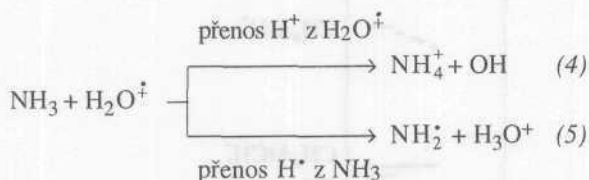


Z obr. 3 je dále zřejmé, že pouze v případech $X = F, Cl$ jde o výrazné exoergické reakce.

U rozmanitých reakcí mezi molekulami a radikálovými ionty, obsahujícími vodík, se děje přechod reaktantů (I a M v rovnici (i)) na finální produkty (I' a M') buď procesem, kterému se říká přímý, nebo procesem zahrnujícím jeden či několik meziproductů. Přímý proces se uskuteční buď přenosem protonu z iontu na molekulu nebo přenosem vodíkového atomu z molekuly na radikálový ion (viz rov. (4)).



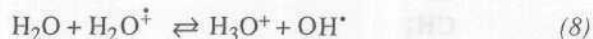
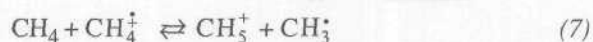
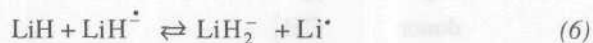
Všimněte se, že v případě molekuly (např. HF) a od ní odvozeného radikálového iontu (např. HF^+), nutno použít značení izotopem (např. deuteriem), abychom rozlišili mezi přenosem H^+ a H^* . Je-li radikálový ion odvozen od jiné molekuly, jak je tomu např. u reakce (4), je rozlišení možné na základě určení složení produktu.



V tomto případě je zřejmé, že produkty NH_4^+ a OH^* jsou podmíněny přenosem protonu z H_2O^+ na molekulu NH_3 a produkty $NH_2 + H_3O^+$ vzniknou přenosem atomu H z NH_3 na radikálový kation H_2O^+ .

Pokusme se o určité zobecnění údajů o reaktivitě radikálových iontů s molekulami u hydridů první řady periodického systému, tedy u molekul $LiH, BeH_2, BH_3, CH_4, NH_3, H_2O, HF$ a Ne . Omezme se na interakci hydridu s odpovídajícím radikálovým iontem. Přirozeně obecně může jít o radikálový kation či radikálový anion. V případě „středu“ první řady hydridů, tedy methanu, lze pokládat kation i anion za „přirozené“ ionty, avšak v případě hydridů

odvozených od relativně elektropozitivních atomů je přirozeným radikálovým iontem anion (LiH^-, BeH_2^-, BH_3^-), ve druhé polovině řady jde o radikálové kationty (NH_3^+, H_2O^+, HF^+). Neon lze formálně pokládat za hydrid s nulovým počtem atomů H a přirozeným iontem je Ne^+ . Jde tedy o procesy, jejichž prototypy mohou být tyto reakce:



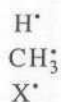
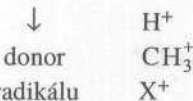
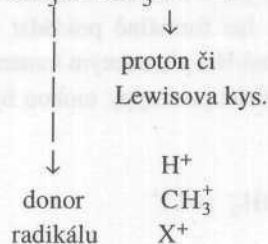
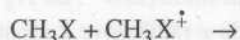
Samozřejmě úplné reakční schéma u reakcí (6)–(8) zahrnuje i meziproduct, či meziproducty odpovídající dimernímu radikálovému iontu. Speciální situace se uplatňuje u interakce Ne s Ne^+ , kde tvorba molekulového radikálového kationtu, Ne_2^+ , je jediným procesem, který se uplatňuje. U všech ostatních systémů jde o přechod od výchozího iontu a molekuly (I a M) na cílový ion a molekulu (F a M'). Jak už víme, může se tento přechod dít přímým procesem nebo, v případě hydridů grup Va, VIA, VIIa mechanismem, jehož se účastní komplex, obsahující 2c-3e vazbu, tedy vazbu mezi atomy dusíku, atomy kyslíku, či atomy fluoru (nebo komplex jiného strukturního typu). U hydridů elektropozitivních iontů není taková vazba pravděpodobná. Podobně je tomu u methanu, u něhož interakce s CH_4^+ vede k dimernímu radikálovému kationtu pozoruhodné struktury V a posléze k neklasickému kationtu CH_5^+ a methylovému radikálu³⁻⁵.



V

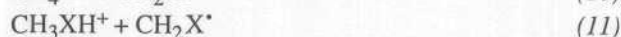
Zajímavé rozšíření reakčních možností představuje přechod od halogenvodíků k jejich methylovým derivátům⁶⁻⁷. Jde tedy o reakci mezi methylhalogenidy s příslušnými radikálovými kationty (schéma 1). Při interakci je radikálový kation zdrojem protonu či Lewisovy kyseliny (CH_3^+, X^+). Představa o úloze halogenidového kationtu je poněkud výstřední pouze u prvního členu v grupě, tedy u fluoroniového kationtu. Neutrální methylhalogenidy jsou možnými donory radikálů (H^*, CH_3^*, X^*). Ve schématu 1 jsou uvedeny reakční produkty přímých procesů (viz rov-

REAKTANTY



PRODUKTY ČI MEZIPRODUKTY

a) přímý proces



b) dlouhožijící meziprodukt

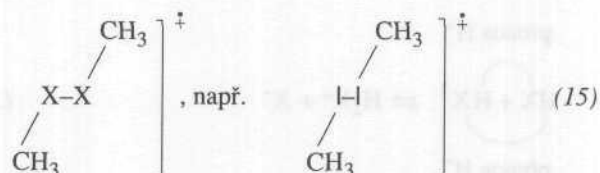
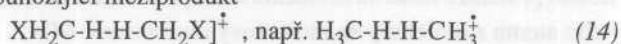
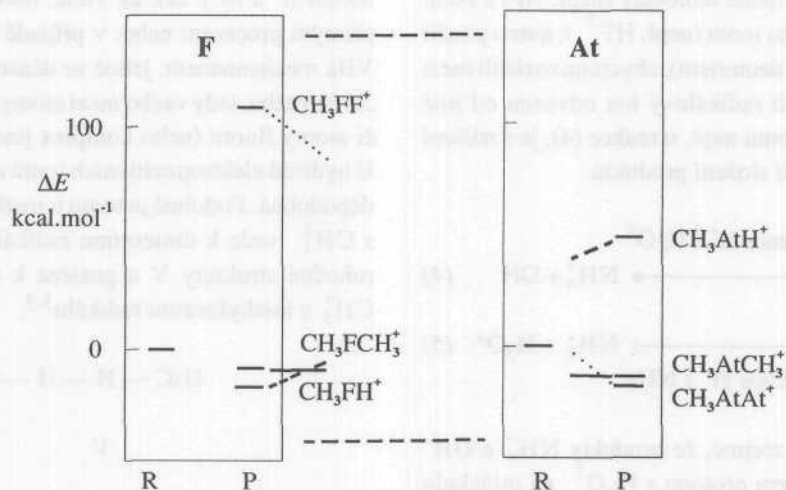


Schéma 1



Obr. 4. Reakční profil procesů uvedených ve schématu 1; pro přehlednost jsou vypuštěny hladiny dimerních radikálových kationtů; z téhož důvodu jsou uvedeny údaje pouze pro prvý (X = F) a poslední člen v grupě (X = At)

nice (70) až (13)), jakož i struktury možných dlouhožijících meziproduktů (reakce (14) a (75)). Zatímco produkt obsahující „vodíkový spoj“ (viz rov. 14) hraje podle výpočtů úlohu pouze u methanu (X = H) a u methylfluoridu (X = F), u derivátů obsahujících těžší halogeny lze očekávat, že se uplatní pouze proces spojený s meziproduktem obsahu-

jícím vazbu 2c-3e. Ještě pár slov k hlavním produktům přímých procesů: U reakce (70) jde o halogenovaný neklastický kation CH_5^+ či o produkt protonace na halogenu (rov. (77)), který je podle výpočtů energeticky vždy výhodnější. Zajímavé jsou dimethylhalogeniové kationty, které se mohou uplatnit v celé grupě halogenů (viz rov. (72)). Velmi

neobvykle působí produkty typu CH_3XX^+ (viz rov. (73)). Skutečně v případě $X = \text{F}$ jde o energeticky velmi nevýhodný kation. Z obr. 4 je však zřejmé, že produkt tohoto typu se stává při přechodu k těžším halogenům energeticky výhodnější; derivát astatu, CH_3AtAt^+ , je dokonce energeticky nejpríznivější v serii derivátů astatu. Z obr. 4 je patrné, že opačná je tendence při protonaci halogenů: protonace F v CH_3F je nejvýhodnější na rozdíl od protonace na At v CH_3At , která je nejméně výhodná.

Dimerní radikálové kationty, produkty reakcí (14) a (15), si zaslouží ještě poznámku. Zatímco produkt reakce (14) odhalil Herman se spolupracovníky⁴ už před lety, japonští autoři⁸ se zabývali možnými deriváty, obsahujícími F či Cl . V pozoruhodné práci⁸ byl zkoumán produkt reakce (75) pro $X = \text{I}$. Výpočty jednoznačně vedou k ohnuté struktuře; v práci⁹ byla očekávána struktura lineární.

Závěrem budiž řečeno, že díky popisu elektronových slupek pomocí relativistických pseudopotenciálů (tedy explicitní uvažování pouze valenčních elektronů) jsou kvantověchemickým studiím přístupné i species, obsahující libovolné těžké atomy. To bude hrát velkou úlohu při zkoumání funkce rozmanitých katalyzátorů; velký rozmach pokusných a teoretických studií v této oblasti lze očekávat. Pokud jde o těžké atomy, nabízí se další možnost (ne zcela přímočará), totiž zkoumat vlastnosti sloučenin, obsahujících supertěžké atomy. Jde o atomy, jejichž jádra se vyznačují „magickým“ počtem protonů a neutronů. Tyto supertěžké elementy by mohly vytvářet v „moři nestability“ malé ostrůvky stability. Tak by snad řada halogenderivátů (od F po At) mohla být rozšířena o deriváty supertěžkých halogenů s pořadovým číslem 117 a 171.

Studium procesů v grupách periodického systému bylo umožněno finanční podporou spojenou s grantem 4040506 GA AV ČR.

LITERATURA

1. Zahradník R.: *Acc. Chem. Res.* 28,306 (1995).
2. Burda J., Hobza P., Zahradník R.: *J. Phys. Chem. A* 707, 1134(1997).
3. Havlas Z., Bauwe E., Zahradník R.: *Chem. Phys. Lett.* 131, 330 (1985).
4. Henchman M., Smith D., Adams N. G., Paulson J. F., Herman Z.: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* 92, 15 (1989).
5. Kamiya K., Morokuma K.: *Chem. Phys. Lett.* 123, 331 (1986).
6. Hess B. A., Jr., Zahradník R.: *J. Am. Chem. Soc.* 772, 5731 (1990).
7. Zahradník R., Šroubková L.: připraveno k publikaci.
8. Suzuki S., Koyano L: *Annu. Rev., Inst. Mol. Sci., Okazaki* 1987, 78.
9. Livant P., Illies A.: *J. Am. Chem. Soc.* 113, 1510 (1991).

R. Zahradník (*J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **Ion-Molecular Reactions in Gaseous Phase Studied in the Groups of Periodical System**

The courses of ion-molecular reactions in gaseous phase and in solutions significantly differ. From the aspects of classical chemical conceptions, mechanisms of these reactions in gaseous phase are unusual. This has been demonstrated for the reactions of hydrogen halides (HX , $X = \text{F}$, Cl , ... At) with their radical cations (HX^+) and for the reactions of methyl halides with their radical cations ($\text{CH}_3\text{X} + \text{CH}_3\text{X}^+$). The courses of these processes were investigated by the methods of quantum chemistry; experimental data are at disposal in literature for some of the processes.