

MOLEKULOVÝ POHLED NA ROLI VODY V CHEMII

JOZEF LENGYEL^a, MILAN ONČÁK^b
a MICHAL FÁRNÍK^c

^a Lehrstuhl für Physikalische Chemie, Fakultät für Chemie & Zentralinstitut für Katalyseforschung, Technische Universität München, Lichtenbergstraße 4, 85748, Garching, Německo, ^b Institut für Ionenphysik und Angewandte Physik, Universität Innsbruck, Technikerstraße 25/3, 6020, Innsbruck, Rakousko, ^c Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského, Akademie věd České republiky, Dolejškova 2155/3, 182 00, Praha 8, Česká republika
milan.oncak@uibk.ac.at

Došlo 9.5.18, přijato 6.6.18.

Klíčová slova: rozpouštědlo, nanočástice, klastry, molekulové paprsky, hmotnostní spektrometrie

Obsah

1. Úvod
2. Jak hydratace ovlivňuje chemii atmosféry
3. Jak hydratace chrání biomolekuly proti disociaci elektronem
4. Jak hydratace mění reaktivitu kovových iontů
5. Závěr

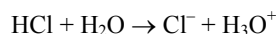
1. Úvod

Každá chemická reakce je výsledkem řady elementárních procesů, k nimž dochází při setkávání reagujících molekul. Porozumět chemii na úrovni jednotlivých molekul je ovšem nesnadné, neboť produkty elementárních reakcí mezi dvěma molekulami podléhají v makroskopickém systému vzápětí dalším reakcím. Konečné produkty, které můžeme v takovém systému pozorovat, jsou výsledkem celé řady elementárních procesů. Dudley R. Herschbach, jeden z nositelů Nobelovy ceny za chemii, připodobnil situaci chemika, který se snaží porozumět chemii na detailní molekulové úrovni, k divákovi divadelního představení, který zhlédl pouze úvodní akt hry a její finále a z toho se snaží zrekonstruovat drama, které se na jevišti odehrálo¹. Stejně tak chemik, který má k dispozici pouze informace o reaktantech a produktech dané reakce, někdy těžko zjišťuje, jaké drama se odehrává mezi jednotlivými molekulami.

Herschbach, Lee a Polanyi získali v r. 1986 Nobelovu cenu za výzkum elementárních chemických procesů, přičemž mimo teoretické chemie (J. C. Polanyi) jim k tomu sloužily hlavně experimenty s molekulovými paprsky. Ty

vznikají expanzí molekul v plynné fázi skrz mikroskopickou trysku do vakua, kde vytvoří paprsek, ve kterém jsou jednotlivé molekuly izolované a nedochází mezi nimi k interakcím. Dva různé molekulové paprsky můžeme mezi sebou srážet tak, že dochází pouze ke srážkám dvou izolovaných molekul, a produkty takové srážky detegujeme bez dalších následných, sekundárních srážkových procesů. To nám umožňuje sledovat, co se děje mezi dvěma molekulami během jejich srážky. Obdobně lze studovat v molekulových paprscích i procesy, ke kterým dochází při interakci jednotlivých molekul s fotony nejrůznějších vlnových délek (tedy fotochemii) nebo s elektrony. Takové experimenty umožňují detailní pohled na chemii na molekulové úrovni. Přitom se ovšem omezujeme na interakci jen mezi dvěma molekulami (nebo molekulou a zářením) a zanedbáváme tak prostředí, v němž v praxi k reakcím dochází. Takový přístup je mnohdy pro chemii až přílišným zjednodušením.

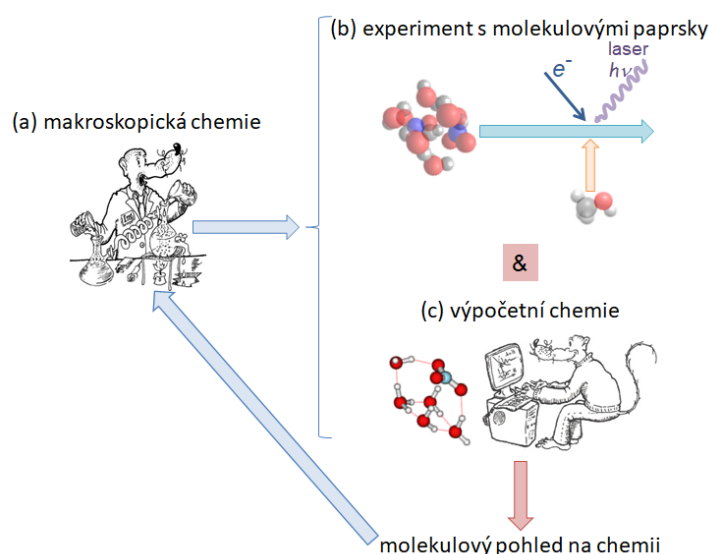
Uvedme dva příklady. Prvním bude acidická disociace chlorovodíku:



K této reakci při setkání jedné molekuly HCl s molekulou vody v plynné fázi (např. v atmosféře) nedochází – tak, jak je napsána výše, by tato reakce byla endoergická o více než 7 eV. Chemici ale vědí, že tato reakce ve vodě probíhá a uvolňuje se při ní energie. Odkud se tato energie bere? Uvolní se ze solvatace vzniklých iontů Cl^- a H_3O^+ ve vodě. Je to tedy reakce, ve které zásadní roli hraje rozpouštědlo (solvent), bez něž by k reakci nedocházelo.

I takové reakce ale můžeme studovat v molekulových paprscích (tento přístup je ilustrován na obr. 1). Nebudeme ve zkřížených paprscích srážet molekuly HCl s molekulami vody, protože už víme, že bychom žádné produkty neviděli, můžeme si nicméně položit fundamentální otázku: „Kolik molekul vody je potřeba, aby ‚roztrhly‘ molekulu HCl na iontový pár?“ Odpověď na tuto otázku můžeme hledat pomocí klastrů, tj. útvarů složených z omezeného počtu molekul. Vezmeme tak například jednu molekulu HCl, ke které budeme postupně přidávat molekuly vody, a sledovat, kdy dojde k vytvoření iontového páru $\text{Cl}^- \cdots \text{H}_3\text{O}^+$. Právě takové klastry byly zkoumány v molekulových paprscích spektroskopickými metodami^{2–5}, v heliových nanokapičkách⁶, pomocí měření dipolového momentu⁷ i metodami teoretické chemie^{8–11} a byl popsán mechanismus acidické disociace, ke které dochází působením silných vodíkových vazeb okolních molekul vody na molekulu HCl. Stejně tak byl zjištěn i potřebný počet molekul vody, při kterém k tomuto procesu dochází, $n \geq 4$. Ten ovšem závisí také na teplotě a dalších parametrech studovaného systému¹².

Druhým příkladem, ve kterém hraje rozpouštědlo



Obr. 1. Schematická ilustrace, jak porozumět chemii (a) na molekulové úrovni spojením (b) experimentů v molekulových paprscích s (c) teoretickými metodami výpočetní chemie

určující úlohu, je reakce sodíku ve vodě. Všichni vědí už ze školy, o jak bouřlivou reakci se jedná. Ovšem ani v tomto případě bychom v experimentu ve zkřížených paprscích mezi atomem Na a molekulou H_2O žádnou reakci nepozorovali^{13–15}. Ale ani když použijeme klustry a vložíme jeden atom sodíku do vodního klastru jakkoliv velkého (třeba se stovkami molekul vody), k žádné bouřlivé reakci nedojde^{15,16}. V takovém systému dochází k vytvoření iontového páru Na^+ a hydratovaného elektronu. Takový elektron je vlastně elektronem rozpuštěným ve vodě a ačkoli dosud není jasné, jakou přesně má strukturu¹⁷, hraje významnou roli v mnoha reakcích. Ukazuje se, že hydratované elektrony v principu stojí za reaktivitou sodíku ve vodě¹⁸. Ovšem experimenty v klustrech ukázaly, že k reakci a tvorbě NaOH dochází až za přítomnosti více atomů Na ve vodním klastru, kdy je samotná reakce iniciovaná právě přítomností elektronu^{13–15,19}.

Samozřejmě by bylo možno uvést celou řadu dalších reakcí, které jsou řízené okolím. Nicméně výše uvedené dva příklady dostatečně ilustrují zásadní roli rozpouštědla v chemii. Jsou to příklady reakcí, které by bez vlivu okolního prostředí vlastně vůbec neprobíhaly. V tomto článku představíme dalších několik chemických procesů z různých oblastí, které jsou ovlivněny rozpouštědlem. Ve všech případech budeme hovořit o vlivu vody čili o hydrataci. Ve druhé kapitole představíme vliv hydratace na reakce důležité v atmosférické chemii, ve třetí kapitole uvedeme příklad z biochemie a v poslední čtvrté kapitole uvidíme, jak hydratace ovlivňuje reaktivitu iontů kovů.

2. Jak hydratace ovlivňuje chemii atmosféry

Chemické reakce probíhající v atmosféře zahrnují řadu složitých dějů a jejich průběh bývá často ovlivněn

přítomností vody, například v mracích. Nejznámějším příkladem je bezesporu úbytek ozonu ve stratosféře, jev nazvaný ozonová díra. Ozon je molekula, která účinně absorbuje sluneční ultrafialové záření. Molekuly ozonu se vyskytují ve všech vrstvách atmosféry, přičemž jejich koncentrace je ovlivněna řadou chemických reakcí, zejména s volnými radikály, jako jsou třeba atomy chloru. Proč tedy existuje ozonová díra právě nad Antarktidou? Důvodem je specifická chemie na povrchu malých částic ledu v polárních stratosférických mracích, kdy dochází k přeměně jinak stabilních molekul obsahujících chlor, např. halogenvodíků, na fotochemicky aktivní sloučeniny, které se disociují na radikály a podílejí se na ničení ozonu ve stratosféře^{20,21}. Modelové simulace úbytku ozonu dokonce uvádějí, že více než 90 % aktivního chloru vzniká právě díky heterogenní chemii²². Polární stratosférické mraky poskytující své povrchy pro heterogenní chemii rozkladu ozonu se tvoří pouze v mimořádně chladných teplotních podmínkách zejména v polárních oblastech. Jejich ledové částice jsou primárně složeny z molekul kyseliny sírové, kyseliny dusičné a vody.

Analogické ledové částice lze vytvořit i v laboratoři použitím smíšených klastrů $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ a $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ v molekulových paprscích^{23–25}. Jako příklad uveďme studium reakce molekul těchto kyselin s elektronem. Volné elektrony vznikají v atmosféře interakcemi molekul s kosmickým zářením, konkrétně protony a α -částicemi. Ionizací molekul se vytváří obrovské množství sekundárních elektronů, jejichž energie je snížena prostřednictvím neelastických srážek s okolními molekulami na přibližně 1 eV (cit.²⁶), přičemž nízkoenergetické elektrony jsou efektivně zachyceny neutrálními molekulami. Záchyt volných elektronů má významný podíl na tvorbě iontů, které ovlivňují různé atmosférické procesy, například růst mraků. Volné elektrony se však v principu mohou zachytávat i na růz-

ných ledových částicích, případná chemická reakce je přitom ovlivněna přítomností molekul vody.

Nyní se zaměříme na analogii výše popsaného procesu v případě klastrů $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$, kdy v experimentu vytváříme částice s definovaným složením, tj. pozorujeme reakci samotné molekuly HNO_3 , ale i hydrátů $(\text{HNO}_3)_m(\text{H}_2\text{O})_n$. Navíc můžeme zachytit elektron na vodním klastru ve formě vázaného neboli hydratovaného elektronu a nechat ho reagovat s molekulami kyseliny dusičné. Jinými slovy jsme schopni sledovat efekt hydratace na chemickou reakci, a to „selektivním“ hydratováním jednoho z reaktantů.

Při záchytu elektronu na molekule HNO_3 může dojít ke třem disociativním reakcím:

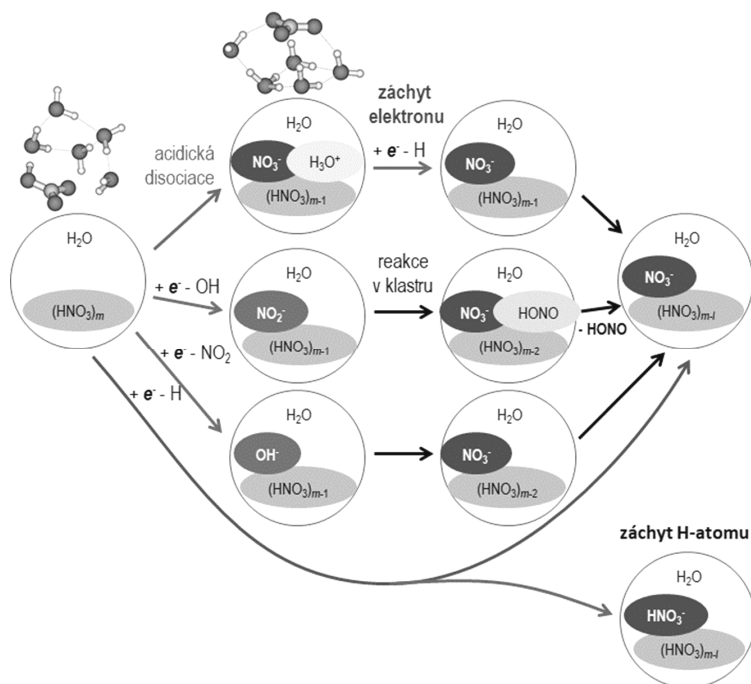


V plynné fázi vede reakce molekuly HNO_3 s volnými elektrony o nízkých energiích (0–15 eV) téměř výhradně, bezmála v 97 % případů, k produkci iontu NO_2^- (1). Z hlediska termochemie je tato reakce jedinou exotermickou cestou^{27–29}. V oblasti kinetických energií elektronů do 15 eV se objevuje i produkt OH^- (2) s četností asi 3 %, a dokonce i nepatrné množství (0,03 %) iontu NO_3^- , který byl v disociativním záchytu elektronu na HNO_3 detegován vůbec poprvé³⁰.

Průběh reakce molekuly HNO_3 s elektronem se však zcela změní v případě hydratace jednoho z reaktantů. Podívejme se nejdříve na reakci hydratované molekuly HNO_3 s volným elektronem, viz obr. 2. Zde byly klusty $(\text{HNO}_3)_m(\text{H}_2\text{O})_n$ sráženy s elektrony s kinetickou energií 0–15 eV. Disociativní záchyt elektronu otevírá všechny

reakční kanály, přičemž nejčastěji pozorované jsou klusty s ionty NO_3^- . Zatímco v plynné fázi se NO_3^- prakticky netvoří a vzniká téměř výhradně ion NO_2^- , při reakci s hydratovanou kyselinou dusičnou vidíme ionty NO_3^- s téměř dvojnásobnou pravděpodobností oproti NO_2^- . Jedna a ta samá reakce tedy probíhá úplně jinak v ledových částicích a v plynné fázi. Pomocí kvantově-chemických výpočtů se dozvídáme, že tvorba NO_3^- v rámci prvního disociačního kroku je energeticky nevýhodnou reakcí. Dominance vzniku iontů NO_3^- však může být vysvětlena disociací HNO_3 v klastrech, kdy vzniká iontový pár $(\text{NO}_3^- \cdots \text{H}_3\text{O}^+)$. Při interakci volného elektronu s klastrem obsahujícím $\text{NO}_3^- \cdots \text{H}_3\text{O}^+$ dochází k efektivní rekombinaci elektronu s hydroniovým kationtem H_3O^+ . Vzniklý metastabilní radikál H_3O^* se disociuje na vodu a atom vodíku, který je z klastru odpařen. Tedy v tomto případě hnací silou reakce není termochemie, nýbrž kinetika³⁰.

V klastrech, kde nedojde k disociaci HNO_3 a ke vzniku iontového páru, může docházet k disociativnímu záchytu elektronu na molekule HNO_3 s reakčními kanály (1–3). I zde může ovšem rozpouštědlo změnit výsledný iontový produkt. Výpočty předpovídají několik zajímavých možností: a) V případě hlavní reakce (1) může vzniklý ion NO_2^- okamžitě reagovat s další molekulou HNO_3 , pokud je v klastru přítomna, a přenosem protonu vznikne opět NO_3^- a HNO_2 . Dostáváme tedy opět náš centrální ion NO_3^- a navíc atmosféricky důležitou kyselinu dusitou. b) Reakce (2) se s postupnou hydratací stává stále více exoergická a je v klastrech vlastně energeticky nejvýhodnější. Ale i její produkt, anion OH^- , bude v klastru reagovat přenosem protonu ze sousední molekuly HNO_3 a dostáváme opět náš centrální ion NO_3^- . Experimenty navíc ukázaly,



Obr. 2. Možné reakční cesty po záchytu elektronu na $(\text{HNO}_3)_m(\text{H}_2\text{O})_n$ klastrech

že po reakci (3) může dojít k zachycení atomu vodíku v klastru a případně k vzniku iontů kyseliny dusičné HNO_3^- . Všechny tyto reakční cesty jsou naznačeny na obr. 2 a popsány podrobně v literatuře³⁰.

Nyní se podívejme, co se stane, když hydratujeme druhý reaktant, tedy elektron. Uvažujeme klastry $(\text{H}_2\text{O})_n^-$, $n = 35\text{--}65$, tedy již zmiňovaný hydrátovaný elektron³¹, které necháme reagovat s molekulami HNO_3 v plynné fázi³². Výpočty molekulové dynamiky předpověděly, že reakce může být kvůli vysokému stupni hydratace značně ovlivněna disociací kyseliny. To znamená, že kromě přenosu elektronu na HNO_3 může v klastru dojít i k rychlé disociaci HNO_3 a následné rekombinaci elektronu s H_3O^+ , jak bylo popsáno v předchozím odstavci, průběh takové reakce ukazujeme na obr. 3. Oba procesy probíhají extrémně rychle, na pikosekundové časové škále. Ačkoliv se v experimentu objevují dva reakční produkty, OH^- a NO_3^- , kinetická měření odhalila, že nejde o paralelní reakce, nýbrž o reakce postupné. V prvním reakčním kroku dominuje přenos elektronu za vzniku OH^- aniontu, který však následně reaguje s další molekulou HNO_3 za vzniku NO_3^- . Naprostou dominanci druhého disociačního kanálu (2), tedy přenosu elektronu, potvrdila kalorimetrickým měřením hodnota reakční entalpie. Poslední otázkou však zůstává, proč v případě transferu elektronu na HNO_3 nevzniká NO_2^- anion (1), který zcela převažuje při reakci v plynné fázi, ale probíhá reakce (2) za vzniku OH^- ? Hnací silou obou disociačních kanálů je v tomto případě energetika a reakce (2) je upřednostněna kvůli vysoké hydratační entalpii OH^- (cit.³²).

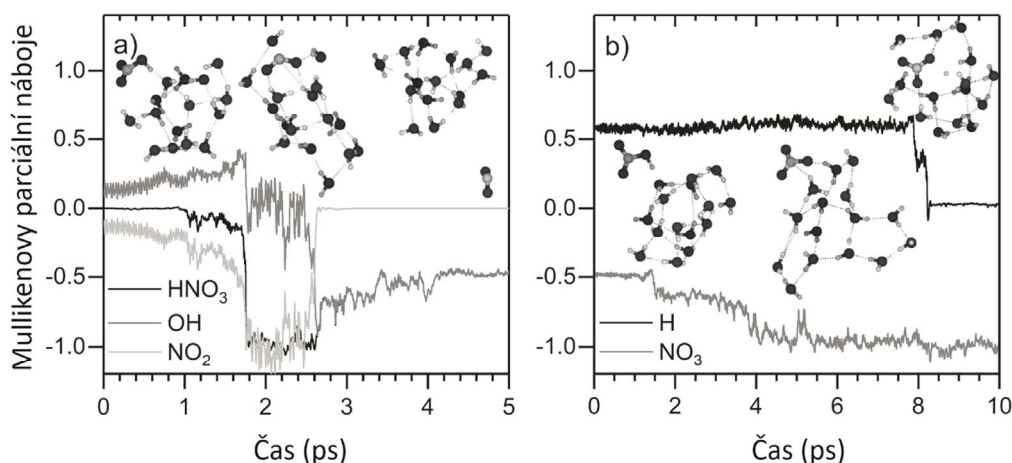
Další klíčovou molekulou v atmosférické chemii je kyselina sírová. Jde o základní prekurzor ovlivňující nukleaci atmosférických aerosolů zejména v troposféře a stratosféře^{33,34}. Simulováním atmosférických podmínek v aerosolových komorách, ve kterých se měří rychlost

nukleace aerosolů, bylo odhaleno, že přítomnost iontů produkovaných interakcí neutrálních molekul s ionizujícím zářením urychluje kinetiku růstu aerosolů $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ ^{35,36}. Avšak samotná interakce klastrů $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ s elektrony s nízkou energií byla popsána až nedávno²⁴.

Reakce mezi molekulou H_2SO_4 a volným elektronem v plynné fázi vede k tvorbě hydrogensíranového aniontu (HSO_4^-) s odpařením atomu vodíku³⁸. Rovněž disociativní záchyt elektronu na klastry $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ v molekulových paprscích probíhá obdobným mechanismem za vzniku klastrů s HSO_4^- . Jediným jiným produktem jsou klastry s ionty H_2SO_4^- , které vznikají záchytem disociovaného atomu vodíku v klastru. Nicméně experimenty s postupnou hydratací molekuly H_2SO_4 odhalily, že za přítomnosti pěti a více molekul vody dochází k disociaci H_2SO_4 na iontový pár $\text{HSO}_4^- \cdots \text{H}_3\text{O}^+$. Po záchytu elektronu na těchto klustrech bude pravděpodobně opět docházet k rekombinaci mezi elektronem a hydroniovým kationtem (H_3O^+). Měření závislosti výtěžku iontů na energii zachycených elektronů odhalila, že elektrony s energií nižší než 3 eV jsou zodpovědné za tvorbu iontů HSO_4^- bez ohledu na mechanismus reakce, tj. zda je elektron zachycen kovalentně vázanou H_2SO_4 nebo iontovým párem $\text{HSO}_4^- \cdots \text{H}_3\text{O}^+$.

3. Jak hydratace chrání biomolekuly proti disociaci elektronem

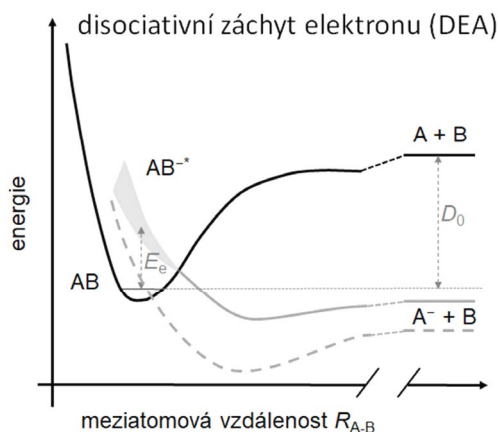
V biochemii a biofyzice najdeme bezpočet příkladů, na nichž lze ilustrovat roli hydratace v nejrůznějších procesech. Většina z nich je však značně složitá a dosud nepopsatelná na opravdu detailní molekulové úrovni. Zaměříme se tedy na jeden relativně jednoduchý příklad: záchyt pomalých elektronů na hydratovaných biomolekulách.



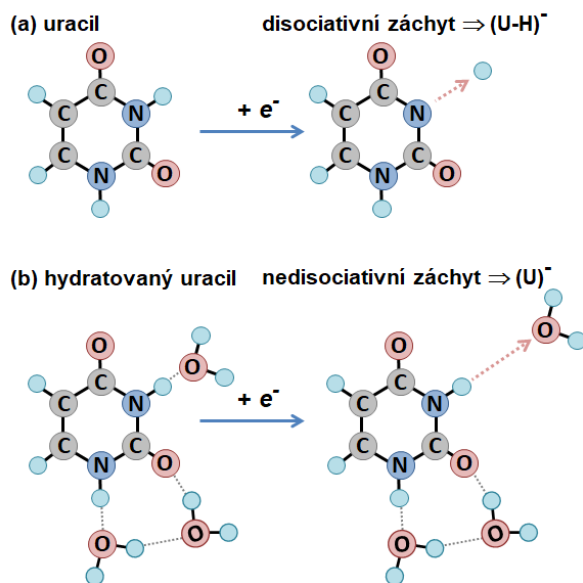
Obr. 3. Vybrané trajektorie ze simulací molekulové dynamiky pro reakci $(\text{H}_2\text{O})_{15}^-$ s kyselinou dusičnou; (a) reakce (2), kdy vzniká anion HNO_3^- a po přenosu elektronu na OH^- za vzniku OH^- dojde k odpaření NO_2 ; (b) reakce (3) s přenosem protonu a vznikem iontového páru $\text{NO}_3^- \cdots \text{H}_3\text{O}^+$, H_3O^+ po přijetí elektronu disociuje na neutrální atom vodíku. Adaptováno z cit.³²

Typickým výsledkem interakce ionizujícího záření s živou tkání je zpřetrhání vazeb v molekulách DNA. Ukazuje se, že na tomto procesu se nepodílí ani tak primární vysoce energetické záření, ale spíše sekundární částice. Těmito sekundárními částicemi mohou být radikály OH^\bullet nebo sekundární elektrony s energiemi okolo 10 eV a méně, které jsou produkovány ve velkém množství ve vodním prostředí pod vlivem ionizačního záření^{37,38}. Zajímá nás tedy otázka, co se děje při interakci takových pomalých elektronů s biomolekulami. Záchyt elektronu na molekulách, který vede k disociaci dané molekuly (tzv. dissociative electron attachment, čili DEA), je obecně velmi zajímavý proces jak z fundamentálního, tak i z praktického hlediska a věnuje se mu značná pozornost³⁹. K zvláštnostem procesu DEA patří například disociace molekuly elektrony s energiemi nižšími než jsou vazebné energie v dané molekule, zejména elektrony s nulovou kinetickou energií (obr. 4), existence silných rezonancí v energetické závislosti procesů DEA apod.

Proces DEA týkající se základních stavebních jednotek DNA, jako jsou nukleové báze (např. adenin a thymin), se těšil značné pozornosti právě díky svému významu v radičním poškození DNA. Mnohé experimenty podpořené teoretickými výpočty⁴⁰ ukazují, že záchyt pomalých elektronů na izolovaných nukleových bázích v plynné fázi vede k velmi efektivní disociaci vodíkového atomu původně vázaného na dusíkový atom, obr. 5. Zda a jak se tento proces změní, pokud je nukleová báze hydratovaná, už tak jednoznačně nebylo: teoretické práce předpovídaly jak rychlou stabilizaci excitované záporně nabitě molekuly



Obr. 4. Schéma křivek potenciální energie pro disociativní záchyt elektronu na dvouatomové molekule AB. Elektron s kinetickou energií E_e (i nižší než energie D_0 potřebná k disociaci molekuly) může být zachycen molekulou za tvorby záporného iontu AB^{-*} (plná šedá linka) s následným rozpadem se na záporný ion a atom, $\text{A}^{-} + \text{B}$. Pokud křivka potenciální energie iontu AB^{-*} kříží křivku neutrální molekuly AB v blízkosti minima, může i záchyt elektronu s nulovou energií $E_e = 0$ vést k disociaci (přerušovaná šedá linka)



Obr. 5. Záchyt pomalých elektronů a) na molekule uracilu s disociací vodíkového atomu za vzniku záporného iontu $(\text{U-H})^{-}$ a b) na hydratované molekule uracilu za vzniku záporného iontu uracilu $\text{U}^{-} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ a odpaření molekul(y) vody

nukleové báze (bez disociace vodíku)^{40,41}, tak i značné zesílení disociativního procesu pro uracil za přítomnosti několika molekul vody⁴². Ověřit tyto předpovědi experimentálně bylo nesnadné, neboť bylo těžké připravit molekulový paprsek čistě mikrohydratovaných molekul nukleových bází, tj. například jedinou molekulu uracilu obklopenou několika málo molekulami vody. Obvykle se v paprsku vyskytovaly jak mikrohydratované biomolekuly, tak klastry vody i klastry biomolekul. Interpretace výsledků z takto smíšených klastrů byla nelehká⁴³.

Nedávno se novým experimentálním přístupem podařilo připravit paprsek mikrohydratovaných biomolekul⁴⁴. Experiment se záchytem elektronů na izolované a mikrohydratované molekule uracilu a thyminu jednoznačně prokázal ochranný vliv vody na tyto molekuly vzhledem k záchytu pomalých elektronů: reakční kanál, který vedl k disociaci atomu vodíku, zcela zmizel již při minimální hydrataci molekul. Tento efekt byl vysvětlen mechanickým zablokováním cesty, kterou odchází vodík od molekuly čili tzv. „klecovým efektem“ (cage effect)⁴⁴. Tento experimentální přístup otevírá dveře ke kvalitativně novému výzkumu mikrohydratovaných biomolekul.

4. Jak hydratace mění reaktivitu kovových iontů

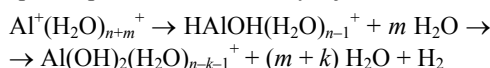
Až do této chvíle jsme se zabývali modely aerosolů a hydratovanými biomolekulami, které jsou velmi vý-

znamné z praktického hlediska, ale mohou být i přes svou omezenou velikost paradoxně poněkud velké pro přesný experimentální a teoretický výzkum. Na závěr bychom proto chtěli zmínit mnohem jednodušší systémy, které nám poskytují vzhled do základních procesů odehrávajících se při hydrataci. Jde o hydratované kovové ionty často v poněkud netypických oxidačních stavech⁴⁵. Takové systémy jsou velmi významné pro základní výzkum, protože je v nich možné za přesně stanovených podmínek pozorovat řadu fyzikálně-chemických procesů, například štěpení vody, separaci náboje, fotokatalytické reakce nebo vývoj reaktivity s postupnou hydratací. Kromě toho jde také o ionty s možným praktickým uplatněním např. při studiu krátce žijících intermediátů chemických reakcí, pro pochopení korozivních procesů nebo při výzkumu atmosféry.

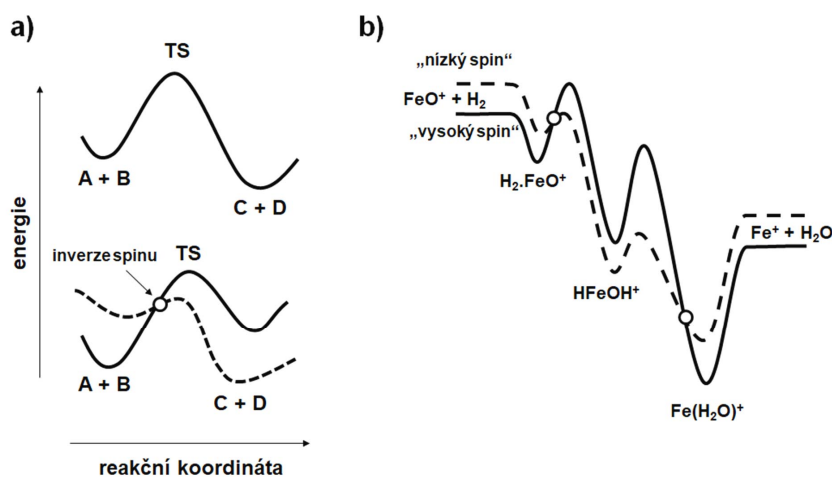
Navzdory své jednoduché struktuře jsou hydratované jednomocné ionty kovů $M^+(H_2O)_n$ chemicky zajímavé systémy. Již od klastrů s nízkým počtem molekul vody pozorujeme značný počet isomerických struktur s různými vlastnostmi, voda se může na ionty pevně koordinovat, reagovat za vzniku hydroxidů a případně indukovat disociaci atomu nebo molekuly vodíku⁴⁵. Při izomeraci ovšem nemáme na mysli jen prostou změnu uspořádání atomů v prostoru, v případě přechodných kovů lze dobře pozorovat i tzv. dvoustavovou reaktivitu (two-state reactivity)⁴⁶. O té mluvíme v případech, kdy se reakce odehrává na dvou nadplochách potenciální energie s různou spinovou multiplicitou, tj. o odlišné elektronové konfiguraci z hlediska rozdílu počtu elektronů se spinem „nahoru“ a „dolů“ (obr. 6a). Jedním z příkladů může být reakce kationtu oxidu železnatého FeO^+ s H_2 na Fe^+H_2O , jejíž průběh není možné vysvětlit bez toho, aby systém „přeskočil“ z vysokospinového stavu do stavu s nízkým spinem (obr. 6b), tj. dojde k tzv. inverzi spinu⁴⁷. Při modelování chemických reakcí iontů přechodných kovů je tak třeba

počítat s tím, že spinová multiplicita představuje další proměnnou ovlivňující chemické chování systému.

K experimentálnímu studiu hydratovaných iontů kovu se používá hmotnostní spektrometrie, případně v kombinaci s lasery pro spektroskopická měření. Nema- lou roli zde ovšem hraje i teoretická chemie, bez které by interpretace některých vlastností byla téměř nemyšlitelná. Máme tak o hydratovaných klastrech kovů již poměrně detailní informace: na základě infračervených spekter byla stanovena jejich struktura, byla změřena jejich vazebná entalpie a entropie, rovněž byla pečlivě proměřena reaktivita klastrů vůči nejrůznějším molekulám. Navzdory bohaté literatuře je velmi složité dosažené výsledky zobecnit, chemie těchto iontů totiž silně závisí jak na hydratovaném kovu, tak na stupni hydratace. Například ion $Al^+(H_2O)_n$ je pro malý i větší počet molekul vod nereaktivní a nejspíše zůstává ve svém jednomocném oxidačním stavu⁴⁸. V určitém rozsahu hydratace ($n = 11-24$) ale dochází k jeho oxidaci, při excitaci klastrů v infračervené oblasti spektra poté k následnému vývoji vodíku H_2 :

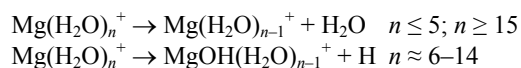


Stejně tak je pro hydratované ionty přechodných kovů, významné systémy z hlediska pochopení katalýzy, složité najít společné trendy. Například v řadě Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn jen $Mn^+(H_2O)_n$ dokáže za pokojové teploty aktivovat O-H vazbu a vytvořit $HMnOH^+(H_2O)_m$ ⁴⁹. Podobně bylo zjištěno, že ze všech přechodných kovů první periody pouze hydratovaný jednomocný ion vanadia, $V^+(H_2O)_n$, nereaguje s molekulou NO (cit.⁵⁰). Místo toho, abychom vyjmenovávali jednotlivé zvláštnosti každého kovu, soustředíme se tedy na příklad velmi dobře zmapované chemie hydratovaného iontu hořčíku Mg^+ , u kterého lze dobře ilustrovat vliv hydratace na reaktivitu.



Obr. 6. a) Náčrtek běžné reaktivity na jedné nadploše potenciální energie (single-state reactivity) a dvoustavové reaktivity (two-state reactivity), TS značí tranzitní stav. b) Příklad dvoustavové reaktivity v případě reakce FeO^+ a H_2 s vyznačenými možnými přeskoky mezi dvěma nadplochami potenciální energie. Obrázky adaptovány z cit.⁴⁶

Jednomocný ion hořčíku má velmi jednoduchou chemickou strukturu s jediným valenčním elektronem ve 3s orbitalu. Dobře přitom víme, že nejstabilnější konfigurací v roztoku je dvojmocný, hořčnatý ion Mg^{2+} . Chemické chování $\text{Mg}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ je samozřejmě tendencí k tvorbě Mg^{2+} ovlivněno, i když poněkud neintuitivním způsobem. Když zkoumáme ion $\text{Mg}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ pomocí hmotnostní spektrometrie, vidíme pro malé a větší klastry pouze odpařování vody. Pro střední velikost klastřů pozorujeme hydroxid $\text{MgOH}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, přitom dochází k odpaření atomu vodíku H (cit.^{51,52}):



Toto chování je možné vysvětlit pomocí vzniku hydratovaného elektronu, a to ve dvou formách^{52,53}. Pro nízký počet vod, $n = 1-5$, zůstává ion Mg^+ prakticky inertní, s elektronem umístěným v deformovaném 3s orbitalu. Od $n = 6$ ovšem dochází k uzavření první hydratační vrstvy a elektron je z velké části delokalizován na molekuly vody, od této chvíle můžeme mluvit o iontovém páru hořčnatého iontu Mg^{2+} a elektronu e^- . Jelikož se tyto dvě částice od sebe nemohou příliš vzdálit, jde o tzv. kontaktní iontový pár. V této konfiguraci může během autoionizace vody na OH^- a H^+ dojít k reakci elektronu s H^+ . Vzniká tak atom vodíku, který poté pozorujeme v experimentu.

Otázkou však zůstává, proč pro klastry $n \geq 15$ opět žádnou reakci vzniku hydroxidů nepozorujeme, když experimenty jasně prokazují přítomnost hydratovaného elektronu^{54,55}. Zde se totiž tvoří separovaný iontový pár Mg^{2+} a e^- , ve kterém jsou ionty odděleny několika molekulami vody: postupnou hydratací se vytváří větší počet solvatačních vrstev kolem iontu hořčíku a dochází k přenosu elektronu do vnějších vrstev. Podle výpočtů se zdá, že tvorba hydroxidů je zde znemožněna vysokou bariérou pro disociaci O-H vazby ve třetí solvatační vrstvě. Hydratace zde tedy postupně vytvoří tři pozorované isomery s odlišnými chemickými vlastnostmi, hydratovaný ion Mg^+ a dva různé iontové páry Mg^{2+} a hydratovaného elektronu.

5. Závěr

Záměrem tohoto článku bylo ilustrovat na několika příkladech z různých oblastí chemie, jak hydratace ovlivňuje elementární chemické procesy a jak lze tento vliv studovat na detailní molekulové úrovni v experimentech s molekulovými paprsky i metodami kvantové chemie.

Uvedli jsme příklad reakce pomalých elektronů s molekulou HNO_3 , kdy selektivní hydratace jednoho z reaktantů mění reakční cesty: při jedné a té samé reakci se ve třech různých prostředích tvoří tři různé produkty. Pro reakční dynamiku je však vedle samotné hydratace určující i počet molekul vod. Na příkladu iontů kovů jsme ukázali, jak stupeň hydratace mění průběh chemické reakce: ion Mg^+ reaguje s vodou za tvorby hydroxidu pouze v případě klastřů $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_n^+$, $n = 6-14$. Při menším či větším počtu vod k této reakci nedochází.

Kromě toho, že vzájemná interakce molekul vod s reaktantem ovlivňuje chemické reakce, může hydratace zabraňovat rozpadu molekul. Nukleové báze izolované v plynné fázi velmi efektivně zachycují elektrony disociačním procesem, který uvolní atom vodíku z N—H vazby. Pomalé elektrony vznikají jako sekundární elektrony v biologickém materiálu při dopadu ionizujícího záření a bývají spojovány s ničivými účinky tohoto záření. Experimenty se záchytem pomalých elektronů na molekuly uracilu a thyminu mikrohydratované několika málo molekulami vody ukázaly, že voda efektivně brání disociaci N—H vazby.

Společným jmenovatelem všech těchto studií byla hydratace a její zásadní vliv na chemii. Experimenty a výpočty umožňují tomuto vlivu porozumět na molekulové úrovni a vysvětlit či předpovědět jevy, které jsou ne vždy intuitivně pochopitelné na úrovni makroskopické chemie.

JL děkuje za podporu nadaci Alexandra von Humboldta a své manželce za odborný překlad do češtiny, MO Rakouské agentuře pro vědu (Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, FWF) za podporu v rámci programu Lise Meitner, číslo projektu M2001-NBL, MF Grantové agentuře České republiky, grant č. 17-1704068S.

LITERATURA

- Herschbach D. R.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 26, 1221 (1987).
- Fárník M., Weimann M., Suhm M. A.: *J. Chem. Phys.* 118, 10120 (2003).
- Weimann M., Fárník M., Suhm M. A.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4, 3933 (2002).
- Devlin J. P., Fárník M., Suhm M. A., Buch V.: *J. Phys. Chem. A* 109, 955 (2005).
- Samanta A. K., Czako G., Wang Y., Mancini J. S., Bowman J. M., Reisler H.: *Acc. Chem. Res.* 47, 2700 (2014).
- Gutberlet A., Schwaab G., Birer O., Masia M., Kaczmarek A., Forbert H., Havenith M., Marx D.: *Science* 324, 1545 (2009).
- Guggemos N., Slaviček P., Kresin V. V.: *Phys. Rev. Lett.* 114, 43401 (2015).
- Packer M. J., Clary D. C.: *J. Phys. Chem.* 99, 14323 (1995).
- Milet A., Struniewicz C., Moszynski R., Wormer P. E. S.: *J. Chem. Phys.* 115, 349 (2001).
- Leopold K. R.: *Annu. Rev. Phys. Chem.* 62, 327 (2011).
- Lin W., Paesani F.: *J. Phys. Chem. A* 117, 7131 (2013).
- Pérez de Tudela R., Marx D.: *Phys. Rev. Lett.* 119, 223001 (2017).
- Buck U., Steinbach C.: *J. Phys. Chem. A* 102, 7333 (1998).
- Bewig L., Buck U., Rakowsky S., Reymann M., Steinbach C.: *J. Phys. Chem. A* 102, 1124 (1998).

15. Steinbach C., Buck U.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7, 986 (2005).
16. Lengyel J., Pysanenko A., Rubovič P., Fárník M.: *Eur. Phys. J. D* 69, 269 (2015).
17. Herbert J. M., Coons M. P.: *Annu. Rev. Phys. Chem.* 68, 447 (2017).
18. Mason P. E., Uhlig F., Vaněk V., Buttersack T., Baerecker S., Jungwirth P.: *Nat. Chem.* 7, 250 (2015).
19. Mundy C. J., Hutter J., Parrinello M.: *J. Am. Chem. Soc.* 122, 4837 (2000).
20. Solomon S.: *Rev. Geophys.* 37, 275 (1999).
21. Zondlo M. A., Hudson P. K., Prenni A. J., Tolbert M. A.: *Annu. Rev. Phys. Chem.* 51, 473 (2000).
22. Kirner O., Müller R., Ruhnke R., Fischer H.: *Atmos. Chem. Phys.* 15, 2019 (2015).
23. Lengyel J., Pysanenko A., Kočišek J., Poterya V., Pradzynski C. C., Zeuch T., Slaviček P., Fárník M.: *J. Phys. Chem. Lett.* 3, 3096 (2012).
24. Lengyel J., Pysanenko A., Fárník M.: *Atmos. Chem. Phys.* 17, 14171 (2017).
25. Fárník M., Lengyel J.: *Mass. Spectrom. Rev.* 37, 630 (2017).
26. Campbell L., Brunger M. J.: *Int. Rev. Phys. Chem.* 35, 297 (2016).
27. Fehsenfeld F. C., Howard C. J., Schmeltekopf A. L.: *J. Chem. Phys.* 63, 2835 (1975).
28. Adams N. G., Smith D., Viggiano A. A., Paulson J. F., Henchman M. J.: *J. Chem. Phys.* 84, 6728 (1986).
29. Shuman N. S., Miller T. M., Viggiano A. A.: *J. Chem. Phys.* 136, 124307 (2012).
30. Lengyel J., Ončák M., Fedor J., Kočišek J., Pysanenko A., Beyer M. K., Fárník M.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19, 11753 (2017).
31. Balaj O. P., Siu C. K., Balteanu L., Beyer M. K., Bondybey V. E.: *Int. J. Mass Spectrom.* 238, 65 (2004).
32. Lengyel J., Med J., Slaviček P., Beyer M. K.: *J. Chem. Phys.* 147, 101101 (2017).
33. Prenni A. J., Tolbert M. A.: *Acc. Chem. Res.* 34, 545 (2001).
34. Weber R. J., McMurry P. H., Mauldin R. L., Tanner D. J., Eisele F. L., Clarke A. D., Kapustin V. N.: *Geophys. Res. Lett.* 26, 307 (1999).
35. Duplissy J. a 47 spoluautorů: *J. Geophys. Res.* 121, 1752 (2016).
36. Wagner R. a 72 spoluautorů: *Atmos. Chem. Phys.* 17, 15181 (2017).
37. Sanche L.: *Nature* 461, 358 (2009).
38. Gómez-Tejedor G. G., Fuss M. C.: *Radiation Damage in Biomolecular Systems*, 1. vyd. Springer, Netherlands 2012.
39. Fabrikant I. I., Eden S., Mason N. J., Fedor J.: *Adv. At. Mol. Opt. Phys.* 66, 545 (2017).
40. Baccarelli I., Bald I., Gianturco F. A., Illenberger E., Kopyra J.: *Phys. Rep.* 508, 1 (2011).
41. Gu J., Leszczynski J., Schaefer H. F.: *Chem. Rev.* 112, 5603 (2012).
42. Smyth M., Kohanoff J., Fabrikant I. I.: *J. Chem. Phys.* 140, 184313 (2014).
43. Neustetter M., Aysina J., da Silva F. F., Denifl S.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 54, 9124 (2015).
44. Kočišek J., Pysanenko A., Fárník M., Fedor J.: *J. Phys. Chem. Lett.* 7, 3401 (2016).
45. Beyer M. K.: *Mass Spectrom. Rev.* 26, 517 (2007).
46. Schröder D., Shaik S., Schwarz H.: *Acc. Chem. Res.* 33, 139 (2000).
47. Filatov M., Shaik S.: *J. Phys. Chem. A* 102, 3835 (1998).
48. Beyer M., Achatz U., Berg C., Joos S., Niedner-Schatteburg G., Bondybey V. E.: *J. Phys. Chem. A* 103, 671 (1999).
49. van der Linde C., Beyer M. K.: *J. Phys. Chem. A* 116, 10676 (2012).
50. van der Linde C., Höckendorf R. F., Balaj O. P., Beyer M. K.: *Chem. Eur. J.* 19, 3741 (2013).
51. Sanekata M., Misaizu F., Fuke K., Iwata S., Hashimoto K.: *J. Am. Chem. Soc.* 117, 747 (1995).
52. Berg C., Beyer M., Achatz U., Joos S., Niedner-Schatteburg G., Bondybey V. E.: *Chem. Phys.* 239, 379 (1998).
53. Reinhard B. M., Niedner-Schatteburg G.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4, 1471 (2002).
54. Lam T.-W., van der Linde C., Akhgarnusch A., Hao Q., Beyer M. K., Siu C.-K.: *ChemPlusChem* 78, 1040 (2013).
55. van der Linde C., Akhgarnusch A., Siu C.-K., Beyer M. K.: *J. Phys. Chem. A* 115, 10174 (2011).

J. Lengyel^a, M. Ončák^b, and M. Fárník^c (^a *Lehrstuhl für Physikalische Chemie, Fakultät für Chemie & Zentralinstitut für Katalyseforschung, Technische Universität München, Germany*, ^b *Institut für Ionenphysik und Angewandte Physik, Universität Innsbruck, Austria*, ^c *J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague, Czech Republic*):
Role of Water in Chemistry: Molecular Point of View

Water is the most important solvent in chemical reactions. However, its role does not have to be always obvious or correspond to our chemical intuition. In the present short review article, we focus on the role of water at the lowest, molecular level. We also briefly discuss the methods being used to study the hydrated molecules and ions. We show that already a few water molecules can entirely change the course of atmospheric reactions, protect DNA building blocks from dissociation or create various isomers of a hydrated electron in clusters with metal ions.

Keywords: solvent, nanoparticles, clusters, molecular beams, mass spectrometry