

## VÝUKA CHEMIE

### KYSELINA UHLIČITÁ, JEJÍ DERIVÁTY, JEJÍ SÍLA A STABILITA

MARTIN ČAPEK ADAMEC<sup>a</sup> a FRANTIŠEK LIŠKA<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Ústav učitelství a humanitních věd, <sup>b</sup> Ústav organické chemie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6  
martin.capek.adamec@vscht.cz

Došlo 13.12.17, přijato 2.2.18.

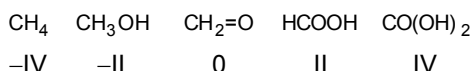
Klíčová slova: kyselina uhličitá, deriváty, stabilita, síla kyseliny, výpočty *ab-initio*

#### Obsah

1. Úvod
2. Síla kyseliny uhličitě
3. Stabilita kyseliny uhličitě
4. Závěr

#### 1. Úvod

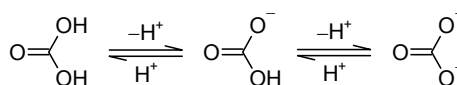
Kyselina uhličitá zaujímá v oxidačně-redukční hierarchii jedno-uhlíkatých organických sloučenin pozici sloučeniny s nejvyšším možným oxidačním číslem atomu uhlíku (IV)<sup>1</sup> (obr. 1).



Obr. 1. Oxidačně-redukční hierarchie jednoduchých uhlíkatých sloučenin

Skutečnost, že se řadí mezi sloučeniny anorganické, spočívá patrně v tom, že vodíkové atomy jsou v molekule vázány k atomu kyslíku (O–H) na rozdíl od svých redukčních homologů s „organickou“ vazbou C–H. Je to molekula právě na rozhraní mezi organickou a anorganickou chemií. Jako C1 diprotická anorganická kyselina vytváří konjugované báze: hydrogenuhličitý anion a uhličitý anion (obr. 2).

Coby karboxylová kyselina poskytuje monofunkční deriváty, které jsou stejně jako samotná kyselina nestálé a rozpadají se na oxid uhličitý a odpovídající zbytek –

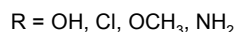
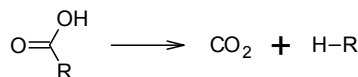


Obr. 2. Schéma disociace kyseliny uhličitě

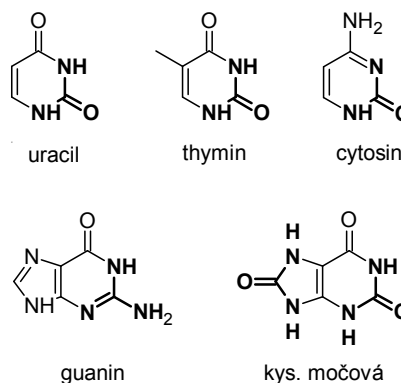
vodu, halogenovodík, alkohol a amoniak (obr. 3).

Difunkční sloučeniny<sup>2</sup> jsou stále a důležité v organické syntéze a technologii. Jsou to např. fosgen (Cl–CO–Cl), ethyl-chlorformiát (Cl–CO–OEt), diethylkarbonát (EtO–CO–OEt), karbamoylchlorid (H<sub>2</sub>N–CO–Cl), močovina (H<sub>2</sub>N–CO–NH<sub>2</sub>), guanidin (H<sub>2</sub>N–C(=NH)–NH<sub>2</sub>), kyselina kyanatá (HO–CN), kyselina isokyanatá (HNCO), kyanamid (H<sub>2</sub>N–CN), *N,N'*-disubstituovaný karbodiimid (R–N=C=N–R), semikarbazid (H<sub>2</sub>N–CO–NHNH<sub>2</sub>), bromkyan (Br–CN), thiomčovina (H<sub>2</sub>N–C(=S)–NH<sub>2</sub>), resp. isothiomčovina (H<sub>2</sub>N–C(=NH)–SH).

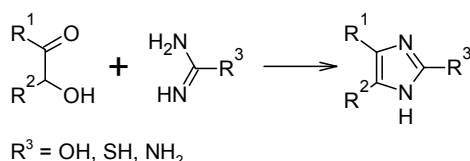
Močovina (diamid kyseliny uhličitě), guanidin (diamid-imid kyseliny uhličitě) jsou stavebními kameny (syntony) bázi nukleových kyselin (uracilu, cytosinu, thyminu a guaninu), případně kyseliny močové (obr. 4).



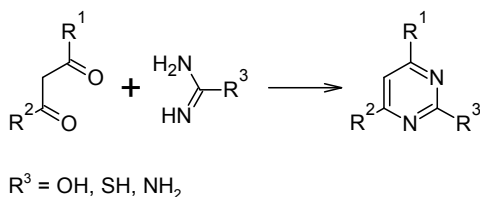
Obr. 3. Schéma rozkladu monofunkčních derivátů kys. uhličitě



Obr. 4. Báze nukleových kyselin a kys. močová



Obr. 5. Syntéza derivátů imidazolů



Obr. 6. Syntéza pyrimidinů

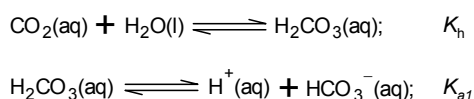
Také syntézy<sup>3</sup> derivátů 1,3-diazolů (imidazolů) vycházejí z kondenzačních reakcí 1,2-difunkčních sloučenin ( $\alpha$ -hydroxyketonů) a syntézy 1,3-diazinů (pyrimidinů) vycházejí z kondenzačních reakcí 1,3-dikarbonylových sloučenin ( $\beta$ -diketonů), v obou případech s isomočovinou, isothiomočovinou nebo guanidinem (obr. 5, 6).

Ve starších učebnicích organické chemie<sup>4-6</sup> jsou deriváty kyseliny uhličitě náplní samostatných kapitol, někdy uváděných pod názvem „Tetrasubstituované“. V novějších učebnicích<sup>2</sup> jsou až na výjimky<sup>7</sup> rozptýleny v kapitolách o funkčních derivátech karboxylových kyselin nebo jsou jako konkrétní reagenty uváděny u synteticky významných reakcí, jako např.: diethylkarbonát (EtO–CO–OEt) při Claisenově kondenzaci, *di*terc-butyl-dikarbonát (*t*-BuO–CO–O–CO–OBu-*t*, (Boc)<sub>2</sub>O) a benzyl-chlorformiát (PhCH<sub>2</sub>–O–CO–Cl) při zavádění chránících skupin, dicyklohexylkarbodiimid (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>–N=C=N–C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>) při kondenzační tvorbě esterových a amidických vazeb, fenyliothiokyanát (Ph–N=C=S) při Edmanově odbourávání peptidů, při kterém se koncová aminoskupina objeví ve struktuře vzniklého *N*-fenylothiohydantoinu, případně fenylen-1,4-diisokyanát (O=C=N–Ph–N=C=O) při výrobě polyuretanů a fosgen při výrobě polykarbonátů. Existuje také souborné zpracování derivátů kyseliny uhličitě dostupné online<sup>8</sup>.

## 2. Síla kyseliny uhličitě

Samotná kyselina i od ní odvozené anionty, hydrogenuhličitánový a uhličitánový, se staly předmětem zájmu biochemiků, geochemiků, astrochemiků i politiků.

Kyselina uhličitá patří mezi tzv. ternární dvojsytné slabé kyseliny. Vzniká hydratací oxidu uhličitého rozpuštěného ve vodě. Rozhodující objev učinil v roce 1912 McBain<sup>9</sup>, když zjistil, že neutralizace 0,01 M roztoku hydroxidu sodného nasyceným vodným roztokem oxidu uhličitého v přítomnosti fenolftaleinu jako indikátoru probíhá pomaleji (až 15s zpoždění v odbarvení indikátoru) ve srovnání s neutralizací kyselinou octovou, u níž se fenolftalein odbarvuje ihned. Navrhl, že jen malá část CO<sub>2</sub> (cca 0,3 %) přechází hydratací na kyselinu uhličitou, která poté podléhá disociaci do prvního stupně. Oba děje lze vyjádřit sledem dvou následných rovnovážných reakcí (obr. 7).



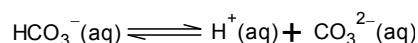
Obr. 7. Schéma hydratace oxidu uhličitého a disociace kyseliny uhličitě

První z nich, hydratace oxidu uhličitého, je charakterizována konstantou hydratace  $K_{\text{h}} \approx 1,7 \cdot 10^{-3}$ , druhá konstanta je disociační konstantou do prvního stupně  $K_{\text{a1}}$ , zvanou též „pravá disociační konstanta“. Platí přitom:  $K_{\text{h}} = [\text{H}_2\text{CO}_3] / [\text{CO}_2]$ ;  $K_{\text{a1}} = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3]$ ;  $K_{\text{c}} = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_2]$ . Z definičních vztahů pro jednotlivé konstanty lze odvodit vztah pro celkovou (také pozorovanou, anglicky „observed“) rovnovážnou disociační konstantu  $K_{\text{c}} = K_{\text{h}} K_{\text{a1}}$ , ( $\text{p}K_{\text{c}} = \text{p}K_{\text{h}} + \text{p}K_{\text{a1}}$ ).

Pravá disociační konstanta  $K_{\text{a1}}$  byla měřena řadou autorů, různými metodami (potenciometricky, konduktometricky, spektrofotometricky), při různých teplotách a její hodnoty se pohybovaly v rozmezí  $1,3 \cdot 10^{-4}$  až  $3,4 \cdot 10^{-4}$ , ( $\text{p}K_{\text{a1}} = 3,83\text{--}3,45$ ) (cit.<sup>10</sup>). Nejpresnější hodnoty byly získány měřením ultrarychlé protonace vodného roztoku bikarbonátu<sup>11</sup> ( $\text{p}K_{\text{a1}} = 3,45 \pm 0,15$ ) nebo měřením fluorescence při přenosu protonu z opticky excitované arensulfonové kyseliny na bikarbonát<sup>12</sup> ( $\text{p}K_{\text{a1}} = 3,49 \pm 0,05$ ).

Celková disociační konstanta  $K_{\text{c}}$  se získává měřením pH vodných roztoků ve vodě. Spektrofotometricky byla změřena její teplotní závislost v přítomnosti 2,5-dinitrofenolu jako optického indikátoru<sup>13</sup>:  $\text{p}K_{\text{c}} = -1234,4 + 68\,608 / T + 193,37 \ln T - 0,164\,3 T - 374\,680 / T^2$ ;  $\text{p}K_{\text{c}} = 6,33$  (25 °C).

Kyselina uhličitá je dvojsytnou kyselinou a lze ji charakterizovat i disociační konstantou do druhého stupně  $K_{\text{a2}} = [\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-]$ , která byla stanovena Ramanovou a FT-IR spektroskopií vodných roztoků natrium-



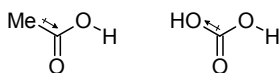
Obr. 8. Schéma disociace hydrogenuhličitánového aniontu

a kalium-hydrogenkarbonátů v širokém rozmezí koncentrací za laboratorní i zvýšené teploty<sup>14</sup> ( $K_{a2} = 4,47 \cdot 10^{-11}$ ,  $pK_{a2} = 10,35$  při 23 °C). Z hodnoty  $pK_{a2}$  plyne, že bikarbonátový ion je slabší kyselinou nežli voda ( $pK_a = 15,57$ ) a alkoholy ( $pK_a(\text{EtOH}) = 16$ ).

Nejčastěji uváděnou disociační konstantou v tabulkách<sup>15</sup> je celková (pozorovaná) konstanta  $K_c = 4,45 \cdot 10^{-7}$ ,  $pK_c = 6,35$  při 25 °C, se kterou se pak zachází, jako by to byla disociační konstanta do prvního stupně, a jako taková se přenáší do učebnic<sup>16</sup> i do původních prací<sup>17</sup>. Uvedená hodnota by svědčila o tom, že  $\text{H}_2\text{CO}_3$  je slabší kyselinou než např. kyselina octová, k čemuž svádí i skutečnost, že se kyselina uhličitá uvolňuje z vodných roztoků hydrogenuhlíčanů karboxylovými kyselinami, kterážto reakce slouží dokonce jako kvalitativní test přítomnosti karboxylové skupiny.

Z výše uvedených vztahů však plyne opak – kyselina uhličitá ( $pK_{a1} = 3,49$ ) je silnější kyselinou nežli kyselina octová ( $pK_{a1} = 4,8$ ), což je i v souladu s elektronovými efekty methylové a hydroxylové skupiny (obr. 9).

Co je tedy příčinou této zdánlivé nesrovnalosti? Skutečnost, že je uvolňována z roztoků hydrogenuhlíčanů kyselinou octovou, resp. karboxylovými kyselinami reakcí, jejíž rovnovážná konstanta je rovna cca 0,1, spočívá v její rozpustnosti a nestálosti ve vodě. Jakmile koncentrace kyseliny uhličitě ve vodě dosáhne maxima, tj.  $1,7 \cdot 10^{-3} \times [\text{CO}_2] = 1,7 \cdot 10^{-3} \times 0,034 = 5,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ , začne se z vodného roztoku uvolňovat oxid uhličitý a rovnováha reakce se posouvá doprava.

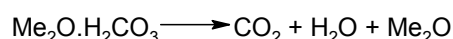
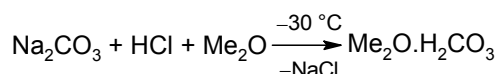
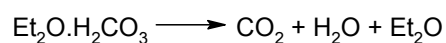
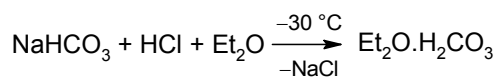


Obr. 9. Elektronový induktivní efekt v molekulách kys. octové a uhličitě

### 3. Stabilita kyseliny uhličitě

Skutečnost, že kyselina uhličitá zůstávala pro chemiky dlouho neuchopitelnou sloučeninou, kterou nebylo možné přímo izolovat ani pozorovat některou ze spektroskopických metod, provokovala experimentální chemiky k hledání způsobu její přípravy v čistém stavu nebo aspoň ve stavu, který by umožnil získat spektroskopické údaje (IR, NMR, MS), jež by bylo možné využít např. při zkoumání jejího výskytu v atmosféře planet.

Mezi první pokusy o izolaci kyseliny uhličitě patří protonace hydrogenuhlíčanového, případně uhličitánového aniontu bezvodým chlorovodíkem v absolutním etheru při teplotách  $-30$  °C. Z hydrogenuhlíchanu sodného byl v roce 1961 v roztoku diethyletheru získán komplex etheru s kyselinou uhličitou<sup>18</sup> a z uhličitánu sodného v roztoku dimethyletheru v roce 1965 komplex kyseliny uhličitě s dimethyletherem<sup>19</sup>. Zvýšením teploty se tyto izolovatelné komplexy rozkládají při  $-10$  až  $5$  °C za vzniku ekvivalent-



Obr. 10. Schéma přípravy komplexu ether–kys. uhličitá

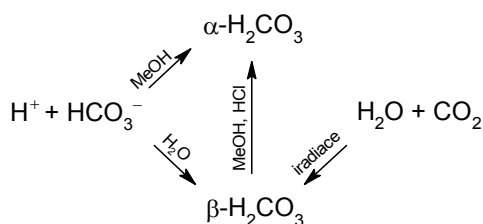
ních množství oxidu uhličitého, vody a příslušného etheru (obr. 10).

Skutečný „hon“ na volnou kyselinu uhličitou nastal až v 90. letech po publikaci *ab initio* kvantově-chemických výpočtů<sup>20,21</sup>, podle nichž je bezvodá kyselina uhličitá extrémně stálá a její disociace na vodu a oxid uhličitý vyžaduje vysokou aktivační energii ( $168 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). To znamená, že existuje reálná naděje izolovat kyselinu uhličitou v pevném i plynném stavu. Pro syntézu volné kyseliny uhličitě existují tři různé postupy: a) protonace hydrogenuhlíčanového iontu při nízkých teplotách, b) ozařování směsi  $\text{CO}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$  vysokoenergetickými zdroji, c) termolýza vhodného molekulového prekurzoru.

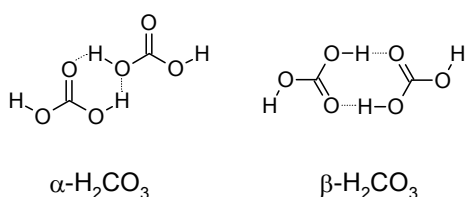
V pevném stavu získali kyselinu uhličitou Moore a Khanna<sup>22</sup> protonovým ozařováním ( $0,7 \text{ MeV}$ ) ledové ekvimolární směsi  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  při 20 K. Produkt získaný po vakuovém odpaření  $\text{CO}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$  postupným ohřevem na 250 K vykazoval v IČ spektru silnou absorpci, kterou autoři přisoudili valenční vibraci karboxylové skupiny v molekule kyseliny uhličitě ( $\nu = 1705 \text{ cm}^{-1}$ ). Tuto syntézu ověřili Brucato a spolupracovníci, k ozařování použili rovněž ionty helia a diskutují možný výskyt pevné kyseliny uhličitě na povrchu nebo v atmosféře planet<sup>23,24</sup>.

Alternativní cesta k přípravě pevné kyseliny uhličitě spočívá v protonaci hydrogenkarbonátových iontů chlorovodíkem při nízkých teplotách<sup>25,26</sup>. Hage a spol. vypracovali novou kryogenní techniku. Nanášeli při ní roztoky  $\text{KHCO}_3$  a  $\text{HCl}$  postupně na sebe a na destičku z  $\text{BaF}_2$  nebo  $\text{CsI}$  při 78 K. Při této teplotě se vytvářejí skelné roztoky, ve kterých jsou imobilizovány ionty  $\text{HCO}_3^-$  a molekuly  $\text{HCl}$ . Pomalým zahřátím nad 140 K dochází k difuzi iontů  $\text{HCO}_3^-$  a jejich následné protonaci  $\text{HCl}$ . Vznikající produkty jsou monitorovány pomocí FT-IR.

Při práci v methanolu vykazuje vzniklý produkt silnou IR absorpci při  $\nu = 1730 \text{ cm}^{-1}$ , kterou přisoudili kyselině uhličitě. Ve vodném roztoku však získali produkt, který vykazoval při  $\nu = 1705 \text{ cm}^{-1}$  absorpci shodnou s vlnočtem v kyselině uhličitě připravené protonovou iradiací směsi  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ . Autoři mylně usoudili, že kyselina uhličitá existuje ve dvou polymorfních formách jako  $\alpha\text{-H}_2\text{CO}_3$  (vzniká v roztoku methanolu) a  $\beta\text{-H}_2\text{CO}_3$  (vzniká



Obr. 11. Schéma přípravy různých „polymorfních forem“ kys. uhličitě

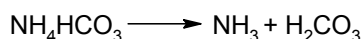


Obr. 12. Návrh struktury možných bloků polymorfů kys. uhličitě

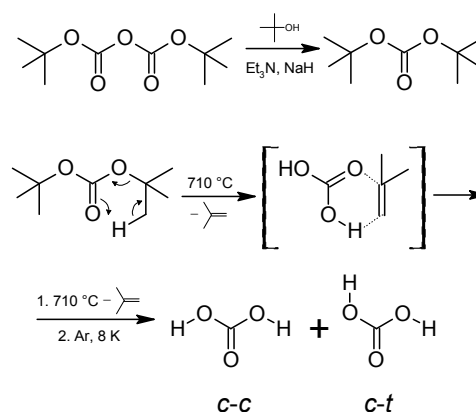
ve vodném roztoku i při protonové radiaci), která účinkem methanolického chlorovodíku přechází na  $\alpha$ -formu. Výsledky shrnuli do schématu na obr. 11. Bernard a spol.<sup>25</sup> navrhli dokonce jako pracovní hypotézu strukturu možných stavebních bloků pro jednotlivé polymorfy (obr. 12).

Koncepci polymorfie u kyseliny uhličitě byla věnována celá řada teoretických a experimentálních prací<sup>28</sup>, přestože existovala poněkud znepokojující zjištění, zejména poměrně velký rozdíl ve valenčních vibracích C=O skupiny  $1730\text{ cm}^{-1}$  u „ $\alpha$ - $\text{H}_2\text{CO}_3$ “ a  $1705\text{ cm}^{-1}$  u „ $\beta$ - $\text{H}_2\text{CO}_3$ “ a také skutečnost, že oba polymorfy  $\alpha$  i  $\beta$  se po sublimaci a krystalizaci nemění<sup>27</sup>. Bylo proto žádoucí připravit kyselinu uhličitou v plynné fázi jako stabilní molekulu. Jako první byl popsán postup spočívající v termolýze jemně rozetřeného hydrogenuhličitanu amonného (obr. 13), kterým Terluow a spol.<sup>29</sup> prokázali, že  $\text{H}_2\text{CO}_3$  je stálá v plynné fázi. Identifikaci provedli technikou NR-MS (neutralization-reionization mass spectroscopy).

Druhým přístupem popřeli Reisenauer, Wagner a Schreiner<sup>30</sup> existenci polymorfu „ $\alpha$ - $\text{H}_2\text{CO}_3$ “. Autoři připravili reakci di-*tert*-butyl-dikarbonátu ( $\text{Boc})_2\text{O}$  s *tert*-butylalkoholem di-*tert*-butyl-karbonát. Ten vysokovakuovou flash termolýzou ( $700\text{ }^\circ\text{C}$ ) spojenou s izolací produktů do matrice argonu (8 K) poskytl isobutylem a kyselinu uhličitou, kterou identifikovali pomocí publikovaných IR spek-



Obr. 13. Schéma termického rozkladu hydrogenuhličitanu amonného

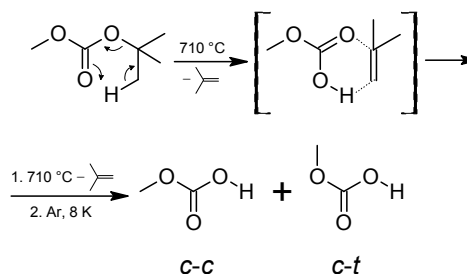


Obr. 14. Schéma přípravy konformerů kyseliny uhličitě

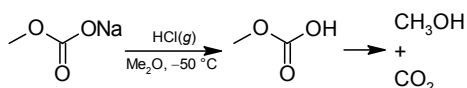
ter jako směs dvou konformerů *cis-cis* a *cis-trans* (obr. 14). Částečnou reesterifikací di-*tert*-butyl-karbonátu připravili rovněž *tert*-butyl-methyl-karbonát, z něhož analogicky provedenou pyrolýzou ( $700\text{ }^\circ\text{C}$ ) a zachycením produktů do argonové matrice připravili methyl-hydrogen-karbonát jako směs dvou konformačních isomerů, *cis-cis* a *cis-trans* (obr. 15).

Ukázalo se také, že tento methyl-hydrogen-karbonát vykazuje identická spektra jako polymorf „ $\alpha$ - $\text{H}_2\text{CO}_3$ “. Tím se vysvětlují zmíněné znepokojivé nejasnosti okolo  $\alpha$ - a  $\beta$ -polymorfů, jakož i uvedená přeměna polymorfu „ $\beta$ - $\text{H}_2\text{CO}_3$ “ v methanolickém chlorovodíku na polymorf „ $\alpha$ - $\text{H}_2\text{CO}_3$ “. Jedná se ve skutečnosti o esterifikaci kyseliny uhličitě na methyl-hydrogen-karbonát, který byl nezávisle připraven před 42 lety reakcí natrium-methyl-karbonátu s plynným chlorovodíkem v dimethyletheru při  $-50\text{ }^\circ\text{C}$ . Je to bezbarvá látka, která se při bodu tání  $-36\text{ }^\circ\text{C}$  rozkládá na methanol a oxid uhličitý<sup>31</sup> (obr. 16).

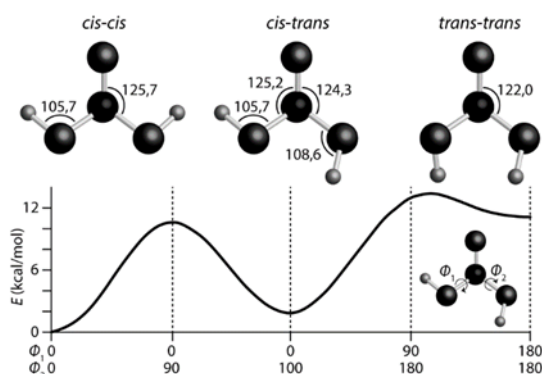
Paralelně s hledáním cest přípravy kyseliny uhličitě probíhaly rovněž *ab initio* výpočty<sup>32–34</sup>, kterými byly u kyseliny uhličitě v plynné fázi získány tři konformace (obr. 17): konformery označované jako *cis-cis* (*c-c*) a *cis-trans* (*c-t*) vykazují na křivce potenciální energie



Obr. 15. Schéma přípravy konformerů methyl-hydrogen-karbonátu



Obr. 16. Schéma rozkladu methyl-hydrogen-karbonátu

Obr. 17. Struktury konformerů vypočítaných metodou *ab-initio*. Číselné hodnoty úhlů jsou uvedeny ve stupních. Křivka odpovídá změně potenciální energie v závislosti na hodnotách dihedrálů úhlů  $\Phi_1$  a  $\Phi_2$  (upraveno podle<sup>33</sup>)

energetické minimum a třetí, *trans-trans* (*t-t*) je konformer s vysokoenergetickým minimem. V procesu rozkladu kyseliny uhličitě na  $\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{CO}_2$  je nejdůležitější konformer *c-t*. *Cis-cis* a *cis-trans* konformery byly spolu s cyklickým dimerem také identifikovány spektroskopicky v argonové matici, která zachytila kyselinu uhličitou z plynného stavu<sup>35</sup>. Získané výsledky mají být dostatečně přesné, aby mohly být použity v radioastronomických pozorováních.

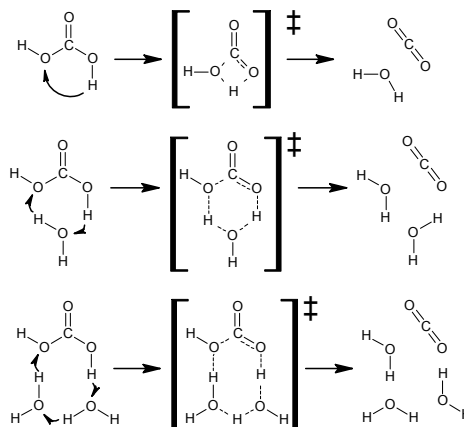
Jakkoliv je výzkum kyseliny uhličitě zaštitěn také možnostmi její spektrální identifikace v pevném stavu (na povrchu Marsu, na satelitech Jupiteru – Europa, Ganymedo a Callisto) nebo ve stavu plynném (povrchy Země, Venuše a Marsu a komet), bylo konstatováno<sup>36,37</sup>, že současnou spektroskopickou instrumentací se doposud její výskyt nepodařilo prokázat a naděje se vkládá do E-ELT (European Extremely Large Telescope), který má dosáhnout potřebného rozlišení alespoň 1 miliardsec; má být instalován v roce 2022.

Pro lepší porozumění reaktivitě vodných karbonátových species<sup>38</sup> byly pomocí simulační techniky AIMD (*ab initio* molecular dynamics) vypočteny aciditní konstanty  $pK_a$  pro jednotlivé konformery. Bylo zjištěno, že *c-c* konformer spontánně disociuje na bikarbonát během několika pikosekund a není ve vodě stálý, zatímco ostatní dva mají relativně dlouhé simulační časy. Simulace ukazují, že konformer *t-t* se symetrickými hydroxyly má  $pK_a = 3,11$  a dva asymetrické hydroxyly konformeru *c-t* mají hodnotu  $pK_a = 2,60$  a  $3,75$ . Celkově vykazují konformery čtyři

hodnoty  $pK_a$  a experimentálně nalezená hodnota je jejich makroskopickým průměrem.

#### 4. Závěr

K vysvětlení otázky, proč je kyselina uhličitá na jedné straně tak překvapivě stabilní v plynném stavu a v bezvodém prostředí a proč na druhé straně se v přítomnosti vody tak rychle rozkládá, přispěli významnou měrou teoretičtí chemici<sup>39–41</sup> vycházející z teorie tranzitního stavu (TST – Transition State Theory). Na základě výsledků stanovených pomocí teorie MP2/aug-cc-pVDZ (Møllerova-Plessetova perturbanční teorie s rozšířenou korelačně konzistentní valence polarizovanou double zeta bázi) získali geometrie stacionárních bodů rozkladu kyseliny uhličitě v nepřítomnosti vody a v přítomnosti jedné a dvou molekul vody, jak je uvedeno na následujícím obr. 18 a tab. I.



Obr. 18. Geometrie rozkladu kyseliny uhličitě

Tabulka I

Závislost poločasu rozpadu kys. uhličitě na počtu molekul vody v tranzitním stavu

Počet molekul vody	$E_a$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$t_{1/2}$ [min]
0	182,0	$9,5 \cdot 10^{10}$
1	113,6	60
2	100,5	2

Pro monomolekulární rozpad konformace *c-t* kyseliny uhličitě, který probíhá přes čtyřčlenný tranzitní stav, byla vypočtena pro teplotu 300 K aktivací energie  $E_a = 43,55$  kcal mol<sup>-1</sup> (182 kJ mol<sup>-1</sup>). Přidáním molekuly vody se vytvoří šestičlenný tranzitní stav a jeho energie se snižuje na hodnotu 27,13 kcal mol<sup>-1</sup> (113,6 kJ mol<sup>-1</sup>) a poločas rozpadu se zkracuje na 10 hodin. Další molekula vody snižuje energii nyní již osmičlenného tranzitního

stavu na  $24,01 \text{ kcal mol}^{-1}$  ( $100,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) a poločas rozpadu aktivovaného komplexu se zkracuje na 2 minuty. Molekuly vody tedy drasticky snižují poločas života kyseliny uhličitě. Osmičlenný tranzitní stav se také předpokládá při rozkladu kyseliny uhličitě katalyzované karboxylovými kyselinami<sup>42</sup>, případně i při jejím autokatalytickém rozkladu<sup>43</sup>. A to je také důvod, proč většina chemiků považuje kyselinu uhličitou za nereálnou. Hovoří-li o kyselině uhličitě, mívají na mysli oxid uhličitý rozpuštěný ve vodě, nikoli samotnou kyselinu uhličitou, tedy roztok  $1,6 \text{ g CO}_2$  ( $0,036 \text{ mol}$ ) v 1 litru vody. Protože 99,8 % molekul  $\text{CO}_2$  je slabě hydratováno, tak pouze 0,2 % vytváří kyselinu uhličitou, a proto roztok vykazuje kyselé vlastnosti v důsledku rovnováhy  $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ .

## LITERATURA

- Liška F.: *Konstituce, konformace, konfigurace v názvech organických sloučenin*. VŠCHT Praha, 2008.
- McMurry J.: *Organická chemie*, VUTIUM a VŠCHT Praha, Brno a Praha 2007.
- Eicher T., Hauptmann S.: *The Chemistry of Heterocycles. Structure, Reactions, Synthesis and Applications*. George Thieme Verlag, Stuttgart. New York 1965.
- Lukeš R.: *Organická chemie I*. Nakl. Čsl. Akademie Věd, Praha 1957.
- Červinka O., Dědek V., Ferles M.: *Organická chemie*. SNTL, Praha 1969.
- Beyer H.: *Organická chemie*. SNTL, Praha 1958.
- Kratochvíl M., Potáček M., Šibor J.: *Principy a modely organické chemie. II*. Masarykova Univerzita v Brně, 2004.
- Liška F.: *Deriváty kyseliny uhličitě* [on line]. ÚOCH-učební materiály. 2005 Dostupné z WWW: <http://UOCH.vscht.cz/cz/download/Uhlicita.pdf>, staženo 14. 10. 2017.
- McBain: *J. Chem. Soc., Trans.* 101, 814 (1912).
- Kern D. M.: *J. Chem. Educ.* 37, 14 (1960).
- Adamczyk K., Prémont-Schwarz M., Pines E., Nibbering E. T. J.: *Science* 326, 1690 (2009).
- Pines D., Ditzkovich J., Mukra Tzach, Miller Y., Kiefer P. M., Daschkraborty S., Hynes J. T., Pines E.: *J. Phys. Chem. B* 120, 2440 (2016).
- Park S. N., Kim C. S., Kim M. H., Lee I. J., Kim K.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 94, 1421 (1998).
- Rudolph W. W., Irmer G., Konigsberger E.: *Dalton Trans.* 2008, 900.
- Vohlídal J., Julák A., Štulík K.: *Chemické a analytické tabulky*, Grada, Praha 1999.
- Ege S.: *Organic Chemistry*. Houghton Wifflin Company, Boston 2004.
- M. Bader: *J. Chem. Educ.* 74, 1160 (1997).
- Galinos A. G., Carotti A. A.: *J. Am. Chem. Soc.* 83, 752 (1961).
- Gattow G., Gerwarth U.: *Angew. Chem., Int. Ed.* 4, 149 (1965).
- Jonsson B., Karlstrom G., Wennerstrom H., Forsén S., Roos B., Almlöf J.: *J. Am. Chem. Soc.* 99, 4628 (1977).
- Nguyen M. T., Ha T.-K.: *J. Am. Chem. Soc.* 106, 599 (1984).
- Moore M. H., Khanna R. K.: *Spectrochim. Acta* 47, 255 (1991).
- Strazzulla G., Brucato J. R., Cimino G., Palumbo M. E.: *Planet. Space Sci.* 44, 1447 (1996).
- Brucato J. R., Palumbo M. E., Strazzulla G.: *Icarus* 125, 135 (1997).
- Hage W., Hallbrucker A., Mayer E.: *J. Am. Chem. Soc.* 115, 8427 (1993).
- Hage W., Hallbrucker A., Mayer E.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 91, 2823 (1995).
- Bernard J., Huber R. G., Liedel K. R., Grothe H., Loerting T.: *J. Am. Chem. Soc.* 135, 7732 (2013).
- Winkel K., Hage W., Loerting T., Price S. L., Mayer E.: *J. Am. Chem. Soc.* 129, 13863 (2007).
- Terlouw J. K., Lebrilla C. B., Schwarz H.: *Angew. Chem., Int. Ed.* 4, 354 (1987).
- Reisenauer H. P., Wagner J. P., Schreiner P. R.: *Angew. Chem., Int. Ed.* 53, 11766 (2014).
- Gattow G., Behrendt W.: *Angew. Chem., Int. Ed.* 11, 534 (1972).
- Mori T., Suma K., Sumiyoshi Y., Endo Y.: *J. Chem. Phys.* 130, 204308 (2009).
- Loerting T., Bernard J.: *ChemPhysChem* 11, 2305 (2010).
- Bucher G., Sander W.: *Science* 346, 544 (2014).
- Bernard J., Seidel M., Kohl I., Liedel K. R., Mayer E., Gálvez Ó., Grothe H., Loerting T.: *Angew. Chem., Int. Ed.* 50, 1939 (2011).
- Reddy S. K., Balasubramanian S.: *Chem. Commun.* 50, 503 (2014).
- Huber S. E., Daenodar S., Kausch W., Kimeswenger S., Probst M.: *AIP Adv.* 2, 032180 (2012).
- Liu X., Lu X., Wang R., Zhou H.: *J. Phys. Chem. A* 114, 12914 (2010).
- Tautermann C. S., Voegelé A. F., Loerting T., Kohl I., Hallbrucker A., Mayer E., Liedl I.: *Chem. Eur. J.* 8, 66 (2002).
- Loerting T., Tautermann C., Kroemer R. T., Kohl I., Hallbrucker A., Mayer E., Liedl K. R.: *Angew. Chem., Int. Ed.* 39, 892 (2000).
- Ludwig R., Kornath A.: *Angew. Chem., Int. Ed.* 39, 1421 (2000).
- Kumar M., Busch D. H., Subramaniam B., Thompson W. H.: *J. Phys. Chem. A* 118, 5020 (2014).
- de Marothy S. A.: *Int. J. Quant. Chem.* 113, 2306 (2013).

**M. Čapek Adamec<sup>a</sup> and F. Liška<sup>b</sup>** (<sup>a</sup> *Department of Education and Human Sciences,* <sup>b</sup> *Department of Organic Chemistry, University of Chemistry and Technology, Prague*): **Carbonic Acid, its Derivatives, its Strength and Stability**

Carbonic acid has provoked interest of chemists for many years due to its evasive nature and difficult isolation. Recently, methods of preparation of carbonic acid in its pure form, enabling one to obtain its measurable characteristics, were developed. The paper introduces some of these methods, connects carbonic acid with a large group of organic compounds and discusses a seeming inconsistency between the observed strength of carbonic acid and theoretic computations based on its structure.

Keywords: carbonic acid, derivatives, stability, acid strength, *ab-initio* calculations