

DOBŘE UTAJENÉ OXONIOVÉ SOLI

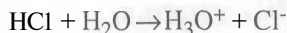
JOSEF PACÁK

Katedra učitelství a didaktiky chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova, Albertov 2030, 128 40 Praha 2

Došlo dne 25.XI. 1997

Termín oxoniové soli se v učebnicích chemie, z nichž namátkou vybírám např. některé učebnice obecné chemie^{1,4} nebo organické chemie^{6,8}, vůbec neobjevuje. Výjimkou je publikace *Chemie prvků*⁵, v níž se sice o oxoniových solích mluví, ale především v souvislosti s oxoniovými solemi fluorovodíku.

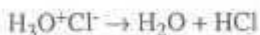
Přitom jde o sloučeniny, s nimiž se student setkává již při probírání základních chemických zákonitostí, jakými je např. rozpouštění chlorovodíku ve vodě. Tento děj



bývá obvykle nazýván disociací chlorovodíku ve vodě nebo, na vyšší úrovni znalostí z pohledu Brønstedovy a Lowryho teorie, jako reakce kyseliny s bází.

Pokusme se nyní zjistit, jaké důvody vedou k opomíjení výkladu o oxoniových solích a nanejvýš k používání termínu hydroxoniového kationtu.

V prvé řadě je to jejich nestálost v tuhém skupenství, protože je všeobecně známé, že při oddestilování vody z roztoku kyseliny chlorovodíkové, což je v podstatě vodný roztok hydroxoniumchloridu $\text{H}_3\text{O}^+\text{Cl}^-$, se tento zcela rozloží na vodu a plynný chlorovodík.

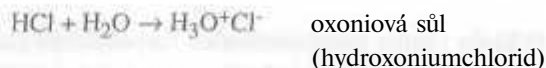
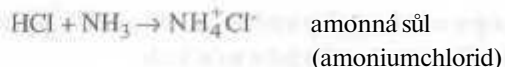


Tato skutečnost je zcela v kontrastu s chováním vodného roztoku chloridu amonného, NH_4^+Cl^- , kdy po oddestilování vody zůstává krystalický chlorid amonný. A přitom chlorid amonný je dusíkatou obdobou hydroxoniumchloridu s tím rozdílem, že větší bazicita amoniaku ve srovnání s vodou zaručuje existenci chloridu amonného za běžné teploty v tuhém stavu.

Jednou z nemnoha stálých oxoniových solí je hydroxoniová sůl $\text{H}_3\text{O}^+\text{SbF}_6^-$, rozkládající se až při 357 °C (cit. ⁵).

* Čistou vodu nelze elektrolyzovat, protože nevede elektrický proud.

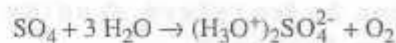
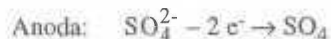
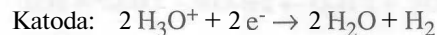
Přitom se domnívám, že by bylo při výuce vhodné uvést paralelně reakce chlorovodíku jak s vodou, tak s amoniakem s vysvětlením, že v obou případech vznikají soli, když v prvním případě je tuhá amonná sůl dostatečně stálá a v druhém je tomu naopak.



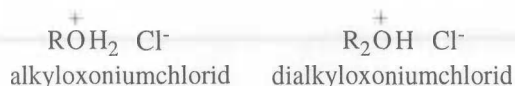
V řadě druhé bych důvod zanedbávání pojmu oxoniové soli viděl ve skutečnosti, že u oxoniových solí je z chemického hlediska mimořádně významný hydroxoniový kationt H_3O^+ (případně organické oxoniové kationty), který je silnou kyselinou, tedy snadno odštěpuje proton. To se projevuje v acidobazických reakcích ve vodném prostředí i v jeho katalytickém účinku při nejrůznějších chemických proměnách. Oxoniový anion již zdaleka tak významný není.

Vedle již zmíněného hydroxoniumchloridu existují další hydroxoniové soli. Tak např. vodný roztok zředěné kyseliny sírové je v podstatě roztok bis(hydroxonium)sulfátu, $(\text{H}_3\text{O}^+)_2\text{SO}_4^{2-}$, ve vodě. Podobně je tomu u vodných roztoků jiných kyselin.

Hydroxoniové soli hrají významnou úlohu při elektrolyze vody* v kyselém prostředí. V podstatě jde o to, že se neelektrolyzuje voda, ale hydroxoniová sůl, která se neustále na anodě, za uvolňování molekulárního kyslíku, regeneruje a dál elektrolyzuje. Jako příklad vezměme výše uvedený bis(hydroxonium)sulfát, který se tvoří přidáním kyseliny sírové do elektrolytu a jehož reakce na elektrodách lze vyjádřit takto:



V organické chemii se často setkáváme s alkylovými deriváty hydroxoniových solí, a to se solemi alkyloxoniovými a dialkyloxoniovými. Jako příklad si uveďme alkyloxoniumchlorid a dialkyloxoniumchlorid.

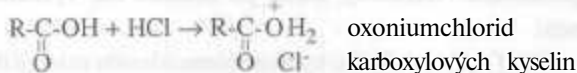
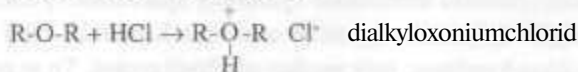
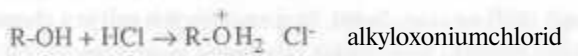


Hydroxoniové, alkyloxoniové a dialkyloxoniové soli označujeme společným názvem soli oxoniové.

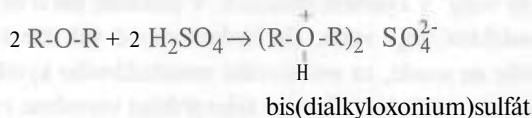
Nyní si uvedeme několik příkladů reakcí organických sloučenin, v nichž oxoniové ionty hrají významnou úlohu, ať už jako takové nebo jejich kationty, vznikající účinkem silných anorganických kyselin na kyslíkaté deriváty uhlovodíků.

7. Rozpouštění kyselin v organických kyslíkatých sloučeninách

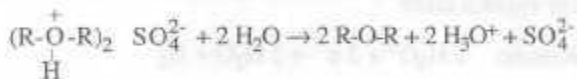
Příklady vzniku oxoniumchloridů rozpouštěním chlorovodíku v některých organických sloučeninách vyjadřují tyto rovnice:



Podobně jako chlorovodík reagují i jiné silné kyseliny, např. kyselina sírová. Vznik oxoniové soli je např. odpovědný za mísení etheru s koncentrovanou kyselinou sírovou, při něm vzniká bis(dialkyloxonium)sulfát, rozpustný v nadbytečné kyselině.



Zředěním homogenního roztoku vodu dochází k rozkladu oxoniové soli za regenerace etheru.



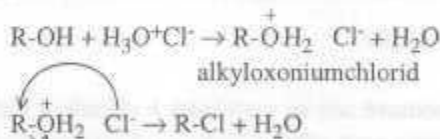
2. Záměna hydroxylové skupiny za atom halogenu

Při organických syntézách je velmi často zapotřebí nahradit hydroxylovou skupinu atomem halogenu. Představa, že by se tak mohlo stát působením iontů halogenidu sodného nebo draselného, je mylná z toho důvodu, že při reakci by docházelo k připojení poměrně málo reaktivního halogenidového

aniontu a za odštěpení velmi reaktivního hydroxidového aniontu. A to je z termodynamického hlediska nepříznivé.

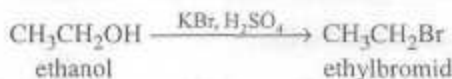


Naproti tomu je reakce dobře uskutečnitelná v kyselém prostředí působením halogenovodíkových kyselin, kdy se hydroxylová skupina protonizuje a vytváří se alkyloxoniová sůl, jejíž anion napadá oxoniový kation, odštěpuje se molekula vody a na místo hydroxyly se poutá k atomu uhlíku atom halogenu. Jako příklad si uvedme reakci alkoholů s kyselinou chlorovodíkovou za vzniku alkylchloridu.



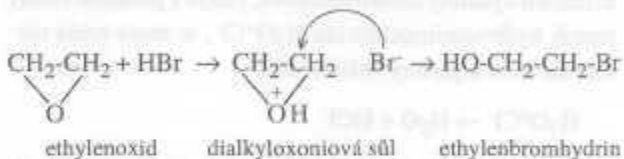
Reakce má charakter nukleofilní substituce a je umožněna tím, že se v tomto případě odštěpuje protonovaná hydroxylová skupina jako velmi stálá částice, molekula vody.

Konkrétním příkladem záměny hydroxylové skupiny atomem halogenu je reakce, při níž se ethanol přeměňuje v ethylbromid účinkem bromovodíku, získávaného přímo v reakční směsi působením kyseliny sírové na bromid draselný.



3. Štěpení etherové vazby

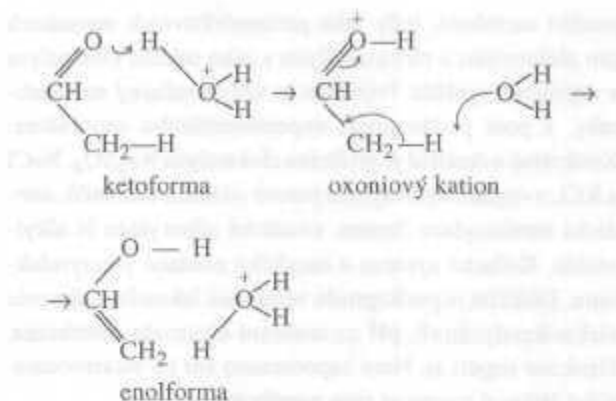
Zcela analogicky může proběhnout i štěpení etherové vazby. Tak např. působením bromovodíku na ethylenoxid nebo na jeho deriváty, epoxidy, se tvoří nejprve dialkyloxoniová sůl, v níž se pak po napadnutí kationtu vlastním aniontem štěpí kruh za vzniku bromhydrinu.



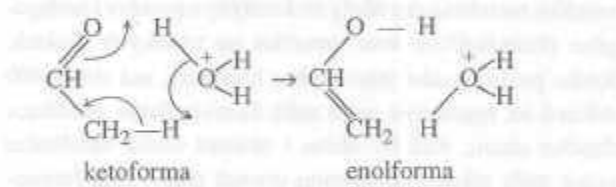
4. Kysele katalyzovaná aldolizace acetaldehydu

V tomto případě je rozhodujícím činitelem kation oxoniové soli, zatímco anion se na reakci nepodílí. To je právě jeden z důvodů, který jsem již dříve uváděl, proč právě se nejčastěji mluví jen o oxoniových kationtech a že se zapomíná na to, že kationty nemohou existovat samy o sobě, ale vždy v koexistenci s anionty.

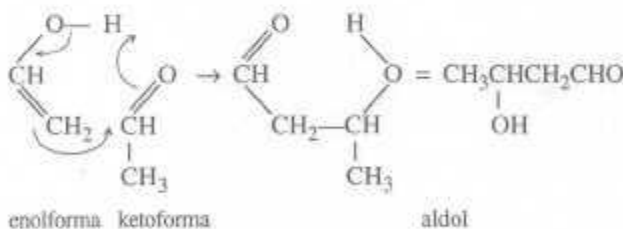
Prvním stupněm hydroxoniovým kationtem katalyzované aldolizace je vznik oxoniového kationtu ketoformy, z něhož elektronovým posunem a odstěpením protonu vzniká enolforma.



Průběh enolizace je možno s jistou dávkou spekulace zapsat jednodušeji synchronním elektronovým posunem v šestičlenném kvazicyklu, z něhož vznik oxoniového kationtu jako meziproduktu není zřejmý.



Druhým stupněm kyselé katalyzované aldolizace je spojení enolformy s ketoformou za tvorby aldolu.



Domnívám se, že těchto několik příkladů účasti oxoniových solí na reakčních mechanismech přispěje k zdůraznění jejich významu při výuce chemie.

Závěrem tohoto příspěvku bych chtěl vyjádřit své přesvěd-

čení, že by bylo pedagogicky vhodné při výkladu o amoniových solích současně upozornit na analogickou existenci solí oxoniových a poukázat na jejich rozdílné vlastnosti.

Notorické zanedbávání významu oxoniových solí byl důvod k sepsání tohoto článku i zvýšeného důrazu, který jsem těmto sloučeninám věnoval ve své nedávné publikaci⁹.

LITERATURA

1. Masterton W. L., Slowinski E. J., Stanitski C. L.: *Chemical Principles*. Holt-Sounders International Editions, Philadelphia 1984.
2. Holtzclaw H. F., Jr., Robinson W. R., Nebergall W. H.: *College Chemistry*. Heath and & Co., Massachusetts 1984.
3. Zumdahl S. S.: *Chemistry*. Heath and & Co., Massachusetts 1986.
4. Whitten K. W., Gailey K. G.: *General Chemistry*. Saunders College Publishing, Philadelphia 1981.
5. Greenwood N. N., Earnshaw A.: *Chemistry of Elements*. Pergamon Press Plc., Headington Hill Hall, Oxford 1984. Český překlad: *Chemie prvků*. Informatorium, Praha 1993.
6. Carey F. A.: *Organic Chemistry*. McGraw-Hill, New York 1992.
7. Brown W. H.: *Organic Chemistry*. Saunders College Publishing, Philadelphia 1995.
8. Ege S. N.: *Organic Chemistry*. Heath and & Co., Massachusetts 1989.
9. Pacák J.: *Jak porozumět organické chemii*. Nakladatelství Karolinum, Praha 1997.

J. Pacák (Department of Teaching and Didactic, Faculty of Science, Charles University, Prague): **Oxonium Salts Properly Kept Secret**

The key importance of oxonium salts is stressed, the explaining of which is mostly omitted in textbooks. The obvious reason consists in the instability of these substances under standard conditions in the solid state in comparison with the analogous ammonium salts. As it is shown in several examples, these salts, and especially their cations, play an important role in many reaction mechanisms.