
ZAHRADA

**SLEDOVÁNÍ REAKCÍ POMOCÍ
SYNCHROTRONOVÉHO ZÁŘENÍ
JAKO JEDINEČNÝ ZDROJ PŘESNÝCH
ENERGETICKÝCH ÚDAJŮ
O REAKCÍCH V PLYNNÉ FÁZI**
JANA ROITHOVÁ^{a,b} a DETLEF SCHRÖDER^b

^a *Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, katedra organické a jaderné chemie, Hlavova 8, 128 43 Praha 2,* ^b *Ústav organické chemie a biochemie, v.v.i., Akademie věd České republiky, Flemingovo nám. 2, 166 10 Praha 6*
roithova@natur.cuni.cz

Došlo 17.7.08, přepracováno 13.2.09, přijato 12.3.09.

 Klíčová slova: acetamid, aréniové ionty, dikationty, fotoionizace, oxidy kovů, synchrotron

Obsah

1. Úvod
2. Princip VUV-fotoionizace a monitorování reakcí
3. Příklady experimentálních studií
 - 3.1. Isomerizační bariéry pro ionizovaný acetamid
 - 3.2. C–H aktivace v $\text{OV}(\text{OCH}_3)_3^+$
 - 3.3. Termální reaktivita dikationtů
4. Shrnutí a výhled

1. Úvod

Chemie volných iontů v plynné fázi představuje důležité pojitko mezi experimentem a teorií, protože experimenty jsou prováděny za dobře definovaných podmínek a studované systémy jsou většinou dostatečně malé pro použití přesných kvantově-chemických výpočtů¹. Energetické informace o volných iontech v plynné fázi (především ionizační energie) lze získat pomocí spektroskopických metod², které v současnosti dosahují přesnosti blízké se 0,1 meV, ale pouze za podmínky, že existuje vhodný neutrální prekurzor. Velmi přesná experimentální data (přesnost až ± 10 meV) lze také získat studiem elektronů vyražených fotonem z hmotově vybraných aniontů³ (metoda Photodetachment). Pro stanovení energetiky fragmentů lze použít různé metody fotoionizace⁴ nebo také kvantitativní analýzu prahového chování při disociaci indukované srážkou⁵, kde lze dosáhnout nejlepších přesností

okolo 50 meV. Mezi další velmi užitečné metody pro určení termodynamických charakteristik iontů v plynné fázi patří rovnovážná měření^{3,4}, termokinetické experimenty^{6,7} a Cooksova kinetická metoda⁸, kterou lze použít také na komplexy přechodných kovů⁹. Detailní přehled o těchto metodách lze získat v článku K. M. Ervina¹⁰.

Daleko komplikovanější situace nastává v okamžiku, kdy nás zajímá výška aktivační bariéry, která je experimentálními metodami určována obvykle s velkou chybou, nebo dokonce není možné získat žádné spolehlivé údaje. Právě v této oblasti dosáhly moderní metody kvantové chemie v posledních dvaceti letech obrovského pokroku^{11–13} a velké množství současných publikací v oboru chemie v plynné fázi spoléhá na klíčová data získaná z výpočtů. Nicméně stále je nezbytně nutné mít přístup také k experimentálním údajům pro reakční prahové energie a aktivační bariéry, abychom mohli testovat přesnost a spolehlivost hodnot předpověděných teoretickými metodami.

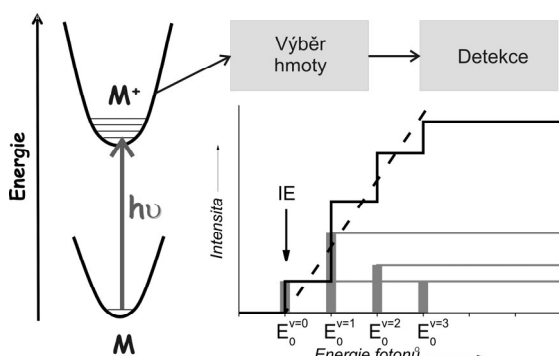
V souvislosti se současnou iniciativou pro postavení českého synchrotronu¹⁴ bychom zde rádi představili jednu z experimentálních metod, která umožňuje stanovovat vztažné termodynamické hodnoty pomocí kombinace fotoionizace fotonů z vakuové ultrafialové (VUV) oblasti spektra a sledování reaktivity.

2. Princip VUV-fotoionizace a monitorování reakcí

Fotoionizace neutrálního atomu na monokation se řídí Wannierovým zákonem, který říká, že pokud energie fotonů dosáhne prahové energie E_0 , výtěžek stoupne jako kroková funkce na σ_0^+ . Při ionizaci molekul se situace komplikuje přítomností mnoha vibračních stavů (obr. 1), přičemž ionizace do každého vibračního stavu se rovněž řídí Wannierovým zákonem. V praxi tedy nezískáváme krokovou závislost ionizačního výtěžku na energii fotonů, ale nárůst výtěžku je lineární. Ionizační energii ($IE = E_0$) určujeme většinou lineární extrapolací nárůstu výtěžku k nule (obr. 1).

Analýza a detekce iontů je založena na metodách hmotnostní spektrometrie. Ionty jsou vytvářeny v iontovém zdroji ionizací fotonů a následně vytaženy elektrostatickým polem do hmotnostního analyzátoru a detektoru. Nejčastěji používaným hmotnostním analyzátozem je kvadrupól. Zařazení hmotnostního analyzátoru poskytuje selektivitu pro požadované ionty a eliminuje možný vliv nečistot v iontovém zdroji. Umožňuje také jednoduché stanovování prahových energií pro fragmentace iontů pouhým přeladěním hmotnostního analyzátoru na hmotu fragmentu a sledováním tvorby fragmentu v závislosti na stále se zvyšující energii ionizujícího záření.

Studium bimolekulární reaktivity iontů s neutrálními atomy/molekulami v závislosti na jejich vnitřní energii



Obr. 1. Schéma nárůstu výtěžku monokationtů (černá plná čára) vznikajících z neutrálních molekulových prekurzorů pomocí fotoionizace. Krokové nárůsty odpovídající ionizacím do jednotlivých vibračních stavů jsou naznačeny v šedé barvě a lineární extrapolace nárůstu výtěžku je ukázána pomocí přerušované čáry

vyžaduje prodloužení experimentálního zařízení o kolizní celu, kam lze v plynném stavu zavádět neutrální reaktant, a o další hmotnostní analyzátor, který slouží k analýze vzniklých produktů (Schéma 1). Pro lepší kontrolu energie iontu vytvořeného fotoionizací, detegujeme rovněž elektrony, které jsou vyraženy z neutrální molekuly při ionizaci. Pouze v případě, že elektrony mají nulovou kinetickou energii, lze uvažovat, že celá energie fotonu byla přenesena do vytvořeného iontu.

3. Příklady experimentálních studií

Následující příklady ukazují, jak lze pomocí synchrotronového záření ve VUV oblasti provést experimenty, které poskytují důležitá termodynamická data a také informace o mechanismech organických a organometalických reakcí. Rozhodující vlastnost, pro kterou je synchrotronové záření nenahraditelné, je možnost snadného a přesného ladění fotonové energie v poměrně širokém energetickém spektru.

3.1. Isomerizační bariéry pro ionizovaný acetamid

Z organické chemie je dobře známé, že u normálních karbonylových sloučenin je keto-forma značně stabilnější

než odpovídající enol-forma. Při ionizaci se u molekulových kationtů pořadí obrátí tak, že enol-forma radikál-kationtu představuje stabilnější tautomer. V případě acetamidu lze na příkladu chemické reaktivity ukázat, že radikál-kation vytvořený elektronovou ionizací (EI) se převážně vyskytuje v enol-formě (Schéma 2)¹⁵.

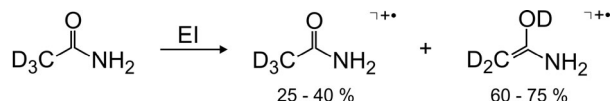


Schéma 2

Nevyhnutelně vyvstává otázka, s jak vysokou bariérou je spojený tento přesmyk. Vedle celé řady teoretických metod lze získat experimentální hodnotu výšky isomerizační bariéry pomocí sledování reaktivity za použití synchrotronového záření. Acetamid je ionizován ve zdroji pomocí VUV záření a vytvořený radikál-kation (buď v původní keto-formě nebo rovnou v enol-formě) je hmotově vybrán pomocí kvadrupólu. Vybraný kation reaguje s vhodným reakčním partnerem, který poskytuje selektivní reakce s oběma formami radikál-kationtu. Produkty jsou monitorovány v závislosti na energii ionizujících fotonů.

Zatímco všechny parametry (výběr hmoty reaktantu, srážková energie, tlak reaktantů, apod.) jsou konstantní, mění se pouze energie fotonů. Vhodným reaktantem pro rozlišení reaktivity obou isomerů radikál-kationtu je methylvinylether, který s keto-formou přenáší pouze náboj, kdežto s enol-formou dochází k přenosu protonu. Pro zamezení překryvu hmot je nutné použít deuterovaný acetamid (Schéma 3).

Výšku bariéry tedy snadno určíme v následující sekvenci: neutrální značený acetamid ionizujeme VUV synchrotronovým zářením, molekulární kation $\text{CD}_3\text{CONH}_2^{\cdot+}$ ($m/z = 62$) vybereme pomocí hmotnostního analyzátoru (kvadrupól Q1) a necháme reagovat s nezačleněným methylvinyletherem (MVE). Druhý hmotnostní analyzátor (Q2) naladíme na hmotu produktu specifického pro enol-formu reaktantu ($\text{CH}_3\text{OCHCH}_2\text{D}^+$, $m/z = 60$) a detegujeme produkt. Při experimentu měníme pouze energii ionizujícího záření a detegujeme také vyražené elektrony, abychom mohli normalizovat efektivitu ionizace (obr. 2). Experiment musíme provést také bez přítomnosti MVE (bez plynu), abychom mohli korigovat data o signál, který pochází ze samovolné ztráty deuteria z reaktantu $\text{CD}_3\text{CONH}_2^{\cdot+}$.

Opakováním experimentu a použitím dalších kombinací reaktantů (nezačleněný acetamid se značeným MVE,

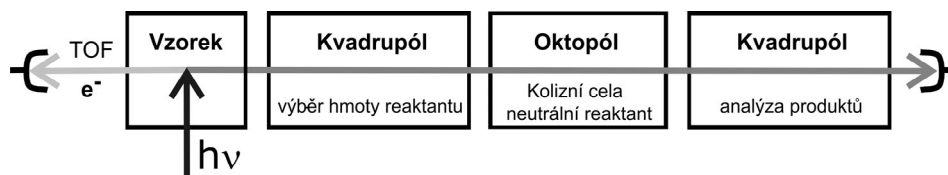


Schéma 1. Schéma geometrie experimentálního zařízení pro studium reaktivity iontů v závislosti na jejich vnitřní energii. TOF je „time of flight“ analyzátor kinetické energie vyražených elektronů

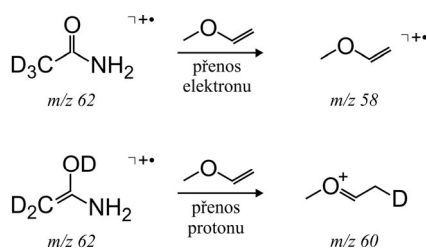


Schéma 3

H/D výměna enolformy s methanolem) jsme získali prahovou energii $AE = 10,5 \pm 0,1$ eV, což dohromady s ionizační energií acetamidu $IE = 9,69 \pm 0,02$ eV, vede k experimentální hodnotě výšky bariéry $E_a = 0,8 \pm 0,1$ eV pro unimolekulární přesmyk z keto- do enolformy ionizovaného acetamidu. Pro srovnání výška bariéry vypočtená pomocí G2-teorie dosahuje hodnoty $E_{a,th} = 1,16$ eV, což je sice v uspokojivém souladu s experimentem, ale poukazuje to na lehké přecenění spočítané bariéry.

3.2. Aktivace C–H vazby v $OV(OCH_3)_3^+$

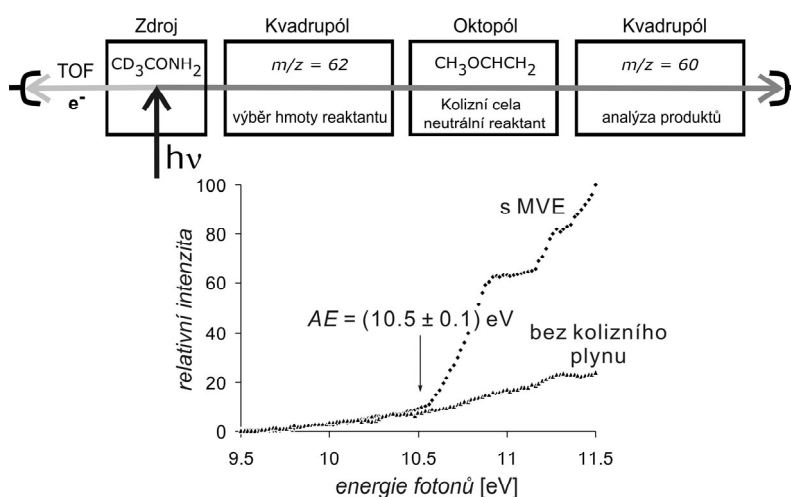
Zatímco teoretické výsledky z oblasti nepřechodných prvků jsou v současnosti rovnocenné s experimentálními daty, pokud nejsou dokonce přesnější, v oblasti přechodných kovů vykazují kvantově chemické metody stále ještě značné nedostatky. Pro vývoj účinných teoretických metod jsou naprosto nezbytná přesná experimentální data vazebných a aktivačních energií. Také v tomto ohledu mohou fotoionizační experimenty se synchrotronovým zářením poskytovat podstatné informace, které nelze zjistit jiným způsobem. Jako příklad uvádíme oxid trimethoxyvanadičný, $OV(OCH_3)_3$, který můžeme považovat za modelový systém pro aktivaci vazby C–H pomocí oxidu vysokovalenčního přechodného kovu.

Obr. 3 ukazuje výtěžek molekulárních iontů $OV(OCH_3)_3^+$ (obr. 3a) a primárního fragmentu $HOV(OCH_3)_2^+$ (obr. 3b), který vzniká po ztrátě formaldehydu a představuje tedy produkt oxidační reakce. Analýzou křivek iontových výtěžků získáme ionizační energii $9,56 \pm 0,04$ eV pro neutrální sloučeninu a prahovou hodnotu ($10,1 \pm 0,1$ eV pro disociační fotoionizaci na $HOV(OCH_3)_2^+$ (cit.¹⁷). Obě hodnoty představují vztažné hodnoty pro teoretické metody. První popisuje energii potřebnou pro odstranění jednoho elektronu z vanadičných sloučenin, což představuje analogii k vytvoření defektu v pevném stavu. Pomocí teorie lze ukázat, že druhá hodnota, prahová energie pro vznik $HOV(OCH_3)_2^+$, nepředstavuje pouze termochemickou hranici pro energetiku rozpadu, ale jedná se přímo o výšku bariéry pro aktivaci C–H vazby v $OV(OCH_3)_3^+$. Experimentálně určená výška bariéry $0,5 \pm 0,1$ eV byla zreprodukováná s dostatečnou přesností výpočty pomocí teorie hustotního funkcionálu B3LYP (0,82 eV). Ačkoliv v tomto případě i jiné funkcionály (BLYP, BP86) poskytují konzistentní energie, některé předchozí práce ukázaly, že u vyšších oxidů vanadu různé funkcionály poskytují velmi odlišné výsledky¹⁸ a právě proto jsou vztažné experimentální hodnoty důležité.

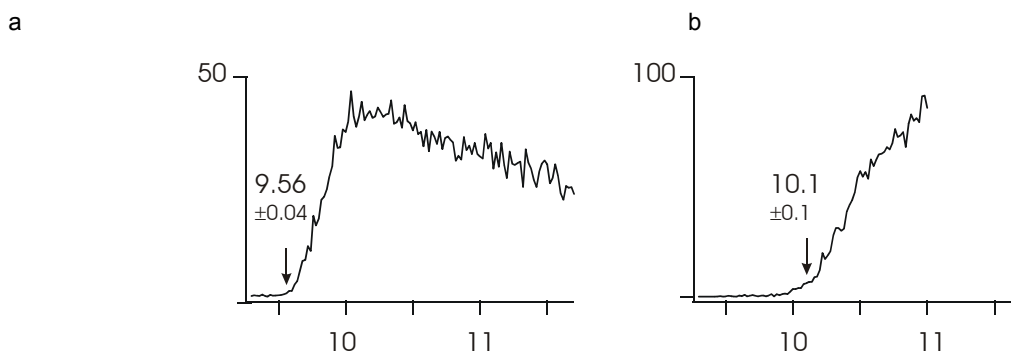
Užitečnost získaných dat byla demonstrována pozdější prací, kde kombinovaným přístupem experimentu a teorie bylo možné určit termochemické hodnoty pro $OV(OCH_3)_3$ od pevné fáze přes plynnou fázi až ke kvazi-termálním fragmentům VO^+ a VOH^+ (cit.¹⁹).

3.3. Termální reaktivita dikationtů

Předchozí příklady ukazovaly použití fotonů s relativně nízkou energií (9–12 eV), protože prahové hodnoty pro fotoionizaci a následnou fragmentaci molekulárních iontů většiny sloučenin spadají právě do této oblasti energií. Použití více energetických fotonů ukážeme na příkladu studia bimolekulární reaktivity středně velkých



Obr. 2. Schématický náčrt titrace reakce pomocí synchrotronového záření, viz text. Relativní intenzity iontů s $m/z = 60$ za a bez přítomnosti reakčního partnera methylvinyletheru (MVE) v oblasti energie ionizujících fotonů 9,5–11,5 eV



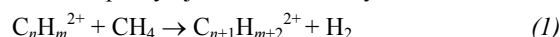
Obr. 3. Fotoionizační výtěžky (a) molekulárního iontu $\text{OV}(\text{OCH}_3)_3^+$ a (b) fragmentu $\text{HOV}(\text{OCH}_3)_2^+$ v závislosti na energii fotonů použitých pro ionizaci neutrálního plynu $\text{OV}(\text{OCH}_3)_3$ (cit.⁵)

uhlovodíkových dikationtů $\text{C}_m\text{H}_n^{2+}$ s neutrálními uhlovodíky. Tyto reakce představují možný mechanismus růstu uhlovodíků v mezihvězdném prostoru nebo planetárních atmosférách, např. v ionosféře Titanu^{20–24}.

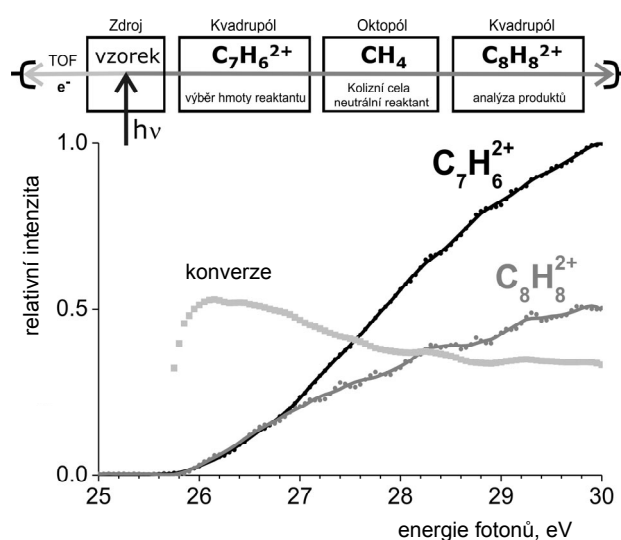
Speciální role synchrotronového záření ve výzkumu bimolekulárních reakcí násobně nabitých iontů spočívá v definování jejich vnitřní energie. Je dobře známo, že reaktivita iontů se s jejich zvyšující se vnitřní energií může značně lišit od jejich termální reaktivity. Ionty mohou vznikat ve vysoce vzbuzečných vibračních stavech, nebo dokonce mohou být elektronicky excitovány. V téměř všech typech hmotnostních spektrometrů se standardně k „zchlazení“ iontů používají násobné srážky s nereaktivním plynem (obvykle vzácným plynem)²⁵. Při srážkách dochází k přerozdělení energie mezi studovanými ionty a atomy plynu, což vede ke snížení vnitřní energie iontů až na energii odpovídající teplotě prostředí (termalizace). Malé násobně nabitě ionty nesou vysokou potenciální energii, což z nich činí velmi reaktivní částice (superelektrofil), které ve skutečnosti dokonce velmi často reagují i se vzácnými plyny nemluvě o stopových nečistotách v nich obsažených. V násobných srážkách proto často nedosáhneme termalizace, ale studované ionty ztrácíme díky přenosu náboje nebo chemické reakci²⁶. Dokonce i v případě ionizace elektrosprejem, což je technika známá jako málo energetická ionizační metoda (tj. poskytuje ionty s malou vnitřní energií), představuje tvorba násobně nabitých iontů za dobře definovaných podmínek velký problém²⁷. V souhrnu lze říci, že termalizace iontů může představovat kritický bod ve výzkumu bimolekulárních reakcí násobně nabitých iontů. Jedinečné řešení nabízí synchrotronové záření, které umožňuje přesně definovat vnitřní energii iontů už při jejich tvorbě a tím jasně určit závislost mezi vnitřní energií dikationtů a jejich reaktivitou.

Atmosféra Titanu se skládá převážně z dusíku (98,4 %). Druhým nejzastoupenějším plynem je methan. Nedávno zjištěné složení atmosféry Titanu ukázalo vedle nižších uhlovodíků překvapivě vysoký výskyt uhlovodíků s šesti a více atomy uhlíku. Mechanismus jejich vzniku

nemůže být založen na reaktivitě neutrálních a jednou nabitých molekul, protože tyto částice za daných podmínek (extrémně nízká teplota a tlak) nereagují. Na druhou stranu, dvojnásobně nabitě střední uhlovodíky podstupují reakci s methanem (rovnice (1))^{23,24}, acetylenem^{20,21}, nebo benzenem²² a poskytují větší uhlovodíky.

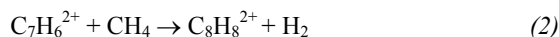


Možný mechanismus růstu uhlovodíků by tedy mohl zahrnovat tvorbu dvojnásobně nabitých iontů následovanou C–C spojením s methanem nebo jiným malým uhlovodíkem. Vzhledem k prostředí je důležité ukázat, že reakce probíhají pro základní stav dikationtů s malou vnitřní energií. Chlazení vytvořených iontů je obtížné (viz výše), proto je výhodnější tvořit ionty rovnou s definovanou vnitřní energií za pomoci ionizace fotonu. Obr. 4 ukazuje iontový výtěžek reaktantu $\text{C}_7\text{H}_6^{2+}$ v závislosti na energii



Obr. 4. Závislost iontového výtěžku $\text{C}_7\text{H}_6^{2+}$, produktu $\text{C}_8\text{H}_8^{2+}$ z reakce (2) a odpovídající konverze v závislosti na energii ionizujících fotonů

ionizujících fotonů a výtěžek produktu $C_8H_8^{2+}$ pocházejícího z reakce (2). Konverze reaktantu na produkt klesá se stoupající energií fotonů, což ukazuje, že reakce (2) je nejučinnější pro reaktanty v základním stavu s nízkou vnitřní energií.



4. Shrnutí a výhled

Představené příklady ukazují, že studie reaktivity za pomoci VUV synchrotronového záření mají velký potenciál pro výzkum důležitých témat chemie v plynné fázi, přičemž nezbytným předpokladem k provedení takových studií je přístup k synchrotronové fotonové lince s vhodnými charakteristikami fotonového svazku a vybavené vhodným koncovým zařízením ve formě multipólového hmotnostního spektrometru. Experimenty uvedené v této práci byly provedeny na aparatuře CERISES²⁸ a na synchrotronech SuperACO a SOLEIL ve Francii. Parametry a vlastnosti CERISES už nejsou pro současné MS/MS experimenty ideální a přístup k zahraničním synchrotronům je pouze omezený, proto by optimalizované koncové zařízení na možném českém synchrotronu¹⁴ představovalo obrovskou výhodu a perspektivu pro chemii v plynné fázi.

Tato práce byla podpořena Akademií věd České republiky (Z400550704) a Ministerstvem školství a tělovýchovy České republiky (MSM0021620857). JR děkuje za stipendium L'Oréal pro ženy ve vědě.

LITERATURA

- Zahradník R.: Acc. Chem. Res. 28, 306 (1995).
- Held A., Schlag E. W.: Acc. Chem. Res. 31, 467 (1998).
- Berkowitz J., Ellison G. B., Gutman D.: J. Phys. Chem. 98, 2744 (1994).
- Blanksby S. J., Ellison G. B.: Acc. Chem. Res. 36, 255 (2003).
- Armentrout P. B.: Top. Curr. Chem. 225, 233 (2003).
- Bouchoux G., Salpin J. Y., Leblanc D.: Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes 153, 37 (1996).
- Brown J. R., Schwerdtfeger P., Schröder D., Schwarz H.: J. Am. Soc. Mass Spectrom. 13, 485 (2002).
- Wong P. S. H., Cooks R. G.: Acc. Chem. Res. 31, 379 (1998).
- Schröder D., Schwarz H.: J. Organomet. Chem. 504, 123 (1995).
- Ervin K. M.: Chem. Rev. 101, 391 (2001).
- Alcami M., Mo' O., Yañez M.: Mass Spectrom. Rev. 20, 195 (2001).
- Schwarz H.: Int. J. Mass Spectrom. 237, 75 (2004).
- Mercero J. M., Matxain J. M., Lopez X., York D. M., Largo A., Erikson L. A., Ugalde J. M.: Int. J. Mass Spectrom. 240, 37 (2005).
- <http://www.synchrotron.cz/>
- Mourgues P., Chamot-Rooke J., Nedev H., Audier, H.-E.: J. Mass Spectrom. 36, 102 (2001).
- Engeser M., Schröder D., Schwarz H.: Chem. Eur. J. 11, 5975 (2005).
- Schröder D., Loos J., Engeser M., Schwarz H., Jankowiak C., Berger R., Thissen R., Dutuit O., Döbler J., Sauer J.: Inorg. Chem. 43, 1976 (2004).
- Feyel S., Schwarz H., Schröder D., Daniel C., Hartl H., Döbler J., Sauer J., Santambrogio G., Wöste L., Asmis K.: ChemPhysChem 8, 1640 (2007).
- Schröder D., Engeser M., Schwarz H., Rosenthal E. C. E., Döbler J., Sauer J.: Inorg. Chem. 45, 6235 (2006).
- Roithová J., Schröder D.: J. Am. Chem. Soc. 128, 4208 (2006).
- Roithová J., Schröder D.: Chem. Eur. J. 13, 2893 (2007).
- Roithová J., Schröder D.: Phys. Chem. Chem. Phys. 9, 731 (2007).
- Ricketts C. L., Schröder D., Alcaraz C., Roithová J.: Chem. Eur. J. 14, 4779 (2008).
- Roithová J., Ricketts C. L., Schröder D.: Int. J. Mass Spectrom. 280, 32 (2009).
- Schröder D., Schwarz H., Clemmer D. E., Chen Y.-M., Armentrout P. B., Baranov V. I., Böhme D. K.: Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes 161, 177 (1997).
- Roithová J., Schröder D., Gruene P., Weiske T., Schwarz H.: J. Phys. Chem., A 110, 2970 (2006).
- Stace A. J.: Phys. Chem. Chem. Phys. 3, 1935 (2001).
- Dutuit O., Alcaraz C., Gerlich D., Guyon P. M., Hepburn J. W., Métayer-Zeitoun C., Ozenne J. B., Schweizer M., Weng T.: Chem. Phys. 209, 177 (1996).

J. Roithová^{a,b} and D. Schröder^b (^aDepartment of Organic and Nuclear Chemistry, Faculty of Science, Charles University, Prague, ^bInstitute of Organic Chemistry and Biochemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague): **Reactive Monitoring with Synchrotron Radiation as a Unique Source of Accurate Benchmark Data for Gas-Phase Reactions**

The important role of experiments with vacuum ultraviolet (VUV) radiation from synchrotron sources for the determination of thermodynamic benchmarks for ions in the gas phase is briefly reviewed. Smoothly tunable VUV photons from a synchrotron are used to ionize neutral precursor molecules. Monitoring the ion yields as a function of the VUV photon wavelength permits an accurate determination of ionization energies and fragmentation thresholds. The ions formed on photoionization above the ionization threshold bear a precisely determined internal energy, which can be used for investigation of their reactivity in bimolecular collision processes as a function of their internal energy content. This technique is referred to as “reactive monitoring”, which, among others, allows the determination of energy barriers in chemical reactions.