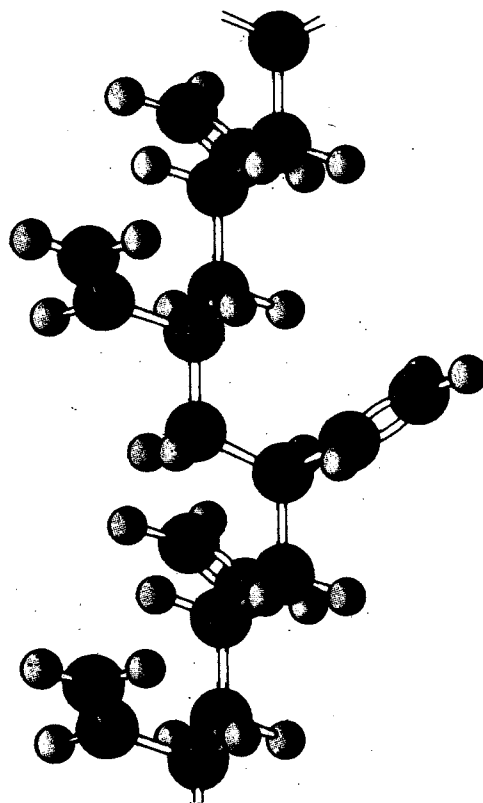


623

G. Natta — M. Farina

Stereochemie organických zlúčenín



alfa

Dielo obsahuje najnovšie poznatky o stereochemii organických zlúčenín. Rozdelené je do deviatich kapitol so záverom.

V jednotlivých kapitolách preberá od základných poznatkov stereochemie štruktúru atómov a molekúl, symetriu molekúl, vplyv štruktúry na dynamiku reakcií, stereochemiu makromolekúl, a to prírodných i syntetických polymérov a pod.

Kniha je určená pre študujúcich na vysokých školách s chemickým zameraním a pre širokú chemickú verejnosť.

Kniha je preklad z talianskeho originálu Giulio Natta — Mario Farina: Stereochimica molecole in 3D, ktorý vydalo vydavateľstvo Arnoldo Mondadori, Milano 1968

Redakcia chemickej literatúry —
vedúca redaktorka Ing. Mária Križová

© Arnoldo Mondadori editore, Milano 1968
Translation © J. Leška, 1974

Obsah

	PREDHOVOR	7
	<i>Stereochémia trojrozmernej molekuly</i>	
I	STEREOCHÉMIA OD PASTEURA PO DNEŠOK Pasteur a rozštiepenie kyseliny vínnej 14 — Atóm tetraedrického uhlíka 16 — Štruktúra cukrov 21 — Dve protichodné teórie cyklických zlúčenín 24 — Klasická a moderná stereochemia 27	11
II	ATÓMY A MOLEKULY Od periodickej sústavy prvkov po Bohrov atóm 31 — Je elektrón vlna alebo častica 35 — Orbitály a sústava prvkov 38 — Chemická väzba a elektrónové javy 42 — Kvantovomechanická teória 47 — Delokalizácia elektrónov a rezonancia 53 — Geometria molekúl 55	30
III	TVAR MOLEKÚL Izoméria alebo násobnosť štruktúr 60 — Rozličné typy stereoizomérie 62 — Konformačná analýza 66 — Výpočet konformačnej energie a tvar zložitejších molekúl 70 — Cyklohexán a cyklické zlúčeniny 75 — Konformácia prírodných látok 79	58
IV	MOLEKULOVÁ SYMETRIA Čo je symetria 84 — Prvky a operácie symetrie 86 — Ako treba skúmať molekuly, ktoré nie sú tuhé 92 — Izoméria bez osobitného centra 103	83
V	NIEKTORÉ ASPEKTY DYNAMIKY REAKCIÍ Hybná sila chemických reakcií 107 — Rýchlosť a mechanizmus reakcie 109 — Ako sa menia molekuly 111 — Stereošpecifické reakcie 117 — Kinetická a termodynamická kontrola 122 — Asymetrické syntézy 125	105

VI	STEREOCHÉMIA MAKROMOLEKÚL	131
	Syntetické polyméry 132 — Metalorganické katalyzátory 136 — Dve nové adjektíva: izotaktický a syndiotaktický 139 — Stereošpecifické polymerizácie 143 — Mechanické vlastnosti polymérov 147	
VII	BIOLOGICKÉ MAKROMOLEKULY	154
	Polysacharidy 155 — Štuktúra proteínov 159 — Globulárne proteíny 163 — Dvojitá skrutkovica dezoxiribonukleovej kyseliny (DNA) 166 — Zdvojenie DNA a kód pre syntézu proteínov 169	
VIII	ŠTRUKTÚRA A VLASTNOSTI CHEMICKÝCH ZLÚČENÍN	174
	Topenie molekulových kryštálov 175 — Účinok liekov 179 — Enzýmové reakcie 184 — Chemický proces videnia 188	
IX	PÔVOD OPTICKEJ AKTIVITY	192
	Nebiologické hypotézy 194 — Biologické hypotézy 197 — Niektoré experimentálne overenia 199	
	<i>Dodatky</i>	
I	EMANUELE PATERNÒ A TEÓRIA TETRAEDRICKÉHO UHLÍKOVÉHO ATÓMU	209
II	NÁZVOSLOVIE OPTICKÝCH STEREOIZOMÉROV	212
III	PRVKY A GRUPY SYMETRIE	217

Predhovor

Táto kniha prehľadne opisuje krátku históriu a výklad stereochemie, t. j. vedného odboru, ktorý sa zaoberá priestorovou štruktúrou molekúl a vzťahmi medzi štruktúrou a vlastnosťami hmoty. Napísali sme ju preto, aby sme oboznámili čitateľa so závažnými chemickými problémami dneška. Úspechy modernej chémie (za modernú považujeme chémiu posledných 30 až 40 rokov) sú späté priamo s vývojom nových teórií síl, ktoré viažu atómy navzájom, a s objavením nových metód výskumu molekulovej štruktúry, mimoriadne rýchlych a efektívnych. Tieto okolnosti vypestovali v mladšej generácii chemikov jemnosť, pre ktorú sú aspekty trojrozmerného chápania stavby molekúl užitočné nielen pri usporiadaní tried určitých javov, ale tvoria základ pre správne vysvetlenie reaktivity a vlastnosti molekúl. V dnešnom úsilí vniesť svetlo do oblasti biologických javov, alebo inak pochopiť chemické deje v biologických procesoch, je nevyhnutné používať stereochemické metódy v širokom meradle a pohybovať sa v termínoch trojrozmerného priestoru.

Opis molekuly v tejto knihe však nie je obširným výkladom alebo stereochemickou monografiou; chýba mu úplnosť a systematickosť, od ktorých sme vedome upustili pre ľahké pochopenie obsahu a pre vzbudenie záujmu o výklad.

Kniha je určená pre širšiu verejnosť, u ktorej sa však predpokladajú základné chemické vedomosti na úrovni strednej, prípadne vysokej školy, a ktorá si chce doplniť vedomosti poznatkami z hraničných odborov. Veľmi často je reč chemika nezrozumiteľná fyzikovi alebo biológovi (a obrátene) viac ako niektorá iná z toho dôvodu, že základné vzdelanie poskytuje len elementárne a urýchlene podávané vedomosti. Táto okolnosť sa stáva tým závažnejšou, čím väčšie nároky sa kladú na prácu v skupine, a čím je táto práca špecializovanejšia. Domnievame sa, že sme oprávnení urobiť pokús v tomto smere. A ak potom knihu priaznivo prijmú naši kolegovia chemici a ak bude pre nich užitočná, nebudeme pochybovať, že sme dosiahli svoj cieľ.

Knihu sme napísali v období od začiatku roku 1966 do leta 1967. Text sme ďalej dôkladne prekontrolovali a doplnili v júli 1968. Táto kontrola nám okrem iného umožnila zahrnúť do textu niektoré zaujímavé výsledky, ktoré sme najnovšie dosiahli v našich laboratóriách.

Nie je možné zaoberať sa vedeckým vývojom bez toho, aby sme nespomínali tých, ktorí sa na tomto vývoji zúčastňovali. Tých, ktorí najviac prispievali k vybudovaniu modernej stereochemie, často citujeme v texte. Chceme však osobitne spomenúť aj mnohých tých, ktorí k tomuto vývoju prispeli, no v texte nie sú spomínaní. Chceme obzvlášť vyzdvihnúť, že všetko, o čom sa hovorí v VI. kapitole, ako aj opis stereošpecifických polymerizácií, je výsledkom práce celej školy. Všetkým, ktorí s nami spolupracovali, chceme vysloviť srdečnú vďaku.

Miláno, júl 1968.

Giulio Natta
Mario Farina

Uplynuli tri roky odvtedy, čo mi vydavateľ navrhol, aby som napísal knihu o stereochemii. Uvítal som podnet s veľkou radosťou a s rozhodnutím čo najviac k dielu osobne prispieť. Avšak mnohé povinnosti v ostatnom čase mi nedovolili plne sa venovať tomuto úmyslu. Ak táto kniha teraz vychádza, väčšiu zásluhu na tom má môj spolupracovník Mario Farina, ktorý sa z veľkej časti zúčastňoval na napísaní rukopisu a ktorému touto cestou ďakujem.

Miláno, júl 1968.

Giulio Natta

STEREOCHÉMIA TROJROZMERNEJ MOLEKULY



I

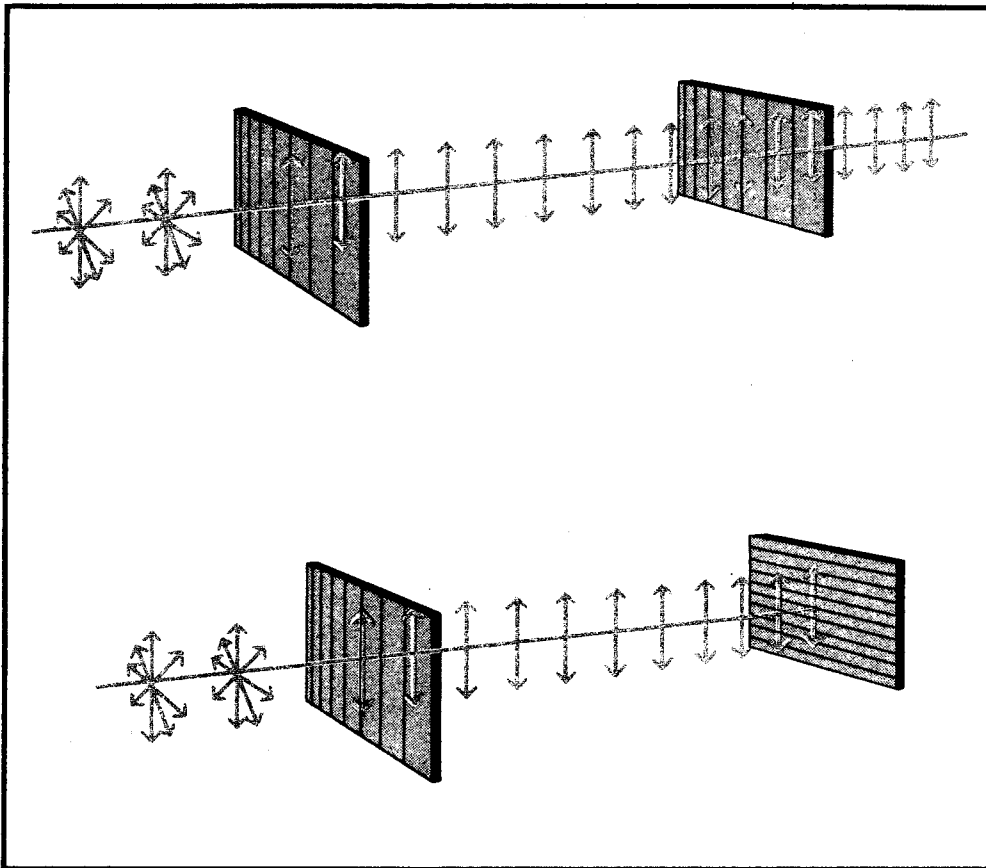
Stereochémia od Pasteura po dnešok

LOUIS PASTEUR ako 26-ročný urobil prvý zo svojich početných objavov, ktorým sa zaradil medzi najväčších chemikov a biológov minulého storočia. Revolučná vlna, ktorá sa v r. 1848 prehnala Európou, pravdepodobne zapôsobila aj na mladého študenta v École Normale v Paríži. Isté však je, že intuícia, pozorovacia schopnosť a experimentálna presnosť tohto muža viedli k revolúcii vo vede a k vytvoreniu nového odboru.

Je takmer nemožné dodatočne hodnotiť veľkosť jeho osobnosti, ktorá sa uplatňovala pri prekonávaní ťažkostí a ktorá určovala hranice jeho ľudských a intelektuálnych možností. Sám nielen ako alpinista, ale i ako učenec prejavil nevšednú odvahu, s ktorou vkročil na neznáme pole, a ukázal, že všetko sa stáva ľahkým, keď sa často opakuje, i keď skoro vždy sa najprv tápa v neistote, bez opory a s nepredvídaným výsledkom. Cesta sa zvyčajne otvorí iba po riskantnom kroku, fyzickom alebo intelektuálnom. Často je potrebné mnoho rokov práce, pretože aj pozorované fakty sa vždy objasňujú iba racionálnou analýzou. V prípade Pasteura bolo potrebných ďalších 26 rokov, keď JACOBUS VAN'T HOFF mohol úspešne interpretovať v konečnej forme svoje experimenty, a keď vytvoril teóriu priestorového usporiadania organických molekúl.

Avšak vráťme sa na začiatok. Prvá polovica osemnásteho storočia bola zlatým vekom geometrickej optiky; jav difrakcie, interferencie a polarizácie lúča intenzívne študovali mnohí učitelia francúzskej školy, ako FRESNEL, MALUS, BIOT a ARAGO. Najmä štúdium lineárnej polarizácie a rotácie roviny polarizácie pritiahlo veľmi skoro horlivcov k skúmaniu vzťahov medzi týmito javmi a štruktúrou hmoty.

Podľa vlnovej teórie môžeme chápať lúč ako elektromagnetické vlnenie, ktoré sa šíri veľmi rýchle (300 000 km za sekundu) a priamočiaro. Elektrické pole (a k nemu prináležiace magnetické) osciluje v smere kolmom na smer lúča, pričom vytvára vlnu, ktorej dĺžka určuje farbu svetelného

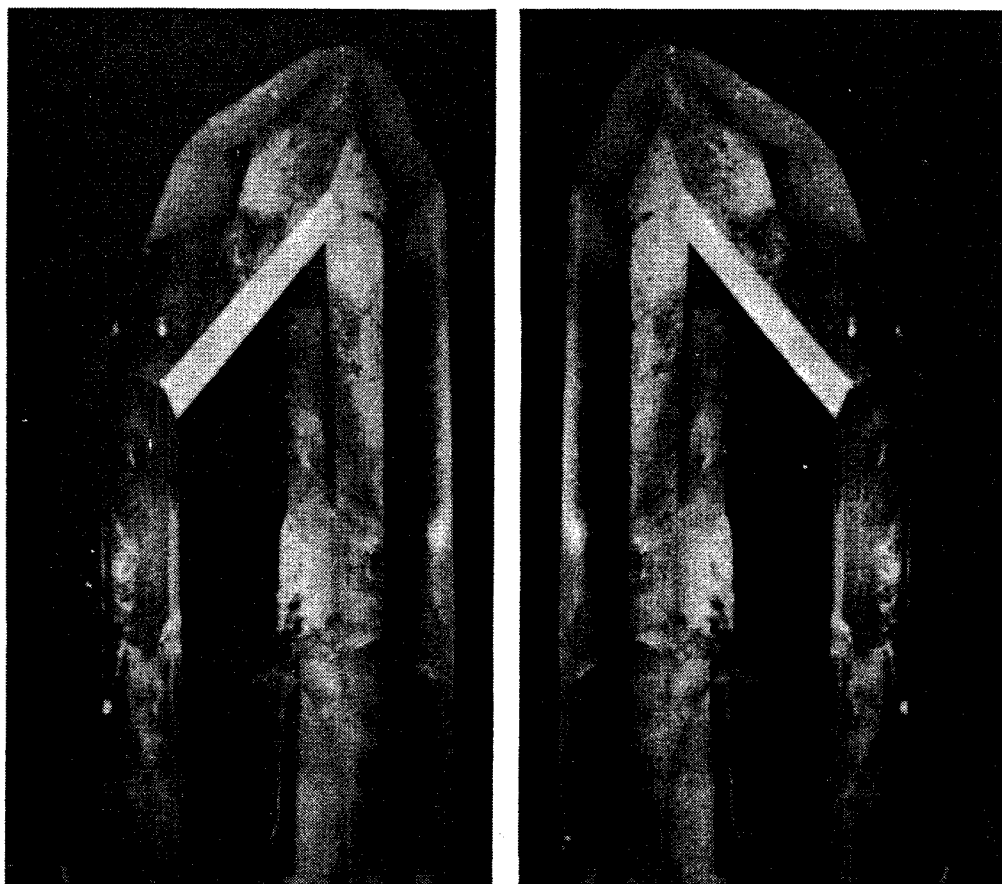


Obr. 1. Keď prechádza svetelný lúč cez hranol (nicol) alebo cez polaroidickú doštičku, polarizuje sa lineárne, t. j. vlnenie sa šíri v definovanej rovine. Druhý polarizátor, nastavený paralelne k prvému, prepúšťa polarizovaný lúč. Ak je však nastavený kolmo, lúč zhasne úplne.

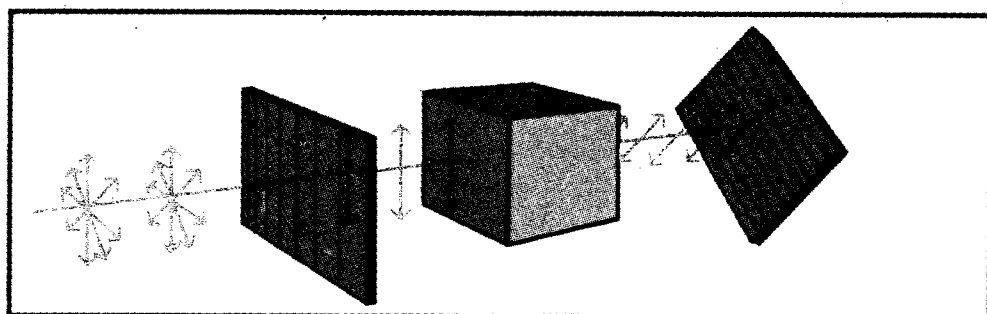
lúča. V lúči, polarizovanom lineárne, ktorý dostaneme pomocou hranola (nicola), je rovina vlnenia fixovaná (*obr. 1*). Ľudské oko nerozlišuje polarizovaný lúč od obyčajného, ale jav možno pozorovať pomocou iného polarizátora, napr. pomocou polaroidických okuliarov. Ten, kto vedie automobil, alebo kto rád chytá ryby na brehu jazier, vie, že nepríjemné reflexy slnka sa odstránia týmito okuliarmi, alebo že stačí iba jednoduché naklonenie hlavy a reflexy takisto zmiznú. Keď odstránime tieto nepríjemné reflexy pre vlastné pohodlie, vlastne realizujeme — bez toho, že by sme si to uvedomovali — systém dvoch polarizátorov (hladký povrch vody a asfaltu v určitých podmienkach sú účinnými polarizátormi), analogických v podstate s tými, ktoré používajú chemici pri svojich výskumoch.

Skoro sa zistilo, že určité látky, ako napr. kremeň, sú schopné otočiť rovinu polarizácie o určitý uhol. Exaktnejšie sa zistilo, že doštičky kremeňa, získané z určitých kryštálov otáčali rovinu polarizácie doprava, kým doštičky získané z iných kryštálov mali opačný účinok.

Pozorná morfológická skúška ukazuje, že kryštály s takýmito vlastnosťami nie sú symetrické, t. j. nie sú rovnaké vzhľadom na samotný obraz v zrkadle. Prítomnosť určitých malých plôšok, opačne orientovaných (hemiedrické plôšky), ich uvádza do vzťahu analogickému vzťahu pravej a ľavej ruky, ktoré sú jedna k druhej zrkadlovým obrazom, ale nedajú sa stotožniť (*obr. 2*). Určitý špeciálny kryštál kremeňa (len ak nie je dvojité) nie je stotožniteľný s vlastným zrkadlovým obrazom. Môžeme rozlíšiť dve odlišné triedy kryštálov, z ktorých jednu budeme nazývať pravou a označíme



Obr. 2. Dva enantiomorfné kryštály kremeňa. Ich tvary sú navzájom zrkadlovými obrazmi, ktoré sa nedajú stotožniť. Za účelom porovnávania bolo by vhodné skúmať ideálne kryštály. I v nich však prítomnosť hemiedrických plôch, orientovaných opačne, znemožňuje stotožnenie.



Obr. 3. Ak lúč polarizovaného svetla prechádza cez opticky aktívnu látku, rovina polarizácie zmení polohu otočením o určitý uhol. Veľkosť uhla rotácie sa zistí pomocou druhého polarizátora. Poloha, v ktorej polarizovaný lúč zhasne, sa porovnáva s polohou zhasnutia, ktorú zistíme za neprítomnosti opticky aktívnej látky. S modernými fotoelektrickými polarimetrami sa môžu merať uhly s presnosťou desiatistíciny stupňa. Veľkosť optickej aktivity (alebo rotačná schopnosť) sa vyjadruje ako špeciická aktivita $[\alpha] = \alpha/d \cdot l$, kde d je hustota zmesi (ak je to čistá kvapalina) alebo jej koncentrácia (ak je to roztok), vyjadrená $[g/cm^3]$ a l je dĺžka polarimetrickej trubice v decimetroch. Rotačná schopnosť sa mení s teplotou a s vlnovou dĺžkou použitého svetla; na tento účel sa používa monochromatické svetlo, najčastejšie čiara D sodíka. Najpresnejšie sa meria optická aktivita tak, že sa meria pri rozličných vlnových dĺžkach a nanesie sa krivka rotačnej disperzie ($[\alpha]$ ako funkcia vlnovej dĺžky λ).

ju znakom D a druhú ľavou a označíme ju znakom L. Všetky pravé kryštály majú ten istý účinok na polarizované svetlo, t. j. otáčajú polarizované svetlo doprava, a naopak, kryštály ľavé (ktoré nazývame antipódmami alebo enantiomorfmi pravých) ho otáčajú doľava (*obr. 3*).

Určil sa tak významný vzťah medzi kryštalickou štruktúrou a optickou aktivitou (tak sa nazýva jav otáčania roviny polarizácie). Avšak neskoršie zistené fakty skomplikovali a urobili podstatne zaujímavejším tento jav. Pomocou jednoduchého aparátu, nazvaného polarimeter, sa zistilo, že určité chemické látky rastlinného alebo živočíšneho pôvodu vykazovali optickú aktivitu aj v kvapalnom stave, v roztoku alebo priamo v plynnom stave. Terpén, gáfor (získaný z borovice sosny) a ďalej vodné roztoky cukru vyvolávajú nepochybnú merateľnú rotáciu. Čomu pripísať tento jav? Určite nie kryštálom, ktoré sú rozložené účinkom teploty alebo rozpúšťadla; príčina javu sa musela hľadať na elementárnejšej úrovni štruktúry. A tu sa začali Pasteurove objavy.

PASTEUR A ROZŠTIEPENIE KYSELINY VÍNNEJ

Kyselina vínna je vedľajším produktom alkoholického kvasenia, ktorý sa získa vo veľkých množstvách z vínného kameňa, vylúčeného na stenách sudov a ktorý má v súčasnosti mimoriadny význam pri príprave osviežujúcich nápojov. V čase Pasteura jej štruktúra nebola ešte celkom známa; vedelo sa, že má vzorec $C_4H_4O_6$ a je opticky pravotočivá. Prvé Pasteurovo pozorovanie bolo morfológické a kryštalografické. Tvar kryštálu kyseliny vínnej nie je symetrický v tom, že ak je kryštál aj idealizovaný, nie je stožníteľný s vlastným zrkadlovým obrazom. Podobne ako pri kremeň existujú hemiedrické plôšky, ktoré sú však vždy orientované v tom určitom smere. Na rozdiel od kremeňa, ktorý je nerozpustný a topí sa iba pri vysokej teplote, kyselina vínna je opticky aktívna i vo vodnom roztoku. Pasteur tak prišiel na myšlienku, že existuje súvis medzi asymetriou tvaru a optickou rotáciou v roztoku. Riadiac sa touto hypotézou, urobil pokusy s racemickou kyselinou vínnou, ktorá je aj vedľajším produktom pri výrobe vína. Táto zlúčenina bola už známa, vedelo sa, že má také isté zloženie ako pravotočivá kyselina vínna, rozdiel bol však v tom, že bola opticky inaktívna. Pasteur vzal jeden so svojich roztokov a nechal ho vykryštalizovať v nádeji, že potvrdí svoju hypotézu. Ak totiž látka bola opticky inaktívna, jej kryštalický tvar musel byť symetrický. Avšak výsledok bol nepredvídaný. Pomocou šošovky pozoroval, že každý kryštál mal hemiedrické plôšky, tie však boli pri rozličných kryštáloch orientované alebo doprava, alebo doľava. S veľkou trpezlivosťou oddelil kryštály oboch kryštalických foriem, odmeral polarimetrom optickú aktivitu a dostal zaujímavý výsledok. Jeho racemická kyselina vínna bola rozdelená na dva antipódy, na formu pravú a ľavú. Dva roztoky skutočne ukazovali opačnú optickú aktivitu. Takto získaná pravotočivá kyselina bola úplne identická s tou, ktorá sa predtým študovala, kým ľavotočivá mala tiež rovnaké chemické a fyzikálne vlastnosti s výnimkou optickej otáčavosti. Okrem toho, ak sa zmiešali rovnaké množstvá antipódov a nechali rýchle vykryštalizovať, poskytli opäť racemickú kyselinu.

Význam objavu je viacnásobný; ukázalo sa, že určité látky môžu jestvovať v antipódnych formách s opačným účinkom na polarizovaný lúč a že iné látky sú opticky inaktívne z toho dôvodu, že sa kompenzuje účinok pravej a ľavej formy, ak sú zastúpené v rovnakom množstve (v súčasnosti sa tieto látky všeobecne nazývajú racemáty). Opäť sa potvrdil vzťah medzi optickou aktivitou a kryštálovou asymetriou. Navyše to všetko napovedalo, že asymetria je jav podmienený hlbšími príčinami, ktorého kryštalografický aspekt je iba jeho jednoduchým dôsledkom. Bolo nevyhnutné prepracovať sa k elementárnejšej štruktúrnej jednotke, ktorá už bola známa ako molekula. Avšak štruktúrna teória bola v tom čase na veľmi nízkej úrovni, tak nemohla dať odpoveď na tento problém. Pasteur dospel až k požiadavke štruktúry vnútorne nesymetrickej, ale nemohol sa dostať ďalej. Bolo treba čakať na ďalšie poznatky a na ďalších bádateľov, aby urobili ďalšie kroky vpred.

Nemožno popierať, že celý rad šťastných okolností pomáhal Pasteurovi pri jeho výskume. Vínan je jednou z veľmi mála látok, ktoré podliehajú spontánnemu štiepeniu sa na antipódy a štiepenie sa ďalej uskutočňuje len trochu nižšie 27 °C. Keby Pasteur bol pracoval v podmienkach južného horúceho leta a nie v Paríži, stal by sa slávnym niektorý iný chemik. Predsa však jasne ukázal, že bol schopný využiť toto šťastie. V priebehu menej než jedného desaťročia práce v tomto odbore izoloval štvrtý typ kyseliny vínnej s odlišnou štruktúrou, než mali predchádzajúce formy, a ktorá nebola schopná štiepiť sa na antipódy (kyselina mezovínna). Objavil taktiež ďalšie dve základné metódy štiepenia racemátov, ktoré sa dodnes všeobecne používajú.

Analógia s pravou a ľavou rukou nám bude ešte užitočná. Pripusťme, že máme k dispozícii dve rovnaké rukavice, povedzme, pravé. Na jednu ruku natiahneme rukavicu ľahko, na druhú sa nám to nepodarí. Keby sme mali pravú látku, napr. kyselinu D-vínnu, a necháme ju reagovať s racemickou zmesou inej látky, napr. amínu (ktorého formy označíme D' a L'), vzťah medzi rukou a rukavicou nám napovie, že kombinácia D—D' bude pri reakcii uprednostnená pred kombináciou D—L'. Medzi dvoma kombináciami už nejestvuje vzťah zrkadlových obrazov (zrkadlové obrazy by boli L—L' a L—D'), ale vzťah diastereoizomérie alebo čiastočnej odlišnosti foriem vzhľadom na priestorový tvar. Kombinácie D—D' a D—L' sú diastereoizoméry alebo diaizoméry a majú odlišné vlastnosti; líšia sa v rozpustnosti, v teplote topenia, v rýchlosti vzniku alebo rozkladu. V podstate formy D—D' a D—L' možno navzájom oddeliť napr. frakčnou kryštalizáciou, a ak sa dajú rozštiepiť na komponenty, môžeme získať D' a L' osobitne viac alebo menej čisté.

V roku 1858 Pasteur publikoval výsledky výskumu účinku plesne *Penicillium glaucum* na racemický vínan. V zmesi D a L vínanu pleseň rýchlejšie premieňa formu D, a preto, ak proces prerušíme v určitom stupni premeny, môžeme získať formu L dostatočne čistú. Je to biochemická metóda štiepenia, ktorá poskytuje možnosť rozmanitých aplikácií. Tento proces, logicky nadväzujúci na opísaný chemický dej medzi opticky aktívnymi

látkami, nás vedie k inému základnému problému, a to k problému asymetrie živých organizmov. Videli sme hneď na začiatku, že látky, ktoré vykazovali optickú aktivitu v kvapalnom stave, boli rastlinného alebo živočíšneho pôvodu. Nie je to náhoda, že len živé organizmy majú schopnosť vybrať jeden z dvoch antipódov podľa modelu ruky a rukavice; je to preto, že sú asymetrické. Základnou stavebnou jednotkou škrobu a celulózy je glukóza, pričom z dvoch foriem D a L jestvuje len jedna (aspoň v rozhodujúcej prevahe), a to forma D. Ďalej každá z aminokyselín, tvoriaca súčasť proteínov, hoci môže v podstate jestvovať vo dvoch formách, vyskytuje sa však vyše 99 % vo forme L.

Látky opticky aktívne, ktoré sa nachádzajú v prírode alebo v laboratóriu, sú viazané priamo alebo nepriamo na živé organizmy, alebo sú produktom štiepenia, ako napr. vínany. Avšak v takom prípade máme rovnakú pravdepodobnosť na získanie pravej alebo ľavej formy. Problém je príliš dôležitý, než aby sme ho vyčerpali v tejto knihe. Zahrňuje súčasne problém pôvodu optickej aktivity na zemi, a teda priamo alebo nepriamo aj problém života. Prv ako budeme o tomto probléme písať podrobnejšie, vyjasníme a rozšírieme si naše základné poznatky.

ATÓM TETRAEDRICKÉHO UHLÍKA

Prvý rozhodujúci krok v štruktúrnej teórii organickej chémie urobil nemecký chemik AUGUST KEKULÉ, keď za základ štruktúry organických molekúl určil štvormocenstvo uhlíka. V rokoch 1858 až 1865 vypracoval teóriu, ktorá veľmi dobre vystihovala štruktúru organických molekúl a predstavovala jednotný základ pre štruktúrne problémy. Podľa tejto teórie atóm uhlíka je štvormocný, t. j. môže sa viazať na ďalšie štyri atómy, napr. štyri atómy vodíka. Navyše atómy uhlíka sa môžu viazať navzájom a tvoriť reťazce alebo kruhy rozličnej veľkosti. Reťazce a kruhy sa môžu ďalej vetviť, prípadne viazať sa na iné atómy (kyslík, dusík, síru atď.) alebo skupiny atómov, ktoré nazývame funkčnými skupinami (*tab. 1.*). Takmer vo všetkých zlúčeninách uhlík považujeme za štvormocný, pričom však pripúšťame možnosť aj menšieho počtu atómov alebo väzieb. V takých prípadoch zlúčeniny majú typické správanie sa, t. j. ľahko podliehajú adičným reakciám, majú snahu nasýtiť sa a vytvárať maximálny stupeň kombinácií. Kekulé predpokladal, že tieto zlúčeniny v určitom zmysle nie sú nasýtené (ešte aj v súčasnosti ich označujeme ako nenasýtené) a formuloval ich s násobnými väzbami medzi atómami, napr. $C=C$, $C=O$ atď. Adíciou dvoch atómov vodíka sa odstráni jedna z dvoch väzieb a dostaneme formálne i prakticky nasýtenú zlúčeninu.

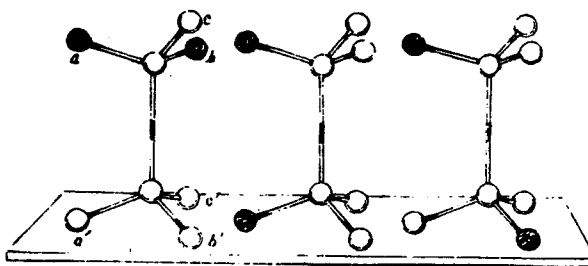
Od toho času bolo možné písať štruktúrne vzorce organických zlúčenín a uskutočniť ich klasifikáciu podľa funkčných skupín. Určitej triede zlúčenín (alkoholy, kyseliny, amíny atď.) možno prívlastniť reaktivitu, ale každá zlúčenina sa líši od ostatných špecifickými fyzikálnymi (ako

SYMBOLIKA A NÁZVOSLOVIE ORGANICKEJ CHÉMIE¹⁾

$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	CH_3-CH_3	etán
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}$	etanol
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{NH}_2 \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	etylamín (etánamín)
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	etylén
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	$\text{CH}\equiv\text{CH}$	acetylén
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	CH_3-CHO	acetaldehyd (etanal)
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$	acetón (propanón)
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array}$	CH_3-COOH	kyselina octová (etánová)

¹⁾ Štruktúrne vzorce organických zlúčenín sa ešte i dnes píše Kekulého spôsobom. V prvom stĺpci je úplný štruktúrny vzorec, v druhom je pološtruktúrny vzorec (viac používaný) a v treťom názov zlúčeniny.

Obr. 4. Vpravo je jedna strana z časopisu „Giornale di Scienze Naturali ed Economiche“ vydaného v Palerme v r. 1869; tento dokument má veľký historický význam, pretože sa v ňom uvádza prvý raz predstava tetraédrového uhlíka. Vedľa je titulná strana časopisu. Úplnejšia ukážka pôvodnej práce Paterna je uvedená v dodatku I.



È superfluo dire che questo non è altro che un modo di rappresentare i fatti, e che tutte queste idee hanno bisogno di prova sperimentali.

Le esperienze narrate non solo fanno sparire l'unico caso nel quale sarebbe stato necessario di ammettere una diversità fra le quattro valenze dell'atomo del carbonio, ma sono un nuovo argomento che può concorrere insieme a molti altri per dimostrare che le affinità del gruppo C^*X^4 sono equivalenti. Infatti, che che ne sia delle esperienze di Hübnér, si può ammettere che il cloruro di etile biclorurato, il quale dà acetato potassico per l'azione della potassa alcoolica, abbia i tre atomi di cloro connessi col medesimo atomo di carbonio, e che sia perciò identico al corpo della stessa formula che si otterrebbe per l'azione del percloruro di fosforo sul cloruro di acetile, nel caso in cui si riuscissero a vincere le difficoltà sperimentali (1). Ora trattando il clorale col percloruro di fosforo, nel composto C^*HCl^3 che si forma, resta non sostituito dal cloro quell'atomo d'idrogeno che nell'aldeide CH^*COH , da cui il clorale CCl^*COH deriva, è connesso al carbonio ossidato; mentre nel C^*HCl^3 ottenuto da Regnault è appunto l'atomo d'idrogeno che è connesso al carbonio ossidato che è sostituito per primo; infatti quest'ultimo composto si forma dal cloruro di etile biclorurato che può, per quanto si è detto sopra, considerarsi come un derivato del cloruro di acetile.

Dunque questi due atomi d'idrogeno connessi a due atomi di carbonio diversi, ma

(1) L'isomeria di due composti $C^*H^2Cl^2$, che contengono i tre atomi di cloro connessi con lo stesso atomo di carbonio, può spiegarsi solo ammettendo che le quattro affinità dell'atomo del carbonio siano differenti, e che inoltre le due valenze che si neutralizzano scambievolmente siano di un ordine diverso. Però supponendo anche la possibilità di un simil fatto, nel caso nostro non sarebbe applicabile, perchè il dimetile, del quale tanto il cloruro di etile quanto l'acido acetico possono considerarsi come derivati, si forma dal congiungimento dei residui di due molecole perfettamente simili d'ioduro di metile.

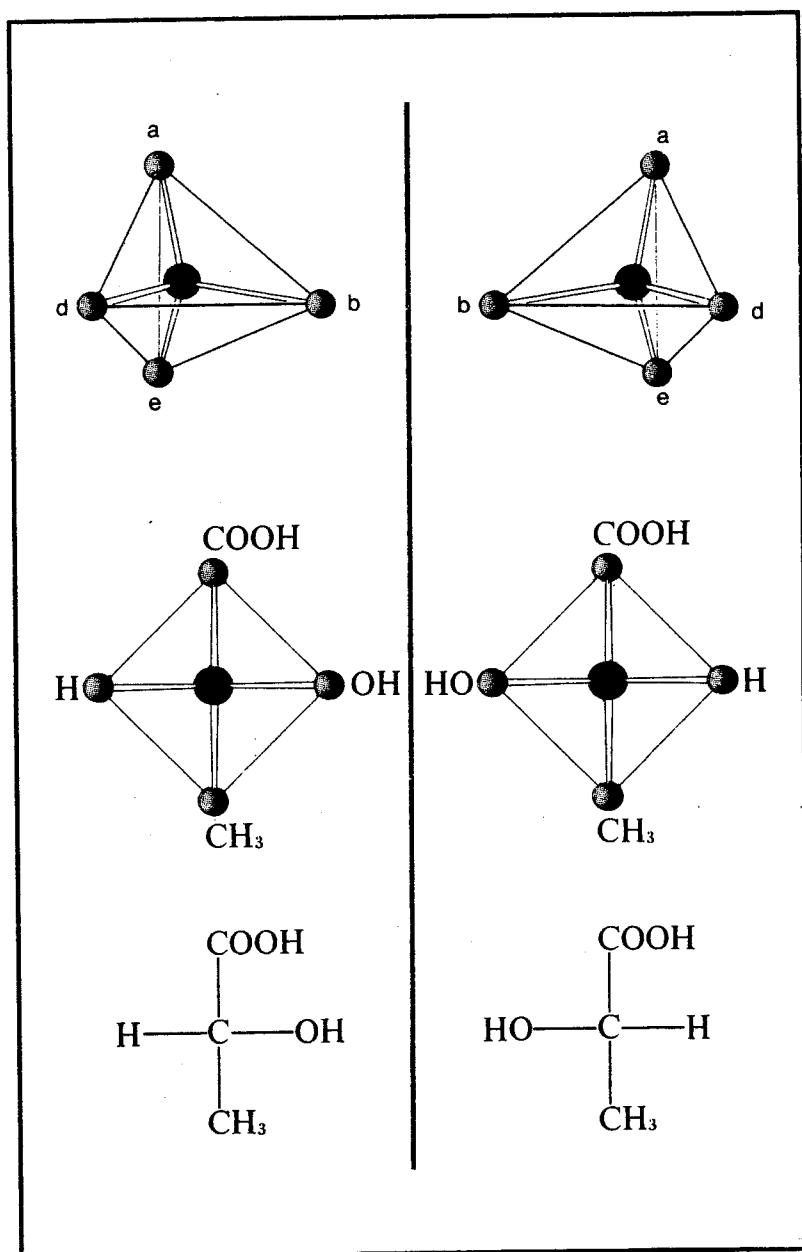
napr. bod topenia alebo varu, rozpustnosť) a chemickými vlastnosťami (väčšia alebo menšia reaktivita oproti tomu istému reagensu atď.).

Kekulého štruktúrna teória je základom celej organickej chémie a treba povedať, že zohrala vynikajúcu úlohu prv, než sa objavili moderné interpretácie chemickej väzby, založené na rozsiahlejších a fundovanejších poznatkoch atómových javov.

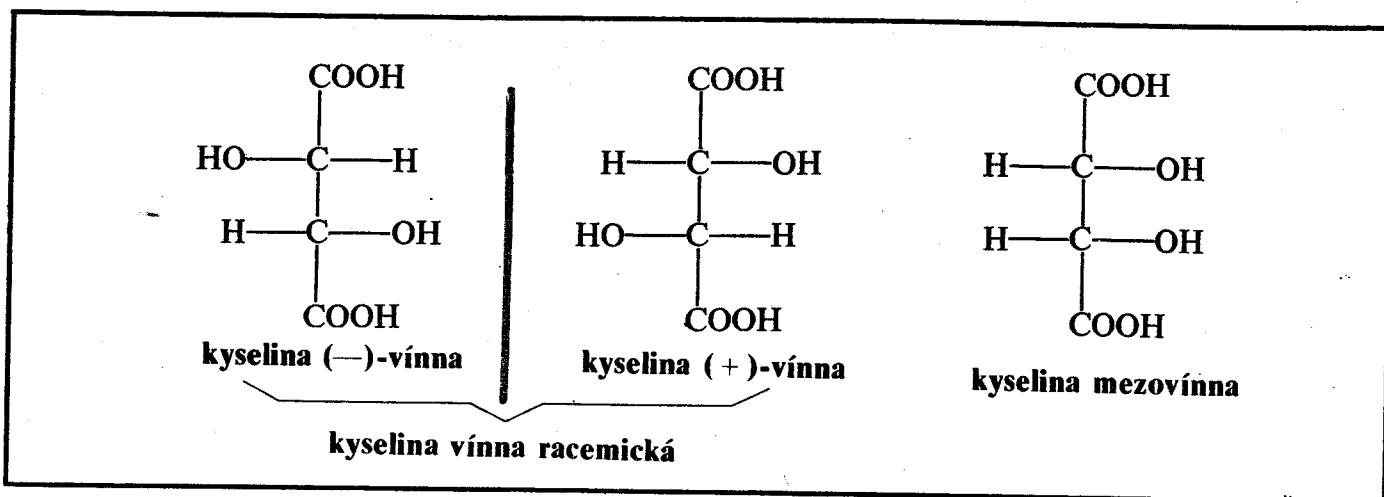
Vykonal sa ďalší závažný krok, ktorý poskytol potenciálnu možnosť rozriešiť aj stereochemické problémy. Roku 1874 urobili dvaja vedci veľký krok dopredu, a to: Holanďan JACOBUS VAN'T HOFF a Francúz JOSEPH ACHILLE LE BEL. Obidvaja spolužiaci zo štúdií v Paríži dospeli navzájom nezávisle v podstate analogickým uzáverom. Uvádžeme tu formuláciu van't Hoffa, ktorá je úplnejšia a známejšia, a ktorú môžeme stručne vyjadriť takto: Ak chceme dosiahnuť uspokojivú zhodu teórie s experimentálnymi faktmi, musíme pripustiť, že valencie uhlíka smerujú do rohov tetraédra.

V záujme pravdy treba povedať, že túto hypotézu formuloval už niekoľko rokov predtým EMANUELE PATERNO (obr. 4) v publikácii uverejnenej

v Palerme r. 1869 (v prílohe I je uvedený originálny text). Avšak Paternò nedoviedol svoju hypotézu do dôsledku, a tak racionálny aspekt, ktorý z nej vyplynul pre optickú aktivitu organických zlúčenín, sa stal trofejou dvoch šťastnejších cudzích vedcov. V čase van't Hoffa bolo známych len trochu viac ako desať opticky aktívnych zlúčenín, ktorých štruktúra bola už určená. Všetky tieto zlúčeniny sa vyznačovali osobitnou vlastnosťou, a to, že obsahovali atóm uhlíka, na ktorý sa viazali štyri rozličné substituenty (budeme ho označovať C_{ABDE}). Centrálny atóm, na ktorý sa viažu štyri rozličné substituenty, je modelom, na ktorom sa dá ukázať existencia dvoch foriem. Tieto formy sú vo vzťahu predmetu a jeho zrkadlového obrazu. Skutočnosť, že jestvuje len jedna zlúčenina typu C_{AABB} a C_{AABD} , dovoľuje vylúčiť iné možnosti priestorových modelov, ako napr. štvorec



Obr. 5. Látka môže existovať vo forme antipódov len vtedy, keď obsahuje tetraédrový uhlík typu C_{ABDE} a ak súčasne neobsahuje uhlík typu C_{AABB} . Model v ľavej hornej časti obrázku je zrkadlovým obrazom modelu v pravej hornej časti; modely sa nedajú navzájom stotožniť. Konvenčne zobrazujeme trojrozmerné štruktúry tak, že na tetraéder, ktorý sa opiera o podložku hranou, sa pozeráme zhora. Horná hrana je paralelná s podložkou a v priemete pretína spodnú hranu pod uhlom 90° . Ak si odmyslíme obrysy tetraédra ako geometrického telesa, dostaneme Fischerovu projekciu molekuly. V našom prípade je na obrázku Fischerov vzorec kyseliny mliečnej ľavotočivej (vľavo) a pravotočivej. Na tejto projekcii (dolu) vertikálne väzby smerujú pod rovinu nákresu, kým horizontálne smerujú nahor.



Obr. 6. Vzorce vo Fischerovej projekcii.

Zľava: kyselina vínna ľavotočivá, ďalej pravotočivá a kyselina mezovínna. Konfigurácia dvoch asymetrických atómov je v prvých dvoch zlúčeninách navzájom rovnaká, v tretej majú obidva asymetrické uhliky konfiguráciu navzájom opačnú.

alebo štvorbokú pyramídu. Atóm typu C_{ABDE} , ktorý dovoľuje existenciu dvoch antipódnych štruktúr, sa nazýva asymetrický uhlík. Tento uhlík skutočne vylučuje prítomnosť nejakého prvku symetrie zrkadlenia (obr. 5).

Van't Hoffove predstavy, zhrnuté v jeho knihe *Umiestnenie atómov v priestore*, znamenajú začiatok vývoja prísne logického systému klasickej stereochemie. Opierajúc sa o určitý obmedzený počet údajov, van't Hoff s úspechom rozriešil všetky dôležitejšie štruktúrne problémy súčasnosti a formuloval predpoveď určitých nových javov, ktorých pravdivosť sa overila zhruba za šesťdesiat rokov (napr. stereoizoméria alénov). Dnes vieme, že van't Hoffove hypotézy, i keď boli správne, zakladali sa na neznámych faktoch (napr. izoméria substituovaných difenylov bola objavená až v r. 1922), a preto mohli byť dokázané až na určitej úrovni interpretácie po objavení sa nových metód štúdia a nových experimentálnych metód. Situácia, ktorá vznikla tým, že sa jeden z jeho postulátov dostal do pochybností, si vyžiadala novú formuláciu stereochemie (bližšie v kapitole III a IV).

Avšak van't Hoffov postulát tetraedrického umiestnenia valencií sa dobre znášal s druhým princípom, ktorý sa v obmedzenom meradle objavil neskôr, t. j. s princípom voľnej rotácie okolo jednoduchých väzieb. Už Paternò si všimol, že keby sme pripustili existenciu neohybných štruktúr, mohli by sme predvídať väčší počet foriem, ako sa pozoruje. Ak sa však pripustí možnosť, že sa tetraédre môžu otáčať okolo spájajúcich vertikál, všetky formy, ktoré sa takto dajú na seba previesť, predstavujú jednu zlúčeninu, a dosiahne sa tak úplná zhoda medzi teóriou a experimentom. Na tomto základe sa napr. môže ľahko vysvetliť existencia dvoch antipódov kyseliny mliečnej, jeden s konfiguráciou D (získa sa mliečnym kvasením cukru), druhý s konfiguráciou L (vzniká vo svaloch). Termín konfigurácia

označuje vzájemnú priestorovú orientáciu rozličných skupín a jednoznačne charakterizuje určitý antipód¹⁾.

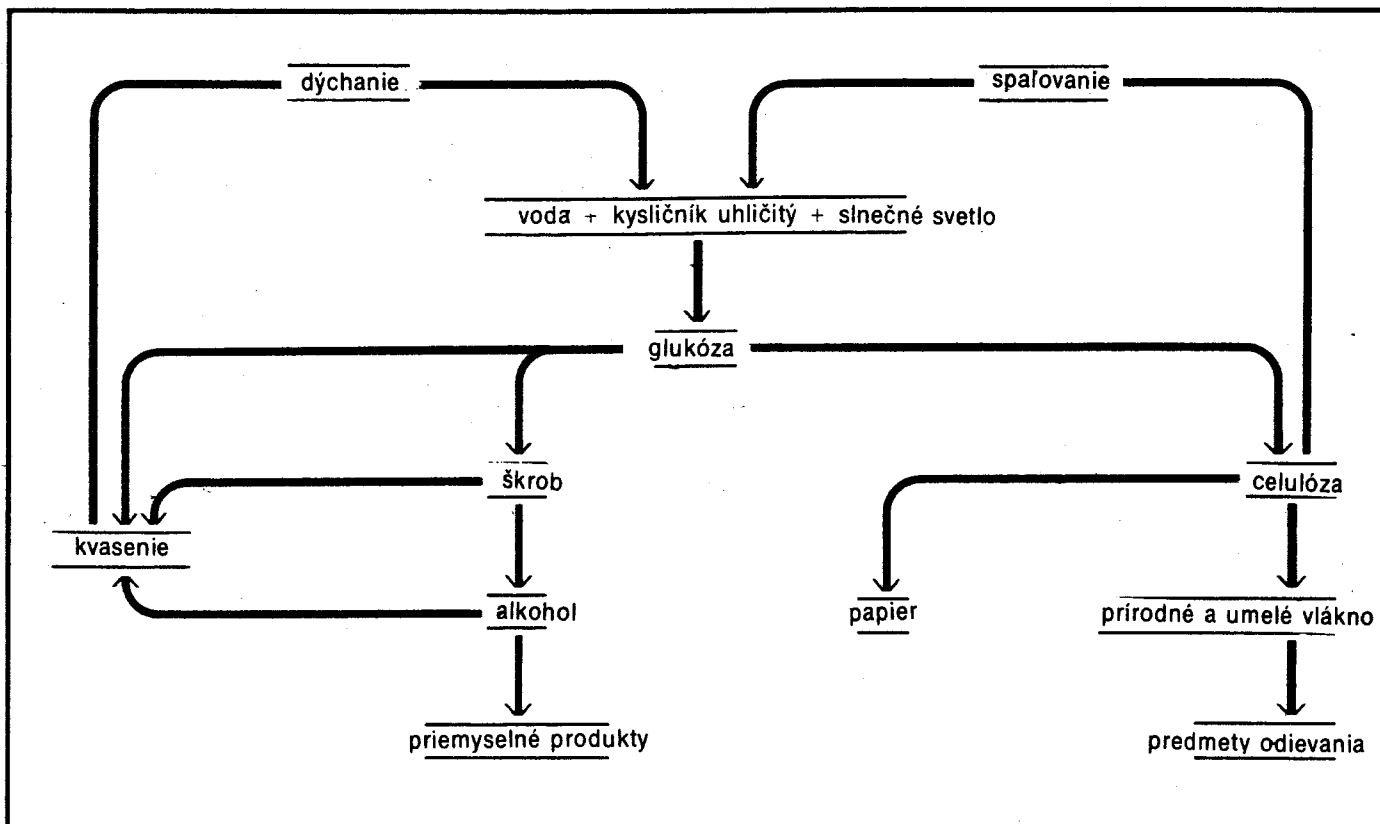
Môžeme teda opäť preskúmať otázku kyseliny vínnej (*obr. 6*). V molekule sú dva atómy asymetrického uhlíka navzájom rovnaké (každý z nich je viazaný na atómy alebo skupiny atómov, napr. —H, —OH, —COOH a —CHOH—). Ak označíme D a L ich možné konfigurácie, môžeme napísať tri rozličné kombinácie: D—D, L—L a D—L (kombinácia L—D je rovnaká s D—L). Prvé dve reprezentujú kyseliny vínne opticky aktívne (jedna je pravotočivá, druhá ľavotočivá) a ich ekvimolárna zmes je racemická kyselina. Tretia obsahuje dva asymetrické atómy opačného zmyslu, v dôsledku čoho sa optický efekt anuluje a látka je opticky inaktívna kyselina mezovínna. Štyri kyseliny vínne (pravá, ľavá, racemická a mezo) sa z hľadiska chemickej štruktúry redukujú na dve, navzájom odlišné, jedna s rovnakou konfiguráciou asymetrických uhlíkov (D—D alebo L—L), druhá s navzájom opačnou konfiguráciou asymetrických uhlíkov (D—L). Vzhľadom na tieto štruktúrne vzťahy sa nazývajú diastereomérmí, t. j. zlúčeniny rovnakého zloženia, ale s rozličnou priestorovou štruktúrou.

Problémy spojené s Pasteurovými objavmi boli tým rozriešené. Ako sa vo vede často stáva, uzavrela sa jedna kapitola a súčasne druhá sa otvorila. Van't Hoffova teória stereochemie sa ukazovala byť veľmi sľubná. Keď už boli objasnené základné princípy, mohol sa smer výskumu orientovať racionálnym spôsobom na štruktúru zložitejších zlúčenín. V smere tohto prúdu nepochybne stál na čele EMIL FISCHER, ktorého meno je nerozlučne spojené s chémiou cukrov.

ŠTRUKTÚRA CUKROV

Málokteré prírodné produkty majú v ľudskej histórii taký veľký význam ako cukry. Výslovne hovoríme cukry, a nie cukor, pretože príroda neprodukuje len jeden typ. Najznámejší, najpoužívanejší cukor trstinový alebo repný, nazvaný sacharóza, je v skutočnosti disacharid, zložený z dvoch jednoduchých cukrov glukózy a fruktózy. Spomeňme ďalej galaktózu, ktorá je v mlieku, a všeobecne známu ribózu a dezoxiribózu (dezoxiribóza v pravom slova zmysle nie je cukor), ktoré sú zložkami nukleových kyselín, a teda úzko spojené so životnými procesmi. Avšak, ak chceme spomenúť cukor, ktorý je najdôležitejší z hľadiska výskytu alebo histórie, je to nepochybne glukóza, nazývaná aj dextróza. Neviazaná sa vyskytuje v hrozne a iných plodoch a ako polysacharid v škrobe a v celulóze; je základným prvkom ľudskej a živočíšnej potravy. Jej kvasením sa získa alkohol, priamo užívaný vo forme vína, prípadne piva; destiláciou kvasného roztoku sa

¹⁾ Uvedená nomenklatura sa týka len konfigurácií a nemá nijaký vzťah k experimentálnej optickej rotácii. V skutočnosti kyselina D-mliečna je ľavotočivá a L-mliečna pravotočivá. Moderné nomenklaturne konvencie, týkajúce sa optických antipódov, sú uvedené v dodatku II.

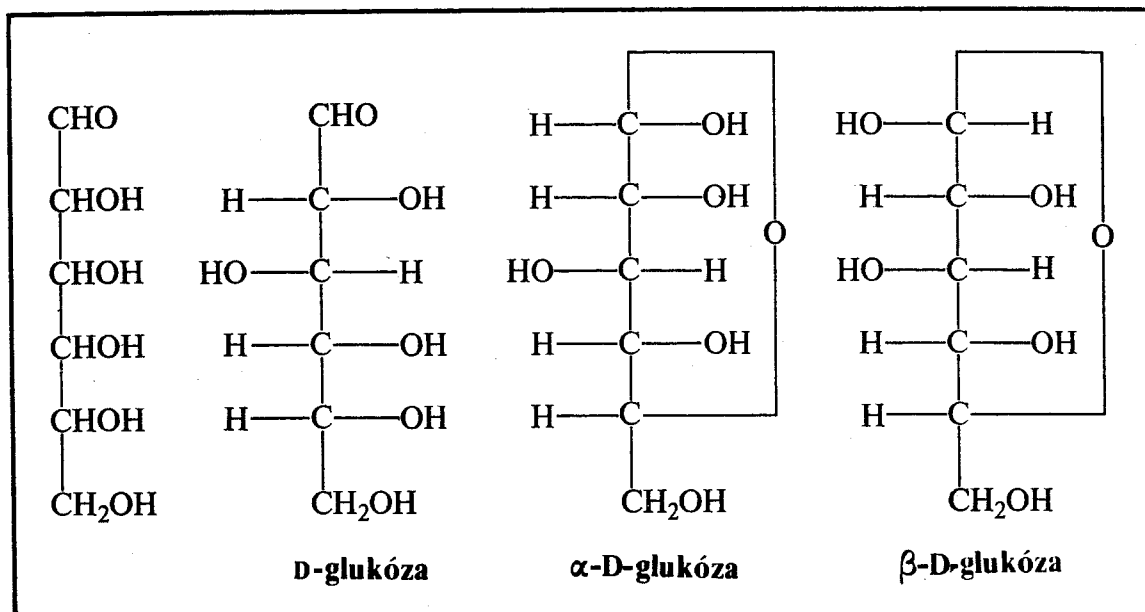


Obr. 7. Schematické znázornenie cyklu produkcie a spotreby glukózy.

vyrábajú iné alkoholické nápoje s vyšším obsahom alkoholu. Veľká časť biologického cyklu, uskutočňujúceho sa na zemi, tkvie v produkcii alebo v odbúrání glukózy (obr. 7). Dôležitý chemický proces, prebiehajúci na zemi — fotosyntéza chlorofylu — dovoľuje jej nepretržitú produkciu. Poľnohospodárska činnosť nie je nič iné ako využívanie tohto procesu, ktorý závisí od podnebia, prostredia a ľudských potrieb. Obilie, kukurica, ryža a zemiaky sú dobre známe ako zdroje škrobu a ak berieme do úvahy potrebu vaty, konope a celulózy, je iste hneď zrejmý ekonomický význam glukózy. Preto je pochopiteľné, že štúdiu tohto cukru chemici venovali v priebehu jedného storočia veľké množstvo energie a úsilia.

Asi v r. 1885, keď sa Fischer začal zaujímať o tento problém, štruktúra glukózy bola určená len čiastočne. Dnes vieme, že sumárny vzorec glukózy je $C_6H_{12}O_6$, ďalej že z určitého hľadiska ju môžeme považovať za zlúčeninu s lineárnou štruktúrou a dáva reakcie ako aldehyd a alkohol. Jej štruktúra je znázornená na obr. 8.

Štyri atómy uhlíka vnútri reťazca šesťuhlíkového cukru sú asymetrické a navzájom odlišné, čím je určená existencia šesťnástich izomérov s touto štruktúrou (ich počet je $2 \times 2 \times 2 \times 2$). Bolo treba nájsť medzi týmito šesťnástimi štruktúrami tú, ktorá zodpovedá glukóze alebo presnejšie (+) — glukóze. Fischer ju našiel v priebehu približne desaťročnej práce; riskoval pritom vlastné zdravie (utrpel ťažkú otravu fenyhydrazínom, ktorý objavil ako vhodný reagens; to je azda jeho najdôležitejší objav).

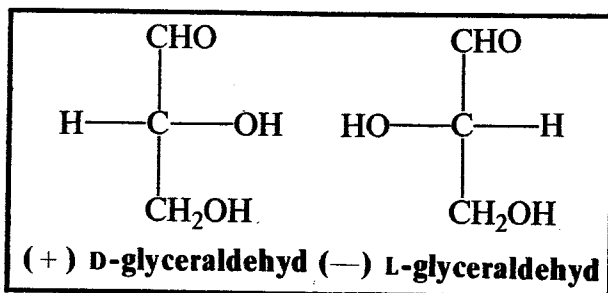


Obr. 8. Zľava doprava:

Základná molekula šesťuhlíkového cukru, ďalej Fischerova projekcia štruktúry D-glukózy v otvorenej forme a v dvoch formách cyklických, ktoré sa označujú aj ako α -D-glukopyranóza a β -D-glukopyranóza. V cukroch, ktoré obsahujú viac asymetrických uhlíkov, sa konfigurácia každého ďalšieho zobrazí už opísaným spôsobom, t. j. že horizontálne väzby smerujú nad rovinu, vertikálne pod rovinu ná-kresu.

Aj len zbežný opis Fischerovej práce by si vyžadoval znalosť osobitných postupov, bez ktorých sa v našom výklade môžeme obísť, a ktoré by boli pravdepodobne pre čitateľa veľmi unavujúce. Fischer si musel vo svojej práci vytvoriť experimentálne (fenylylhydrazín) i teoretické prostriedky. Napríklad jestvoval nie nezávažný problém znázorňovania vzorcov, ktorý Fischer rozriešil svojimi projekčnými vzorcami, a tieto sa podľa neho aj nazývajú (obr. 5). Zostával ešte problém priradenia konfigurácie D alebo L k príslušnej opticky aktívnej forme. Žiaľ, pravidlá priradenia znamienka rotácie k určitej molekulovej konfigurácii nie sú dodnes dostatočne dobre známe. Látky podobnej štruktúry a rovnakej konfigurácie, t. j. s rovnakou relatívnou polohou substituentov, môžu mať znamienko rotácie opačné, a preto je nemožné jednotne určiť konfiguráciu zo smeru rotácie. Tým nechceme povedať, ako sa často tvrdí, že nejestvuje vzťah medzi dvoma vlastnosťami, t. j. rotáciou a štruktúrou. Tvrdíme, že jestvuje, má však zrejme príliš zložitý charakter, a preto sa dá ťažko jednoducho vyjadriť. Pokusy, ktoré sa dnes robia, sú založené alebo na kvantovej mechanike, alebo na empirických koreláciách a majú obmedzenú platnosť. Zostáva nám však útecha, že na začiatku storočia bola v týchto veciach ešte väčšia nejasnosť.

Fischer pochopil, že problém má dve stránky. Jednak je to otázka priradiť určitý experimentálny údaj (napr. pozitívnu optickú rotáciu) k jednej z možných konfigurácií D a L, určiť viacero vzťahov medzi zlúčeninami



Obr. 9. Fischerove projekcie D-glyceraldehydu a L-glyceraldehydu. Priradenie vzorca D forme s pozitívnou optickou rotáciou vyriešil Fischer čisto konvenčne. Avšak správnosť tohto priradenia potvrdil v r. 1951 BJVOET röntgenovou štruktúrnou analýzou (bližšie na str. 28).

podobnej štruktúry s cieľom priradiť konfiguráciu určitému produktu (je to tzv. relatívna konfigurácia). Prvá otázka bola v jeho dobe absolútne neriešiteľná, a preto sa zaviedla konvenčná nomenklatúra, ktorá sa zakladala na tom, že sa glyceraldehydu s pozitívnou optickou otáčavosťou ľubovoľne priradila určitá priestorová štruktúra, ktorou sa definovala konfigurácia D (obr. 9). Druhá otázka bola zoširoka vyčerpávaná. Všetkým zlúčeninám, ktoré sa dali priamo alebo nepriamo previesť na pravočivý glyceraldehyd bez toho, aby sa pritom porušila konfigurácia, bola priradená konfigurácia D. Takto určený systém vzťahov bol vnútorne v úplnom súhlase, mal všeobecnú platnosť a používal sa po malých modifikáciách v nomenklatúre nepretržite (príloha II).

Vráťme sa opäť k štruktúre glukózy. Spresnime naše tvrdenia v tom, že lineárna štruktúra, ktorú sme uviedli, je iba aproximatívna. V skutočnosti sa mnohými pokusmi dokázalo, že glukóza jestvuje prevažne v cyklickej forme. Aldehydická skupina sa kondenzuje s jednou alkoholickou tak, že vzniká zlúčenina s cyklickou štruktúrou s piatimi uhlíkmi a jedným kyslíkom. Najjednoduchšou zlúčeninou tohto typu je pyrán. Podľa neho sa nazvala glukóza glukopyranózou, čím sa vyjadruje jej cyklická štruktúra.

Táto cyklizácia je spojená so závažnými stereochemickými dôsledkami. Ako je zrejmé z obr. 8, tvorí sa nový asymetrický uhlík, a tým vznikajú dve rozličné zlúčeniny, ktoré sú navzájom diastereomérmí. Sú to α -D-glukopyranóza a β -D-glukopyranóza, ktoré majú charakteristické, navzájom odlišné fyzikálne a chemické vlastnosti, ale ľahko na seba prevediteľné. Vhodnou voľbou kryštalizačných podmienok môžeme získať z jedného roztoku jednu alebo druhú formu v tuhom stave. Ak ich opäť rozpustíme vo vode, zistíme, že majú rozličnú optickú otáčavosť, ktorá sa však mení, a napokon dosiahne rovnakú hodnotu v roztokoch oboch foriem. Tento jav, nazývaný *mutarotáciou*, sa neobmedzuje len na prípad glukózy, ale jasne ukazuje, že pri opise určitých štruktúr treba postupovať opatrne a nepripisovať im neohybnosť a nemeniteľnosť, ktorú zďaleka nemajú.

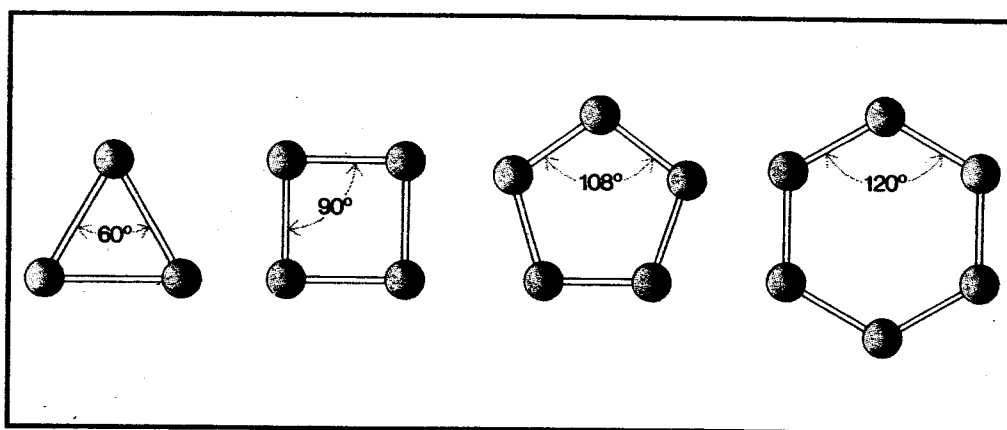
DVE PROTICHODNÉ TEÓRIE CYKlickÝCH ZLÚČENÍN

Otázka, o ktorej sa veľa diskutovalo v posledných desaťročiach minulého storočia, sa týka štruktúry a vlastností cyklických zlúčenín. Kládla sa otázka, napr. ako možno dať do súladu tetraedrické usporiadanie väzieb uhlíka s existenciou takých zlúčenín, ako je cyklopropán, ktorý má väzbové uhly

60° ¹⁾ a ktoré sa značne líšia od teoretickej hodnoty asi 109° . Skutočnosť, že cyklopropán má osobitnú štruktúru, vychádzala aj z jeho chemického správania sa, ktoré je podstatne bližšie správaniu sa nenasýteného etylénu, ako cyklohexánu s normálnymi chemickými vlastnosťami.

V r. 1885 ADOLF VON BAEYER intuitívne zistil, že musí jestvovať vzťah medzi extrémnym väzbovým uhlom a rozličnou reaktivitou, a formuloval teóriu vnútorného napätia, ktorá sa stala na dlhý čas zákonom s absolútnou platnosťou. Podľa tejto teórie cyklické zlúčeniny treba považovať za rovinné a vnútorné napätie alebo uhlová deformácia sa rovnajú polovici rozdielu uhla príslušného pravidelného mnohoúhelníka a teoretického tetraedrického uhla ($109^\circ 28'$). Čím väčšie je napätie, tým menej stabilná je zlúčenina, a tým väčšia je jej reaktivita.

Cyklopentán je prakticky bez napätia (trochu viac ako pol stupňa), ďalej v poradí s rastúcim napätím nasleduje cyklohexán (približne 5°), potom cykloheptán (viac než 9°), cyklobután, cyklooktán atď. (obr. 10).

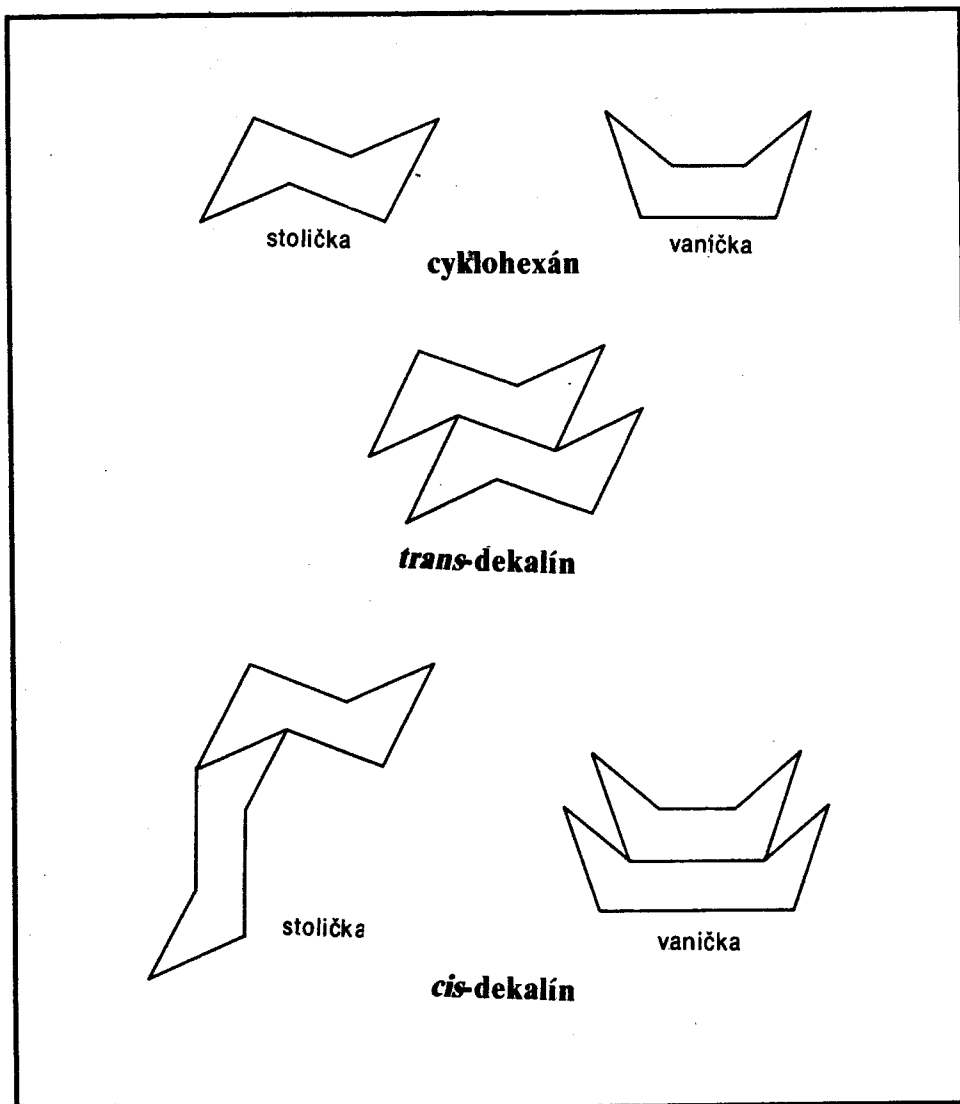


Obr. 10. Štruktúra cyklických uhlovodíkov podľa Baeyerovej teórie s rovinným usporiadaním uhlíkov a s napätím väzbových uhlov (atómy vodíka nie sú zobrazené). Baeyerova teória nie je z fyzikálneho hľadiska prijateľná. Moderný výskum potvrdil hypotézu, ktorú vyslovil Sachse, že cyklohexán nemá rovinnú štruktúru.

V tomto rade sa našiel prekvapujúci súhlas s niektorými experimentálnymi faktmi, napr. s ľahkosťou tvorenia päťčlankových a šesťčlankových kruhov a s ich stabilitou. Ak k tomu ešte pripojíme, že počet predvídaných stereoizomérov súhlasil so skutočne nájdeným počtom, môžeme si predstaviť, akú úctu získala Baeyerova teória popri iných štruktúrnych hypotézach.

Baeyerova teória je v podstate správna pre trojčlankové a štvorčlankové kruhy, ktorých charakteristickú reaktivitu možno do určitej miery pripísať deformácii väzbových uhlov. Majú takisto rovinný kruh (cyklopropán) alebo od roviny málo sa odlišujúci (cyklobután). O ostatných cyklických zlúčeninách sotva môžeme povedať, že sa zhodujú s Baeyerovou teóriou

¹⁾ Podľa moderných predstáv tento uhol je väčší (pozn. prekl.).



Obr. 11. Štruktúra cyklických uhľovodíkov podľa teórie, ktorú vyslovil Sachse. Zhora nadol: stoličková a vaničková forma cyklohexánu, stoličková forma *trans*-dekalínu, ďalej stoličková a vaničková forma *cis*-dekalínu. Novší výskum ukázal, že *cis*-dekalín existuje v stoličkovej forme (vľavo dolu).

napr. v otázke rovinného tvaru. V skutočnosti rovinný tvar nemajú a nedostatok stability je pri cykloch 7, 8 a 9-článkových podstatne menší, ako sa prv myslelo, a ukázalo sa nevyhnutným pripísať ju iným faktorom ako napätiu.

Keď sa však r. 1890 neznámy chemik SACHSE odvážil vystúpiť so svojou teóriou štruktúry cyklohexánu, ktorá bola bez napätia, hranice platnosti Baeyerovej teórie neboli ešte známe, a preto nová teória bola prakticky ignorovaná. Sachse nepochodil a s ním utrpela i sama chémia, pre ktorú to znamenalo omeškanie sa o niekoľko desaťročí vo vývoji interpretačných schopností. Sachse videl, že zviazaním šiestich atómov uhlíka s presne tetraedrickými väzbovými uhlami dostaneme dve rozličné štruktúry cyklohexánu, a to jednu s tvarom *stoličky*, druhú *vaničky* (obr. 11). Obe dve nemajú v protiklade s Baeyerovým princípom rovinný tvar, ale sú bez napätia a lepšie vysvetľujú stabilitu cyklohexánu.

Ťažkosti sa dostavovali na základe faktov, keď sa uvažovalo o neohybných štruktúrach, ktoré si vyžadovali pripustiť existenciu mnohých mono-derivátov cyklohexánu, čo odporovalo skúsenosti. I keď je dobre známa

malá hodnota mnohých negatívnych poznatkov, ktoré sa zvyčajne kritizujú, existencia jediného metylcyklohexánu ako chemického individua, ktorý možno izolovať, a je stabilný, je faktom, platným aj dnes.

Vysvetlenie tohto faktu predstavou rýchleho striedania obidvoch rozličných foriem¹⁾ sa zdalo vtedy zbytočnou komplikáciou. Tvrdilo sa, že je výhodnejšie zjednodušiť problém tým, že znázorníme štruktúru cyklohexánu rovinným Baeyerovým vzorcom, ktorý sa mohol považovať za priemerný tvar dvoch rozličných foriem.

Z historického a metodologického hľadiska je zaujímavé všimnúť si, ako sa smer kritiky namierenej proti hypotéze dvoch izomérov cyklohexánu, ktorá nadhlo zatarasila cestu teórii, ktorú vyslovil Sachse, s odstupom času zmenil. Približne tridsať rokov po tom, čo sa prvý raz objavila hypotéza o existencii dvoch nerovinných foriem cyklohexánu, ju opäť objavil nemecký chemik MOHR a podložil rozhodujúcim dôkazom. Na základe modelov sa vedelo, že teória, ktorú vyslovil Sachse, pripúšťa existenciu dvoch izomérov úplne hydrogenizovaného naftalénu, a to: *cis*-dekahydronaftalén a *trans*-dekahydronaftalén alebo tzv. dekalín, kým podľa Baeyera by mal jestvovať len *cis*-izomér, pretože nemožno si predstaviť, že by *trans*-forma mohla mať rovinnú štruktúru.

Experiment realizoval HÜCKEL v r. 1925 a dosiahol výsledok, ktorý úplne potvrdzoval teóriu: *Cis*-dekalín a *trans*-dekalín sú dve rozličné zlúčeniny dobre definované a stabilné a navyše forma *trans*- je stabilnejšia než forma *cis*- (obr. 11).

Keď sa takto potvrdila platnosť nerovinnej štruktúry cyklohexánu, zostávalo ešte diskutovať o vaničkovej a stoličkovej forme. I to sa ukázalo ako neudržateľný problém. Dnes vieme, že cyklohexán sa sústavne mení z jednej stoličkovej formy na inú formu, ktorá nie je vaničková, ale iná stoličková, ako bližšie uvidíme v kapitole III. Otázka významu, ktorý sa tak často v oblasti didaktiky dával Baeyerovým teóriám, a otázka „stolička“ — „vanička“ zdá sa nám byť zbytočná, ba skôr škodlivá pre primeranejšie pochopenie týchto problémov. Rovinné formy sa musia chápať podobne ako Fischerove projekčné vzorce opticky aktívnych zlúčenín — ako čisto výhodné predstavy v mnohých prípadoch užitočné, ale iba zriedka súvisiace s realitou, ktorá sa práve skúma. Podrobná štruktúra cyklických zlúčenín sa musí skúmať na základoch veľmi odlišných od klasických, opierajúc sa o množstvo experimentálnych faktov, ktoré v posledných štyridsiatich rokoch doslova prevrátili každý postoj v tomto odbore.

KLASICKÁ A MODERNÁ STEREOCHÉMIA

Teraz už môžeme uzavrieť úvahy zamerané na minulosť. Prebehli sme najdôležitejšími etapami vývoja stereochemie, nerozlučne spojeného s me-

¹⁾ O tomto argumente budeme podrobne písať v kapitole III.

nami veľkých protagonistov tohto dobrodružstva, ako Pasteur, van't Hoff, Fischer a iní. Dedičstvo, ktoré nám zanechala minulosť, je pekné, no predsa však nemôžeme poprieť, že niekedy uvádza do rozpakov. Príkladom toho je opísaný vývin teórie štruktúry cyklických zlúčenín.

Vývoj vedeckého poznania už svojím charakterom nesie so sebou rýchly zánik teórií a interpretačných schém ako dôsledok nových poznatkov, ktoré prichádzajú nie vždy tak, ako by sme chceli, a niekedy len ako dôsledok získania precíznejších výsledkov. Vyvíjajú sa nové techniky výskumu smerujúce k zdokonaľovaniu experimentu. Stáva sa, že to, čo sa včera prijímalo s úplnou platnosťou, dnes sa musí pozorne revidovať vzhľadom na experimentálne údaje a na ich interpretáciu. Napríklad v r. 1935 sa dala určiť čistota látky alebo zloženie roztoku meraním indexu lomu, a údaje takto získané sa mohli použiť pri vypracovaní hypotézy o štruktúre alebo reakčnom mechanizme. I v prípade, že uzávery boli presné, nedalo sa kontrolovať inou podobnou metódou. Dnes sa tak ľahko neuspokojíme; požadujeme väčšie množstvo údajov a širšie potvrdenia. V päťdesiatych a šesťdesiatych rokoch zaznamenala najväčší rozvoj infračervená spektroskopía. Úplná charakterizácia nového produktu si žiadala registráciu jeho spektra. Pokrok bol mimoriadny, napr. porovnanie dvoch produktov sa stalo jednoduchším a istým. Od jedného údaju sa prešlo k systému dvadsiatich až päťdesiatich informácií (poloha a intenzita absorpčných pásov), ktoré sa museli súčasne overovať a aplikovať pomocou dobre definovaných vzťahov. Avšak i to ešte nestačí. Infračervené spektrum sa dá všeobecne ťažko vysvetliť, a nie vždy sú vylúčené pochybnosti o čistote výrobku. Tento druhý problém (problém čistoty) sa vyriešil pomocou chromatografických metód, najmä plynovo-chromatografických, ktoré umožňujú veľmi jednoduchým spôsobom určiť prítomnosť nečistôt i v minimálnych množstvách. V oblasti interpretácie štruktúry sa pridružujú techniky, ako jadrová magnetická rezonancia, ktorá dnes prevláda a rozširujú sa iné metódy výskumu, ako hmotová spektrografia, alebo si upevňujú pozíciu staršie metódy, ale podstatne zdokonalené, ako sú röntgenografické alebo elektrónové difrakčné metódy.

Ale nie je to len väčší počet údajov a väčšia presnosť postupov, ktoré zmenili situáciu, ale navyše objavili sa poznatky nového typu, dovtedy nepredvídaného; zaevidovali sa javy, ktorých existencia sa nepredpokladala. Všetko to, a k tomu ešte prístupujúca väčšia citlivosť z hľadiska matematických a formálnych aspektov problému je základom modernej stereochemie a odlišuje ju od klasickej dosiaľ skúmanej.

Prv než by sme pristúpili k novej látke, chceli by sme poukázať na jeden výsledok, ktorý do určitej miery uzatvára jednu epochu, i keď sa získal v pravom zmysle slova pomocou najjemnejších a najmodernejších techník. Keď sme hovorili o konfigurácii glycerolaldehydu, povedali sme, že Fischer ľubovoľne prisúdil pravotočivému antipódu konfiguráciu D (*obr. 9*). Fischer nemal k dispozícii nijaký prvok, ktorý by mu pomohol pri výbere, a aj dôkaz o tom, že použitá konvencia je správna a adekvátne skutočnosti, sa vymykal z rámca normálneho experimentu. Bolo si treba vytvoriť pred-

stavu skúsenosti nového typu, aby sme mohli určiť vzťah, dnes nazývaný chiralita (čo znamená rozlišovať molekuly pravé a ľavé) medzi molekulami disponujúcimi vlastnosťami pravého a ľavého typu.

Zásluhou Holanďana BIJVOETA sa tento vzťah stal v r. 1951 známym. Pomocou anomálnej disperzie röntgenového žiarenia určil, že pravotočivá kyselina vínna má skutočne konfiguráciu znázornenú na *obr. 6*. A pretože vzťah medzi konfiguráciou pravotočivej kyseliny vínnej a pravotočivého glyceraldehydu bol už určený chemicky, dalo sa definitívne stanoviť, že pravotočivý glyceraldehyd má nielen konvenčne, ale aj skutočne konfiguráciu D.

Aj vtedy Fischer, i keď náhodou, správne predvídal.

II

Atómy a molekuly

Dnes každý, kto číta noviny alebo sleduje televíziu, pozná slová atóm, molekula, elektrón a pod. Dôležitosť objavov posledných rokov a ich popularizovanie vylučujú absolútnu nevedomosť o týchto pojmoch. O atónoch sa však hovorí vo vedeckom svete už asi jeden a pol storočia a osobitnú zásluhu má chémia devätnásteho storočia, ktorá zaviedla a vyvinula teóriu atómu a hmoty; je to inak teória, ktorú by sme podľa názvu povrchno mohli viazať so spomienkami na staré gymnaziálne vzdelanie a na antickú teóriu LEUKIPPA a DEMOKRITA.

Hmota, ktorej sa bežne dotykame a ktorú pozorujeme, je v podstate zmesou mnohých organických zlúčenín. Presnejšie podľa starej terminológie museli by sme hovoriť o telesách a rozdeliť ich na jednoduché a zložené. Jednoduché sa skladajú z atómov (nedeliteľných častíc) navzájom rovnakých, kým zložené sú z atómov rozličného druhu. Najmenší zhuk atómov, ktorý charakterizuje teleso či už jednoduché alebo zložené, sa nazýva molekula.

Poznáme nesmierny počet typov rozličných molekúl (resp. chemických zlúčenín), no počet druhov atómov (resp. prvkov) je relatívne malý, približne asi 100. Atómy majú schopnosť navzájom sa na seba viazať niekoľkými väzbami, čo sa zistilo empiricky. Avšak o charaktere chemickej väzby (alebo valencie) sa rozvinula široká diskusia, ktorú môžeme označiť za najzaujímavejšiu a najplodnejšiu v modernej vede, a trvá dodnes, už päťdesiat rokov.

Väzba sa najčastejšie znázorňuje symbolicky čiarkou vedenou medzi viazanými atómami. Tak možno vyjadriť stechiometrické alebo kvantitatívne vzťahy medzi rozličnými zlúčeninami, nemožno však vystihnúť podstatu problému, t. j. druh síl, ktoré držia atómy spolu a určujú vlastnosti molekúl. Prvé platné odpovede na tieto problémy sú spreď päťdesiatich rokov, ale teórie, ktoré sú dnes predmetom diskusií, svojim charakte-

rom sú v podstate matematické, a preto sú málo vhodné pri jednoduchých výkladoch, lebo ich nevyhnutne deformujú. Javy, odohrávajúce sa vo svete atómu, sa vymykajú predstavám a vyjadrovacím prostriedkom bežnej reči, pretože sa riadia zákonmi, ktoré nemajú obdobu v makrosvete, a zobrazujú sa modelmi, ktoré sú na ne veľmi často široko neadekvátne.

Náš opis, ktorý je len približný, prirodzene, nebude môcť uspokojiť atómového fyzika, ani kvantovomechanického chemika. Máme v úmysle iba nadhodiť myšlienku tejto aktuálnej problematiky a hľadať jednoduché vysvetlenie určitých javov a určitých molekulových štruktúr.

OD PERIODICKEJ SÚSTAVY PRVKOV PO BOHROV ATÓM

Jednou z prvých fáz vo vývoji modernej teórie atómu bolo vytvorenie periodickej sústavy prvkov, navrhnutej MENDELEJEVOM v r. 1869. Usporiadanie prvkov podľa ich relatívnych atómových hmotností (atómových váh) a iných charakteristických vlastností — ak uvažujeme dva najľahšie prvky vodík a hélium — prvky v postupnosti, ktorú tak dostaneme (lítium, berýlium, bór, uhlík, dusík, kyslík, fluór, neón), sa podstatne líšia vo svojich vlastnostiach, ale aj tieto vykazujú určitú pravidelnú postupnosť. Napríklad počet vodíkov, s ktorým sa tieto prvky môžu viazať, sa mení od 1 (lítium) po 4 (uhlík) a ďalej sa opäť zmenšuje po 1 (fluór) až 0 (neón). Vlastnosť, ktorú dnes nazývame elektronegativitou a ktorá sa pred sto rokmi označovala termínom metalický (bázický) alebo metaloidický (kyslý) charakter, sa mení podobne a narastá pravidelne od lítia k fluóru. Ak skúmame sodík, t. j. prvok, ktorý svojou relatívnou atómovou hmotnosťou nasleduje bezprostredne za neónom, nachádzame tu vlastnosti veľmi podobné vlastnostiam lítia; ďalšie magnéziu je vlastnosťami veľmi príbuzné berýliu, ďalej sú takmer podobné: hliník bóru, kremík uhlíku, fosfor dusíku, síra kyslíku, chlór fluóru a argón neónu. Za týmito osemčlennými periódami nasledujú ďalšie väčšie s 18 členmi až s 32 členmi. Najťažšie prvky, ktoré obsadzujú ďalšie miesta za 86, tvoria časť poslednej periódy, ešte neúplnej (*obr. 12*).

Lepšie vynikne Mendelejevova genialita, ak si uvedomíme, že v jeho čase mnohé prvky ešte neboli známe. Pre tieto prvky Mendelejev nechal voľné miesta a zašiel až tak ďaleko, že sa pokúsil predpovedať ich niektoré vlastnosti. Aj tzv. prechodné prvky a lantanoidy našli miesto — i keď veľmi ťažko — v tejto klasifikácii.

Periodická sústava prvkov sa čiastočne upravila, aby bolo možné lepšie interpretovať fakty, ale vo svojej podstate zostala nezmenená do dnešných dní. Ďalej uvidíme jej základný význam pri modernom výklade štruktúry atómu. Ukázalo sa, že dôležitým parametrom je atómové číslo, t. j. číslo, ktoré udáva poriadok umiestnenia prvkov v sústave. Emisné spektrá X-žiarenia, ktoré skúmal MOSELEY, ukázali mimoriadny fyzikálny význam tohto čísla. Atómové číslo udáva počet elektricky nabitých častíc, ktoré obsahuje atóm, resp. počet protónov a elektrónov. Keď odhliadneme od

inertné
plyny

2	4.0026
He	
HÉLIUM	

IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	
5 10.811 B BOR	6 12.0111 C UHLIK	7 14.0067 N DUŠIK	8 15.9994 O KYSLIK	9 18.9954 F FLUÓR	10 20.183 Ne NEÓN

13 26.9815 Al HLINIK	14 28.086 Si KREMIK	15 30.9738 P FOSFOR	16 32.064 S SÍRA	17 35.453 Cl CHLÓR	18 39.948 Ar ARGÓN
----------------------------	---------------------------	---------------------------	------------------------	--------------------------	--------------------------

IB IIB

8 58.71 Ni NIKEL	29 63.54 Cu MEĎ	30 65.37 Zn ZINOK	31 69.72 Ga GALIUM	32 72.59 Ge GERMANIUM	33 74.922 As ARZEN	34 78.96 Se SELÉN	35 79.909 Br BRÓM	36 83.80 Kr KRYPTÓN
6 106.4 Pd PALÁDIUM	47 107.870 Ag STRIEBRO	48 112.40 Cd KADMIUM	49 114.82 In INDIUM	50 118.69 Sn CIN	51 121.75 Sb ANTIMÓN	52 127.60 Te TELÚR	53 126.904 I JOD	54 131.30 Xe XENÓN
8 195.09 Pt PLATINA	79 196.967 Au ZLATO	80 200.59 Hg ORTUĎ	81 204.37 Tl TALIUM	82 207.19 Pb OLOVO	83 208.980 Bi BIZMUT	84 (210) Po POLÓNIUM	85 (210) At ASTÁT	86 (222) Rn RADON

3 151.96 Eu EUROPIUM	64 157.25 Gd GADOLINIUM	65 158.924 Tb TERBIUM	66 162.50 Dy DYSPROZIUM	67 164.930 Ho HOLMIUM	68 167.26 Er ERBIUM	69 168.934 Tm TERMIUM	70 173.04 Yb YTERBIUM	71 174.92 Lu LUTECIUM
5 150 Am AMERICIUM	96 (241) Cm CURIUM	97 (247) Bk BERKELIUM	98 (251) Cf KALIFORNIUM	99 (257) Es EINSTEINIUM	100 (261) Fm FERMIUM	101 (269) Md MENDELEVIUM	102 (271) No NOBELIUM	103 (277) Lr LAWRENCIUM

niektorých malých nepravidelností, tieto dve sústavy, založené na usporiadaní podľa relatívnej atómovej hmotnosti a atómových čísiel, sa kryjú, ale sústava podľa atómových čísiel má širšiu platnosť a má fyzikálny význam.

Medzitým objav rádioaktivity priniesol ďalší príspevok k poznaniu štruktúry atómu. Ukázalo sa, že atóm už nie je nedeliteľnou časticou, ale že sa skladá z jadra, ktoré je nositeľom takmer celej jeho hmotnosti a je kladne nabité, a z oblaku elektrónov, ktoré sú nabité záporne. Z hľadiska nášho výkladu nie je dôležité presne poznať štruktúru atómového jadra (to patrí do oblasti jadrovej fyziky), pretože experimentálne fakty a teórie dnes všeobecne prijaté s dostatočnou istotou pripisujú pôvod chemickej väzby a chemických javov elektrónovej sfére. Preto ďalej venujeme pozornosť len elektrónovému obalu.

Dobre známy model zobrazuje atóm ako planetárny systém. To znamená, že jadro, podobne ako slnko, je v strede a okolo neho rotujú elektróny ako planéty po kruhových a eliptických dráhach. Podľa princípov klasickej fyziky však rotácia elektrónov by mala produkovať energiu; v dôsledku toho dráha by sa sústavne zmenšovala a elektrón by vpadol do jadra tak, ako je to s umelými družicami. Avšak tieto úvahy sú v rozpore s experimentálnymi faktami.

Rozriešenie uvedeného problému umožnilo štúdium atómových spektier. Mnohé prvky, ak sa na ne pôsobí vysokou teplotou, emitujú charakteristické žiarenie, ktorého spektrum sa skladá z definovaných čiar, prípadne farieb. Táto skutočnosť ukazuje, že emisia alebo absorpcia žiarivej energie atómami sa deje nie kontinuálne, ale diskontinuálne. Medzitým MAX PLANCK postuloval existenciu *kvanta* ako nedeliteľnej jednotky energie a formuloval známu rovnicu $\Delta E = h\nu$, ktorá predstavuje vzťah medzi energiou a frekvenciou žiarenia ν , pomocou konštanty h , nazvanej práve Planckovou konštantou. Podľa tejto teórie prítomnosť čiar v spektre sa môže vysvetliť ako výsledok *kvantovej* zmeny energie. Podľa toho atóm alebo elektrón môžu uskutočniť iba niektoré prechody (prechody z jednej energetickej hladiny na druhú) spojené s absorpciou alebo emisiou žiarenia.

Na základe takýchto úvah NIELS BOHR navrhol v r. 1913 model atómu, ktorý môžeme opísať takto. Jadro atómu je veľmi malé a nabité kladne; obsahuje toľko protónov, koľko udáva atómové číslo; jeho hmotnosť je určená súčtom protónov a neutrónov. Elektróny, ktorých počet sa rovná počtu protónov, sú umiestnené na orbitoch (dráhach) a rotujú okolo jadra bez toho, že by vyžarovali alebo absorbovali energiu. Každý orbit je určený celým číslom 1, 2, 3 atď., tzv. *hlavným kvantovým číslom*, a energia elektrónu, ktorý je na orbite, je nepriamo úmerná štvorcu tohto čísla. Prechod elektrónu z jedného orbitu na druhý je spojený so zmenou energie, ktorej zodpovedá presne definovaná frekvencia v spektre. Na tomto základe Bohr vypočítal teoretické spektrum vodíka, ktoré sa dobre zhoduje s nameraným.

Upriamenie pozornosti na ťažšie atómy a snaha vysvetliť určité spektroskopické javy, vyvolané magnetickým poľom, ukázali rôzne nedostatky Bohrovho modelu, ktorý sa musel korigovať zavedením *azimutálneho*

kvantového čísla, magnetického kvantového čísla a spinu. Napokon takto so štyrmi kvantovými číslami bolo možné interpretovať spektroskopické javy rozličných atómov. Avšak nový pohľad na tento problém viedol k dozrievaniu iného problému, ktorý je spojený s chemickou väzbou.

JE ELEKTRÓN VLNA ALEBO ČASTICA

Jedným z najzávažnejších problémov klasickej fyziky bol problém charakteru svetla. Riešila sa otázka, či je svetlo zložené z častíc, ktoré sa šíria veľkou rýchlosťou k osvetlenému predmetu, alebo či sa má svetlo považovať za vlnenie (v éteri), podobné vlneniu v mori. Väčší počet optických javov sa dal vysvetliť obidvoma teóriami. Niektoré experimenty zdanlivo potvrdzovali výlučnú platnosť vlnovej teórie, ktorá v priebehu devätnásteho storočia zaznamenala veľký pokrok, k čomu mimoriadne prispeli Maxwellove rovnice. Avšak koncom storočia, keď sa ukázalo, že energia sa šíri nie v ľubovoľných množstvách, ale diskontinuálne v určitých kvantách (Planckove kvantá), korpuskulárna teória opäť získala svoj význam. V súčasnosti prevláda názor, že korpuskulárna a vlnová teória svetla predstavujú iba dva aspekty tej istej reality, a že konvenčne môžeme používať jednu alebo druhú bez toho, aby sa to dotýkalo princípu.

Mohlo by sa zdať, že táto diskusia je príliš vzdialená od nášho problému, a preto zbytočná, ale stojí za to všimnúť si, ako sa opäť vymenil model, ktorý veda vytvorila pre atóm. V roku 1924 LOUIS DE BROGLIE prišiel s myšlienkou ozaj revolučnou. Ak sú totiž vlna a častica dva aspekty, resp. dva ekvivalentné opisy svetla a optických javov, podobný dualizmus by mohol platiť i pre hmotné častice, ako sú atóm a elektrón. Tým sa dostal problém na vysokú úroveň. Dnes sa bežne používa elektrónový mikroskop a difrakcia elektrónových lúčov, v ktorých sa vlnové vlastnosti elektrónu využívajú na štúdium štruktúrnych problémov chemických a biologických.

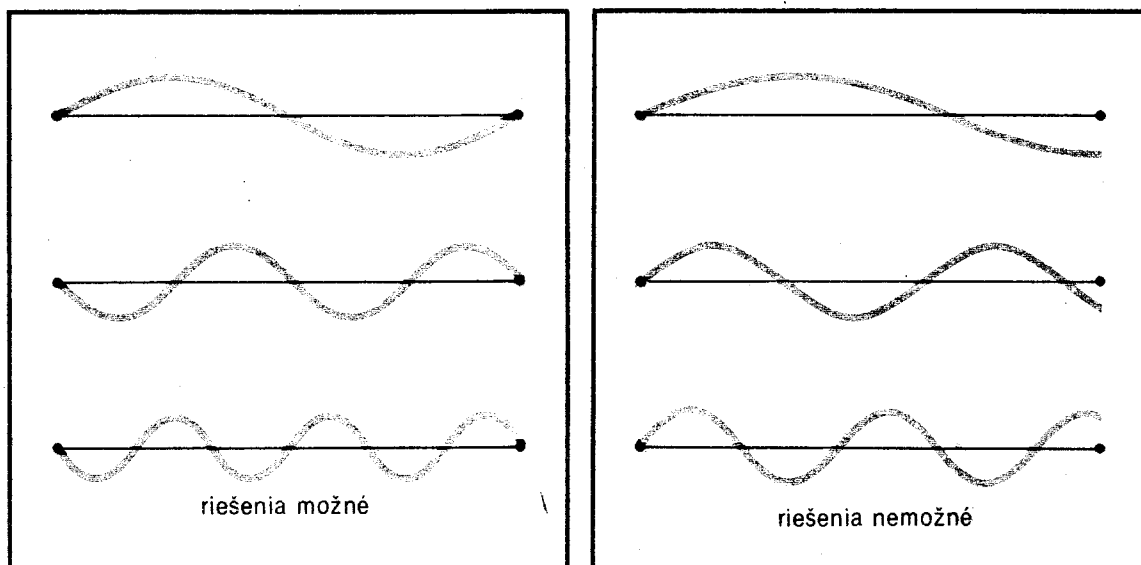
Avšak ešte závažnejší význam ako v oblasti experimentálnej mala de Broglieho myšlienka pre štúdium štruktúry atómu. Ak totiž atóm a elektrón majú vlnové vlastnosti, môžeme pri ich štúdiu použiť matematické metódy, ktoré sa používajú pri štúdiu vln. Túto cestu si zvolil Rakúšan ERWIN SCHRÖDINGER, ktorého dnes považujeme za otca vlnovej alebo tzv. kvantovej mechaniky. Postup pri tomto štúdiu môžeme objasniť použitím analógie z oblasti hudby. Struna huslí, rozkmitaná sláčikom, vydáva zvuk, ktorý zodpovedá určitej note, povedzme *la*. Avšak zvuk vydávaný husľami, ktorý je mimoriadne páčivý, sa líši od zvuku vydávaného hobojom alebo flautou zafarbením, prípadne celý zvukový zážitok môže závisieť od kvality vibrácie. Táto oscilácia struny nie je v skutočnosti taká jednoduchá, že by sme ju mohli opísať pomocou sínusoidy; je to kombinácia základnej noty s vyššími harmonickými tónmi, alebo mohli by sme povedať, že základná nota obsahuje ešte viac alebo menej intenzívne vibrácie *la* a *mi* z nasledujúcej oktávy. Harmonické kmity majú frekvenciu, ktorá je viacnásobkom základnej frekvencie, t. j. dvojnásobkom, trojnásobkom, štvor-

násobkom atď. Riešenie vlnovej rovnice pre husľovú strunu má fyzikálny význam len pre násobky určitej dĺžky vlny (obr. 13).

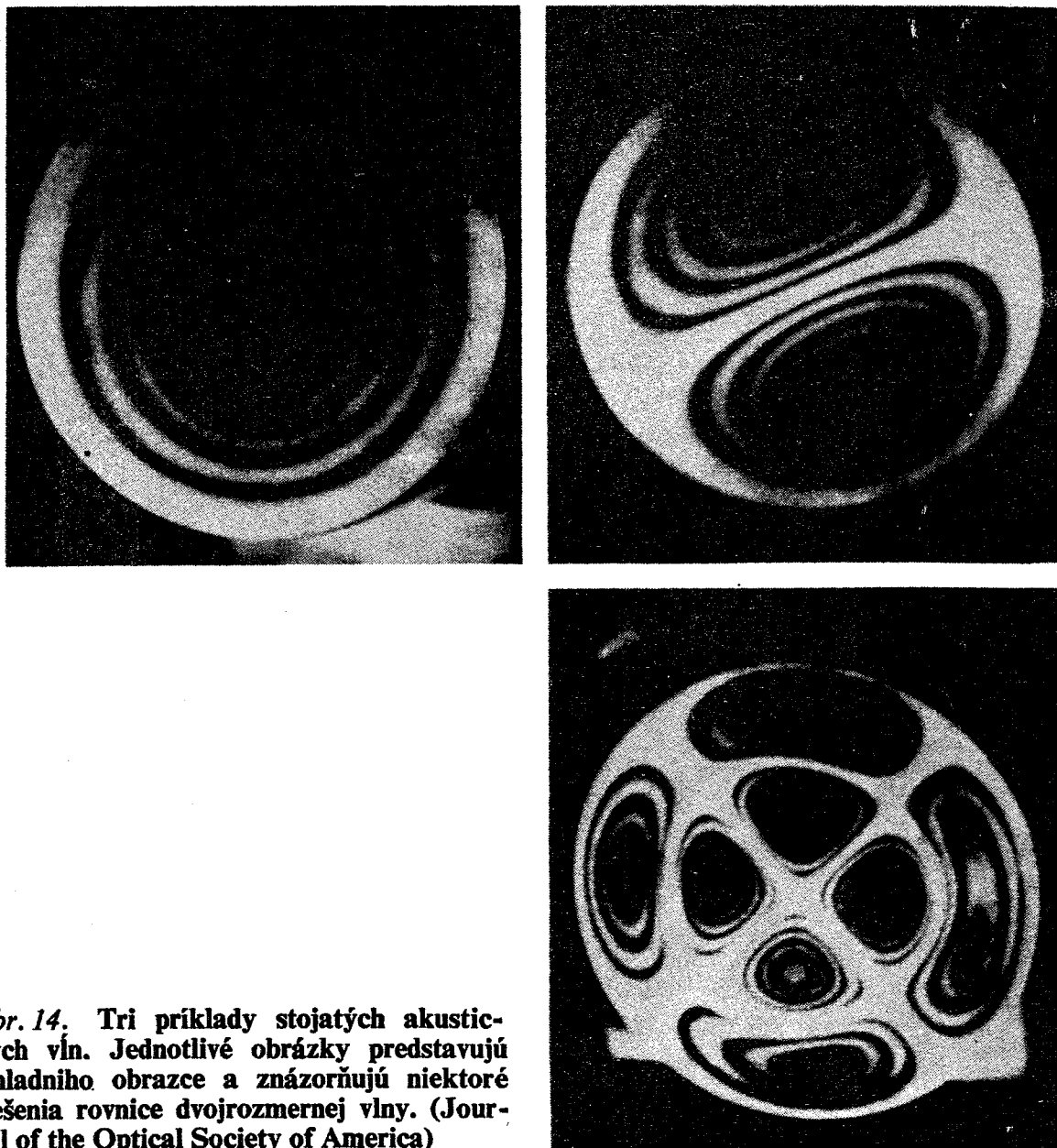
Ak namiesto struny použijeme dvojrozmernú doštičku, jej vlnenie musíme opísať dvojrozmernou vlnovou rovnicou. Určitým zariadením môžeme vlnenie doštičky urobiť viditeľným, resp. môžeme na doštičke vidieť rozličné riešenia jej vlnovej rovnice (obr. 14).

Schrödingerova rovnica, opisujúca pohyb elektrónu v atóme vodíka, sa formálne podobá rovnici akustickej vlny, ktorú sme už opísali, a preto má tiež len určité definované riešenia. Tieto riešenia dosiahneme len pre určité hodnoty energie, ktoré sa menia s postupnosťou celých čísiel. Ak to vyjadríme v termínoch vlnovej mechaniky čisto matematicky, tieto celé čísla sú tzv. kvantové čísla, ktoré sa museli nevyhnutne zaviesť, aby sa mohli vysvetliť spektroskopické javy. Pomenovanie kvantových čísiel pochádza z pôvodnej Bohrovej teórie; n je hlavné kvantové číslo a môže mať hodnoty 1, 2, 3, . . . ; l je azimutálne kvantové číslo a mení sa v postupnosti 0, 1, 2, . . . až $n - 1$; m je magnetické kvantové číslo a jeho hodnoty sú závislé od l podľa vzťahu $m = 0 \pm 1, \pm 2, \dots \pm l$. Napokon je to spinové kvantové číslo S , ktoré môže nadobúdať len dve hodnoty $+\frac{1}{2}$ a $-\frac{1}{2}$, a ktoré sa muselo neskôr zaviesť pre úplnosť teórie.

Každé riešenie Schrödingerovej rovnice, charakterizované prvými tromi kvantovými číslami (n , l a m), sa nazýva orbitál; riešenie, ktoré zodpovedá kvantovým číslam $n = 1$, $l = 0$ a $m = 0$, je najstabilnejším orbitálom vodíkového atómu. Výpočet ukazuje dokonalú analógiu s prvou dráhou (orbitom) Bohrovho modelu, ale kvantovomechanický opis je okrem toho v plnej zhode aj s iným postulátom atómovej fyziky, t. j. s Heisenbergovým vzťahom neurčitosti.



Obr. 13. Dĺžka vlny rozkmitanej struny huslí je celistvým násobkom dĺžky struny (jednonásobok, dvojnásobok, trojnásobok, štvornásobok atď.). Všetky ostatné vibračné frekvencie sú nemožné, pretože nedovoľujú existenciu uzlov na koncoch struny. (Uzly sú body, v ktorých sa amplitúda vlny rovná nule.)



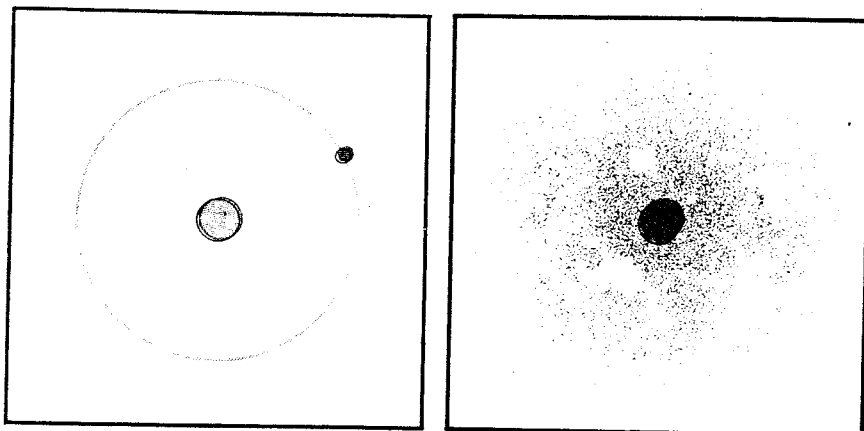
Obr. 14. Tri príklady stojatých akustických vln. Jednotlivé obrázky predstavujú Chladniho obrazce a znázorňujú niektoré riešenia rovnice dvojrozmernej vlny. (Journal of the Optical Society of America)

Vrátíme sa opäť k nášmu príkladu z oblasti hudby. Vieme, že husľová struna vydáva tón viac alebo menej intenzívny, podľa toho, s akou silou sa rozkmitá. Intenzita zvuku závisí od amplitúdy kmitania alebo presnejšie od štvorca amplitúdy. Tento vzťah platí i pre optické javy, ba v tomto prípade, keď prechádzame z vlnovej teórie ku korpuskulárnej, pojem intenzity možno vyjadriť pojmom hustoty častíc. Svetelný lúč je tým intenzívnejší, čím väčšia je amplitúda vlnenia elektromagnetického poľa, alebo čím väčší je počet častíc (fotónov), ktoré dopadajú na predmet. Aplikujme tieto úvahy na náš prípad.

Orbitál je matematický výraz, ktorý vyhovuje vlnovej rovnici elektrónu a bežne sa označuje písmenom ψ . Už prv sme povedali, že hodnota ψ (správnejšie ψ^2) v určitom bode priestoru udáva nábojovú hustotu elektrónu v tomto bode. Nábojová hustota je typická štatistická veličina a vyjadruje

veľkú početnosť prípadov; keby sme mali pozorovať jeden objekt, t. j. jediný elektrón, museli by sme ju nahradiť vhodnejším výrazom, a to výrazom pre pravdepodobnosť.

Štvorec ψ^2 môžeme definovať ako pravdepodobnosť, s akou nájdeme elektrón v určitom bode priestoru. Hodnota tejto pravdepodobnosti a časti priestoru, v ktorých je pravdepodobnosť najväčšia, ako ďalej uvidíme, sa menia s kvantovými číslami.



Obr. 15. Podľa Bohrovej teórie elektrón atómu vodíka v základnom stave rotuje okolo jadra v definovanej vzdialenosti $0,53 \text{ \AA}$. Podľa kvantovomechanickej teórie môžeme hovoriť len o pravdepodobnosti, s akou môžeme nájsť elektrón v určitej vzdialenosti od jadra. Maximálna pravdepodobnosť je práve na guľovej ploche s polomerom, ktorý sa rovná polomeru dráhy Bohrovho modelu, ale táto pravdepodobnosť má určité hodnoty i vo vzdialenostiach väčších alebo menších od jadra.

V súčasnosti sa uznáva pravdepodobnostný charakter tejto teórie. Bohrove dráhy (orbity) a Schrödingerove orbitály majú viac analógií; kým podľa Bohrovej teórie elektrón sa musí pohybovať po dráhe, v kvantovej mechanike môžeme elektrón nájsť s určitou pravdepodobnosťou i mimo dráhy (*obr. 15*). Presnejšie povedané, nemôžeme presne lokalizovať polohu elektrónu vnútri orbitálu, ale ho môžeme len opísať pomocou pravdepodobnosti. Podľa toho kvantovomechanický opis je v súhlase s Heisenbergovým vzťahom neurčitosti, ktorý určuje hranice našich možností, s akými môžeme pozorovať elektrónové javy.

ORBITÁLY A SÚSTAVA PRVKOV

Pre vysvetlenie ďalších úvah musíme zaviesť niektoré termíny z teórie štruktúry atómu. Používanie presnej terminológie nám umožní postupovať rýchlejšie pri výklade bez toho, že by to šlo priveľmi na úkor ľahkosti pochopenia.

V nomenklatúre na označenie orbitálov sa používa číslo a písmeno, ktoré zodpovedajú kvantovým číslam n a l . Číslo priamo udáva kvantové

Kvantové číslo			Orbitál	
hlavné	azimutálne	magnetické	označenie	počet
1	0	0	1s	1
2	0	0	2s	1
2	1	-1, 0, +1	2p	3
3	0	0	3s	1
3	1	-1, 0, +1	3p	3
3	2	-2, -1, 0, +1, +2	3d	5
4	0	0	4s	1
4	1	-1, 0, +1	4p	3
4	2	-2, -1, 0, +1, +2	4d	5
4	3	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	4f	7

číslo n (1, 2, 3 atď), písmeno udáva hodnotu kvantového čísla l ; tak s je pre $l = 0$, p pre $l = 1$, d pre $l = 2$, f pre $l = 3$. Napríklad orbitál $1s$ má $n = 1$ a $l = 0$. Podľa výberových pravidiel, ktoré ďalej uvedieme, jestvuje iba jeden orbitál s (pretože m môže mať jedinou hodnotu, rovnajúcu sa 0), tri orbitály p ($m = -1, 0, +1$), päť orbitálov d ($m = -2, -1, 0, +1, +2$), sedem orbitálov f ($m = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$). Preto pre $n = 1$ jestvuje len jeden orbitál, t. j. $1s$ pre $n = 2$ štyri, t. j. jeden $2s$ a tri $2p$ orbitály; pre $n = 3$ deväť orbitálov (jeden $3s$, tri $3p$, päť $3d$) a pre $n = 4$ je ich šesťnásť (jeden $4s$, tri $4p$, päť $4d$, sedem $4f$) (tab. 2).

Orbitály s a im zodpovedajúce elektrónové oblaky majú guľový tvar. Pravdepodobnosť nájdenia elektrónu sa so vzdialenosťou od jadra znižuje. Názorne vyjadrujeme tvar a rozmery tejto distribúcie pomocou plochy, ohraničujúcej časť priestoru, v ktorej sa nachádza takmer celý (90 až 95%) náboj (obr. 16).

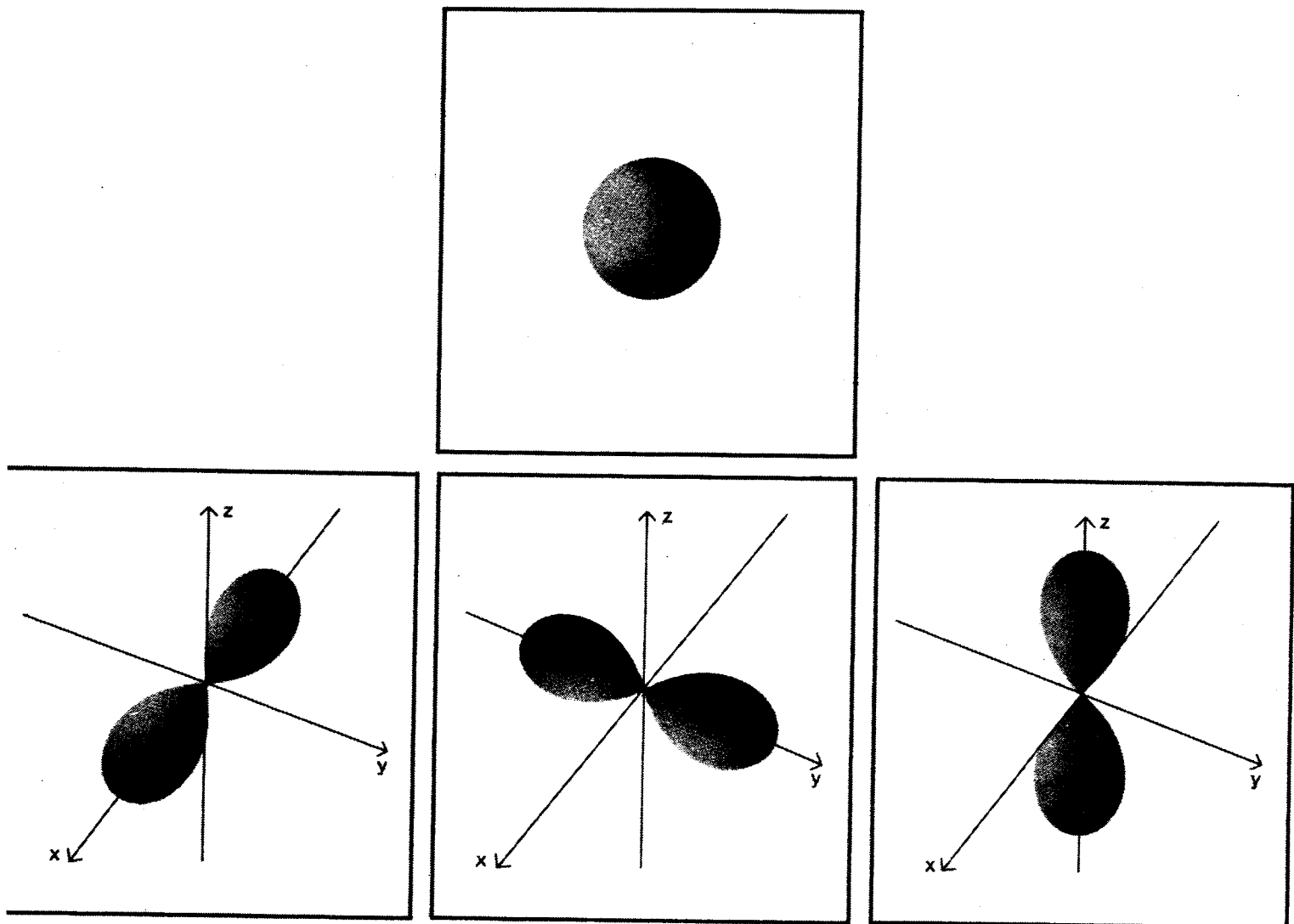
Orbitály p sa skladajú z dvoch lalokov, ktoré sa dotýkajú v uzlovom bode v mieste jadra a smer ich osí súhlasí so smerom troch pravouhlých súradných osí; podľa toho ich označujeme p_x , p_y a p_z . Orbitály d majú podstatne zložitejší tvar (obr. 16). Je zaujímavé všimnúť si analógiu s Chladniho obrazcami akustickej vibrácie, o ktorých sme už písali (obr. 14).

Na každom orbitále môžu byť najviac dva elektróny, čo je dôsledok iného fyzikálneho princípu, t. j. Pauliho vylučovacieho princípu. Tento má všeobecnú platnosť a hovorí, že v atóme (alebo interagujúcom systéme) nemôžu jestvovať dva elektróny, ktoré by mali všetky štyri kvantové čísla rovnaké. A pretože orbitál je definovaný tromi kvantovými číslami, zostáva už iba jediná alternatíva, a to, že elektrón má spin, ktorý sa rovná $+1/2$ alebo $-1/2$. Počet orbitálov pre každé n , t. j. 1, 4, 9 a 16, musíme zdvojnásobiť.

sobiť, ak sú obsadené elektrónmi, potom dostaneme čísla 2, 8, 18, 32. Ako si však spomíname, tieto čísla udávajú počet prvkov v periódach periodickej sústavy. Zdá sa, že sme tým našli kľúč k vysvetleniu usporiadania prvkov v periodickej sústave.

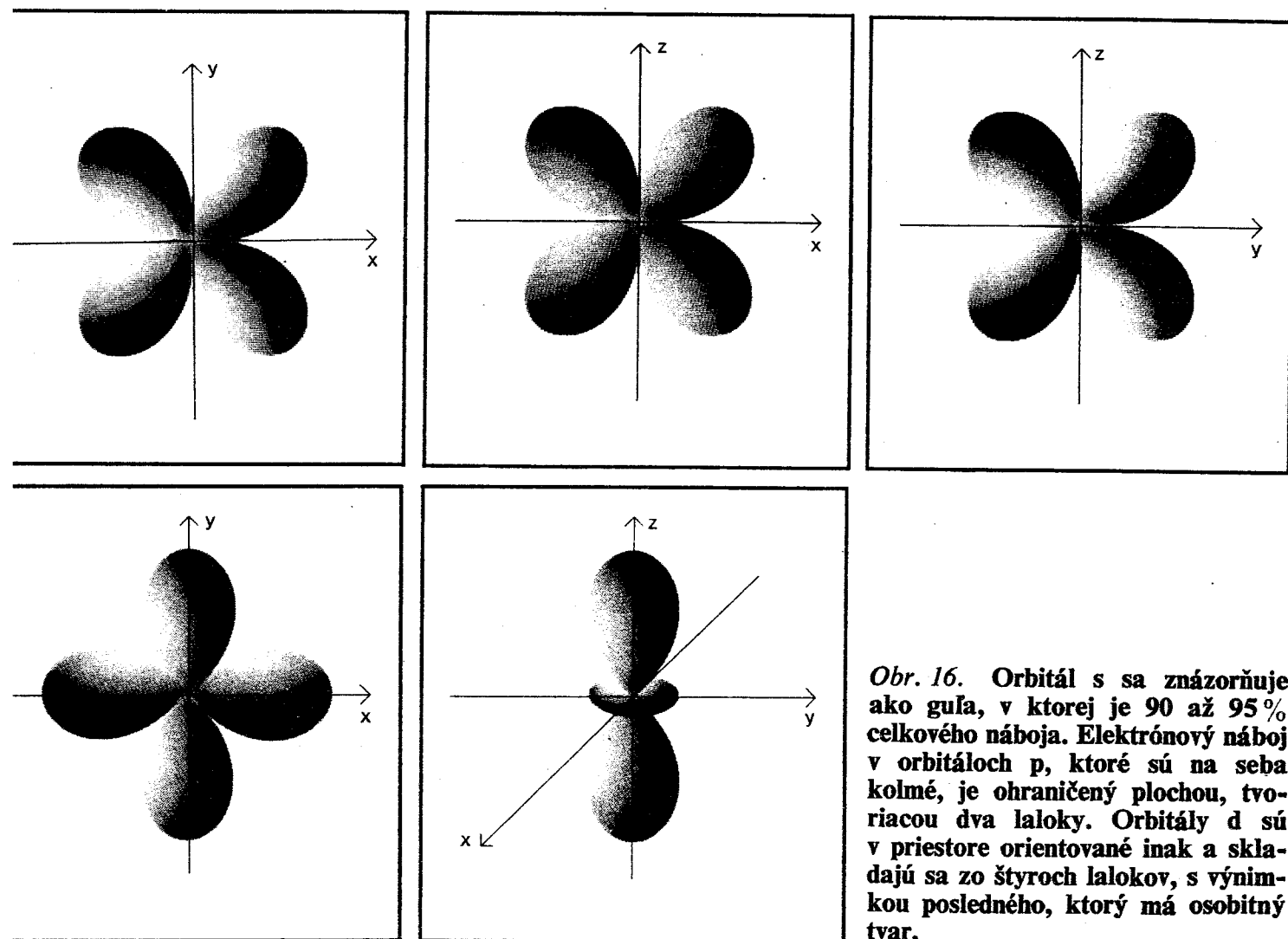
Prv než sa budeme zaoberať touto otázkou, musíme si všimnúť otázku energie v tomto probléme. Energia daného orbitálu je predovšetkým funkciou kvantového čísla n , ďalej kvantového čísla l a rozdiel energie hladín sa s rastúcim n znižuje. Nejestvuje ostrá hranica medzi orbitálmi susedných sfér (ktoré sa líšia kvantovým číslom n). Napríklad orbitál 3d má veľmi blízku hodnotu energie k energii orbitálov 4s, 4f, a 6s. Hladiny energie rozličných orbitálov sú znázornené na obr. 17.

Zostrojili sme tak rebríček so stupňami, ktorých počet zodpovedá počtu orbitálov, na ktoré môžeme umiestniť elektróny rozličných prvkov. Ak začneme obsadzovať orbitály od najnižšej hladiny, t. j. umiestnime najprv elektróny najsilnejšie priťahované jadrom, zistíme, že empirické usporiadanie, pozorované Mendelejevom, vychádza práve z usporiadania elektrónov okolo jadra, z tzv. elektrónovej konfigurácie atómu.



Vodík má jediný elektrón, s umiestnením ktorého nie sú problémy; v základnom stave je na orbitále 1s. Hélium má dva elektróny a podľa Pauliho princípu umiestnime ich na tom istom orbitále, ale s opačným spinom, t. j. jeden elektrón bude mať spin $+1/2$, druhý $-1/2$. Lítium s tromi elektrónmi má elektrónovú konfiguráciu $(1s)^2 (2s)^1$ (to znamená dva elektróny na orbitále 1s a jeden elektrón na orbitále 2s); berýlium $(1s)^2 (2s)^2$; bór $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^1$; uhlík $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^2$ atď., až neón $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6$. Sodík má elektrónovú konfiguráciu Ne, $(3s)^1$ (t. j. rovnakú ako neón a k tomu ešte jeden elektrón) podobnú lítiu $[\text{He}, (2s)^1]$; z toho zrejme vyplýva nápadná podobnosť chemických vlastností týchto dvoch prvkov.

Formulujeme všeobecné pravidlo: Chemické vlastnosti prvku závisia v podstate od elektrónovej konfigurácie vonkajších elektrónov, t. j. od počtu elektrónov vo valenčnej sfére. Teda skupina vzácnych plynov, ktorá sa vyznačuje výnimočnou stabilitou, t. j. neón, argón, kryptón, xenón, radón, má elektrónovú konfiguráciu vo valenčnej sfére $(ns)^2 (np)^6$ (iba prvý zo vzácnych plynov, hélium, má konfiguráciu $(1s)^2$, pretože vo sfére K ($n = 1$) nie sú orbitály p); ďalej skupina alkalických kovov, lítium,



Obr. 16. Orbitál s sa znázorňuje ako guľa, v ktorej je 90 až 95 % celkového náboja. Elektrónový náboj v orbitáloch p, ktoré sú na seba kolmé, je ohraničený plochou, tvoriacou dva laloky. Orbitály d sú v priestore orientované inak a skladajú sa zo štyroch lalokov, s výnimkou posledného, ktorý má osobitný tvar.

sodík, draslík, rubídium, cézium, má konfiguráciu $(ns)^1$, t. j. o jeden elektrón viac než najbližší vzácny plyn a skupina halogénov, fluór, chlór, bróm, jód, má konfiguráciu $(ns)^2 (np)^5$.

Prechodné prvky, skandium, titán, vanád, chróm, mangán, železo, kobalt, nikel, volfrám a zinok, si postupne obsadzujú orbitály d (až do desiatich elektrónov) a lantanoidy zase orbitály f (najviac 14 elektrónov).

Elektrónovú konfiguráciu prvkov uvedenú v *tab. 3* môžeme porovnať s periodickou sústavou (*obr. 12*). Je zrejmé, že vzťah medzi chemickými vlastnosťami a elektrónovou štruktúrou je dokonalý a úplný. Nájdenie tohto vzťahu patrí k najdôležitejším výdobytkom histórie modernej vedy.

CHEMICKÁ VÄZBA A ELEKTRÓNOVÉ JAVY

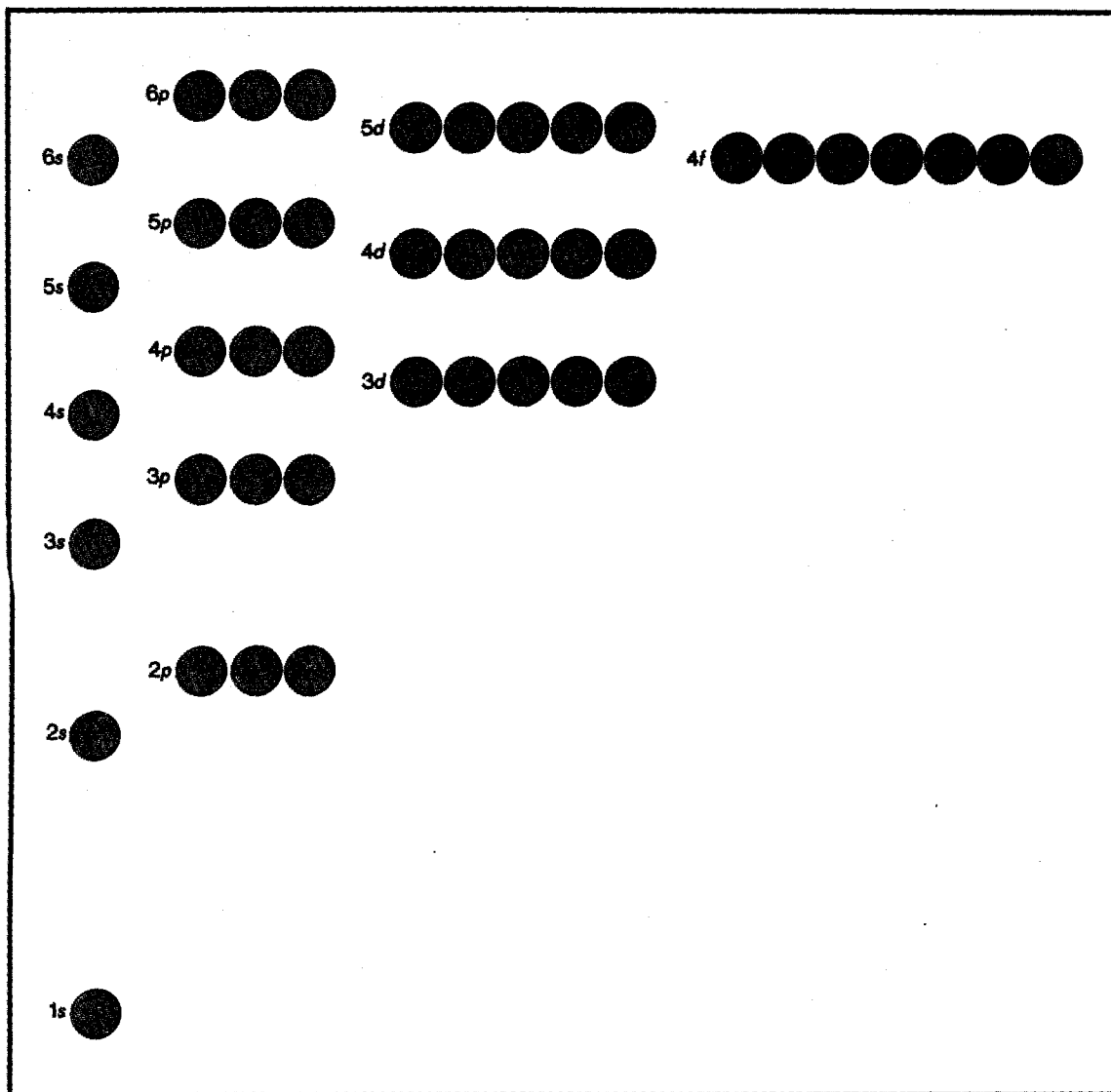
Prv než sa vyjadriła štruktúra atómu v uvedených pojmoch, chemici intuitívne predvídali elektrický, resp. elektrónový charakter chemickej väzby. Skutočnosť, že voda sa rozkladá na svoje zložky — vodík a kyslík — účinkom prúdu, a že v elektrickom článku vzniká elektrina chemickou reakciou, jasne naznačovala tento charakter. Na základe nie kvantového atómového modelu, podobného planetárnemu systému, sa v prvých desaťročiach tohto storočia vysvetľovala chemická väzba, ktorá vyhovovala z mnohých hľadísk, a jej vyvrcholením bola teória Lewisa a Langmuira.

Ďalej sa pojem väzby spresnil rozlíšením dvoch základných typov, a to iónovej a kovalentnej väzby. Iónová väzba sa vyskytuje v kryštáloch mnohých solí, ktorých typickým príkladom je kuchynská soľ, NaCl.

Chlór a sodík sú umiestnené v periodickej sústave tesne pred a za vzácnymi plynmi, o ktorých vieme, že majú veľmi stabilnú elektrónovú konfiguráciu. Preto je na prvý pohľad pravdepodobný dej, v ktorom chlór získa elektrón na úkor sodíka. V tom prípade obidva atómy nadobudnú elektrónovú konfiguráciu vzácneho plynu, pričom sa poruší nábojová rovnováha jadra a elektrónov. Atóm sodíka má kladný náboj (Na^+), kým chlór záporný (Cl^-).

V kryštalickom stave sa ióny elektrostaticky priťahujú, a tvoria tak veľmi stabilný systém. V prítomnosti vody sa soľ rozpúšťa a ióny sa môžu voľne pohybovať všetkými smermi. Zánik iónovej väzby v roztoku je typickým príkladom účinku vody, ktorej molekuly sa asociujú na obidva ióny, pričom pôvodné náboje sa rozptýlia na častiach veľkej hmotnosti a objemu (*obr. 18*).

Podstatne ťažšie sa vysvetľovala, a platí to i pre dnešok — kovalentná väzba, t. j. taká, ktorá sa vytvorí medzi rovnakými atómami, a aká sa vyskytuje pri väčšine nielen organických, ale i anorganických zlúčenín. V r. 1916 LEWIS navrhol model kovalentnej väzby, v ktorom atómy, viazané touto väzbou, spolu vlastnia elektróny väzby: Napríklad, dva atómy chlóru, ktorý má vo valenčnej sfére 7 elektrónov, potrebujú si navzájom poskytnúť po jednom elektróne, aby dosiahli konfiguráciu vzácneho plynu a aby pritom zostali elektricky neutrálne (*obr. 19*).



Obr. 17. Znáznorenie hladín energie rozličných atómových orbitálov. Najstabilnejší orbitál je 1s. Smerom nahor nasledujú orbitály postupne s vyššou energiou. Rozdiel medzi hladinami energie sa znižuje so vzrastajúcou energiou.

Kovalentné väzby sa takto môžu vytvárať i medzi atómami rozličných prvkov a môžu mať spoločné i dve alebo tri dvojice elektrónov. V takom prípade vzniká namiesto jednoduchej dvojité alebo trojité väzby.

Osobitný typ kovalentnej väzby je koordinačná alebo datívna väzba, v ktorej spoločnú dvojicu elektrónov poskytuje len jeden atóm bohatý na elektróny. V takomto prípade je väzba spojená s elektrostatickými nábojmi, ktoré vznikajú na atónoch poskytnutím alebo prijatím elektrónov; atóm, ktorý poskytuje elektróny, sa nabíja čiastočne kladne, a atóm, ktorý prijíma elektróny, zase záporne. Z tohto hľadiska sa preto hovorí aj o semipolárnej väzbe.

Podľa teórie Lewisa a Langmuira, elektróny v iónových a kovalentných väzbách majú snahu vytvoriť stabilné elektrónové konfigurácie, t. j. konfigurácie vzácnych plynov $(ns)^2 (np)^6$. Táto téza je zakotvená v oktetovom

ELEKTRÓNOVÁ KONFIGURÁCIA PRVKOV¹⁾

Prvok	Atómové číslo	Počet elektrónov vo sférach																	
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
H	1	1																	2
He	2	2																	
Li	3	2	1																
Be	4	2	2																
B	5	2	2	1															8
C	6	2	2	2															
N	7	2	2	3															
O	8	2	2	4															
F	9	2	2	5															
Ne	10	2	2	6															
Na	11	2	2	6	1														
Mg	12	2	2	6	2														
Al	13	2	2	6	2	1													8
Si	14	2	2	6	2	2													
P	15	2	2	6	2	3													
S	16	2	2	6	2	4													
Cl	17	2	2	6	2	5													
Ar	18	2	2	6	2	6													
K	19	2	2	6	2	6		1											
Ca	20	2	2	6	2	6		2											
Sc	21	2	2	6	2	6	1	2											
Ti	22	2	2	6	2	6	2	2											
V	23	2	2	6	2	6	3	2											
Cr	24	2	2	6	2	6	5	1											
Mn	25	2	2	6	2	6	5	2											
Fe	26	2	2	6	2	6	6	2											
Co	27	2	2	6	2	6	7	2											
Ni	28	2	2	6	2	6	8	2											
Cu	29	2	2	6	2	6	10	1											
Zn	30	2	2	6	2	6	10	2											18
Ga	31	2	2	6	2	6	10	2	1										
Ge	32	2	2	6	2	6	10	2	2										
As	33	2	2	6	2	6	10	2	3										
Se	34	2	2	6	2	6	10	2	4										
Br	35	2	2	6	2	6	10	2	5										
Kr	36	2	2	6	2	6	10	2	6										
Rb	37	2	2	6	2	6	10	2	6		1								
Sr	38	2	2	6	2	6	10	2	6		2								
Y	39	2	2	6	2	6	10	2	6	1	2								
Zr	40	2	2	6	2	6	10	2	6	2	2								
Nb	41	2	2	6	2	6	10	2	6	4	1								
Mo	42	2	2	6	2	6	10	2	6	5	1								
Tc	43	2	2	6	2	6	10	2	6	6	1								
Ru	44	2	2	6	2	6	10	2	6	7	1								
Rh	45	2	2	6	2	6	10	2	6	8	1								
Pd	46	2	2	6	2	6	10	2	6	10									
Ag	47	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1								
Cd	48	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2								
In	49	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	1							
Sn	50	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2							
Sb	51	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	3							
Te	52	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	4							
I	53	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	5							
Xe	54	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	6							

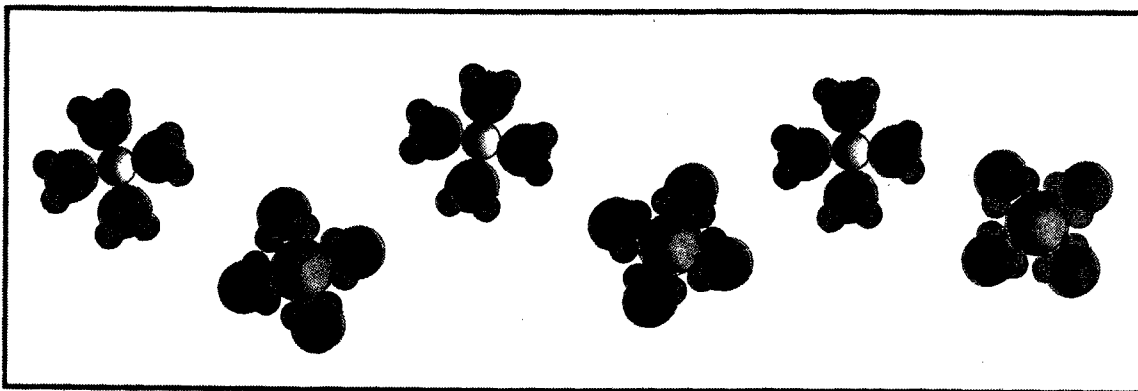
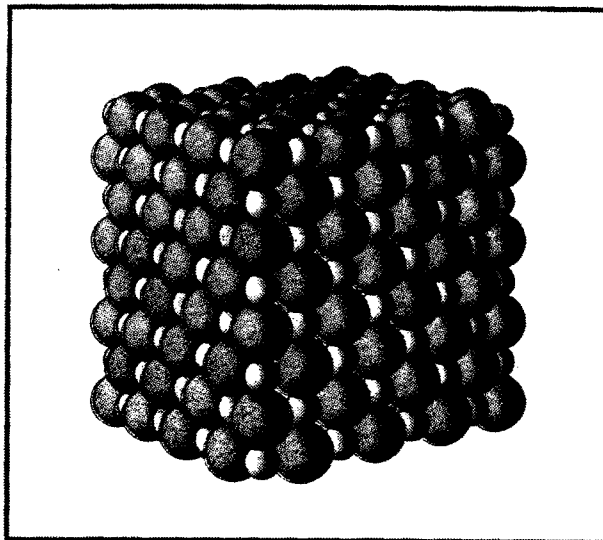
prvá séria prechodov

druhá séria prechodov

Prvok	Atómové číslo																			
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s	
Cs	55	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6						1	
Ba	56	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6						2	
La	57	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1					2	
Ce	58	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6						2	
Pr	59	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6						2	
Nd	60	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6						2	
Pm	61	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6						2	
Sm	62	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6						2	
Eu	63	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6						2	
Gd	64	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1				2	} lantanoidy } tretia séria prechodov	
Tb	65	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6					2		
Dy	66	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6					2		
Ho	67	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6					2		
Er	68	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6					2		
Tm	69	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6					2		
Yb	70	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6					2		
Lu	71	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1				2		
Hf	72	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2				2		
Ta	73	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	3				2		
W	74	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4				2		
Re	75	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	5				2		
Os	76	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6				2		
Ir	77	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9				2		
Pt	78	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9			1	2		
Au	79	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			1	2		
Hg	80	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10				2		
Tl	81	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10				1		
Pb	82	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10				2		
Bi	83	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10				3		
Po	84	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10				4		
At	85	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10				5		
Rn	86	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10				6		
Fr	87	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10				2	6	1
Ra	88	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10				2	6	2
Ac	89	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10				2	6	2
Th	90	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10				2	6	2
Pa	91	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2			2	6	1
U	92	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	3			2	6	1
Np	93	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	5			2	6	2
Pu	94	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	6			2	6	2
Am	95	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7			2	6	2
Cm	96	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7			2	6	1
Bk	97	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	8			2	6	1
Cf	98	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	10			2	6	2

1) Periodickú sústavu prvkov môžeme vyjadriť pojmi elektrónovej konfigurácie, ako je to znázornené v tabuľke. Rady normálnych prvkov sú charakterizované postupným obsadzovaním vonkajších orbitálov s a p; pri prechodných prvkoch sa obsadzujú orbitály d, pri lantanoidoch a aktinoidoch orbitály f. Pravidlo obsadzovania je založené na minime energie; v základnom stave sa elektróny umiestňujú podľa určitých výberových pravidiel na orbitály tak, aby energia bola najnižšia. Malé odchýlky, ktoré možno pozorovať, sú spôsobené nevýznamnými faktormi, a preto nijako nezmenšujú význam tohto výkladu.

Obr. 18. Štruktúra kryštálu kuchynskej soli NaCl (chloridu sodného) sa vyznačuje striedavým umiestnením iónov Na^+ a Cl^- . Ióny sa držia pospolu účinkom elektrostatických síl. Keď chlorid sodný rozpustíme vo vode, jej molekuly solvatujú ióny, a tým podstatne zmenšia interakcie medzi opačnými nábojmi.



pravidle, ktoré sa veľa rokov prijímalo bez námietok a bez výnimky. Podľa tohto pravidla každý atóm je najstabilnejší vtedy, keď má vo valenčnej sfére osem elektrónov. I keď dnes oktetové pravidlo už nemá absolútnu platnosť, vo vývoji chémie malo dôležitú úlohu pri racionalizácii veľkej časti štruktúrnej chémie, napr. chémie ľahkých prvkov (až po fluór) a prakticky celej organickej chémie.

Jednou z veľkých predností teórie Lewisa a Langmuira je, že ponechala zaužívanú symboliku na označovanie väzieb, t. j. jednu čiarku pre jednoduchú väzbu, dve pre dvojitú atď., a pritom im dala fyzikálny zmysel, keď čiarku prisúdila dva elektróny. Ďalej táto teória doplnila konvenčné vzorce tak, aby zodpovedali skutočnosti, teda vzala do úvahy aj dvojice voľných elektrónov, o ktoré sa atóm nedelí s inými (*obr. 19*) a ktoré pritom majú dôležitú úlohu pri určení tvaru a reaktivity molekuly.

Dnes bežne píšeme vzorce chemických zlúčenín s týmito konvenciami a s aproximáciou, ktorá je viac než dostačujúca na mnohé účely. Avšak dnes po štyridsiatich rokoch ich rozoberáme kritickejšie, čo je dôsledkom toho, že sme sa medzičasom oboznámili s kvantovomechanickou teóriou väzby.

Táto nevyhnutnosť sa oveľa viac prejavuje, ak prejdeme od jednotlivých atómov k štúdiu mnohoatómových molekúl.

Na prekonanie týchto ťažkostí sa navrhli rozličné modely viac alebo menej zložité, ktoré umožňujú aproximatívny výpočet a predpoveď určitých vlastností molekúl, pričom sa vychádza z určitého počtu známych údajov s dostačujúcou hodnovernosťou.

Je to napr. elektrostatický model, umožňujúci predpovedať jednoduchým spôsobom geometriu mnohých zlúčenín, ďalej metóda valenčných štruktúr, založená na pojmoch hybridizácie a rezonancie, ktoré sa často používajú v organickej chémii.

V snahe vysvetliť stereochemické, magnetické a spektroskopické správanie sa koordinačných zlúčenín, obsahujúcich prechodné prvky, sa osobitne vyvinula teória ligandového poľa. Napokon tu máme k dispozícii úplnejšiu a všeobecnejšiu metódu molekulových orbitálov. Použitie ktorejkoľvek metódy závisí od problému, od stupňa aproximácie, ktorý chceme dosiahnuť, ďalej od množstva času, ktorý chceme problému venovať, ako aj od matematických schopností a finančných možností. Náklady na dostatočne úplný výpočet molekulovej štruktúry podľa najnovšieho odhadu sa pohybujú v medziach 5 až 10 miliónov lír¹⁾.

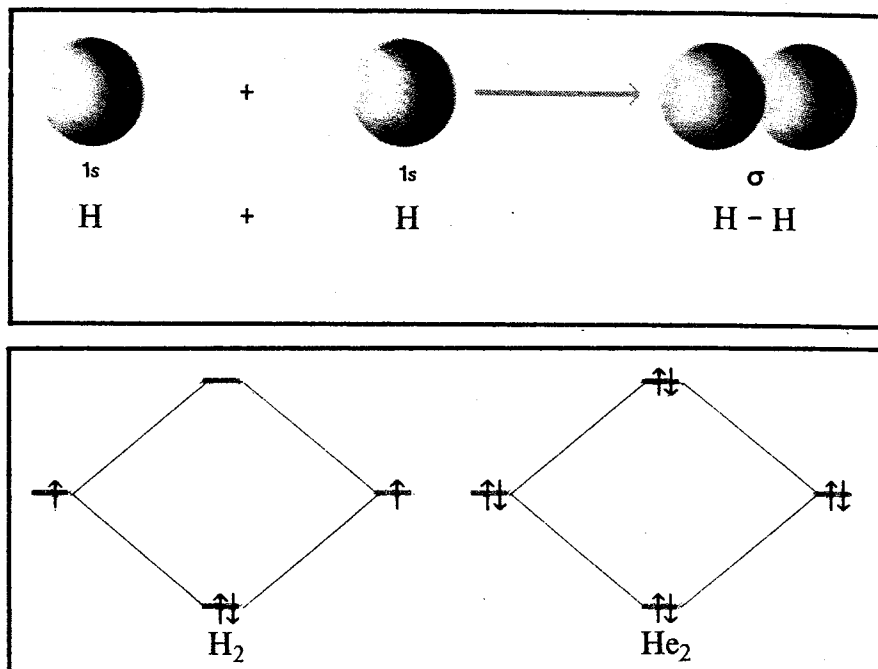
Pravdaže, nemienime vniknúť do zložitej podstaty týchto metód, ktoré sú inak dobre zrozumiteľné len určitému obmedzenému kruhu špecialistov. Namiesto toho zvolíme inú, nie systematickú metódu, pričom použijeme myšlienky PAULINGA a MULLIKENA, aby sme zachovali kontakt so symbolikou, ktorú sme dosiaľ použili.

I v kvantovomechanickom výklade sa kovalentná väzba v prvom priblížení vysvetľuje ako spoločné zúčastňovanie sa atómov na dvojici väzbových elektrónov. Problém je v opise pohybu, polohy, resp. pravdepodobnosti výskytu elektrónov v rozličných bodoch priestoru. Ak sú dve atómové jadrá navzájom veľmi blízko, je na prvý pohľad zrejmé, že elektrónové oblaky budú silne porušené, predovšetkým vo vonkajších sférach; zmení sa tvar i rozmery orbitálov, najmä tých, ktoré sú blízko k susednému jadru. Len čo sa utvorí väzba, elektróny, ktoré boli predtým priťahované len jedným jadrom, podliehajú i vplyvu druhého a ich pohyb sa deformuje do tej miery, že obklopuje obidve jadrá. Nový orbitál, ktorý opisuje stav elektrónu, sa nazýva molekulový orbitál.

Vezmeme jednoduchý prípad molekuly vodíka H₂. Obidva atómy v základnom ²⁾ (nie vzbudenom) stave majú elektrónovú konfiguráciu (1s)¹ so sférickou symetriou. Ak sa priblížia obidve jadrá na vzdialenosť väzby, dochádza k interakcii elektrónov s obidvoma jadrami, čo možno vyjadriť kvantovomechanicky vlnovou funkciou (orbitálom). Nový orbitál je zhruba súčtom alebo superpozíciou dvoch atómových orbitálov 1s, ale jemu zodpovedajúca energia je podstatne nižšia v porovnaní s energiou pôvodných

¹⁾ t. č. asi 600 000 Kčs (pozn. prekl.).

²⁾ Základným stavom rozumieme stav s najnižšou energiou (pozn. prekl.)



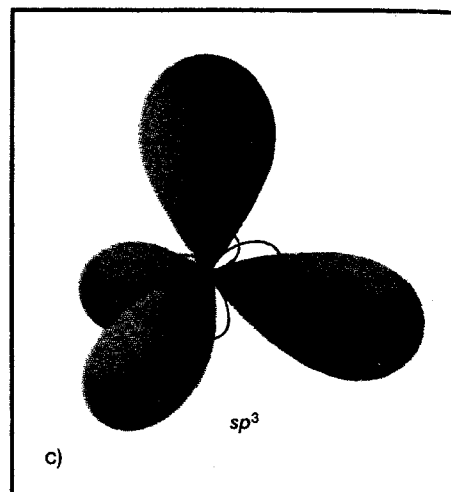
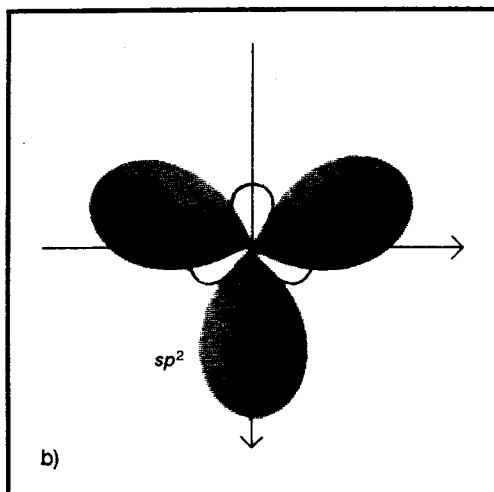
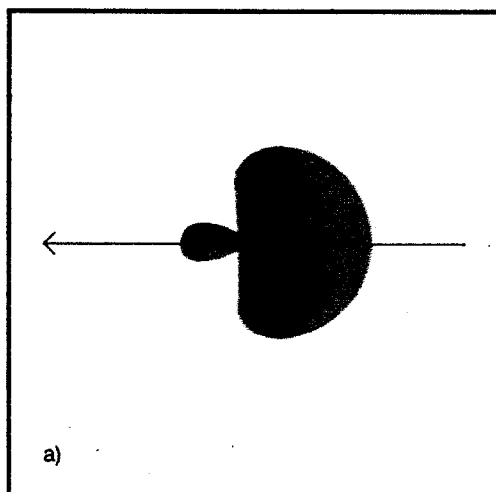
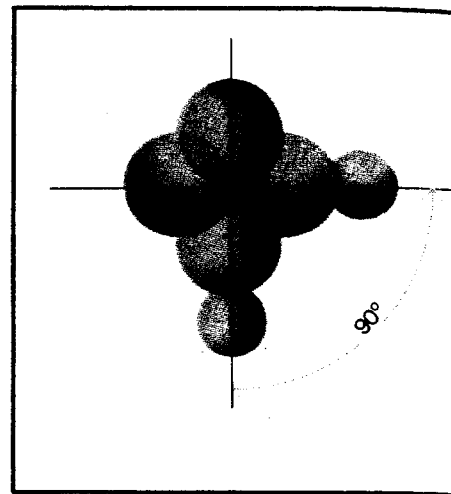
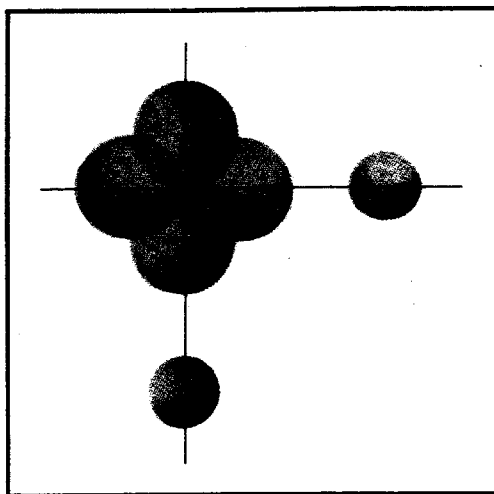
Obr. 20. Hore je znázornená kombinácia dvoch orbitálov s a vytvorenie väzby σ . Maximálna elektrónová hustota je na spojnici atómov. Dolu je diagram hladín energie molekulových orbitálov. Orbitál s menšou energiou (nižšie položený) sa nazýva väzbový, druhý je antiväzbový. Elektróny sa rozdelia tak, aby mali antiparalelný spin a obsadzujú najprv nižšie hladiny. Vľavo je diagram energie molekuly vodíka H_2 a vpravo diagram hypotetickej molekuly hélia He_2 .

atómových orbitálov. Inak k tomuto orbitálu podľa teórie pristupuje ďalší s podstatne väčšou energiou, pretože počet orbitálov sa musí rovnať počtu atómových orbitálov, z ktorých sa molekulové orbitály vytvoria. Podľa Pauliho princípu každý orbitál môžu obsadiť dva elektróny s antiparalelným spinom. Elektróny molekuly H_2 môžu obsadiť orbitál s nižšou energiou (*obr. 20*). Preto molekula vodíka má nižšiu energiu než je energia pôvodných atómov a toto zvýšenie stability zodpovedá presne energii chemickej väzby. Prítomnosť dvoch elektrónov v molekulovom orbitále s nižšou energiou (väzbový orbitál) je v podstate kvantovomechanický prepis Lewisovej tézy spoločného podieľania sa atómov na elektrónoch vo väzbe.

Diagram molekulových orbitálov hypotetickej dvojatômovej molekuly hélia He_2 kvalitatívne by mal podobu diagramu vodíkovej molekuly. Avšak v tomto prípade sú štyri elektróny, ktoré by museli obsadiť nielen molekulový orbitál s nižšou energiou, ale i orbitál s vyššou energiou, ktorý sa nazýva antiväzbový. Keby sme porovnali energiu tejto hypotetickej molekuly hélia s energiou separovaných atómov, vyšla by nám z toho vyššia hodnota energie, čo znamená, že taká molekula by nebola stabilná. Z toho dôvodu sa He_2 nevyskytuje v pozoruhodných koncentráciách. Táto kvantovochemická predpoveď sa plne zhoduje so známym experimentálnym faktom, že hélium a iné vzácne plyny sú jednoatómové v protiklade

Obr. 21. Kombinácia dvoch orbitálov 3p síry a orbitálu 1s dvoch atómov vodíka. Orbitály p sú navzájom ortogonálne; preto väzbový uhol v molekule sírovodíka H_2S sa veľmi blíži uhlu 90° .

Obr. 22. Hybridné orbitály majú tvar dvoch lalokov, z ktorých jeden je väčší než druhý (a). Dva hybridné orbitály sp majú maximálnu hodnotu v dvoch navzájom opačných smeroch (uhol 180°), tri orbitály sp^2 majú maximálnu hodnotu v troch smeroch, ktoré zvierajú uhol 120° (b). Štyri orbitály sp^3 smerujú do rohov tetraédra (c).



k vodíku, kyslíku, dusíku a väčšine ostatných plynných nekovových prvkov, ktoré sú dvojatómové.

Sila väzby je tým väčšia, čím väčšie je prekrytie atómových orbitálov, ktoré sa zúčastňujú na jej utvorení. Tento princíp je čiastočne užitočný na náš účel, ktorý tkvie predovšetkým v tom, že chceme pochopiť, prečo majú molekuly určité definované priestorové tvary. Z geometrických dôvodov trojatómová molekula je vždy rovinná s jadrami troch atómov, umiestnených vo vrcholoch trojuholníka. Tvar trojuholníka je podľa známeho kritéria, ktoré poznáme ešte zo školských lavíc, určený dĺžkou dvoch strán a uhlom, ktorý zvierajú.

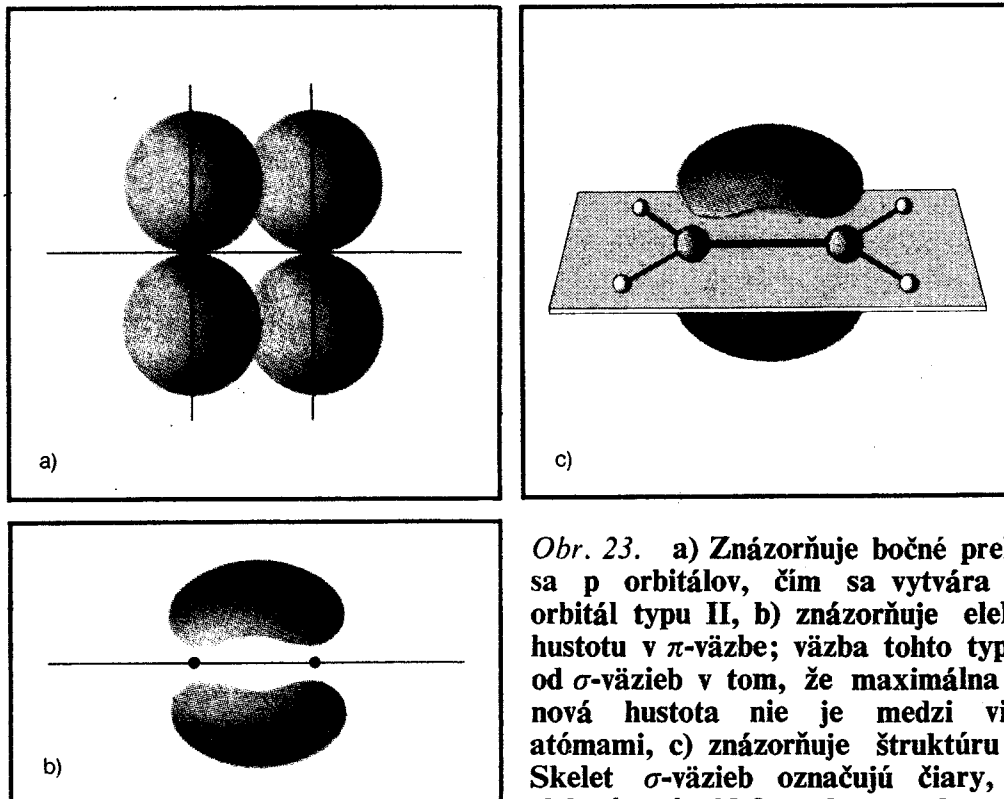
Môžeme položiť otázku, ktorý uhol je najvhodnejší pre maximálnu stabilitu molekuly. Ako sme už povedali, uhol by mal byť rovnaký alebo približne rovnaký ako uhol medzi orbitálmi z toho dôvodu, že maximálne prekrytie, spojené s maximálnou stabilitou sa vytvára v tom prípade, keď smer väzby súhlasí so smerom maximálnej hodnoty orbitálu.

Molekula vody H_2O alebo ešte lepšie sírovodíka H_2S nám znázorňuje jednoduchý príklad (obr. 21). Atóm síry má elektrónovú konfiguráciu $Ne (3s)^2 (3p)^4$ a má jeden p-orbitál obsadený dvoma elektrónmi a zvyšné dva

vždy jedným. Kombináciou dvoch orbitálov obsadených jedným elektrónom s orbitálmi vodíka obsadenými tiež len jedným elektrónom sa vytvárajú dve väzby S—H v smeroch, v ktorých majú p-orbitály síry maximálnu hodnotu. Avšak, ako sme už uviedli na str. 39, ich smer je orientovaný do smeru kartézskych súradníc, čo znamená, že zvierajú pravý uhol. Uhol medzi oboma valenciami v sírovodíku je asi 93° , čo je veľmi blízko teoretickej hodnote. V molekule vody je odchýlka väčšia (experimentálna hodnota väzbového uhla je $104,5^\circ$); túto anomáliu vysvetlíme v ďalšom texte.

Naše vysvetlenie trojatómových a polyatómových molekúl je zrejme na elementárnej úrovni, pretože v skutočnosti sme väzby určili pomocou dvojíc elektrónov, umiestnených na dvojatómových orbitáloch a nie na molekulových, ktoré obopínajú všetky atómy prítomné v molekule. Táto aproximácia je oprávnená a všeobecne sa používa, pretože umožňuje veľmi rýchle a jednoduché štúdium pomerne zložitých molekúl. V tomto spôsobe vysvetľovania má osobitný význam dej, ktorý nazývame hybridizáciou orbitálov.

Uviedli sme už, že väzbový uhol v molekule vody je väčší, než predpovedá teória na základe smerových uhlov atómových orbitálov (104° namiesto 90°). Ďalej sa stretávame s nesúlalom, ak porovnáme teóriou predpovedané a skutočné uhly štvorväzbového uhlíka, ktoré, ako vieme, sú navzájom rovnaké, a určujú ich smery väzieb do vrcholov pravidelného tetraédra. Ako to vysvetlíť?



Obr. 23. a) Znázorňuje bočné prekrývanie sa p orbitálov, čím sa vytvára väzbový orbitál typu π , b) znázorňuje elektrónovú hustotu v π -väzbe; väzba tohto typu sa líši od σ -väzieb v tom, že maximálna elektrónová hustota nie je medzi viazanými atómami, c) znázorňuje štruktúru etylénu. Skelet σ -väzieb označujú čiary, kým π elektrónový oblak nad a pod rovinou σ -skeletu tvorí len π -väzbu.

Nesúlady v uvedených dvoch prípadoch sa odstráni, ak sa z orbitálov s a p , ktoré sa navzájom líšia, vytvoria nové rovnaké orbitály. Tieto rovnaké orbitály dostaneme určitým matematickým postupom (vieme, že orbitály sú matematické výrazy). Ak kombinujeme jeden s -orbitál s tromi orbitálmi p , dostaneme štyri hybridné orbitály sp^3 , ktoré smerujú presne do vrcholov pravidelného štvorstena (*obr. 22*). Väzby uhlíka môžeme potom vysvetliť analogicky, ako sme to urobili pri sírovodíku s tým rozdielom, že namiesto orbitálov s a p používame hybridné orbitály sp^3 . V molekule metánu CH_4 sú potom štyri väzby $C-H$, v ktorých sú elektróny umiestnené na väzbových orbitáloch typu sp^3-s a v molekule chloridu uhličitého CCl_4 na väzbových orbitáloch typu sp^3-p .

Podľa počtu a typu orbitálov, ktoré sa zúčastňujú na vytvorení hybridov, dostaneme rozličné typy hybridných orbitálov s rozličnými geometrickými vlastnosťami. Napríklad v molekule fluoridu boritého sú elektróny umiestnené na orbitáloch sp^2-p , v ktorých hybridné orbitály sp^2 ležia v rovine a ich osi zvierajú uhly 120° . Ďalej v molekule chloridu berylnatého, ak je v plynnom stave, sú hybridné orbitály sp , a preto obidve väzby ležia na jednej priamke a majú opačný smer (väzbový uhol je 180°).

Všetky typy väzieb, ktoré sme uviedli a v ktorých sú elektróny umiestnené na dvojcentrických orbitáloch typu $s-s$, $s-p$, sp^3-p atď., nazývajú sa σ -väzby. Pre tieto väzby je charakteristické, že najväčšia elektrónová hustota je na priamke spájajúcej dve jadrá viazaných atómov. Jestvuje ešte iný typ kovalentnej väzby, tzv. π -väzba, v ktorej najväčšia elektrónová hustota je mimo tejto spojnice. Podstata π -väzby tkvie v bočnom prekrývaní paralelných orbitálov p a vyskytuje sa v nenasýtených zlúčeninách spolu so σ -väzbou. Vlastnosti π -väzby sú zrejmé z *obr. 23*.

Etylén, C_2H_4 , so štruktúrnym vzorcom $CH_2=CH_2$, má jednu dvojitú väzbu medzi uhlíkmi. Skúmame najprv skelet molekuly, určený σ -väzbami. Orbitály uhlíkových atómov majú hybridné sp^2 -orbitály a tvoria spolu päť väzieb, t. j. štyri s atómami vodíka a jednu navzájom medzi sebou s väzbovými uhlami 120° . Obidva uhlíkové atómy majú okrem toho ešte po jednom orbitále p , obsadenom jedným elektrónom. Ak sú všetky atómy umiestnené v rovine, orbitály p sú orientované navzájom paralelne a ľahko vytvoria π -väzbu, obsadenú zostávajúcimi dvoma elektrónmi. Najväčšia pravdepodobnosť nájsť elektróny je nad a pod rovinou molekuly.

I štruktúru acetylénu môžeme vysvetliť podobne. Uhlík je sp hybridizovaný, a preto väzby $C-H$ a $C-C$ ležia na jednej priamke. Orbitály p_y a p_z , ktoré sú obsadené vždy jedným elektrónom, sa bočne prekrývajú, čím vznikajú dve π -väzby. Tieto π -väzby spolu s σ -väzbou tvoria charakteristickú trojitú acetylénovú väzbu.

Toto vysvetľovanie štruktúry nenasýtených zlúčenín dobre vystihuje chemické, stereochemické a spektroskopické vlastnosti týchto zlúčenín. Pritom však považujeme za potrebné pripomenúť, že to nie je jediný možný model, a že i pomocou veľmi odlišných postupov môžeme dospieť v podstate k rovnakým výsledkom.

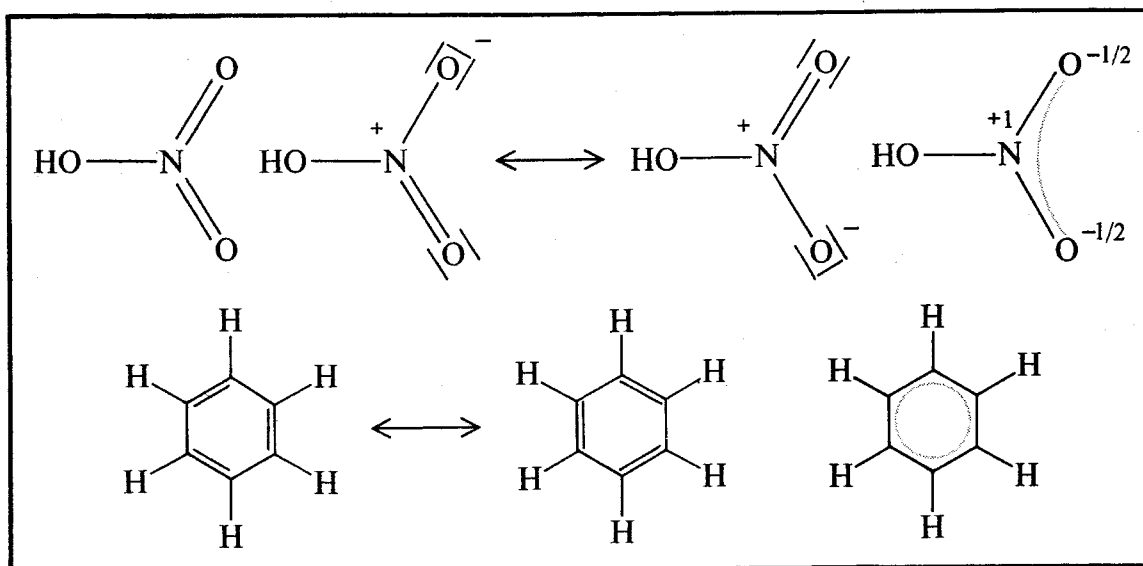
Nenasýtené zlúčeniny sú značne rozšírené v organickej i anorganickej chémii. Avšak nejde vždy o dvojité väzby medzi uhlíkmi, ale o väzby medzi uhlíkom a kyslíkom, medzi kyslíkom a dusíkom, prípadne inými prvkami. Vysvetľujeme ich podobne ako dvojitú väzbu medzi uhlíkmi. Napríklad v molekule acetónu, ktorý je veľmi používaným rozpúšťadlom, je dvojitá väzba $C=O$. Táto väzba sa však líši od väzby $C=C$ v tom, že kyslík, ktorý je elektronegatívnejší než uhlík, priťahuje elektróny silnejšie a elektrónový oblak nie je symetricky rozdelený medzi atómami, ale viac posunutý na stranu kyslíka. V tom tkvie osobitná reaktivita skupiny $C=O$, ktorou sa vyznačujú početné skupiny zlúčenín (ketóny, aldehydy, kyseliny, estery atď.).

Poznáme však aj iné skupiny zlúčenín, pre ktoré do určitej miery neplatia tieto tvrdenia. Typickým reprezentantom takýchto zlúčenín je napr. kyselina dusičná, ktorú poznáme ako veľmi agresívne činidlo. Jej sumárny vzorec je HNO_3 a podľa klasickej štruktúrnej teórie centrálnym atómom je päťmocný dusík, viazaný jednoduchou väzbou so skupinou OH a dvoma dvojitými väzbami s atómami kyslíka (obr. 24). Podľa elektrónovej teórie dusík by musel mať vo valenčnej sfére desať elektrónov, čo odporuje oktetovému pravidlu, ktoré pre dusík platí. Podľa Lewisovej teórie kyselinu dusičnú musíme formulovať s jednou dvojitou väzbou $N=O$ a s jednou semipolárnou väzbou medzi dusíkom a druhým kyslíkom. Tým docielime súlad s oktetovým pravidlom, ale zavádza sa rozdiel medzi dvoma atómami kyslíka, ktoré sú naopak, absolútne rovnocenné.

S cieľom rozriešiť prípady tohto druhu PAULING zaviedol okolo r. 1930 základnú myšlienku rezonančných štruktúr. Napríklad pre kyselinu dusičnú môžeme písať dva Lewisove vzorce, ktoré sa líšia iba typom väzby medzi dusíkom a kyslíkmi, pričom ani jeden z týchto vzorcov nevyjadruje reálny stav molekuly. Hovoríme, že molekula rezonuje medzi dvoma krajnými štruktúrami, alebo že je rezonančným hybridom týchto dvoch foriem. Pýtame sa, aký fyzikálny význam má pojem rezonančný hybrid. Tento pojem nehovorí, že jestvuje 50 molekúl jedného a 50 molekúl druhého typu, ani to, že molekula má v určitom čase prvú štruktúru, a potom sa transformuje na druhú. Právý zmysel tohto pojmu chápeme tak, že molekula má štruktúru medzi týmito dvoma typmi, t. j. že π -elektróny sú rozdelené, alebo, ako hovoríme, delokalizované na obidvoch väzbách, ktoré tým dostávajú len čiastočne charakter násobnej väzby.

Význam pojmu rezonančný hybrid, ktorý získal takú veľkú povest', môžeme prirovnať k významu pojmu mulica, ktorej pôvod sa síce odvodzuje od koňa a osla, avšak vôbec nie je koňom ani oslom, ale predstavuje osobitný zoologický druh.

Najznámejším prípadom aplikácie teórie rezonancie je výklad štruktúry benzénu (obr. 24). Štruktúru tejto cyklickej zlúčeniny, ako sme už uviedli, navrhol Kekulé. Podľa jeho koncepcie molekula benzénu je šesťčlánkový



Obr. 24. Hore zľava je vzorec kyseliny dusičnej, dnes už zabudnutý (dusík sa považuje za päťmocný), ďalej dve krajné rezonančné štruktúry, ktoré sa navzájom líšia väzbami kyslík-dusík a vzorec s delokalizovanými elektrónmi, ktorý predstavuje stred vzhľadom na krajné štruktúry. Dolu sú dve krajné rezonančné štruktúry benzénu totožné s Kekulého vzorcami a vzorce benzénu so symetriou pravidelného šesťuholníka.

kruh, v ktorom sú atómy uhlíka striedavo viazané jednoduchou a dvojitou väzbou. Je zrejmé, že táto štruktúra nevysvetľuje rozličné charakteristické vlastnosti benzénu, napr. symetriu šesťuholníka, ďalej obmedzený počet izomérov a veľkú stabilitu. Potom systém so striedavými dvojitými väzbami, alebo, ako hovoríme, s konjugovanými väzbami, by musel byť veľmi reaktívny, kým benzén reaguje veľmi ťažko. I tu chápeme dva možné Kekulého vzorce ako krajné rezonančné formy, a hovoríme, že skutočný stav molekuly je medzi nimi. Všetky väzby C—C majú rovnakú dĺžku, ktorej veľkosť je medzi typickými jednoduchými a dvojitými väzbami. Navyše skutočná energia molekuly je podstatne nižšia než energia, ktorá zodpovedá krajným formám (približne 40 000 cal/mol), čím možno vysvetliť stabilitu benzénu a jeho nereaktivnosť.

Za veľký úspech v posledných tridsiatich rokoch vďačí teória rezonancie jednoduchosti princípu a skutočnosti, že ponechala nedotknutú zaužívanú chemickú symboliku. Pomocou teórie rezonancie sa bez ťažkostí rozriešil veľký počet štruktúrnych veľmi dôležitých problémov, i keď iba na kvalitatívnej a semikvantitatívnej úrovni.

Avšak ustavične pociťovaná potreba kvantitatívneho spracovania obrátila pozornosť chemikov k metóde molekulových orbitálov, ktorá pristupuje k týmto problémom úplne opačným spôsobom. Príchodom samočinných počítačov matematické ťažkosti, ktoré prekážali rozšíreniu tejto metódy, sa z veľkej časti prekonali a možnosť vypočítať molekulové veličiny, urobila z metódy molekulových orbitálov jemný teoretický nástroj na štúdium chemických štruktúr. Najnovšie medzinárodné uznanie, udelené

ROBERTOVI S. MULLIKENOVÍ (Nobelova cena 1966), jednému z vedcov, ktorí najviac prispeli k vytvoreniu tejto metódy, je najvýraznejším prejavom.

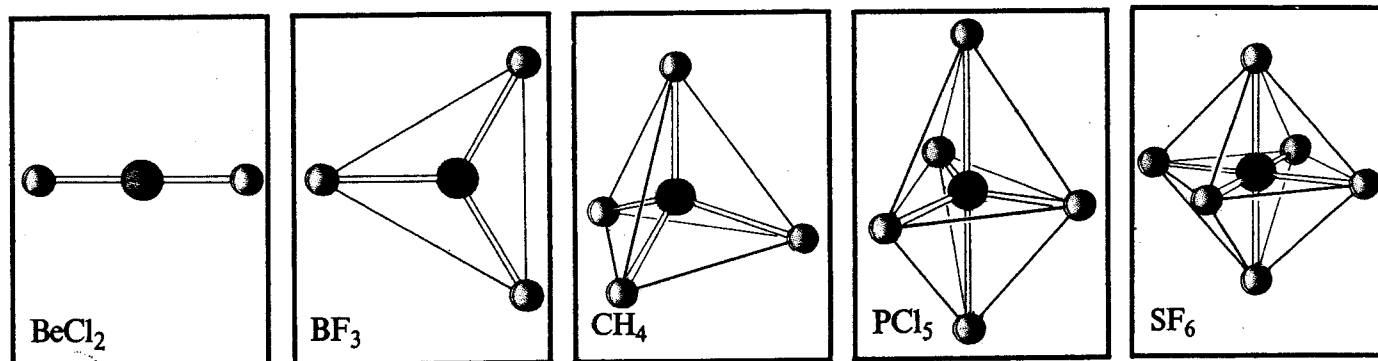
Pritom ostáva najväčšia zásluha LINOVI PAULINGOVI a jeho škole za to, že celé generácie chemikov naučil chápať tradičné vzorce kritickejšie a hlbšie. Význam klasického vzorca kyseliny dusičnej alebo benzénu sa úplne transformoval, pritom sa nijako nezmenil formálny tvar. Preto i ďalej budeme znázorňovať štruktúru benzénu jedným Kekulého vzorcom, pričom je nám jasný jeho význam.

GEOMETRIA MOLEKÚL

Dlhé odbočenie k moderným teóriám väzby nám poskytuje základ pre lepšie pochopenie stereochemických javov. Skúmali sme molekulu metánu a pomocou elektrónovej teórie sme vysvetlili jeho tetraedrickú štruktúru. Na tomto základe sa ďalej pýtame, či možno predpovedať tvar iných organických a anorganických molekúl. Chceme tiež vedieť, ako sa vysvetlí molekulová štruktúra vody, amoniaku a iných molekúl.

Tvar molekuly určuje predovšetkým počet elektrónov, prítomných vo valenčnej sfére určitého atómu (najmä centrálného) alebo počet σ -väzieb a voľných elektrónových párov na určitom atóme. Spomeňme si na dva prípady, ktorými sme sa už zaoberali, a to na chlorid berylnatý BeCl_2 ; v plynnom stave má lineárnu štruktúru (väzbový uhol 180°), a na vodu H_2O s tvarom V (väzbový uhol $104,5^\circ$). Markantný rozdiel medzi týmito štruktúrami určuje prítomnosť dvoch voľných elektrónových párov na kyslíku, ktoré podmieňujú viac zovretý väzbový uhol.

S cieľom vysvetliť tieto fakty, zvolíme si jednoduchý elektrostatický model. Problém, ktorý nás zaujíma, budeme sledovať skúmaním stabilného usporiadania nábojov rovnakého znamienka, umiestnených na guľi. Rozmiestnenie závisí od počtu nábojov. Dva náboje zaujmú diametrálnu



Obr. 25. Ak sa na centrálny atóm molekuly viažu dva, tri, štyri, päť alebo šesť atómov a ak centrálny atóm nemá voľné elektrónové páry, tvar molekuly je lineárny, trojuholníkový, má tvar tetraédra a trigonálnej alebo oktaedrickej bipyramídy s prípadnou malou deformáciou, podmienenou rozličným charakterom atómov.

polohu; tri náboje budú na rovníku a ich spojnice so stredom budú zvierat uhol 120° ; štyri náboje budú na vrcholoch tetraédra. Päť nábojov zaujme stabilné polohy vo vrcholoch trigonálnej bipyramídy a šesť nábojov zase vo vrcholoch oktaédra (obr. 25).

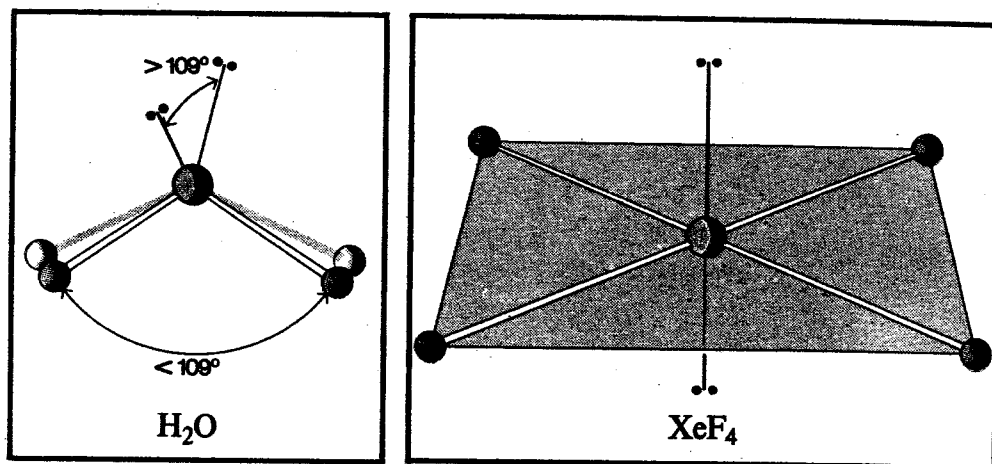
Môžeme podčiarknuť, že rozloženie, ktoré sme dostali elektrostatickou metódou, súhlasí so smermi hybridných orbitálov. Taký istý výsledok dostaneme, keď použijeme metódu valenčných štruktúr na zostrojenie radu ekvivalentných alebo približne ekvivalentných orbitálov, z ktorých každý je obsadený dvoma elektrónmi. Hybridné orbitály, ktoré sa uajviac vyskytujú pre dva až šesť elektrónov, sú sp , sp^2 , sp^3 , sp^3d , sp^3d^2 . Tieto hybridné orbitály a s nimi spojené rozdelenie elektrónov sa uplatňujú pri prvkoch, ktoré nie sú prechodné. Pri prechodných prvkoch by sme museli uvažovať aj so štvorcovou štruktúrou (hybridizácia dsp^2), no v skutočnosti je jav zložitejší, ako sa zdá, a všeobecne sa porovnáva s inými metódami.

Prvé tri hybridné formy (sp , sp^2 a sp^3) sú jedine možné pre prvky prvej malej periódy, pre ktoré platí oktetové pravidlo. Pri ďalších atómoch, počnúc sodíkom, v ktorých sa vyskytuje viac než štyri dvojice elektrónov, uplatňujú sa už zložitejšie hybridizácie. V chloride fosforečnom PCl_5 fosfor tvorí päť σ -väzieb a elektróny sú rozložené v tvare trigonálnej bipyramídy. Fluorid sírový (je to plyn osobitných vlastností; je chemicky úplne inertný a pre dielektrické vlastnosti sa používa vo vypínačoch vysokého napätia) má oktaedrickú štruktúru s dvanástimi elektrónmi okolo atómu síry (hybridizácia sp^3d^2).

Prítomnosť voľných elektrónových párov má veľký význam pri stanovení molekulovej štruktúry. Voľný elektrónový pár obsadzuje jeden orbitál, a keďže má zanedbateľný objem, geometria molekuly dostáva namiesto tetraedrického tvaru tvar trigonálnej pyramídy (ak je tam jeden voľný elektrónový pár ako v amoniaku) alebo tvar V (ak sú tam dva páry ako v molekule vody). Ďalej silné odpudzovanie, ktorým pôsobia voľné elektrónové páry na susedné náboje, t. j. na väzby alebo iné elektrónové páry, vedie k deformácii geometrie, predvídanej v prvej aproximácii. Tento faktor určuje štruktúru molekuly vody.

Uviedli sme už prvú interpretáciu, podľa ktorej väzbový uhol vody by mal byť 90° . Naproti tomu podľa modelu, opísaného v predchádzajúcej stati, tento uhol by mal byť $109,5^\circ$, t. j. rovnaký ako uhol v tetraédri, pretože na kyslíku je v skutočnosti osem elektrónov (dva voľné elektrónové páry a dve σ -väzby).

Mohli by sme pokračovať v uvádzaní príkladov, aby sme videli všeobecnú platnosť tejto metódy. Zastavíme sa však pri jednom probléme, ktorý v ostatných rokoch spôsobil veľký ohlas. V r. 1962 bola prvý raz pripravená zlúčenina vzácneho plynu, a to fluoroplaticitan xenónu. Chemici vždy prízvukovali osobitnú elektrónovú stabilitu vzácnych plynov a hľa, naraz došlo k veľkému prekvapeniu, keď sa zistilo, že i tieto reagujú. V našej epoche kritickej revízie táto udalosť najlepšie ukazuje, akú relatívnu platnosť majú naše úsudky a predpovede (obr. 26).



Obr. 26. Ak sú na centrálnom atóme voľné elektrónové páry, usilujú sa od seba vzdialiť. V molekule vody táto okolnosť zapríčiňuje deformáciu väzbového uhla, ktorý sa zmenší o 5° v porovnaní s uhlom teoreticky predvídaným. Vo fluoride xenoničitom, ktorý je zlúčeninou vzácneho plynu, voľné elektrónové páry zaujmú diametrálne odlišné polohy vo vrcholoch oktaédra.

Dnes poznáme veľkú sériu zlúčenín xenónu, a to kysličníky a fluoridy, obdarené vynikajúcou reaktivitou. Pýtame sa, aké vysvetlenie poskytuje elektrónová teória? Vždy sme hovorili, že oktetové pravidlo nemá absolútnu platnosť a že je možné, že jestvujú i iné stabilné elektrónové konfigurácie, ktoré sa líšia od konfigurácií inertných plynov. Keď je to možné pre síru, prečo by to nemalo byť možné pre xenón. Fluorid sírový v podstate predstavuje užitočný model pre štruktúru jednej z najdôležitejších zlúčenín vzácnych plynov, a to fluoridu xenoničitého XeF_4 . Táto zlúčenina má vo valenčnej sfére 36 elektrónov, z toho 8 v σ -väzbách, $\text{Xe}-\text{F}$, 24 okolo atómov fluóru a zostávajúce štyri sú voľné elektrónové páry xenónu. Štyri väzby a dva voľné elektrónové páry určujú oktaedrické usporiadanie náboja, podobné usporiadaniu v SF_6 , pričom pre vzájomné odpudzovanie voľné elektrónové páry zaujmú diametrálne opačné polohy k centrálnemu atómu. Z tejto teórie vychádza rovinná štruktúra, ktorá bola vzápätí úplne potvrdená kryštalografickou analýzou (obr. 26).

Túto kapitolu sme začali s menom Mendelejev. V jeho časoch vzácne plyny ešte neboli známe a ani nemohla byť predvídaná ich existencia. Dnes dokonca vieme, že nie sú chemicky inertné, ako sa myslelo, a poznáme už ich početné zlúčeniny. História modernej vedy nás poučuje, že v každom novom poznatku je začiatok vývoja. Hovorili sme o Bohrovom atóme, ďalej o oktetovom pravidle, o rezonancii a molekulových orbitáloch. Niektoré z týchto pojmov patria už do histórie. Dnes sa kvantovochemická teória považuje za najlepšiu interpretačnú schému pre atómové a molekulové javy. Avšak, čo z nej bude v porovnaní s kritikou a problémami zajtrajška?

III

Tvar molekúl

Vieme, že chémiu môžeme rozdeliť na dve hlavné časti, a to: na chémiu anorganickú a chémiu organickú, do ktorej patria zlúčeniny uhlíka. Hlavný význam pojmov anorganický a organický do istej miery súvisí s etymologickým významom týchto slov, a najmä s významom, ktorý bol týmto častiam chémie prisúdený začiatkom minulého storočia, keď vznikli pokusy vytvoriť systém chémie. Používanie týchto pojmov zaviedol v r. 1807 BERZELIUS a podkladom tu bolo kritérium pôvodu. Zlúčeniny, izolované zo živých organizmov, sa mali prísne oddeliť od zlúčenín neživého sveta a za príčinu ich existencie sa považovala živá sila, ktorá sa nedala vytvoriť v laboratóriu. Naopak, syntéza anorganických zlúčenín sa plne považovala za doménu chemika, ktorý vo svojej práci používal látky a sily neživé a reprodukovateľné podľa jeho vôle.

Dualizmus tohto typu však netrval dlho, trochu viac ako dvadsať rokov, dovtedy, čo FRIEDRICH WÖHLER v povestnej práci syntetizoval v laboratóriu z anorganických zlúčenín organickú látku — močovinu, ktorá je jedným z hlavných produktov živočíšneho metabolizmu. Keď padla hypotéza o živej sile, zostalo však už rozlišovanie organických a anorganických zlúčenín, a to na základe odlišnosti charakteristických vlastností a štruktúry zlúčenín uhlíka a ostatných zlúčenín. Tieto zlúčeniny uhlíka sa vyznačujú tým, že sú alebo kvapalinami, alebo tuhými látkami s nízkou teplotou topenia a sú ľahko stlačiteľné, málo odolné proti veľkým zmenám teploty, najčastejšie málo rozpustné vo vode, ale rozpustné v tzv. organických rozpúšťadlách ako alkohol, éter alebo benzín. Z hľadiska štruktúry sa skladajú z reťazcov alebo kruhov, tvorených atómami uhlíka, ktoré sa viažu medzi sebou. V týchto vlastnostiach je základný rozdiel medzi uvedenými dvoma radmi zlúčenín, od ktorého závisí aj obrovský počet známych organických zlúčenín.

Skutočnosť, že toto kritérium v podstate platí, je zrejmé, i keď treba konštatovať, že veci sú v skutočnosti zložitejšie. S postupným narasta-

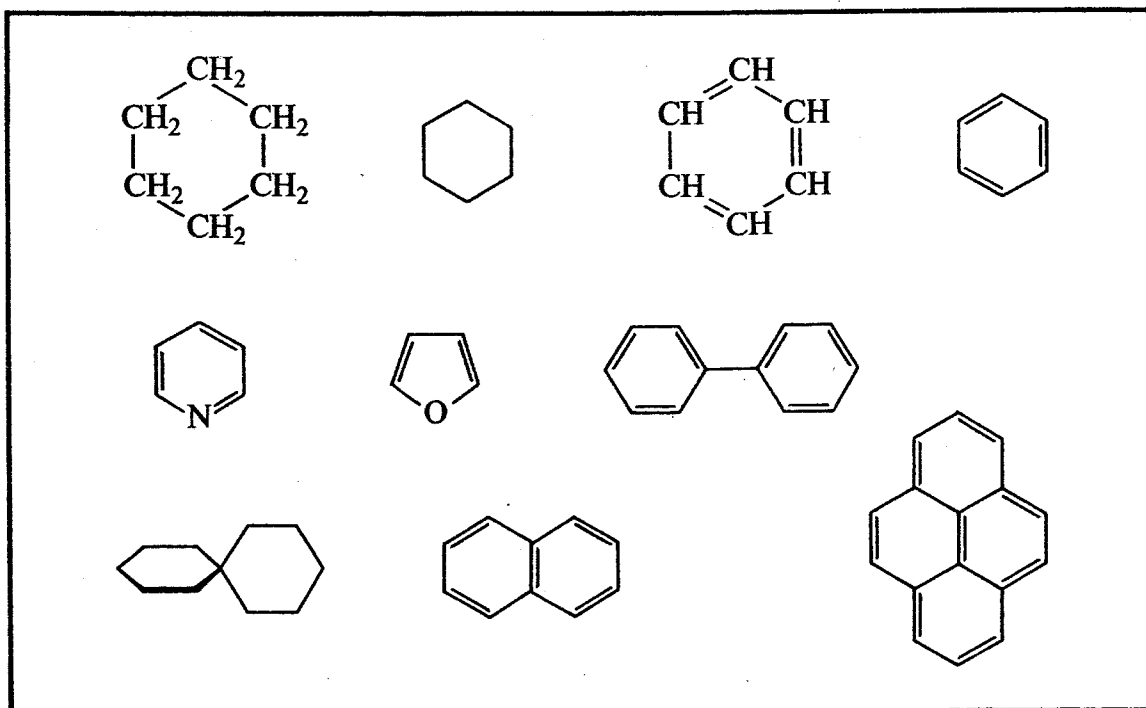
ním poznatkov v anorganickej chémii sa dospelo k objavu, že i iné prvky, ako kremík (Si) alebo dvojice prvkov, ako bór a dusík (B, N) môžu tvoriť reťazce a kruhy „organického“ typu, takže sa hovorí podľa science-fiction o hypotetickom mimozemskom živote, ktorého základom je kremík alebo aj — oveľa realistickejšie — o aromatickej chémii boránov, ktoré sú zlúčeninami bóru a vodíka. V skutočnosti chémia je jednotná veda a delenie na dve časti je otázkou výhody so všetkými prednosťami i obmedzeniami, s ktorými sa viaže každá konvencia.

Po vyčerpaní úvodných otázok môžeme prikrčiť po častiach k problému veľkého významu, a síce k problému vzniku molekuly, najmä organickej. Pýtame sa, aký je vzťah medzi vzorcom, ktorý používame a štruktúrou zlúčeniny?

IZOMÉRIA V UHĽOVODÍKOVÝCH REŤAZCOCH ¹⁾

Tabuľka 4

C ₄ H ₁₀	CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃	<i>n</i> -bután
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	izobután
C ₅ H ₁₂	CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃	<i>n</i> -pentán
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—CH}_2\text{—CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	izopentán (2-metylbután)
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{—C—CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<i>neo</i> -pentán (2,2-dimetylpropán)
<p>¹⁾ Ako príklad štruktúrnej izomérie uvádzame vzorce dvoch nasýtených necyklických uhľovodíkov so štyrmi atómami uhlíka: (<i>normálny</i> bután a <i>izo</i>bután) a tri izoméry uhľovodíka s piatimi atómami uhlíka (<i>normálny</i> pentán, <i>izo</i>pentán a <i>neo</i>-pentán).</p>		



Obr. 27. Štruktúrne vzorce niekoľkých cyklických zlúčenín. Veľmi často sa v grafickom znázornení nepíšu atómy uhlíka, ktoré tvoria kruh. Smerom zhora nadol a zľava doprava sú dva vzorce cyklohexánu a dva vzorce benzénu, ďalej vzorec pyridínu a furánu; ostatné vzorce zobrazujú polycyklické zlúčeniny; difenyl, 5,5-spiro-undekán, nazývaný aj cyklohexaspirocyclohexán, naftalén a pyrén.

IZOMÉRIA ALEBO NÁSOBNOSŤ ŠTRUKTÚR

Viackrát sme si pripomenuli, že uhlík je v prevažnej väčšine zlúčenín štvormocný, čo znamená schopnosť viazať sa na štyri atómy. Skúmajme jednoduché organické zlúčeniny, nasýtené uhľovodíky, nie cyklické (tab. 4). V metáne (CH_4) atóm uhlíka sa viaže na štyri atómy vodíka, v etáne ($\text{CH}_3\text{—CH}_3$) každý atóm uhlíka sa viaže na tri vodíky a jeden uhlík, v propáne $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ centrálny atóm sa viaže na dva vodíky a dva atómy uhlíka. V zlúčeninách so zložitejšou štruktúrou sa môžu atómy viazať iba na jeden vodík a tri atómy uhlíka alebo tiež len na štyri atómy uhlíka.

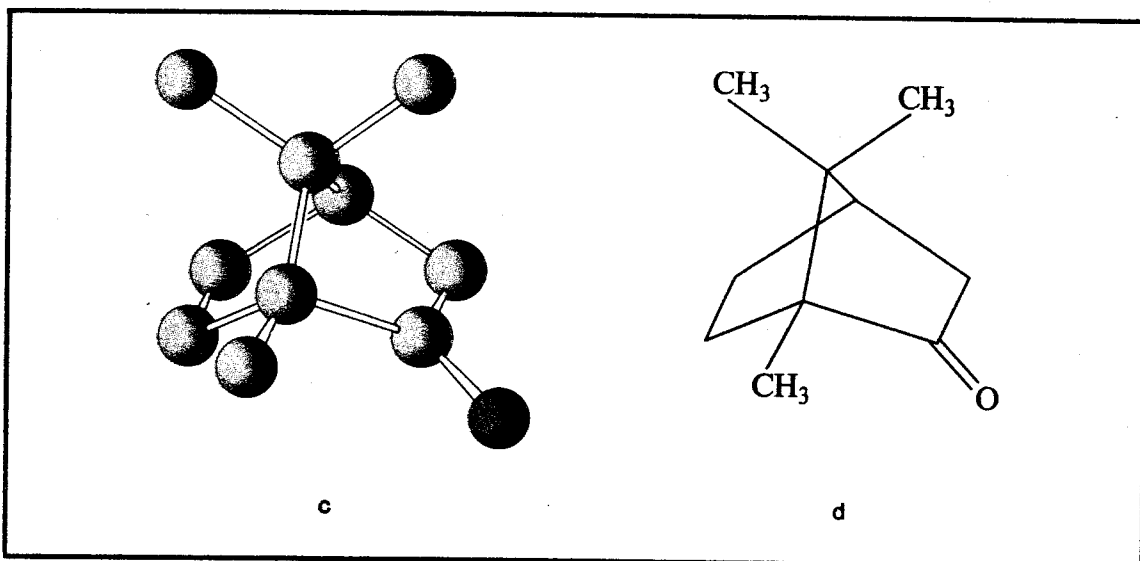
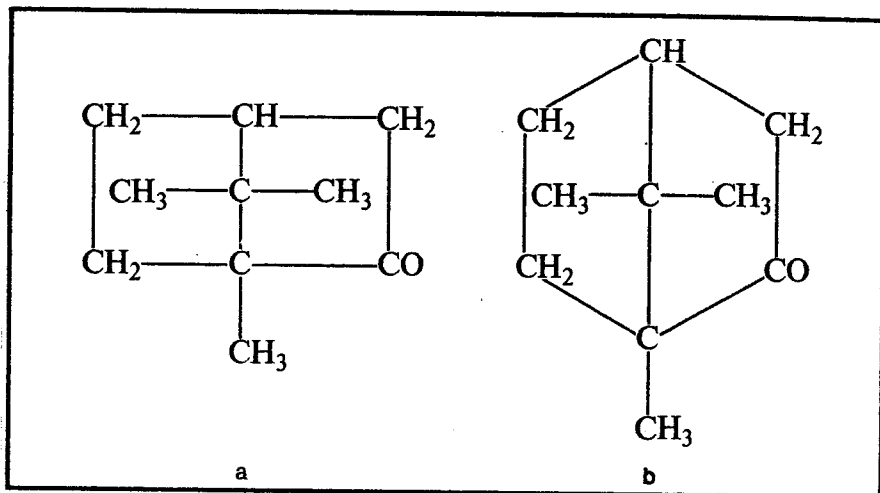
Prechod od jednej zlúčeniny na zlúčeninu, ktorá bezprostredne nasleduje alebo na najbližší *homológ*, napr. od zlúčeniny s dvoma uhlíkmi na zlúčeninu s tromi, sa formálne urobí náhradou jedného atómu vodíka skupinou CH_3 (metylovou skupinou). A keďže túto substitúciu môžeme urobiť v každej polohe a vo všetkých možných smeroch, počet zlúčenín s rovnakým sumárnym vzorcom, t. j. s rovnakým počtom atómov uhlíka a vodíka, rastie neúmerne k počtu atómov; nesmieme totiž zabúdať, že ku každému štruktúrnemu vzorcu patrí jedna chemická zlúčenina s osobitnými individuálnymi vlastnosťami. Tak jestvujú 2 nasýtené uhľovodíky so štyrmi atómami uhlíka (butány), 3 s piatimi atómami (pentány), 5 hexánov, 9 heptánov atď., až 75 dekánov (C_{10}); je možných 360 000 uhľovodí-

kov s dvadsiatimi atómami uhlíka a viac než 4 miliardy uhľovodíkov so sumárnym vzorcom $C_{30}H_{62}$.

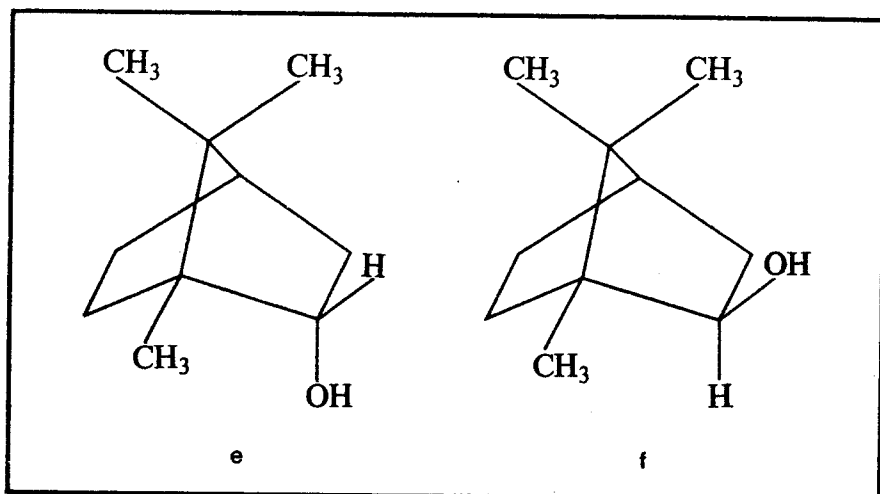
Zavedením ďalších atómov do molekuly namiesto uhlíka a vodíka rastie počet izomérov, t. j. zlúčenín s rovnakým sumárnym vzorcom, ale s odlišnou štruktúrou. Jestvuje iba jeden propán, ale dva rozličné propylalko-

60

Obr. 28. Zastarané vzorce gáfru (hore) nedávajú správnu predstavu o jeho reálnej štruktúre (c). Naproti tomu vzorec (d) je dobrým grafickým znázornením, z ktorého je zrejмый nerovinný tvar molekulového skeletu a možnosť izomérie derivátov gáfru. (d). Dolu vľavo je borneol (e), vpravo izoborneol (f);



sú to alkoholy, ktoré dostaneme redukciou gáfru a predstavujú dva priestorové izoméry typu *endo-exo*. Líšia sa polohou hydroxylových skupín; v jednom smeruje hydroxyl dovnútra, v druhom von vzhľadom na základný skelet s reaktivitou značne odlišnou.



holy, a to primárny alebo tzv. *normálny* $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$ a *sekundárny* alebo *izo-* $\text{CH}_3\text{—CHOH—CH}_3$, ktoré sa podstatne líšia svojimi vlastnosťami. Taký istý sumárny vzorec má však i iná zlúčenina s úplne inou štruktúrou a reaktivitou, t. j. metyletyléter $\text{CH}_3\text{—O—CH}_2\text{—CH}_3$. Atóm kyslíka je tu zabudovaný do hlavného reťazca a nie je viazaný na vodík; charakteristické mierne kyslé vlastnosti obidvoch alkoholov (výraz kyslý má v chémii význam všeobecného charakteru a veľmi sa líši od jeho významu v bežnej reči) éter nemá, naopak, má výlučne zásaditý charakter (čo je opak kyslej vlastnosti). Kým obidva alkoholy sú pomerne málo prchavé (teplota varu je od 80 do 100 °C) a majú typický alkoholický zápach, metyletyléter má narkotický účinok, podobný účinku bežného éteru (dietyléteru) a nemožno ho uschovávať v kvapalnom stave, iba ak v bombách, podobne ako skvapalnený plyn, používaný v našich vidieckych kuchyniach. Prípád alkoholov a éterov je typický príklad štruktúrnej izomérie, kým prípad primárneho a sekundárneho alkoholu je príkladom polohovej izomérie. Ďalej uvidíme, že jestvujú i iné typy izomérie, a tak doplníme túto teóriu v celej jej zložitosti.

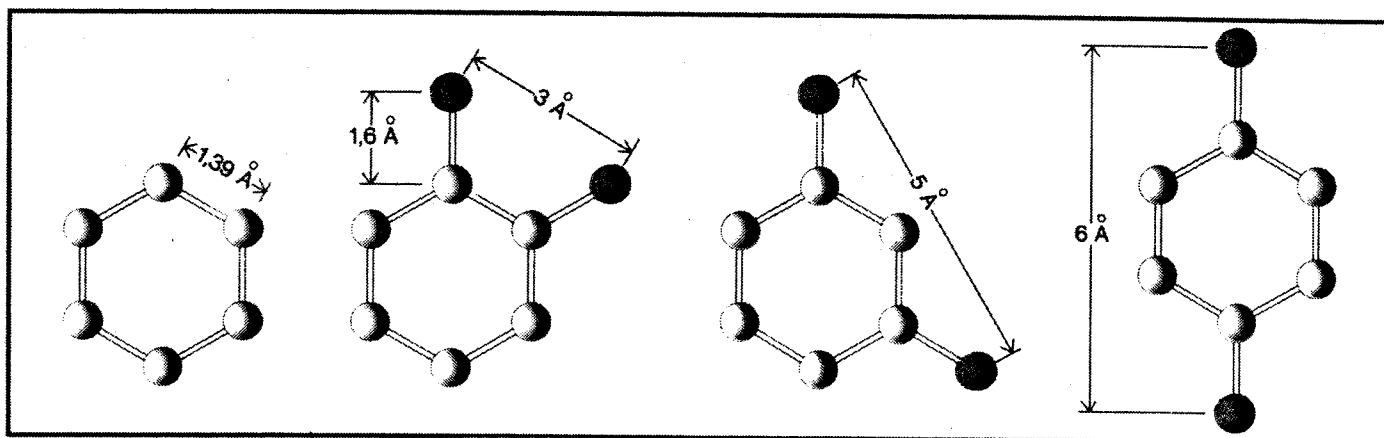
Približne tri štvrtiny súčasného výskumu v organickej chémii sa zaoberá zlúčeninami, v ktorých atómy sú viazané do kruhu. Možnosť tvoriť cyklické zlúčeniny znásobuje počet derivátov uhlíka (*obr. 27*). Jestvujú zlúčeniny homocyklické alebo heterocyklické, podľa toho, či kruh tvoria len atómy uhlíka, alebo či sú prítomné i iné atómy (dusík, kyslík, síra, fosfor, bór atď.), prípadne monocyklické alebo polycyklické podľa počtu kruhov v molekule a napokon polycyklické zlúčeniny môžu byť typu spiránového alebo rovinné, kondenzované alebo premostené.

Písanie týchto vzorcov si vyžaduje zohľadniť súvislosť a primeranosť k zobrazovaným štruktúram. V chémii sa dlhú dobu bral do úvahy len jednoduchý vzťah so skutočnosťou, a preto vtedy ešte hrubá symbolika nevystihovala podstatné údaje o štruktúre, t. j. prítomnosť chemických väzieb medzi určitými atómami. Prirodzene, že sa mnohé údaje o reaktivite, ako aj mnohé štruktúrne charakteristiky neodrážali v dostatočnom meradle v týchto vzorcoch, alebo dokonca zostávali skryté (*obr. 28*).

Táto situácia sa ďalej vyvíjala pod tlakom požiadaviek teórie a nových experimentálnych techník, a preto dnes jestvuje viac spôsobov písania i čítania vzorcov. Podstata veci tkvie v určení úrovne poznania, ktorú chceme dosiahnuť a na ktorej chceme pracovať. Čím viac vnikáme do podrobností a chceme určiť rozdiely v správaní sa zlúčenín navzájom podobných, tým presnejšia znalosť štruktúry a tvaru molekuly sa vyžaduje.

ROZLIČNÉ TYPY STEREOIZOMÉRIE

Charakteristický údaj o molekulovej štruktúre tvoria súradnice atómov. Predpokladajme, že máme karteziánsky súradnicový systém s osami x , y a z alebo iný súradnicový systém. Poloha atómu bude definovaná určitými hod-



Obr. 29. Modely benzénu, ďalej 1,2 alebo *o*-dichlórbenzénu, 1,3- alebo *m*-dichlórbenzénu a 1,4- alebo *p*-dichlórbenzénu. Vyznačené sú charakteristické medziatómové vzdialenosti medzi atómami uhlíka v benzéne a medzi atómami chlóru v chlórových derivátoch.

notami x , y a z , podobne ako je definovaná poloha lietadla alebo satelitu dĺžkou a šírkou alebo letovou kótou.

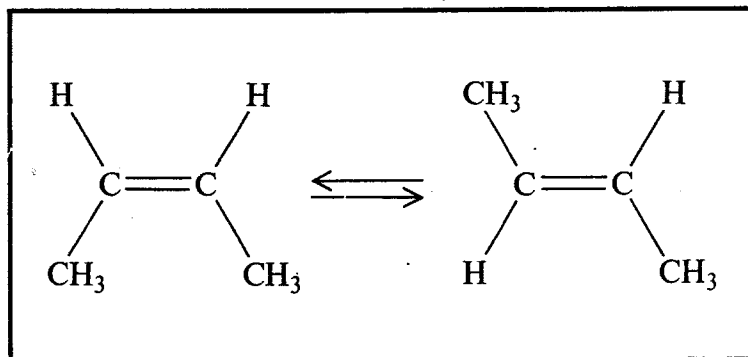
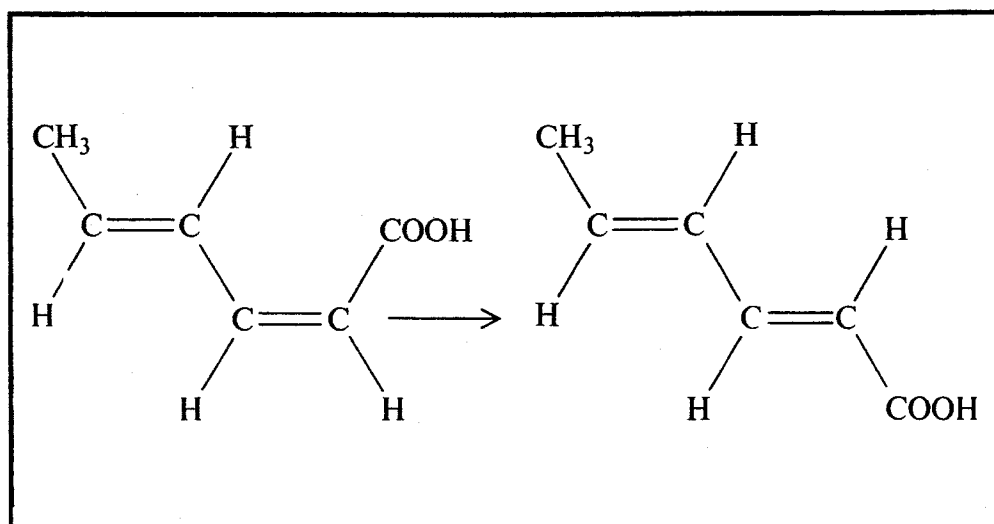
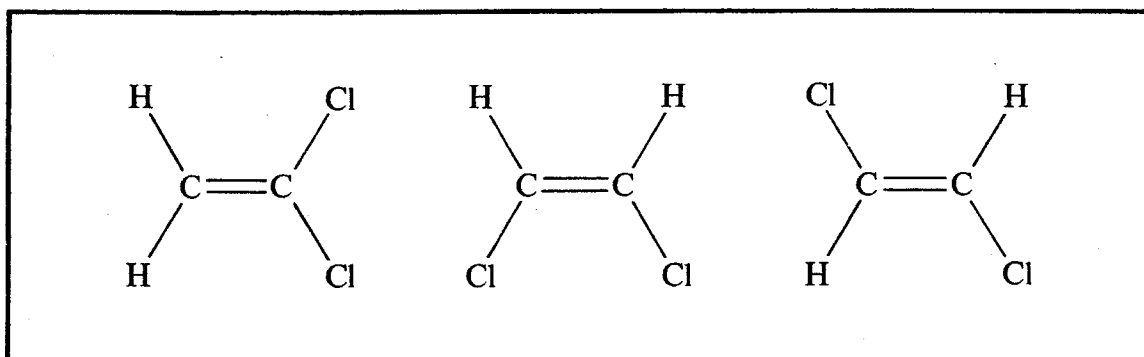
Je to už päťdesiat rokov, čo sme získali experimentálny prostriedok na určenie súradníc atómov, difrakciu žiarenia X, ale ťažkosti, spojené s používaním tejto techniky, prakticky znemožnili po dlhý čas jej aplikáciu na zložité chemické problémy. Iba v ostatných rokoch rozšírenie samočinných počítačov s vysokou rýchlosťou rôznych operácií umožnilo vyjadriť plnú hodnotu a význam tejto metódy.

Avšak znalosť súradníc atómov nikdy nezaujímala chemikov, azda iba špecialistov z oblasti kryštalografického výskumu. Ak mali mať tieto údaje cenu, museli sa preložiť do spoločnej reči, čo pre chemika znamená vyjadriť ich v termínoch dĺžky väzieb medzi atómami, väzbových uhlov a rotačných uhlov okolo väzieb.

Všeobecný súhlas medzi údajmi, získanými X-žiarením a hypotézami, založenými na prejave chemického charakteru, nám dovoľuje s istotou tvrdiť, že medzi atómami je väzba, keď sa vzdialenosť medzi nimi pohybuje v určitých medziach, stanovených experimentálne. Napríklad medzi dvoma atómami uhlíka je väzba, ak vzdialenosť medzi nimi nepresahuje $2,0 \text{ \AA}$ [1 \AA (angström) = 10^{-8} cm]. Vieme však podstatne viac; väzby, ktorých dĺžka sa pohybuje v medziach od $1,45$ do $1,55 \text{ \AA}$, majú charakter jednoduchých väzieb C—C, väzby s dĺžkou medzi $1,30$ a $1,40 \text{ \AA}$ sú dvojité C=C, väzby s dĺžkou menej ako $1,30 \text{ \AA}$ musíme zaradiť k trojitým väzbám C≡C,

Údaje o väzbových dĺžkach úzko súvisia aj s údajmi o väzbových uhloch. Ako sme už uviedli v predchádzajúcej kapitole, jestvuje aspoň v prvej aproximácii vzťah medzi typom koordinácie atómu a väzbovými uhlami. Pre koordinačné číslo štyri, ktorému zodpovedá hybridizácia sp^3 , teoretický väzbový uhol je $109^{\circ}28'$, pre koordináciu troch atómov (hybridizácia sp^2) je väzbový uhol 120° a pre koordináciu dvoch atómov (sp) vychádza

teoretický uhol 180° . Odhliadnuc od niekoľkých osobitných prípadov, tieto pravidlá boli overené s priblížením ± 5 až 7° . Štruktúra s rovnakým pravidelným šesťuholníkom s medziatómovými vzdialenosťami uhlíkových atómov $1,39 \text{ \AA}$ patrí benzénu C_6H_6 , ktorý tvorí základ pre chémiu aromatických zlúčenín. Pomocou X-žiarenia (prípadne difrakciou elektrónov) sa zistilo, že ak sú na kruhu viazané atómy chlóru vo vzdialenosti od uhlíkov $1,6 \text{ \AA}$ a navzájom 3 \AA , je to *orto*-dichlórbenzén, ak je vzdialenosť medzi nimi 5 \AA , zlúčenina je *meta*-dichlórbenzén a ak je vzdia-



Obr. 30. Hore sú dichlóretylény. Prvý sa podstatne líši od ďalších dvoch, ktoré sú navzájom stereoizomérmi; líšia sa iba smerom väzieb v priestore. Izoméria *cis-trans* jestvuje i v zlúčeninách s dvoma alebo viacerými dvojitými väzbami. V strede je kyselina *cis-trans*-sorbónová a kyselina *trans-trans*-sorbónová. Zlúčeniny, uvedené dolu, sú *cis*-2-butén a *trans*-2-butén; sú stále, ale v mimoriadnych podmienkach sa môžu ľahko premieňať jedna na druhú.

lenosť medzi atómami chlóru ešte väčšia (asi 6 Å), skúmaná zlúčenina je *para*-dichlórbenzén (alebo izomér 1,4) (obr. 29).

Sme ešte v oblasti polohovej izomérie, ale pomaly sa dostávame k prvému príkladu stereoizomérie alebo priestorovej izomérie. Uvažujme tri rozličné izoméry dichlóretylénu (obr. 30). Prvý z nich má dva atómy chlóru viazané na ten istý atóm uhlíka (1,1-dichlóretylén), ďalšie dva, napriek tomu, že sa navzájom líšia, majú ten istý názov 1,2-dichlóretylén a ten istý pološtruktúrny vzorec $\text{CHCl}=\text{CHCl}$.

Rozdiel medzi týmito dvoma zlúčeninami je jedine v rozličnej polohe atómov chlóru vo vzťahu ku skeletu molekuly. Atómy chlóru prvej zlúčeniny sú na tej istej strane dvojitej väzby, v druhej zlúčenine jeden atóm chlóru je na jednej strane, druhý atóm na druhej strane dvojitej väzby. Hovoríme, že prvý je stereoizomérom *cis*-, druhý *trans*-. Existenciu tohto typu izomérie podmieňuje nemožnosť otáčania okolo dvojitej väzby, tvorenej jednou σ -väzbou a jednou π -väzbou. Rotáciou jedného z uhlíkových atómov okolo centrálnej väzby jeden izomér by sme previedli na druhý, to by však bolo možné len vtedy, keby sa porušila π -väzba. Tento dej je však veľmi endotermický (t. j. vyžaduje veľa energie) a pri obvyčajnej teplote je extrémne zdĺhavý. Preto obidva izoméry sú stabilné a oddeliteľné.

Avšak stabilita izomérov nie je vždy taká značná. Napríklad kyselina *cis-trans*-sorbónová sa izomeruje dosť ľahko na stabilnejšiu kyselinu *trans-trans*-sorbónovú alebo dva butény *cis*- a *trans*- v prítomnosti katalyzátorov, ako je paládium, prechádzajú jeden na druhý, až sa dosiahne rovnovážne zloženie (obr. 30).

Tento typ izomérie, označovaný aj ako izoméria geometrická, sa neviaže len na zlúčeniny s dvojitými väzbami. Cyklické zlúčeniny poskytujú ďalší príklad tejto izomérie. Poznáme sedem zlúčenín so vzorcom dimetylcyklohexánu (neberieme do úvahy prítomnosť optických antipódov); štruktúrna analýza ukazuje, že jeden má štruktúru zodpovedajúcu vzorcu 1,1-dimetylcyklohexánu, dva vzorcu 1,2-dimetylcyklohexánu, ďalšie dva vzorcu 1,3-dimetylcyklohexánu a ostatné zodpovedajú vzorcu 1,4-dimetylcyklohexánu. Nechceme zavádzať ďalšie komplikácie, o ktorých budeme písať v nasledujúcom texte, preto pre jednoduchosť predpokladáme, že cyklohexán má rovinný tvar. Potom jednému z dvojice izomérov priradíme štruktúru *cis*- a druhému štruktúru *trans*- (obr. 31).

Posledný prípad stereoizomérie má pôvod v tetraédrovej štruktúre atómov uhlíka, ktorá je aj príčinou optickej aktivity. Ako sme už uviedli, určité zlúčeniny jestvujú v enantiomorfných formách, ktoré sú navzájom vo vzťahu pravej a ľavej ruky. Tieto enantiomorfné formy sú izomérmí a majú všetky vlastnosti navzájom rovnaké s výnimkou znamienka optickej otáčavosti. Definujú sa ako izomér (alebo enantiomér, prípadne antipód) pravý a ľavý a označujú sa znamienkom (+) a (—) a písmenami D a L alebo **R** a **S** (názvoslovie je v prílohe II).

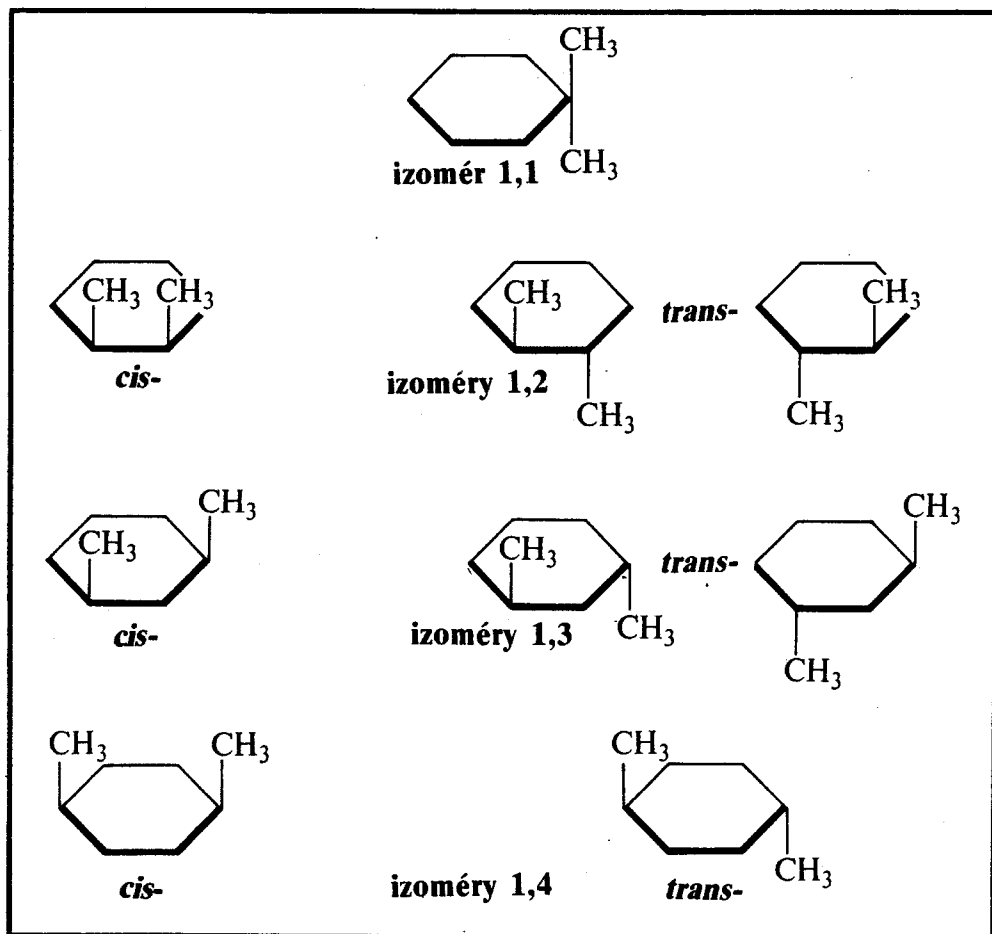
Každá zlúčenina s nesymetrickou štruktúrou, pripravená v laboratóriu, je v skutočnosti zmesou antipódov. S touto skutočnosťou treba rátať,

ak uvažujeme o počte izomérov určitej štruktúry. Tak je, v dôsledku optickej stereoizomérie, izomérov heptánu 11, a nie 9 (str. 60), pretože dva z nich tvoria dvojice antipódov, a izomérov dimetylcyklohexánu je 9, a nie 7, pretože 1,2-*trans*-dimetylcyklohexán a 1,3-*trans*-dimetylcyklohexán existujú v enantiomorfných formách.

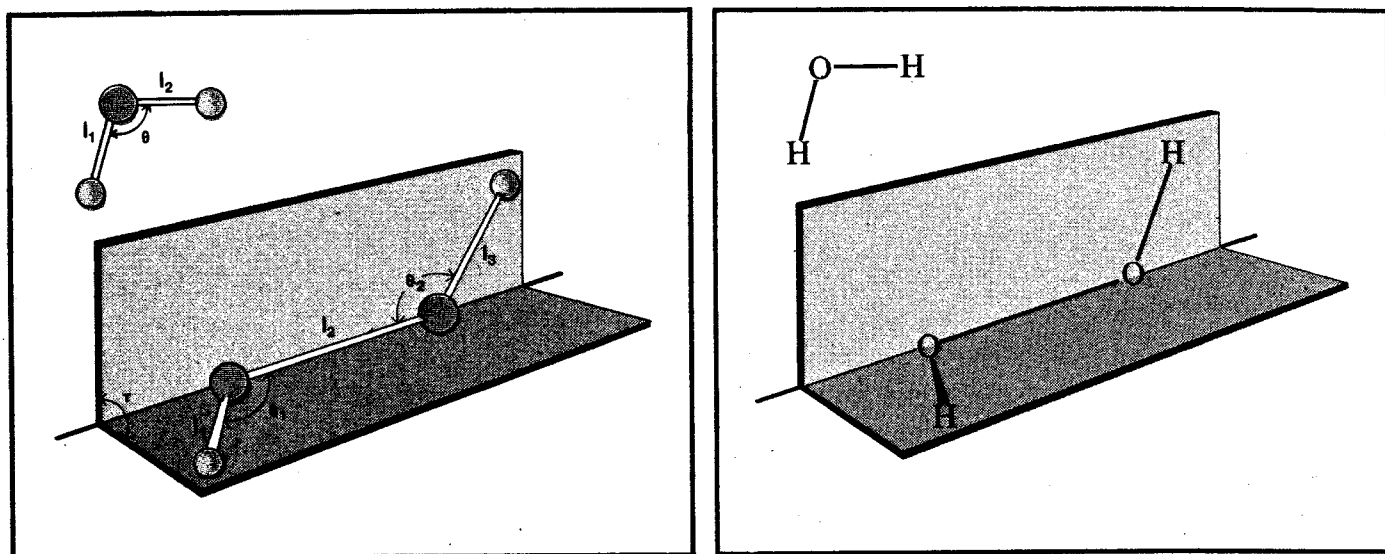
Ak je v molekule viac centier (aspoň dva) stereoizomérie, vyskytuje sa možnosť diastereoizomérie, o ktorej sme už hovorili v prvej kapitole a ktorá sa zakladá na rozličných kombináciách v rade centier, napr. DDD, DDL, DLD atď. Pri štúdiu tohto problému nejestvuje základný rozdiel medzi diastereoizomériou kyselín vínnych a geometrickou izomériou *cis*-2-buténu a *trans*-2-buténu; v mnohých moderných spisoch sa vysvetľujú na jednotnom základe.

KONFORMAČNÁ ANALÝZA

V predchádzajúcom texte sme sa pokúsili určiť tvar molekuly. Videli sme, že určitému sumárnemu vzorcu patria rozličné štruktúrne izoméry, polo-



Obr. 31. Jestvuje sedem izomérov cyklohexánu, ak optické antipódy považujeme za jednu zlúčeninu (izoméry 1,2-*trans*-dimetylcyklohexánu a 1,3-*trans*-dimetylcyklohexánu) alebo deväť, ak sa berú do úvahy i konfiguračné antipódy. Ak chceme určiť počet izomérov vzhľadom na kruh cyklohexánu, môžeme ho považovať za rovinný šesťuholník.



Obr. 32. Geometrické parametre v systéme troch bodov a štyroch bodov, ktoré neležia v rovine. Vpravo je štruktúra vody H_2O a peroxidu vodíka H_2O_2 . Peroxid vodíka predstavuje najjednoduchšiu molekulu, na ktorej možno urobiť konformačnú analýzu. Rotačný uhol v stabilnej konformácii peroxidu vodíka je približne 90° .

hové izoméry, geometrické a optické stereoizoméry. Poznali sme, že polohu atómov v molekule môžeme vyjadriť v termínoch väzbových dĺžok a väzbových uhlov. Avšak okrem týchto veličín sme uviedli ešte tretí štruktúrny parameter, ktorého význam vysvetlíme podrobnejšie; je to rotácia okolo väzieb.

Z geometrického hľadiska postupnosť troch bodov, v našom prípade troch atómov, je dostatočne určená, ak poznáme vzdialenosti medzi nimi a uhol. Ak však uvažujeme o postupnosti štyroch bodov, pri určovaní relatívnych polôh, nestačí poznať tretiu vzdialenosť a druhý uhol. Je známe z elementárnej geometrie, že štyri body nemusia ležať v jednej rovine. Jeden zo spôsobov, ako určiť ich polohy, je uhol, ktorý zvierajú rovina, na ktorej body ležia, s rovinou určenou druhým, tretím a štvrtým bodom (obr. 32). Uhol, ktorý zvierajú obidve roviny, sa nazýva dihedrálny uhol a jeho hodnota spolu s tromi vzdialenosťami a dvoma uhlami jednoznačne určujú geometriu systému týchto štyroch bodov.

Najjednoduchší prípad chemickej štruktúry tohto typu je peroxid vodíka H_2O_2 . Štyri atómy neležia na priamke, ani v jednej rovine. Tvar molekuly je určený dvoma väzbovými dĺžkami $\text{H}-\text{O}$ (navzájom rovnakými), dĺžkou väzby $\text{O}-\text{O}$, dvoma uhlami $\text{H}-\text{O}-\text{O}$ (navzájom rovnakými) a jedným dihedrálnym uhlom na väzbe $\text{O}-\text{O}$. Variácia dihedrálneho uhla sa môže chápať tiež ako rotácia väzieb $\text{O}-\text{H}$ okolo väzby $\text{O}-\text{O}$. Torzné alebo rotačné uhly okolo väzieb a dihedrálne uhly sú v skutočnosti synonymami.

Tento geometrický úvod nás uvádza priamo do konformačnej analýzy, ktorá je najužšou a špecializovanou vetvou modernej stereochemie. Aby náš výklad bol čo najjednoduchší, budeme v našom výklade používať

v praxi zavedené molekulové modely a symbolické označenia. S určitou aproximáciou môžeme molekuly znázorniť pomocou mechanických modelov pevných alebo takmer neohybných. Pritom atómy znázorňujeme pomocou gúľ určitých rozmerov a väzby tyčkami vhodných dĺžok. Je zrejmé, že sa pohybujeme na úrovni zjednodušeného znázorňovania, pretože v skutočnosti atómy nemajú pevné polohy, ale oscilujú okolo rovnovážnych polôh, čo znamená, že väzbové uhly, ako aj väzbové dĺžky musíme chápať ako priemerné, a nie momentálne hodnoty. Vieme aj, že priestorový tvar atómov a atómových skupín nemožno určiť presne, a preto atómy nemôžeme chápať jednoducho ako pevné a nedeformovateľné gule. I napriek týmto obmedzeniam mechanické modely sa používajú čím ďalej tým viac, pretože názorné zobrazovanie trojrozmerných štruktúr v rovine je spojené s ťažkosťami.

Chemici v širokej miere používajú v podstate dva základné typy modelov. Jeden znázorňuje jasne skelet molekuly, druhý naopak, poskytuje názornú predstavu o tvare a vonkajších rozmeroch (*obr. 33*). Obidva typy majú určité nedostatky a do určitej miery sa navzájom dopĺňajú. Z hľadiska nášho momentálneho záujmu, t. j. z hľadiska štúdia základov konformačnej analýzy, prvý typ má nesporne väčšiu cenu.

Ďalej pristupujeme k problému etánu, ktorý je základným kameňom modernej stereochemie. Molekulu etánu C_2H_6 tvoria dva atómy uhlíka, z ktorých každý je viazaný na tri atómy vodíka a druhý uhlík. Keby sme na moment predpokladali, že na každý uhlík je viazaný iba jeden vodík, mali by sme prípad analogický peroxidu vodíka, v ktorom štyri atómy HCCH neležia na priamke, a keby sme chceli definovať ich polohu, museli by sme poznať rotačný uhol okolo väzby C—C. To je časť problému, vyjadrená v geometrických pojmoch. Naproti tomu z fyzikálneho hľadiska by sme sa museli pýtať, či má zmysel hovoriť o určitých polohách atómov vodíka a či by sme skôr nemali hovoriť o vzájomnej voľnej rotácii skupín CH_3 .

Ak máme dať správnu odpoveď, musíme spresniť základnú podmienku, t. j. škálu pozorovacích časov alebo časový interval, na ktorý chceme odpoveď. Pre relatívne dlhý interval (napr. tisícinu sekundy) predstava rotujúceho zotrvačníka môže vyhovovať z viacerých hľadísk. No, ak pozorovací čas klesne na 10^{-7} až 10^{-9} sekundy (metódami rotačnej a vibračnej spektroskopie), predstava voľnej rotácie je úplne nevhodná.

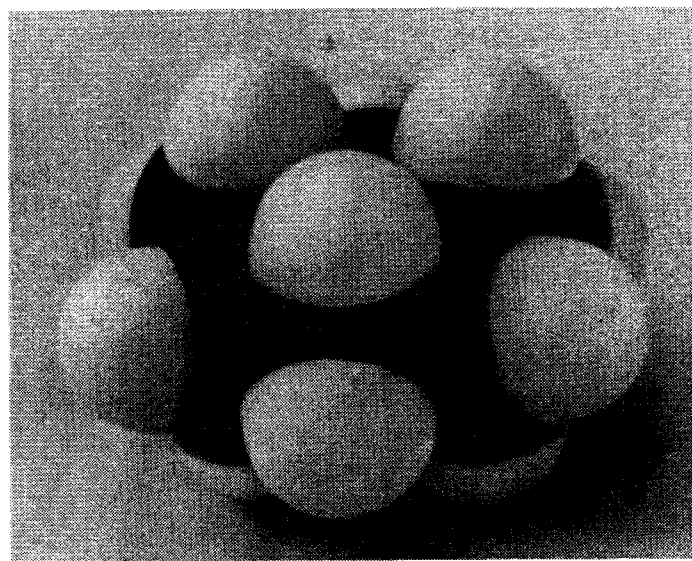
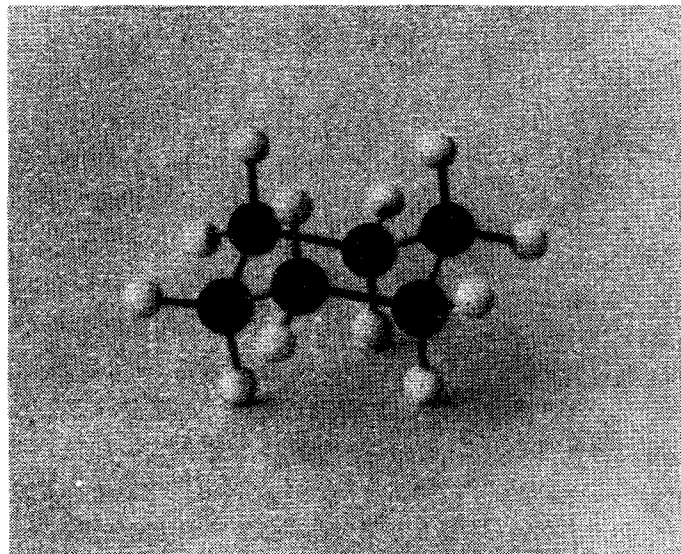
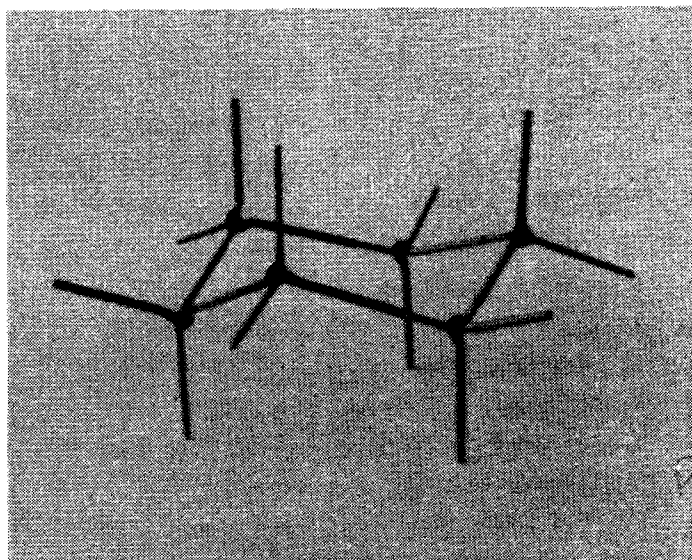
Spektroskopické a termodynamické vlastnosti etánu viedli k záveru, že dve metylové skupiny nie sú pevné, ale ani voľne otáčavé. Tento dôležitý fakt zistili v tridsiatych rokoch viaceré školy, medzi nimi S. PITZERA v Amerike a SAN-ICHIRA MIZUSHIMA v Japonsku. Počas rotácie okolo centrálnej väzby sa molekula stretá s odporom tak ako loptička, rotujúca na nerovnom povrchu. Preto sa hovorí o údoliach a vrchoch alebo lepšie o minimách a maximách energie a rotačnej bariére. Ľahko zistíme, že maximum energie zodpovedá tvaru, v ktorom sa atómy vodíka prekrývajú (rotačný uhol 0°), a minimum zase tvaru, v ktorom sú prekrížené (rotačný uhol 60°). Rovnaký charakter vodíkov v metyle súvisí s faktom, že bariéra sa trikrát opakuje

pri úplnom otočení (o 120° , 240° a 360°) a podobne sa správajú aj minimá energie (o 60° , 180° a 300°).

Molekulové modely etánu, ďalej dva rozličné typy rovinnej projekcie a krivka potenciálnej energie sú na obr. 34.

Každá forma, ktorú dostaneme z etánu rotáciou okolo väzby C—C, sa nazýva *konformácia* alebo *konformér*. Konformácie s prekrývajúcimi sa atómami (rotačné uhly 120° , 240° alebo 360°) sa nazývajú *zачlonené* (anglicky *eclipsed*), kým konformácie s rotačnými uhlami 60° , 180° alebo 300° *zabrzdené* (anglicky *staggered*).

Experimentálne zistená hodnota potenciálovej bariéry je 3000 cal/mol, čo je pomerne málo na to, aby bola prekonaná pri bežnej teplote, a naopak, je to pomerne veľká hodnota, pretože jej efekty na molekulovej úrovni sú dosť citlivé. S predstavou, ktorá sa zdá byť sama o sebe absurdnou, môžeme povedať, že keby sme fotografovali etán s veľmi krátkym osvitom, javil by sa nám, ako by uviazol v prekríženej konformácii, a naopak, keby bol osvit veľmi dlhý, podobal by sa loptičke.



Obr. 33. Tri rozličné typy molekulových modelov. Hore je model, na ktorom je znázornený skelet molekuly. Sú na ňom dobre viditeľné polohy atómových jadier, dĺžka a uhol medzi väzbami a konformačné detaily. Dolu je model, zložený zo sfér, ktorý poskytuje názornú predstavu o vonkajšom tvare molekuly. Polomer sfér sa rovná van der Waalsovmu polomeru rozličných atómov, ktorý udáva vzdialenosť pôsobenia odpudivých síl medzi susednými atómami. Modely znázorňujú cyklohexán.

Keď sme takto rozriešili problém etánu, môžeme sa pýtať, ako sa správajú zložitejšie molekuly. Prechod od etánu k propánu $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ si nevyžaduje modifikáciu predstavy, ktorú sme použili. To znamená, že konformácia s nízkou energiou je prekrížená, ibaže bariéra je mierne vyššia. Naopak, zistíme nový fakt, ak budeme skúmať *normálny* bután C_4H_{10} .

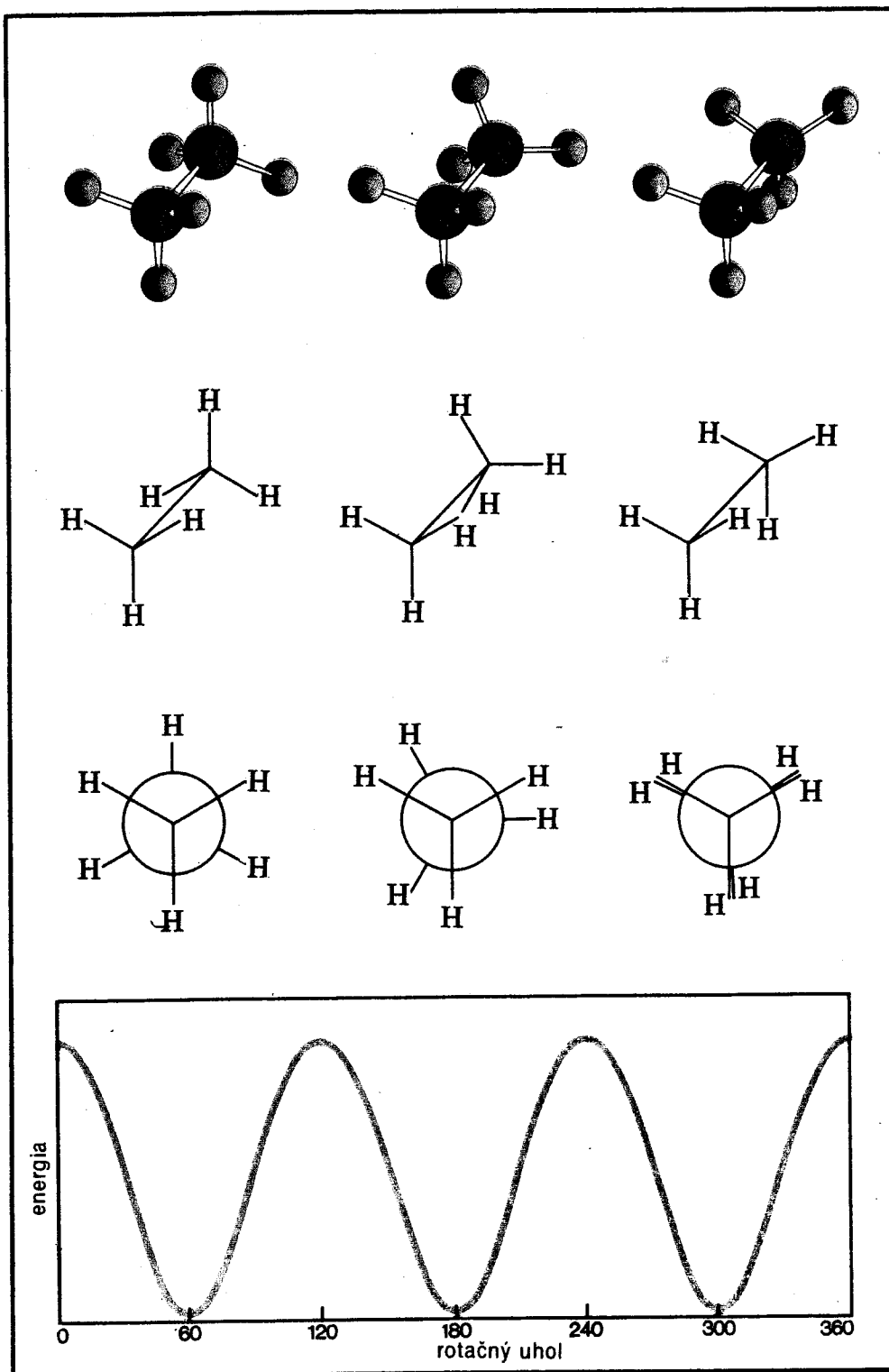
Keby sme s naším veľmi rýchlym fotografickým aparátom urobili sto snímok molekuly butánu (predpokladáme, že fotografické štúdium molekuly butánu sa koná pri obyčajnej teplote 25°C), nenašli by sme, ako pri etáne, sto identických obrázkov, ale naopak, našlo by sa tam 70 obrázkov jedného typu, 15 druhého a navyše ešte 15 tretieho. Tým chceme povedať, že jestvujú tri stabilné formy, v ktorých môže molekula butánu existovať v konečných časových intervaloch. Pomocou modelov sa pokúsime identifikovať tieto formy.

Bután je zložený z reťazca štyroch atómov uhlíka $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$, má nerovinný tvar, podobný tvaru peroxidu vodíka, ale nielen vzhľadom na atómy vodíka, ale i na atómy uhlíka. Pre jednoduchosť zanedbajme atómy vodíka a pokúsme sa uskutočniť rotáciu okolo centrálnej väzby. Ak vychádzame z konformácie s prekrytými okrajovými atómami uhlíka, zistíme, že energia systému klesá (stabilita sa zväčšuje) až po uhol 60° , ďalej rastie až po uhol 120° a opäť klesá až po najnižšie minimum pri 180° , ďalej stúpa symetricky až po 240° , opäť klesá až po 300° a napokon opäť rastie až po pôvodnú hodnotu po vykonaní úplnej rotácie (*obr. 35*). Máme teda tri minimá a tri maximá, ktoré však nie sú všetky navzájom rovnaké. Najstabilnejšia (zobrazená na 70 fotografiách) je konformácia s rotačným uhlom 180° , nazývaná *trans* alebo správnejšie *anti*. Ďalšie dve stabilné konformácie, vyskytujúce sa s menšou početnosťou, sú pri rotačných uhloch 60° a 300° . Ľahko zistíme, že tieto dve konformácie sú navzájom zrkadlovými obrazmi. Preto majú aj rovnakú energiu a z toho vyplývajúcu rovnakú pravdepodobnosť výskytu (15 fotografií pre každú). Nazývajú sa zošikmené konformácie (anglicky *gauche* alebo *skew*).

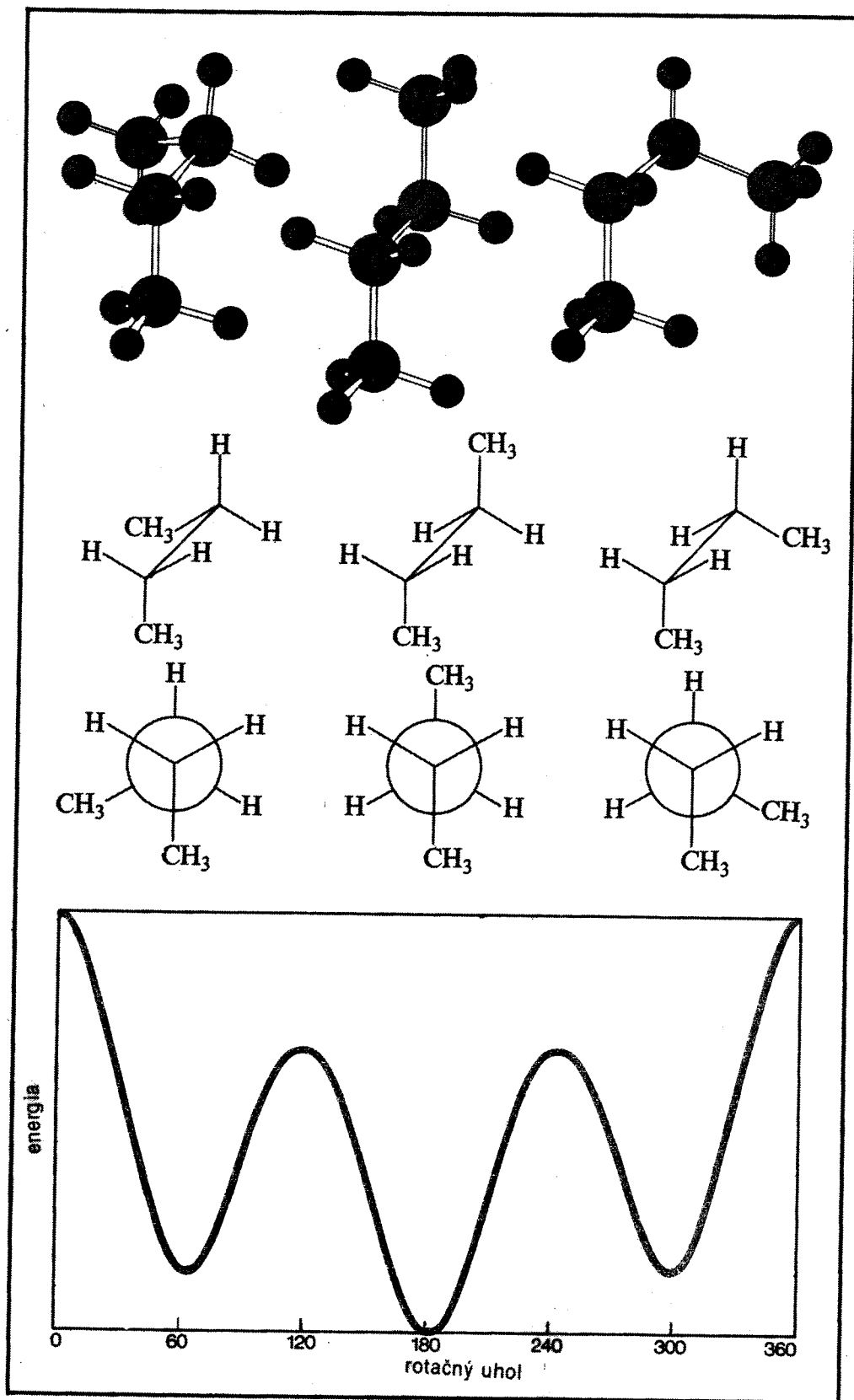
Na *obr. 35* sú projekčné vzorce a Newmanove projekcie troch konformérov a približná krivka potenciálnej energie ako funkcie rotačného uhla. Rozdiel energie medzi formou *anti* a dvoma zošikmenými je približne 800 cal/mol; je to hodnota, ktorej zodpovedá pomer 70 : 15 : 15 príslušných pravdepodobností výskytu pri bežnej teplote.

VÝPOČET KONFORMAČNEJ ENERGIE A TVAR ZLOŽITEJŠÍCH MOLEKÚL

Prv než pristúpime k iným prípadom molekúl, spýtame sa na fyzikálne príčiny, ktorým máme pripísať javy, ako sú potenciálová bariéra, minimum energie atď. Žiaľ, musíme priznať svoje nevedomosti; v súčasnom stave chemickej vedy nevieme dať uspokojivú odpoveď na tieto problémy. Len málo sa vie, alebo takmer nič sa nevie o pôvode bariér, teda či ich máme



Obr. 34. Molekulový model, perspektívny vzorec a Newmanova projekcia troch konformérov molekuly etánu $\text{CH}_3\text{—CH}_3$. Newmanove projekcie dostaneme, ak pozeráme na molekulu pozdĺž väzby, okolo ktorej sa uskutočňuje rotácia. Označujú sa kruhom okolo spodného atómu a bodom v hornom atóme. Zvyšné tri väzby na obrázku zvierajú navzájom uhol 120° . Konformácia na ľavej strane je zabrzdená alebo *staggered* (s rotačnými uhlami 60° , 180° alebo 300°), v strede je prechodná konformácia, vpravo konformácia začlonená alebo *eclipsed* (s rotačnými uhlami 120° , 240° alebo 360°). Dolu je znázornená potenciálna energia ako funkcia rotačného uhla. Minimá energie sú pri 60° , 180° , 300° a zodpovedajú všetkým prekriženým konformáciám, ktoré sú podľa toho stabilnejšie. Výška potenciálovej bariéry je 3000 kalórií na mól.



Obr. 35. Molekulový model, perspektívny vzorec a Newmanove projekcie troch prekrížených konformérov normálneho butánu C_4H_{10} . Vľavo je šikmá forma pri 60° (nazývaná tiež *gauche* alebo *skew*), forma *anti-* (alebo *trans-*, pri 180°) a druhá *šikmá* forma (pri 300°), ktorá je zrkadlovým obrazom prvej a nedá sa s ňou stotožniť. Z energetického hľadiska stabilnejšia je forma *anti-*, ale i *šikmé* formy majú reálnu existenciu (asi 30% pri izbovej teplote) a ich prítomnosť je citlivejšia na vysokú teplotu.

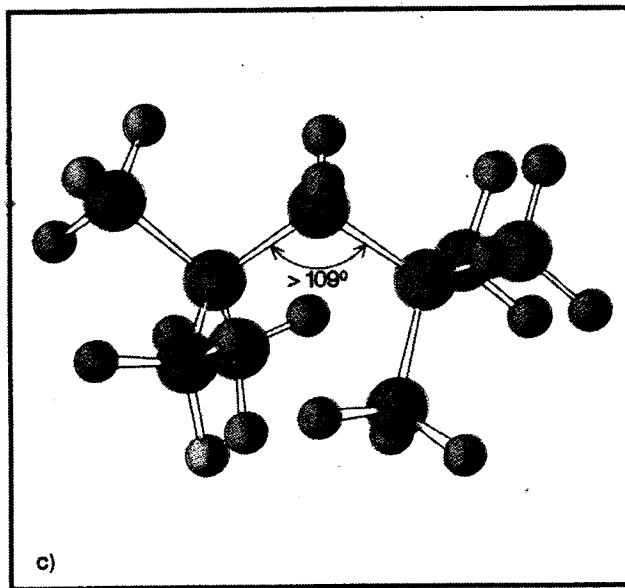
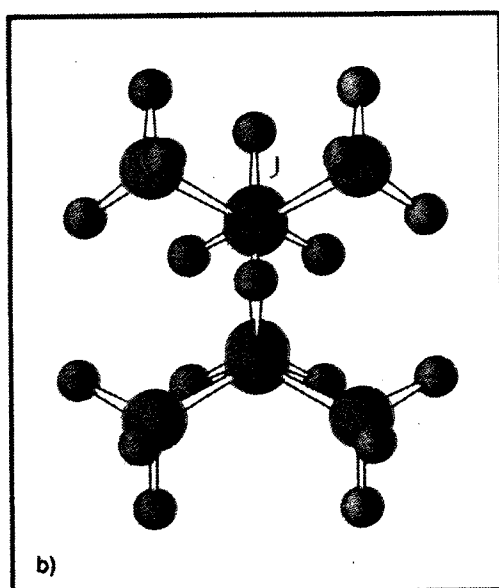
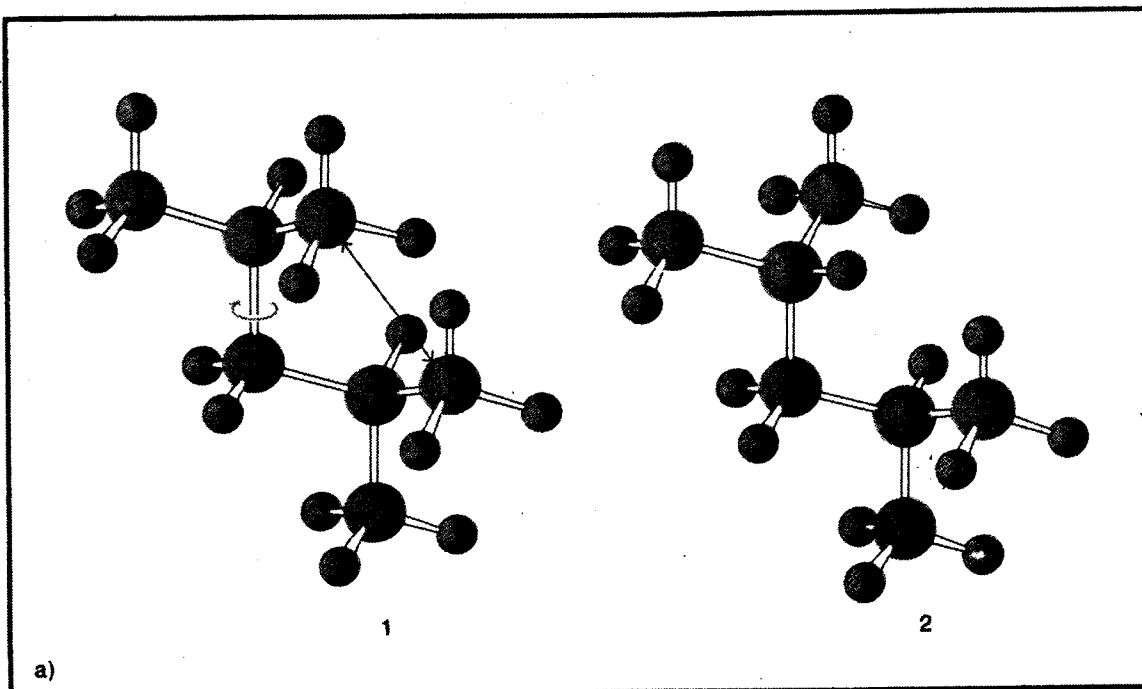
pripísať elektrickým faktorom alebo vzájomnému odpudzovaniu atómov. Takisto málo vieme o vhodnosti metód, ktorými počítame relatívne energie rozličných konformácií; všetko to patrí do oblasti, o ktorej veľmi veľa diskutujú rozličné školy teoretickej chémie. Pretože logicky prísne riešenie, od ktorého by sa odvodzovali tie isté kvantovomechanické princípy, na ktorých je založená celá štruktúrna chémia, nie je v súčasnosti možné, a preto sa usilujú riešiť problém aproximatívne, nedostačujúco síce z hľadiska teórie, ale s užitočným prínosom pre prax.

Táto metóda sa viaže priamo na mechanický model, ktorý sme už prv opísali. V tomto modeli sa atómy zobrazujú ako sféry viac-menej deformovateľné a väzby ako paličky alebo ešte lepšie ako pružiny dostatočne pevné. Konformačná energia sa všeobecne vyjadruje štyrmi termínmi: a) deformáciou stredných dĺžok väzieb, b) deformáciou väzbových uhlov v porovnaní s ich normálnymi hodnotami, c) tretí termín je torzná energia, nazývaná aj Pitzerova, spojená s potenciálovou bariérou pri rotácii okolo väzieb, o ktorej sme sa zmienili pri etáne (*obr. 34*) a d) štvrtý termín sa viaže na interakcie medzi blízkymi atómami, ktoré nie sú priamo viazané, nazývané van der Waalsovou energiou. I pre tento termín môžeme použiť mechanický príklad. Dve loptičky, uviazané na nitiach a zavesené na podstavci, sú vo vzájomnom dotyku; ak sú v rovnovážnej polohe, ich energia je minimálna vzhľadom na podmienky systému. Ak však chceme loptičky navzájom pritlačiť, musíme vynaložiť určitú silu, ktorá zvyšuje obsah energie systému. Ak sila prestane pôsobiť, loptičky odovzdávajú nadobudnutú energiu a vracajú sa do rovnovážnej polohy.

Analogicky dve jadrá atómov, ktoré nie sú priamo viazané a sú vo veľkej vzájomnej vzdialenosti (viac než 4 alebo 5 Å), sa priťahujú, i keď len veľmi slabo. Ak sa však prekročí určitá rovnovážna vzdialenosť, charakteristická pre určitú dvojicu atómov, ďalšie približovanie sa je spojené s podstatným vzrastom energie, nepriamo úmernej dvanástej mocnине vzdialenosti medzi jadrami. Energia systému stúpa po zakázaných hladinách priblíženiu sa na 0,5 až 1 Å za rovnovážnou polohou. Ak dva atómy z tohto príkladu sú v tej istej molekule a sú vo vzdialenosti na tri alebo viac väzieb, v každom prípade sa usilujú vzdialiť sa navzájom. Konformácie so silnými van der Waalsovými interakciami všeobecne nie sú stále. V takých prípadoch, ak to štruktúra molekuly dovolí, atómy sa otáčajú okolo väzieb, kým nedosiahnu iné polohy s nižšou energiou (*obr. 36*).

Často dva alebo viac energetických faktorov pôsobí navzájom opačne. Typický prípad, i keď málo známy, je prípad izooktánu (alebo 2,2,4-trimetylpentánu), ktorý si všetci automobilisti právom cenia¹⁾. Izooktán je molekula veľmi rozvetvená a jej zabrzdené konformácie majú medzi vo-

¹⁾ Izooktán je v skutočnosti uhľovodík, od množstva ktorého závisia anti-detončné vlastnosti benzínu. Podľa definície benzín s oktánovým číslom 100 má antidetončnú vlastnosť izooktánu, kým oktánové číslo 80 znamená, že benzín má antidetončnú vlastnosť zmesi 80 dielov izooktánu a 20 dielov *normálneho* heptánu.



Obr. 36. Interakcia medzi atómami, ktoré nie sú priamo viazané, alebo tzv. van der Waalsova interakcia, ako aj medzi metylovými skupinami v polohách, ako ukazuje vzorec a, málo zvyšuje energiu molekuly 2,4-dimetylpentánu. Rotáciou okolo jednej väzby sa molekula transformuje na stabilnejšiu konformáciu a2. Pre 2,2,4-trimetylpentán alebo izooktán nejestvuje *skrižená* konformácia s nízkou energiou. Stabilnejšia forma má v dolnej časti metyly v *zákyte* vzhľadom na centrálné vodíkové atómy (b). V molekule 2,2,4,4-tetrametylpentánu prítomnosť ďalšieho metylu zapríčiňuje, že molekula je nadmieru stlačená; vhodnou deformáciou väzbového uhla sa obidva kvartérne uhlíky navzájom vzdialia (c).

díkmi metylových skupín veľmi malé vzdialenosti, a preto sú van der Waalsove energie veľmi vysoké. Naopak, zaclonená konformácia (uprednostňovaná z hľadiska Pitzerovej energie) dovoľuje vzdialenie sa atómov, a tým sa vlastne stáva stabilnejšou konformáciou. Van der Waalsova energia v konkurencii s Pitzerovou tu vnucuje svoje uplatnenie (obr. 36).

Inokedy molekulová symetria nedovoľuje jestvovanie konformácií

s nižšou energiou a molekula sa usiluje zbaviť sa repulzie medzi atómami deformáciou iných geometrických parametrov, najmä väzbových uhlov, ktoré sú flexibilnejšie a s menším odporom (*obr. 36*). Platí tu všeobecné pravidlo, že čím viac sa môže rozdeliť deformácia molekúl na rozličné zložky, tým menšia a bližšia k skutočnej hodnote je energia, vypočítaná pre molekulu. Pri určení stabilnejšieho tvaru je nevyhnutný kompromis medzi rozličnými faktormi, ktoré môžu spôsobiť pozoruhodné odchýlky od hodnôt všeobecne považovaných za pravdepodobnejšie. A v tomto bode sa naráža na ťažkosti pri mnohých úvahách v spojitosti s modelmi. Treba však vždy pripomínať, že molekuly sú zostrojené na základe stredných hodnôt, a preto v osobitných prípadoch dochádza nevyhnutne k nesúhlasu.

Ďalšia úvaha prihliada k súčasnej prítomnosti molekúl v rozličných konformáciách. Na túto okolnosť treba myslieť vždy, keď skúmame vlastnosti rozličných stavov hmoty. Stav plynný, kvapalný a kryštalický sa podstatne líšia vo voľnosti vzájomného pohybu molekúl. V kryštáloch sú molekuly pútané pevne, kým v kvapalinách sa môžu pohybovať voľne v určitom objeme a v plyne sa pohybujú v celom priestore, ktorý vyplňajú. Iné rozdiely sa týkajú voľnosti pohybu aj vnútri molekúl. V kryštáloch je znemožnená akákoľvek rotácia okolo väzieb a molekuly sú prítomné v rovnakej forme, obvykle stabilnejšej, alebo častejšie sú mierne deformované interakciou so susednými molekulami. Naopak, v plynnom a v kvapalnom stave, kde majú veľkú pohyblivosť, molekuly majú dostatok energie na prekonanie rotačných bariér, a preto sa môžu vyskytovať v rozličných formách.

Pripomeňme si napr. bután. I keď forma *anti* (zabrzdená) je stabilnejšia než *zošíkmená* sústava molekúl (gram butánu obsahuje 10 000 miliárd molekúl), pri bežnej teplote nadobúda maximálnu stabilitu pri strednom zložení 70 molekúl *anti* a 30 molekúl *zošíkmených*.

Pri absolútnej nule ($-273\text{ }^{\circ}\text{C}$) jestvuje bután len vo forme *anti*, ale pri vyššej teplote sa dostavuje určitý neporiadok, ktorý rastie so vzrastajúcou teplotou. Paradoxne k tomuto neporiadku, ktorý je spojený s prechodom určitého počtu molekúl z formy *anti* na *zošíkmenú*, bohatšiu na energiu, zmenší sa voľná energia sústavy, čím sa stáva stabilnejšiou.

CYKLOHEXÁN A CYKlickÉ ZLÚČENINY

Ak je pravda, že cyklické zlúčeniny sústreďujú na seba veľkú časť aktuálneho chemického výskumu, a to najmä v oblasti konformačnej analýzy, potom cyklohexán, ktorý je základnou zlúčeninou tohto radu a modelom zložitejších štruktúr prírodných zlúčenín, stal sa predmetom experimentálneho a teoretického štúdia v oblasti konformačnej analýzy. Cukry, terpény a steroidy sú skupiny zlúčenín, v ktorých sa úspešne použila táto metóda pri analýze štruktúry, ako aj na pochopenie reaktivity a na predpoveď chemického správania sa.

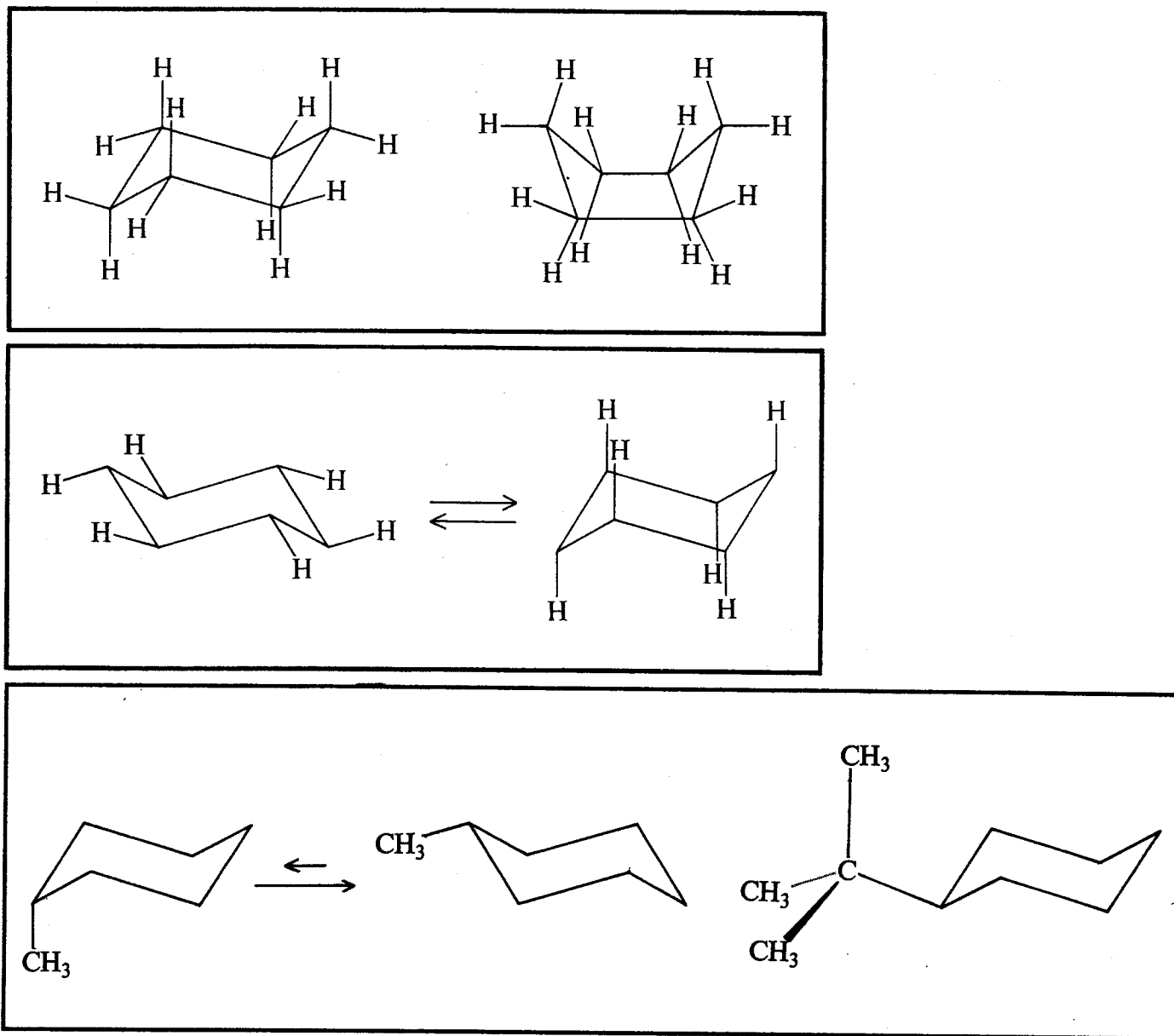
Moderná stereochemia v plnej miere rehabilitovala Sachseho princípy, ktoré sa dlhý čas neuznávali a boli zabudnuté. V protiklade k Baeyerovej teórii, ktorá vtedy všeobecne prevládala, Sachse predpovedal dva nerovinné vzorce cyklohexánu, stoličkovú a vaničkovú formu. Dnes je táto hypotéza potvrdená, aspoň pokiaľ ide o stoličkovú formu. Po tom, čo Hückel izoloval dva dekahydronaftalény (Baeyerova teória predpovedala len jeden), nebolo viac pochybností, ale ubehlo ďalších dvadsať rokov, kým bola štruktúra cyklohexánu definitívne rozriešená.

Dnes vieme, predovšetkým zásluhou práce Hassela, že stoličková forma je stabilná. Je úplne bez napätia, väzbové uhly sú veľmi blízke teoretickým, vodíky na príľahlých uhlíkových atómoch sú navzájom prekrížené a medzi atómami, ktoré nie sú priamo viazané, nepoznáme pozoruhodné van der Waalove interakcie. To isté neplatí o vaničkovej forme, v ktorej sú štyri dvojice atómov vodíka *prekryté* a vodíkové atómy v hornej časti molekuly sú v silnej van der Waalovej interakcii. Energia tejto formy je približne o 5000 cal/mol väčšia než energia stoličkovej formy a z toho dôvodu vaničková forma pri izbovej teplote prakticky nejestvuje. Stoličkový model sa vyznačuje i ďalšími zaujímavými charakteristikami. Predovšetkým nemôžeme nepostrehnúť, že stoličkové formy cyklohexánu sú v skutočnosti dve a môžu navzájom prechádzať jedna na druhú rotáciou okolo väzieb. Na rozdiel od konformácií butánu (*anti*, *zošíkmená* pravá a *zošíkmená* ľavá), konformácie cyklohexánu sú absolútne nerozlíšiteľné, ale vzájomná premena týchto foriem je veľmi dôležitá, ako čoskoro uvidíme.

V cyklohexáne môžeme rozlíšiť dva druhy atómov vodíka vzhľadom na ich polohu k strednej rovine molekuly. Šesť atómov je v tejto rovine, ostatných šesť sa viaže na uhlíky väzbami na ňu kolmými, a to tak, že tri smerujú nahor a tri nadol. Atómy prvého druhu sa nazývajú ekvatoriálne, kým druhého druhu sú axiálne. Tieto dva druhy atómov vodíka by mali mať navzájom odlišné vlastnosti, ale v dôsledku rýchlej vzájomnej premeny dvoch stoličkových foriem vodíky axiálne a ekvatoriálne sústavne menia polohy. Keby sme pozorovali cyklohexán prostriedkami relatívne pomalými (fotografický aparát s jednou stotinou sekundy), videli by sme len jeden druh atómov vodíka, kým rýchlejšími systémami (alebo pri nižšej teplote, keď je rýchlosť zmeny menšia) by sme pozorovali ekvatoriálne a axiálne vodíky jasne rozlíšené. Práve v tom väzí príčina, prečo sa Sachseho teória neprijala. Chemici ešte neboli zvyknutí uvažovať v termínoch okamžitej situácie, k čomu prispieval vtedajší stav, keď ešte nejestvovali experimentálne metódy také rýchle, aby sme mohli postrehnúť tieto osobitné jemnosti, a normálne chemické metódy boli absolútne nevhodné na tento účel.

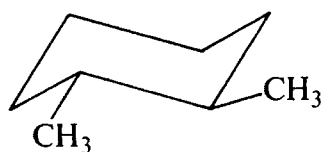
Pokúsme sa skúmať tento fakt hlbšie. Ak sú v cyklohexáne pre každý atóm vodíka ekvatoriálna a axiálna poloha rovnako pravdepodobné, nemôžeme to isté tvrdiť, aspoň v zásade nie, vtedy, keď substituujeme jeden atóm vodíka iným atómom (napr. brómom) alebo skupinou atómov (napr. metylovou kupinou —CH₃). V metylcyklohexáne dve stoličkové formy už nie sú identické a nemajú ani rovnakú energiu (*obr. 37*). Metylová skupina interaguje slabšie (podľa van der Waalovej interakcie) so zvyškom

molekuly, ak je v ekvatoriálnej polohe, v porovnaní s jej interakciou v polohe axiálnej. Preto konformácia s metylom v ekvatoriálnej polohe, ktorá má nižšiu energiu, prevláda, a stredné zloženie metylcyklohexánu pri izbovej teplote obsahuje 95 molekúl tejto konformácie a len 5 molekúl



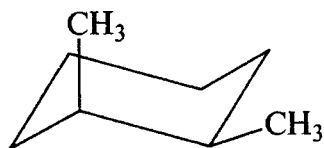
Obr. 37. Stoličková a vaničková forma cyklohexánu (hore). V skutočnosti má cyklohexán štruktúru veľmi blízku teoretickému modelu stoličkovej formy s väzbovými uhlami takmer presne tetraedrickými ($111,5^\circ$; teoretický uhol je $109,5^\circ$) a rotačnými uhlami 55° , tiež veľmi blízkymi teoretickej hodnote (60°). Vaničková forma cyklohexánu nie je prítomná v pozoruhodných koncentráciách, ale jestvuje v niektorých zložitejších zlúčeninách, napr. v gáfre (obr. 28). V strede sú dva typy vodíkov stoličkovej formy cyklohexánu, t. j. axiálne a ekvatoriálne. Dolu je konformačná rovnováha metylcyklohexánu, veľmi posunutá v smere formy s ekvatoriálnou polohou metylu (v pomere 95 : 5). Terciárny butyl-cyklohexán existuje len v ekvatoriálnej forme pre veľký objem substituenta.

izomér stabilnejší

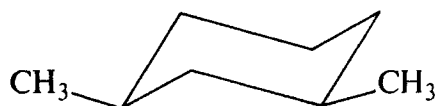


1,2 *trans*

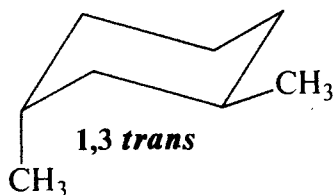
izomér menej stabilný



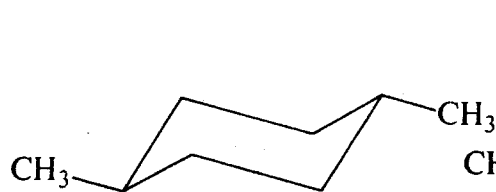
1,2 *cis*



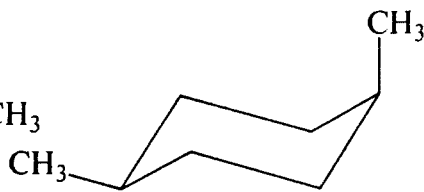
1,3 *cis*



1,3 *trans*



1,4 *trans*



1,4 *cis*

Obr. 38. Konformácie *cis*-cyklohexánov a *trans*-cyklohexánov (porovnajme s obr. 31). Izoméry s obidvoma metylmi v ekvatoriálnej polohe sú stabilnejšie než izoméry s jedným substituentom v ekvatoriálnej, s druhým v axiálnej polohe. Príklad ukazuje, že prvý typ sa vyskytuje pri izoméroch *trans*-1,2 a 1,4-disubstituovaných cyklohexánoch a pri izoméri *cis*-derivátu 1,3.

s metylom v axiálnej polohe. Päť atómov vodíka v molekule metylcyklohexánu má tak 95 %-nú pravdepodobnosť zaujať ekvatoriálnu polohu. Opak platí pre zostávajúcich šesť atómov vodíka.

Ak nahradíme vodík cyklohexánu skupinou podstatne objemnejšou (ktorá bude vo väčšom meradle interagovať so zvyškom molekuly), napr. s *terciárnou* butylovou skupinou, energia axiálnej formy sa natoľko zvýši, že jej koncentrácia klesne na bezvýznamné hodnoty v normálnych podmienkach a molekula zostane úplne neohybná. Preto možno skúmať reaktivitu určitých atómov a funkčných skupín selektívne v polohe ekvatoriálnej a axiálnej.

Pre lepšiu ilustráciu a aby viac vynikol význam konformačnej analýzy cyklických zlúčenín, skúmame ešte rozličné izoméry dimetylcyklohexánu. Na str. 66 sme uviedli, že počet týchto izomérov je 7 (alebo 9, ak berieme do úvahy aj optické antipódy). Ak vynecháme 1,1-dimetylderivát, ostatné sa usporiadajú do troch dvojíc izomérov typu *cis-trans*. V roku 1920 AUWERS navrhol pravidlo, ktoré, ako sa zdalo, malo mať charakter všeobecnej platnosti. Podľa tohto pravidla izoméry *trans* mali mať väčšiu

stabilitu, menšie napätie a nižší bod varu v porovnaní so zodpovedajúcim izomérom *cis*. Na tomto základe sa prisúdila štruktúra *cis* a *trans* dvom 1,3-dimetylcyklohexánom. Avšak o niekoľko rokov neskôr podarilo sa MOUSSERONovi rozdeliť na antipódy derivát, ktorý sa považoval za izomér *cis* a jasne dokázať omyl (jediný izomér *trans* v skutočnosti jestvuje v antipódoch, ktoré sa dajú oddeliť; je to zrejme z obr. 31).

Konformačná analýza spláca dlh za túto zrejmu anomáliu jednoduchým spôsobom. Auwersovo pravidlo sa nepoužilo vo vzťahu štruktúr *cis-trans*, ale na prítomnosť substituentov v ekvatoriálnej a axiálnej polohe. Uplatňuje sa tu štruktúrna osobitosť, ktorá podmieňuje energiu a objem molekuly a ovplyvňuje i iné vlastnosti. Stabilnejšia forma každého izoméru je znázornená na obr. 38. Medzi rozličnými izomérmí je nasledujúci exaktný vzťah: 1,2-*trans* — 1,3-*cis* — 1,4-*trans* (dva substituenty sú ekvatoriálne) a 1,2-*cis* — 1,3-*trans* — 1,4-*cis* (jeden substituent je ekvatoriálny, druhý axiálny). Je v plnom súhlase s experimentálnymi údajmi.

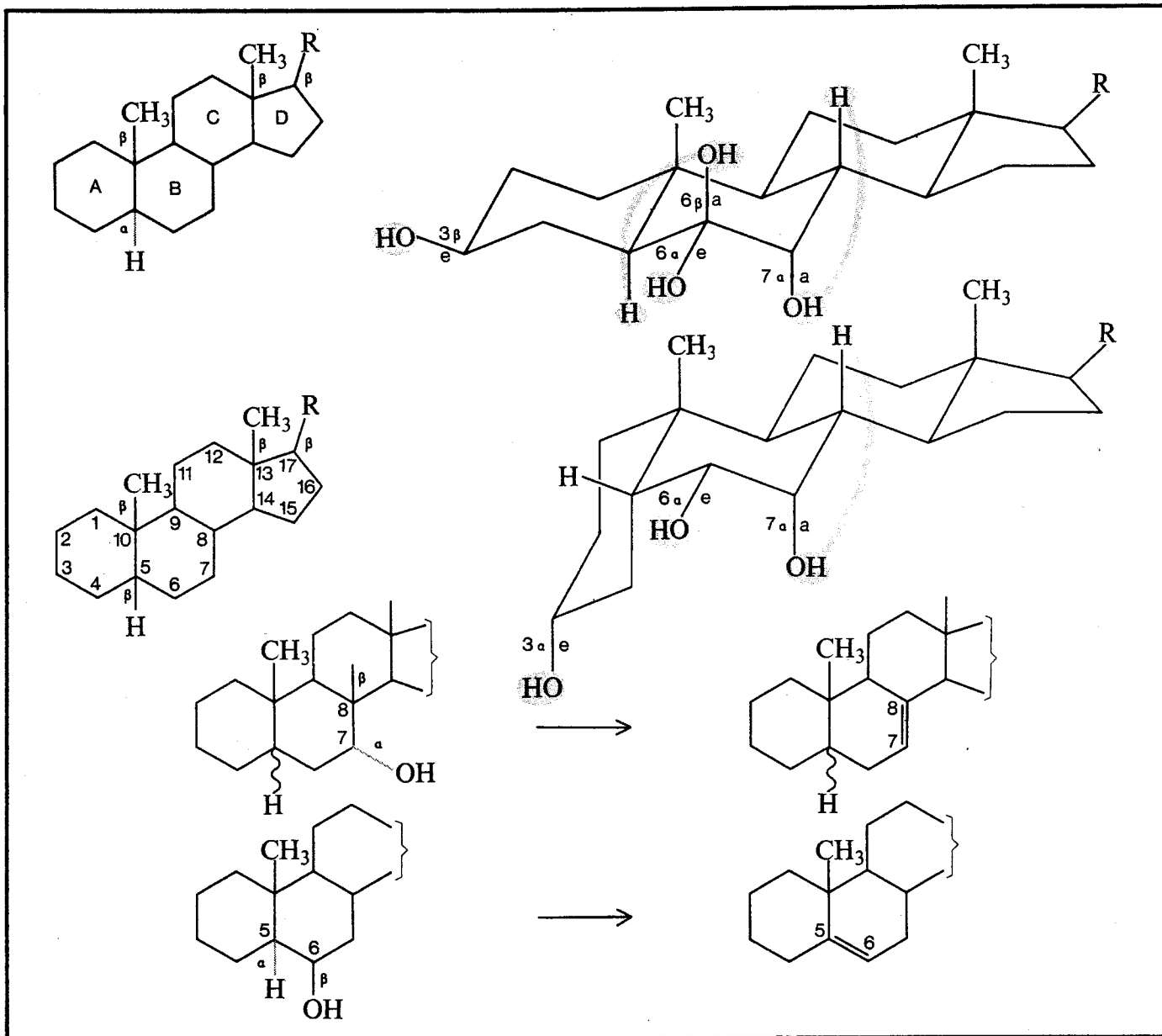
KONFORMÁCIA PRÍRODNÝCH LÁTOK

Keď v r. 1950 DEREK BARTON¹⁾ prvý raz formuloval princípy konformačnej analýzy steroidov, bola už pôda pripravená na ich prijatie. Tieto princípy boli už síce známe a ojedinele sa aplikovali na jednoduchšie zlúčeniny, aspoň v popredných výskumných skupinách. Bartonovo dielo malo však naisto veľký význam a pôsobilo ako katalyzátor, keď pretvorilo abstraktnú schému na živý nástroj výskumu.

Steroidy predstavujú obrovskú skupinu prírodných zlúčenín, ktoré majú kladný význam pre život. Patria k nim aj sexuálne hormóny, mužské i ženské, ergosterol (od ktorého sa odvodzuje vitamín D, antirachitický faktor), ďalej kortizón a žľčové kyseliny, cholesterol močových kameňov a artériosklerózy i aktívne látky náprstníka. Je celkom zaujímavé, že sa takéto rozličné fyziologické správanie odvodzuje od zlúčenín, ktoré patria k jednej skupine, štruktúrne veľmi homogénnej. To závisí z veľkej časti od prítomnosti reaktívnych skupín rozličného typu, ktoré zrejme majú rozličné vlastnosti, ale mnohokrát nie je také jednoduché tento fakt objasniť. Napríklad zlúčeniny chemicky veľmi podobné môžu produkovať v živých organizmoch efekty pomerne odlišné. Príčina väzí v štruktúrnych detailoch, ktoré sa musia často hľadať, a tie sa práve týkajú Bartonových hypotéz.

Steroidy sa skladajú zo systému troch cyklohexánových a jedného cyklopentánového kruhu, ktoré sú navzájom kondenzované. Konformácia šesťčlánkových kruhov je stoličková, tu však je jej štruktúra obzvlášť neohybná (obr. 39). Tento fakt mimoriadne zjednodušuje stereochemické

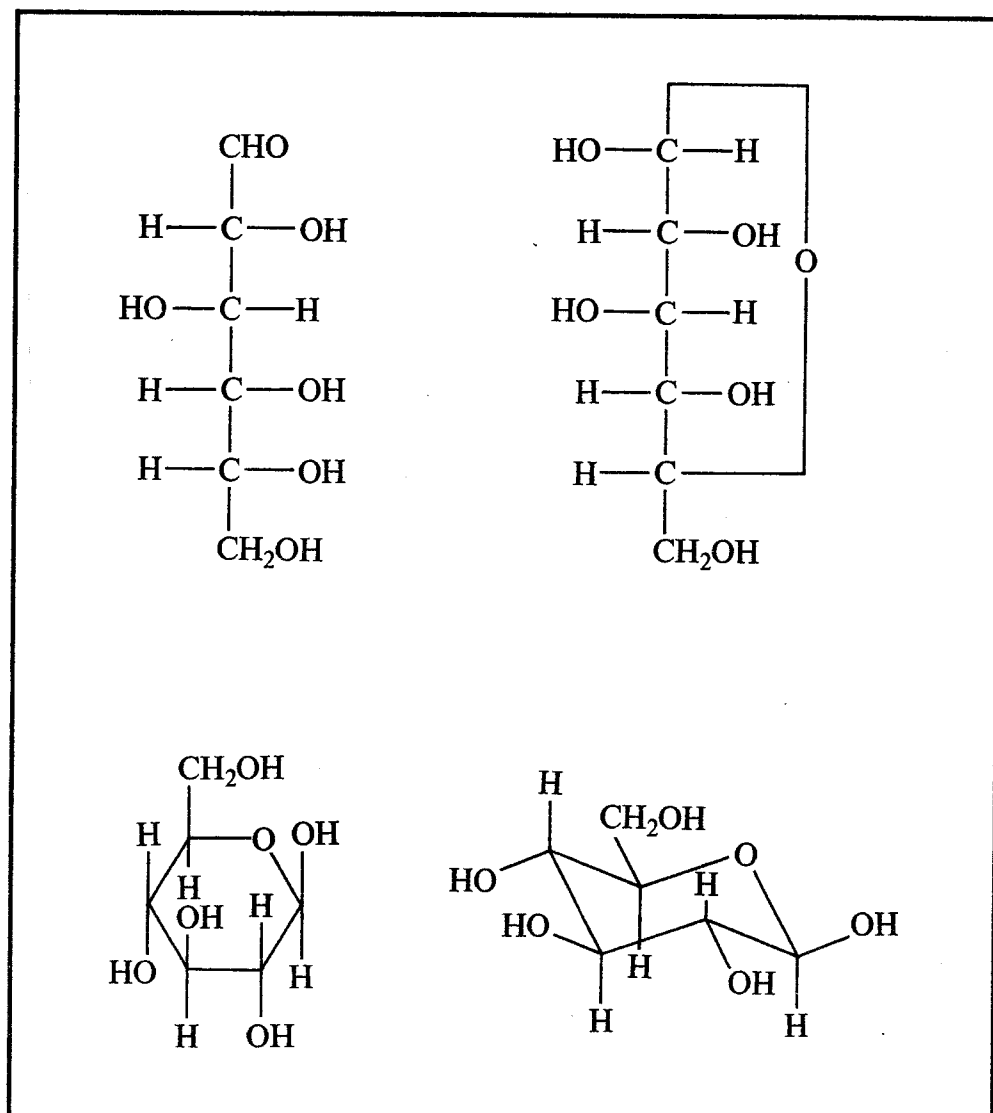
¹⁾ BARTON spolu s HASSELOM dostali Nobelovu cenu za chémiu, za práce z oblasti stereochemie.



Obr. 39. Rovinné vzorce a konformácie derivátov cholestánu (hore) a koprostánu. V rovinných vzorcoch silne vytlačené väzby označujú substituenty v β -konfigurácii, slabo vytlačené zase v α -konfigurácii a vlnkovou označené udávajú, že poloha substituenta nie je stanovená. Konformačná analýza poskytuje jednoduché a racionálne vysvetlenie mnohých javov. Napríklad, väčšiu stabilitu ekvatoriálnych substituentov proti axiálnym potvrdzuje skutočnosť, že 3β -hydroxycholestán a 6α -hydroxycholestán sa získajú s väčším výťažkom než 3α a 6β , kým v koprostánovom rade sú uprednostnené zlúčeniny 3α a 6α . Reaktivita hydroxyly v polohe 7α je podobná v oboch radoch, kým reaktivita hydroxyly v 6α je jasne rozličná. Iba v cholestánovom rade má hydroxyl rovinnú polohu (v konformácii *anti*-) a podobne leží v rovine aj jeden atóm vodíka, čo dovoľuje elimináciu vody a vznik olefinu (vzorec dolu).

štúdium, ako už vieme, pri *tert*-butylcyklohexáne nejstvie možnosť premeny medzi dvoma stoličkovými formami. Preto ekvatoriálne a axiálne polohy sú presne definované a často sa dá s úspechom predpovedať priebeh určitej reakcie alebo vplyv substituentov a modifikácie chemickej štruktúry na vlastnosti zlúčeniny.

Dajú sa rozlíšiť dva základné rady nasýtených steroidov podľa spojenia medzi kruhmi A a B a to *trans* v rade cholestánu a *cis* v rade koprostánu. Táto skutočnosť spôsobuje, že kruhy A a B (ktoré vytvárajú systém, analogický systému *trans*-dekalínu a *cis*-dekalínu) sú v rozličnej konformácii a majú rozličnú polohu substituentov, a preto rozličnú reaktivitu, čo by nebolo, keby štruktúry mali rovinný tvar. Z pôvodnej Bartonovej práce, uverejnenej vo švajčiarskom časopise v r. 1950 (čo sa považuje za vznik konformačnej analýzy) uvádzame niektoré dôležité príklady. Stabilnejšia konfigurácia hydroxylu v polohe 3 v rade cholestánu je β a v rade koprostánu¹⁾ α , kým pre hydroxyl v polohe 6 je stabilnejšia konfigurácia α v obi-



Obr. 40. Od Fischerovho vzorca glukózy po moderné znázornenie konformácie β -glukopyranózy. V tejto zlúčenine sú všetky substituenty ekvatoriálne.

¹⁾ Podľa nomenklatury, používanej pre steroidy, substituenty α sú tie, ktoré v rovinnom vzorci, ako na obr. 39, sú pod rovinou, kým β sú nad rovinou.

dvoch radoch. Príklad uvedených konformácií priamo ukazuje, že stabilnejšia poloha je ekvatoriálna, čo je v súhlase s našimi predchádzajúcimi tvrdeniami. Inverzia spojenia A/B v obidvoch radoch (z *trans* na *cis*) úplne zmení poriadok stability v kruhu A, ale v kruhu B má menší vplyv.

Pri niektorých hydroxyderivátoch steroidov ľahko prebieha eliminácia vody, pričom vzniká príslušná nenasýtená zlúčenina. I v tejto reakcii možno pozorovať špecifické konformačné efekty. Napríklad 7- α -cholestanol a 7- α -koprostanol dávajú rovnako 7-8-olefín, ale 6- β -cholestanol sa ľahko dehydrátuje na 5-6-olefín. Sterická podmienka pre ľahkú elimináciu vody väzí v koplanarite štyroch atómov H—C—C—O (ktoré z toho dôvodu musia byť v konformácii *syn* alebo ešte lepšie v *anti*). Túto podmienku spĺňajú 7- α -deriváty obidvoch radov a iba 6- β -derivát cholestánového radu.

Ďalšou skupinou prírodných zlúčenín, na ktorej sa uskutočnilo extenzívne konformačné štúdium, sú cukry. I keď sa môže zdať, že je to oblasť značne vzdialená, z hľadiska modernej stereochemie cyklohexán a cukry sú v úzkej súvislosti.

Spomeňme len na veľkú prácu Emila Fischera, ktorú vykonal, keď určoval konfiguráciu glukózy a dokázal existenciu jej dvoch cyklických foriem. Konformačná analýza β -glukózy, ktorá je zložkou celulózy, a preto aj veľkej časti živej hmoty, úplne potvrdzuje Fischerov vzorec. β -Glukóza sa skladá zo šesťčlenného kruhu a existuje v stoličkovej forme so všetkými substituentmi v ekvatoriálnej polohe (*obr. 40*). Z toho dôvodu z cukrov má β -glukóza najväčšiu stabilitu (i keď v prípade dipolárnych efektov sa táto štruktúra stáva menej stabilnou, než by sa dalo predvídať iba na konformačnom základe). Jediný nedostatok, ktorý má Fischerov vzorec, je pomerne hrubé zobrazenie hlbšej príčinnosti štruktúry. Zo značnej stability glukózy jasne vyplýva, prečo je táto zlúčenina najrozšírenejšia na zemi.

IV

Molekulová symetria

Každá experimentálna veda sa ustavične zmieta medzi dvoma protikladnými a protirečivými záujmami. Na jednej strane sa vyvíja úsilie zjednotiť poznatky a robí sa pokus o syntézu a globálne vysvetlenie javov; na druhej strane je tu úsilie o rozšírenie poznatkov a analytický opis nových faktov, ako aj o aplikáciu teórie na špeciálne prípady. Tieto dva momenty, t. j. syntetický a deskriptívny i analytický, obsahuje každý komplexný výskum. Stav rovnováhy závisí od mnohých okolností, a to od charakteru oblasti, v ktorej sa pracuje, od hraníc možností a napokon od talentu a výkonnosti výskumných pracovníkov.

Chemikom sa často vyčíta, že preceňujú deskriptívny moment (alebo, že sú zlomyseľní a neschopní jednotného úsilia a racionálnej syntézy, hoci práve oni denne robia syntézu na molekulovej úrovni). Nevieme, do akej miery možno prijať túto výčitku ako prejav neporozumenia, alebo to asi súvisí s dynamizmom súčasného chemického výskumu.

Chémia je veda relatívne mladá, ktorá združuje najrozmanitejšie aspekty. Každý rok sa otvárajú nové polia výskumu a existujúce oblasti sa vo veľkom rozsahu skúmajú. Pred tridsiatimi rokmi vznikla chémia organických zlúčenín fluóru a dnes už jestvujú tisíce fluórovaných zlúčenín, počnúc teflónom (ktorým sa pokrývajú hrnce, aby sa ľahšie čistili), cez palivá pre rakety, ďalej chladiace kvapaliny a špeciálne gumy na kávovary. V r. 1951 bol objavený ferocén, ktorý znamenal začiatok novej epochy vývoja anorganickej chémie, inak chemickej disciplíny, ktorá dlhý čas stagnovala, a to od veľkých objavov devätnásteho storočia a od zavedenia priemyselnej veľkovýroby (kyselina sírová, amoniak, neželezné kovy atď.). Uplynulo päť rokov od objavenia prvej zlúčeniny vzácneho plynu a dnes ich už poznáme desiatky.

Je ťažké zaviesť poriadok systematickým spôsobom vo svete, ktorý sa pohybuje tak rýchlo, a preto je logické, ba skôr nevyhnutné, aby sa

výskumný pracovník zaoberal predovšetkým presnosťou experimentálnych údajov, pretože nemôžeme dospieť k správne poznaniu, ak nevychádzame z údajov, dostatočne istého.

Každá teória sa musí overiť experimentom. Experimentálne vedy sa vlastne líšia od vied matematických potrebou vonkajšej verifikácie. Nestačí tu iba vnútorná súvislosť, pre ktorú by mal byť model alebo teória prijatá, ale je tu ešte akýsi rušivý, nesympatický faktor, akým je výsledok experimentu. (Mohli by sme diskutovať s cieľom dospieť k pravde, keby bol experimentálny dôkaz nezávislý a keby svojím spôsobom nebol viazaný a podmienený postulátom vedy, všeobecného aj osobitného charakteru).

Predsa však nie je pravda ani to, že sa chemik utápa v experimentoch a že nedokáže vyjadriť jednotným spôsobom zákony svojej vedy. Celá história fyzikálnej chémie svedčí o tejto tendencii. Tu chemik vymieňa svoje pracovné nástroje a siaha po čoraz väčšom matematickom formalizme, opúšťa laboratórny stôl a používa elektronický počítač.

Žiada sa povedať, že časom matematický vzorec nahradí vzorec chemický. V ňom bude zahrnutá nielen štruktúra a fyzikálne vlastnosti, ale i chemická reaktivita zlúčeniny. Kombináciou určitých rovníc sa budeme môcť dozvedieť, či dané zlúčeniny navzájom reagujú, akým spôsobom, v akom vzťahu a akou rýchlosťou.

Nechceme pokračovať v tomto na budúcnosť zameranom rozhovore (dnešné výsledky, i keď sú plné záujmu, sú značne vzdialené od predpovedí). Zdá sa nám však, že podobné tvrdenia môžeme vysloviť ako argument pre to, čo nás zaujíma. Stereochemia je skutočne oblasťou, v ktorej sformalizovanie reči dosiahlo vysoký stupeň, pričom zostáva na zrozumiteľnej úrovni. Táto úvaha sa týka základnej otázky stereochemie, t. j. predpovede optickej aktivity, o ktorej budeme písať v nasledujúcom odseku.

ČO JE SYMETRIA

Vráťme sa na chvíľu k Pasteurovým experimentom a ideám. Kryštály vínanu navzájom oddelené sa vyznačovali malými hemiedrickými ploškami, orientovanými rôznym spôsobom. Nedali sa stotožniť a navyše boli navzájom zrkadlovými obrazmi.

Ak prejdeme v našich úvahách od kryštálu k molekule, nájdeme základnú podmienku pre predpoveď optickej aktivity zlúčeniny. Môžeme ju vyjadriť takto: Nevyhnutnou podmienkou pre to, aby zlúčenina otáčala rovinu polarizovaného svetla, je, aby sa zrkadlový obraz molekuly nedal s ňou stotožniť. Preto molekula, ktorá má geometrický tvar ruky, by mala byť opticky aktívna. Skutočne zrkadlový obraz pravej ruky sa rovná ľavej ruke; táto sa však nedá stotožniť s pravou v tom zmysle, že nemôže pokryť ten istý geometrický priestor, ktorý zodpovedá pravej ruke. To sa dá i inak ľahko dokázať.

Spomeňme si, že van't Hoff, vychádzajúc z týchto úvah, navrhol definíciu asymetrického uhlíka, t. j. uhlíkového atómu so štyrmi navzájom odlišnými

substituentmi, ktorého priestorová geometria (tetraédrového typu) sa nedá stotožniť s jeho zrkadlovým obrazom. Teória asymetrického uhlíka sa stala utrpením i slasťou organických chemikov takmer jedno storočie, keď na jednej strane nadmieru prispela k vysvetleniu mnohých javov stereoizomérie, no na druhej strane postavila do cesty výskumu nepotrebné obmedzenia.

Aby sa tento fakt stal zrejým, položíme niekoľko otázok. Môžu byť len zlúčeniny s asymetrickým uhlíkom opticky aktívne? Sú všetky zlúčeniny s asymetrickým uhlíkom opticky aktívne? Na obidve tieto otázky musíme odpovedať: nie.

Asymetrický uhlík je najdôležitejší prípad, t. j. najdôležitejší medzi všetkými, ktoré poznáme v stereochemii, ale predstavuje vždy len osobitný prípad. Je faktom, že závery van't Hoffa boli všeobecne prijaté, no nie ako dôsledok logického postupu.

Správny postup vyžaduje skúmať štruktúru a jej zrkadlový obraz a určiť, či sú rovnaké alebo nie. Ak väčšina chemikov skúma len asymetrický uhlík, závisí to od skutočnosti, že zlúčeniny s asymetrickým uhlíkom sú väčšinou dostupné a je o ne väčší bezprostredný záujem. Mnohé prírodné zlúčeniny sú opticky aktívne a majú jeden alebo viac asymetrických uhlíkov.

Stretávame sa s pojmami asymetrický, symetrický a symetria. Čo vlastne znamenajú tieto slová? Už od staroveku mnohé umelecké formy, vytvorené človekom, vyhovujú spôsobom viac alebo menej zrejým určitým pravidlám opakovania alebo odporovania, ktoré sa často vyjadrujú pojmom symetria. Pravidlá symetrie sa rešpektujú nielen vo viditeľných zobrazeniach, v ktorých dominuje priestorový prvok (t. j. súčasná prítomnosť objektov alebo figúr s určitým rozložením), ale i v umeleckých vyjadreniach, v ktorých dominuje prvok času, či už sú vo vzťahu následnosti fakty, predmety alebo zvuky.

Keď sa chceme vrátiť späť do našej oblasti, budeme musieť vyjsť zo všeobecnosti a starostlivo spresniť význam pojmov.

Poézia z formálneho hľadiska je vo veľkom meradle ovplyvnená týmito pravidlami hry: rytmus verša, rým, rozloženie rýmov (AB AB, ABBA), to sú všetky prejavy pravidla, jednoznačne viazaného na symetriu z rozličných hľadísk. A čo máme povedať o hudbe, ktorá sa zdá byť najspontánnejšou, a má azda najdokonalejšiu stavbu spomedzi všetkých umení? Rytmus, ktorý tvorí jej podstatnú zložku je opakovaním v čase viac alebo menej výrazných nôt a jeho zrejým účelom je vyvolať v načúvajúcich takmer automaticky tanečný pohyb. Fúga tretej Bachovej sonáty pre husle a Beethovenovej sonáty op. 110 sú dobre známymi príkladmi kontrastu, ktoré dosahujú vrcholy umeleckej krásy aplikáciou najprísnejších pravidiel symetrie. Najprv je to predvedenie, potom opakovanie námetu v jeho normálnej forme, ďalej vypracovanie a opäť predvedenie ako druhý vid toho istého námetu, ale ďalej až „k obratu“ (hovoríme, že je to symetricky k horizontálnej priamke; postupnosť „sol la sol fa mi fa sol“ odpovedá sérii „re si do re mi re do“).

Zrejmejšie sú odvolania sa na symetriu vo figuratívnych umeniach alebo v architektúre. Chrám Hery z Paestumu, S. Vitale v Ravenne, „mio bel S. Giovanni“ alebo S. Pietro v Montoriu vynikajú vysokou symetriou; a taká bola celá klasická éra, keď vytvorenie krásy nemohlo byť bez symetrie.

Estetické normy sú dnes už z veľkej časti zmenené, ale určité pravidlá pretrvávajú, navyše ešte zosilnené mnohými nárokmi technického a konštrukčného charakteru. Pôdorys jedného Caravella, profil Verrazzanského mosta v New Yorku alebo mrakodrap Pirrelli v Milane tvoria niekoľko príkladov z mnohých, ktoré by sme mohli uviesť.

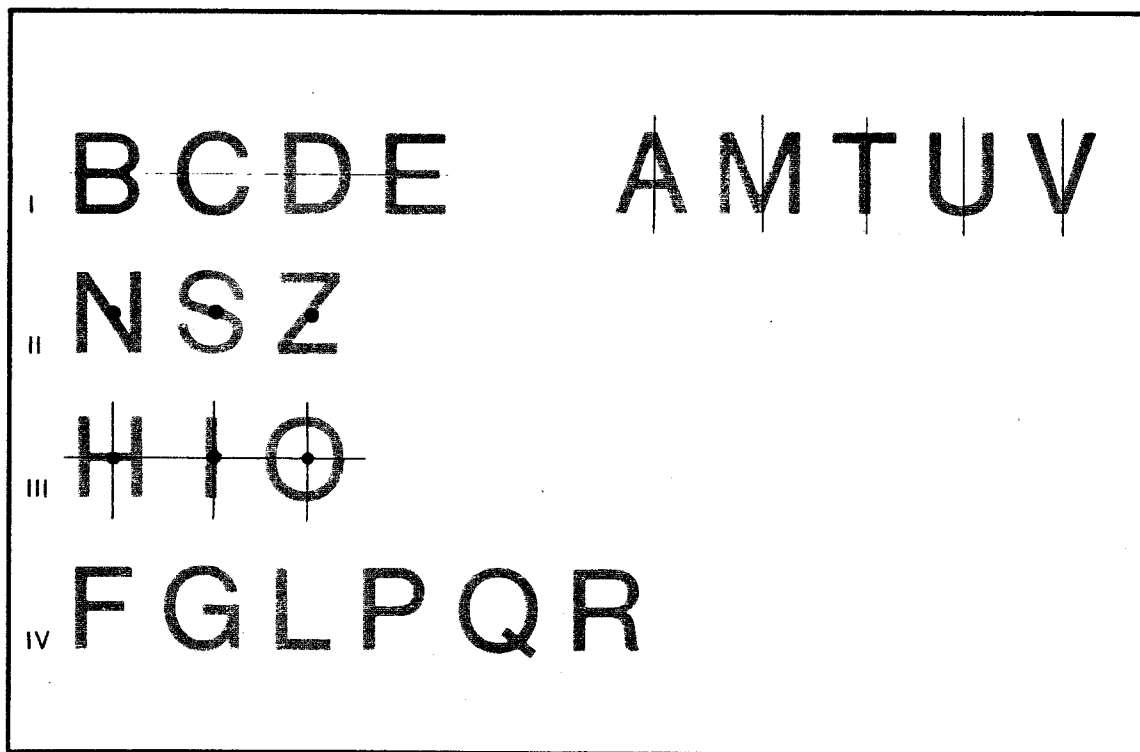
Symetria je úzko spojená s našim pojmom krásy i v oblasti vedy. I tu tvorí jedno zo základných pravidiel vedeckej konštrukcie, a preto, keď v roku 1957 TSUNG-DAO LEE a CHEU NING YANG ukázali, že princíp parity — ktorý je úzko spätý so symetriou — neplatí v určitej oblasti subatómovej fyziky, strhla sa medzi fyzikmi opravdivá revolúcia.

Keď sa chceme vrátiť späť do našej oblasti, budeme musieť vyjsť zo všeobecnosti a starostlivo spresniť význam pojmov.

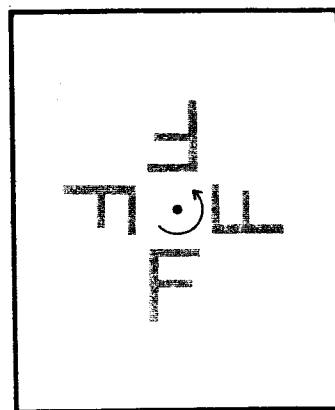
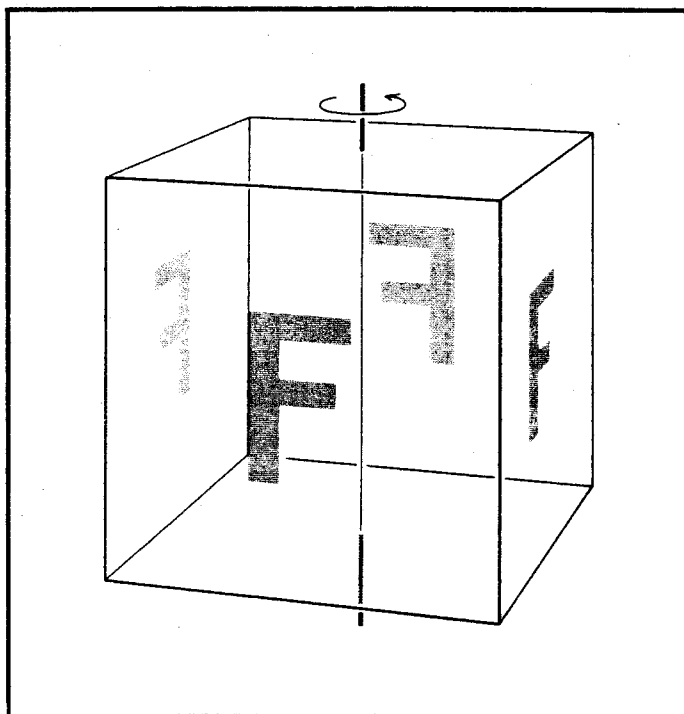
PRVKY A OPERÁCIE SYMETRIE

Už definícia geometrickej symetrie si vyžaduje spresnenie: Vo vzťahu k čomu je predmet symetrický? Vo vzťahu k bodu, priamke alebo rovine? Rozličné vzťahy zodpovedajú rozličným prvkom symetrie, ktoré sú svojím spôsobom definované určitými geometrickými operáciami symetrie. Preto jestvujú rozličné typy symetrie, definované vždy určitou operáciou symetrie.

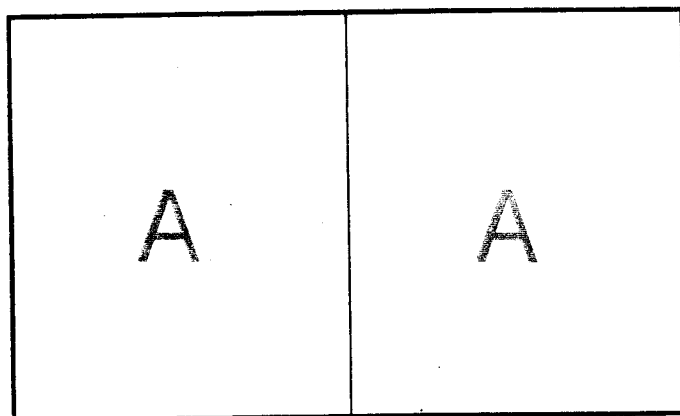
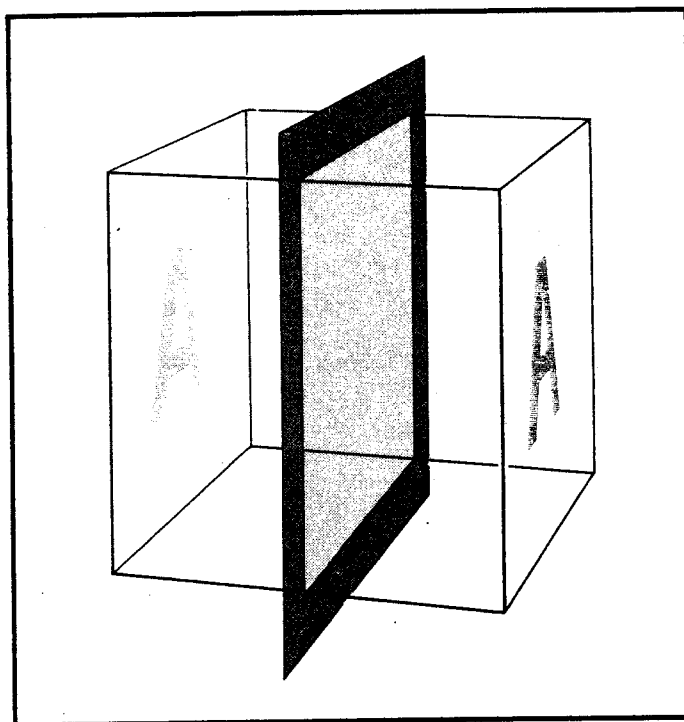
Hovoríme, že teleso má os symetrie n -tého poriadku, keď pri úplnom otočení okolo tejto osi zaujme tú istú polohu v priestore n -krát (alebo,



Obr. 41. Písmená veľkej abecedy môžeme rozdeliť do štyroch skupín podľa typu symetrie. V prvej skupine je každé písmeno rozdelené priamkou na dve zrkadlovo symetrické časti. V druhej, rotáciou o 180° okolo vertikálnej osi, prechádzajúcej naznačeným bodom, písmeno zostáva nezmenené. V tretej sú obidva predchádzajúce typy symetrie a v štvrtej nie je nijaký prvok symetrie.



Obr. 42. Štvorec, do ktorého sú vpísané štyri rovnaké písmená, predstavuje príklad štvornásobnej rotačnej symetrie. Hovoríme, že je tam štvornásobná os symetrie, ktorej priemet na rovinu obrazu sa znázorňuje ako bodka. Vpravo je kocka, ktorej štyri plochy sú označené písmenami. I tu je štvornásobná os symetrie. Podobne dvojnásobnými alebo trojnásobnými osami sa teleso stotožní dvakrát alebo trikrát každým úplným otočením.

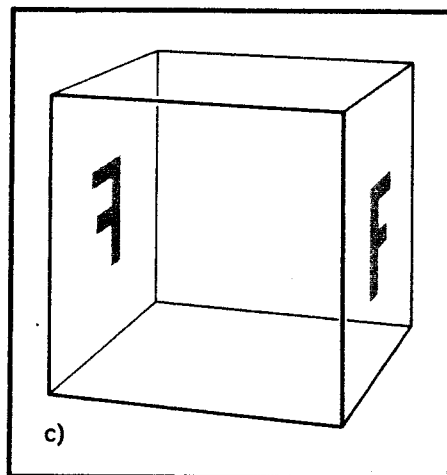
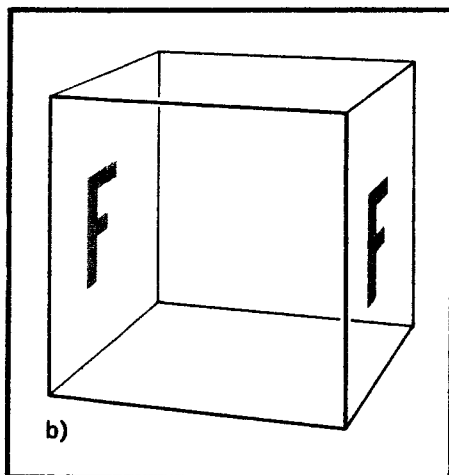
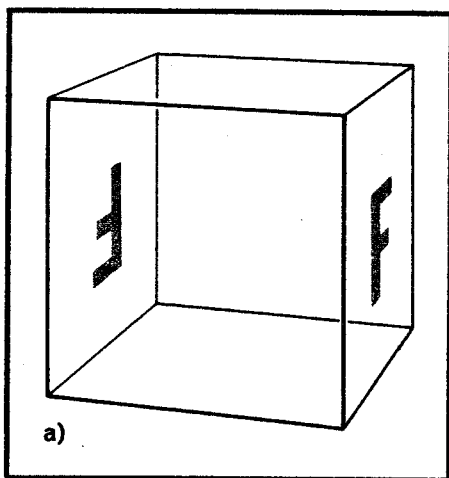
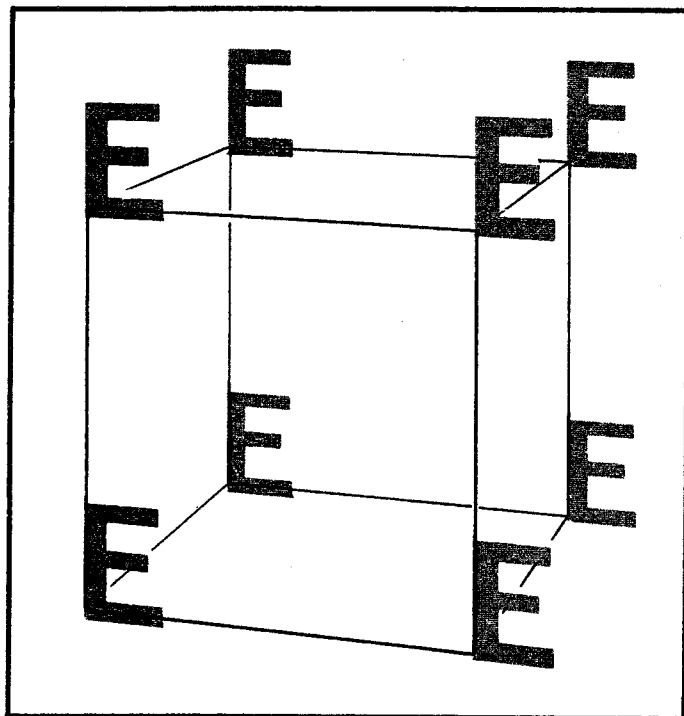
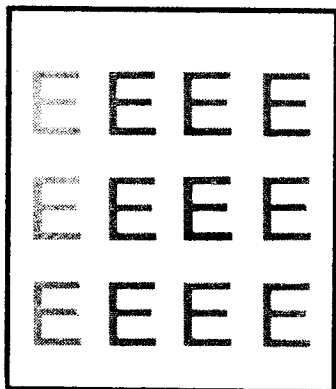


Obr. 43. Obdĺžnik, do ktorého sú vpísané písmená A, je priamkou rozdelený na dve časti, zrkadlovo symetrické podľa tejto priamky. Každý bod vpravo od priamky je spojený so svojím symetrickým bodom operáciou zrkadlenia. Ak prejdeme k trojrozmernému telesu (kocka vpravo), operácia zrkadlenia sa vzťahuje na rovinu, t. j. rovinu symetrie alebo rovinu zrkadlenia. Písmená na plochách kocky sú navzájom vo vzťahu predmetu a jeho obrazu v zrkadle.

ak pri otočení okolo osi o $2\pi/n$ teleso zaujme v priestore tú istú polohu). Ďalej hovoríme, že teleso má rovinu symetrie, keď jeho určité prvky sa zrkadlením na tejto rovine zobrazujú na jeho iné prvky. Pri dvojrozmerných telesách namiesto roviny symetrie musíme uvažovať o priamke symetrie.



Obr. 44. Tri príklady symetrie vzhľadom na transláciu v geometrických útvaroch (hore, dolu a vpravo) v smere jedného, dvoch a troch rozmerov.



Obr. 45. Teleso so stredom symetrie alebo s inverziou. Každý bod písmena na ploche kocky je spojený so svojím symetrickým bodom na druhej ploche priamkami, prechádzajúcimi stredom kocky. Tento bod je stredom symetrie alebo inverzie. Jednoduchý príklad predstavuje fotografický objektív. Rozdiel medzi stredom symetrie v a), rovinou symetrie v b) a dvojnásobnou osou symetrie v c) vidíme jasne pri porovnávaní týchto troch telies.

Ak skúmame veľké písmená abecedy tlačenej a jednoduché (obr. 41), vidíme, že takmer všetky sú zložené z dvoch častí, ktoré sa dajú stotožniť alebo zrkadlením, alebo rotáciou. Iba niektoré (presne F, G, L, P, Q a R) sú na prvý pohľad nesymetrické.

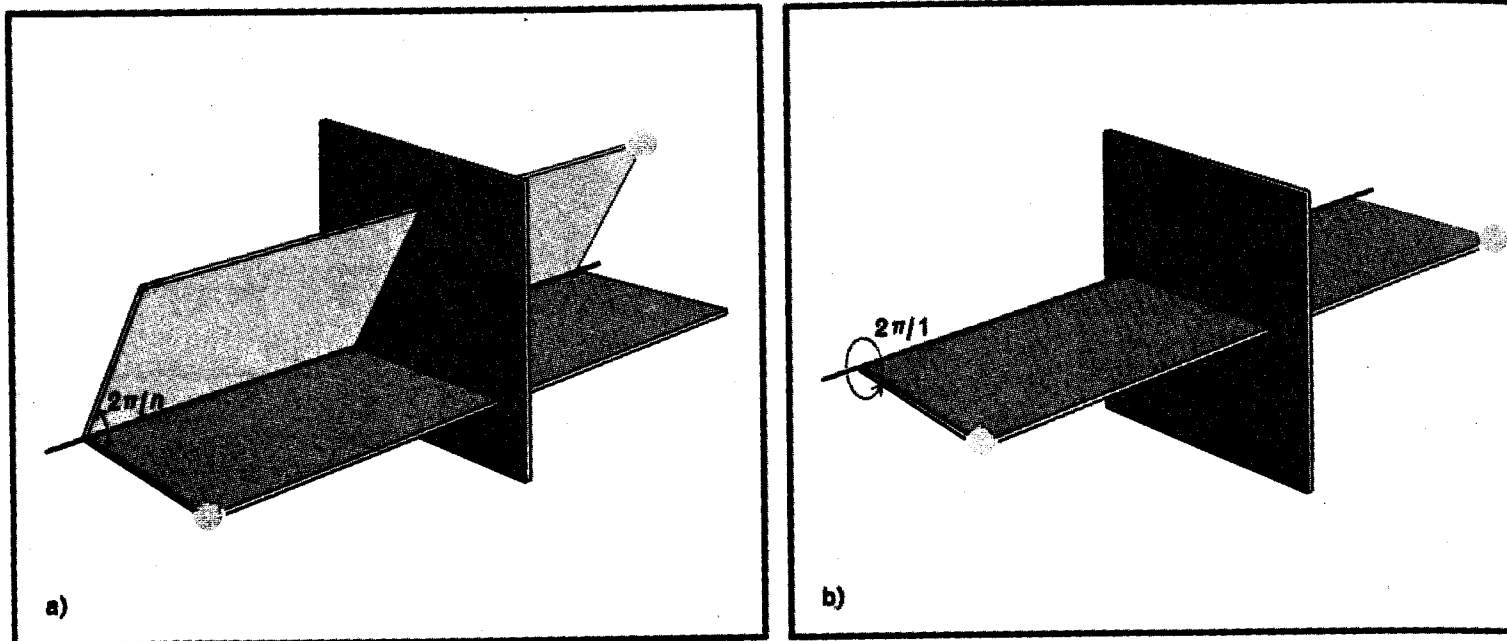
Nasledujúce obrázky predstavujú najjednoduchšie operácie symetrie, t. j. rotáciu a zrkadlenie (obr. 42 a 43).

S týmito dvoma prvkami, t. j. osou rotácie a rovinou symetrie a ich

kombináciami môžeme opísať všetky možné symetrie predmetov, ak majú primerané a konečné rozmery. Ak sú predmety nekonečne veľké, a to v jednom, v dvoch alebo troch rozmeroch (prípád nie je odľahlý, ak berieme do úvahy pomer dimenzií molekuly a viditeľných predmetov), musíme zaviesť nový prvok a novú operáciu, t. j. transláciu v jednom, dvoch alebo troch smeroch. Opakovanie je pri trojrozmernej translácii najdôležitejšie, pretože sa uplatňuje v kryštalografii, t. j. pri štúdiu hmoty v najusporiadanejšom stave. Jednoduché príklady translácie sú na *obr. 44*.

Povedali sme už, že rotácia a reflexia sú dve základné operácie symetrie pre konečné teleso. Niekedy môže byť v telese viac osí rotácie a rovín symetrie, ale okrem toho môžu jestvovať i iné prvky symetrie, odvodené od základných, bez toho, že by tam základné museli byť. Jedným z najdôležitejších odvodených prvkov je stred symetrie alebo inverzie, ktorý sa však často považuje aj za základný. (V takom prípade by sme nemuseli považovať ani rovinu za základný prvok symetrie. Skutočne možno zostrojiť dva ekvivalentné systémy definícií a operácií symetrie, pričom by sa jeden zakladal na rotácii a reflexii, druhý na rotácii a inverzii.) Stred symetrie sa definuje ako bod, okolo ktorého sú v rovnakých vzdialenostiach, ale vždy v opačných smeroch ekvivalentné prvky telesa. Jednoduchým príkladom je tmavá komora a fotografický zväčšovací prístroj; obraz je obrátený vzhľadom na originál. Na *obr. 45* sú jasne zobrazené rozdiely medzi dvojnásobnou rotáciou, reflexiou a inverziou.

Zo všeobecnejšieho hľadiska kombinácie rotácie a reflexie, ktoré sú veľmi dôležité v stereochemii, nazývajú sa nevlastné osi rotácie alebo osi rotačnoreflexné, prípadne aj alternantné osi. Nevlastná os n -tého poriadku je definovaná rotáciou o uhol $2\pi/n$ okolo osi, za ktorou nasleduje reflexia na rovine kolmej na túto os (*obr. 46*). Osobitným prípadom je rotačnoreflexná os prvého poriadku, ktorá je ekvivalentná s rovinou symetrie. Rotácia o úplný uhol ($2\pi/1$) nemení polohu predmetu. Alternantná os druhého poriadku je svojím spôsobom ekvivalentná stredu symetrie. Rotácia o 180° ($2\pi/2$), za ktorou nasleduje reflexia, vedie k rovnakému výsledku ako inverzia. Spomedzi nevlastných osí je ešte dôležitá os štvrtého poriadku, definovaná rotáciou o 90° ($2\pi/4$), za ktorou nasleduje reflexia. Všeobecne sú dôležité osi poriadku $4n$. Pri úvahách o molekulovej symetrii sa dosť často používa symbolika, zavedená SCHOENFLIESOM, užitočná najmä vtedy, keď sa aplikuje teória grúp, ktorá predstavuje pokročilé štádium formalizácie chemických znalostí, čo sme už prv zdôraznili. Považujeme za užitočný výklad v prílohe III, ktorý obsahuje základné kritériá tejto symboliky; ďalej v tejto knihe ho budeme používať len v menšom meradle a vždy ho doplníme spôsobom viac opisným. Dosiaľ sme hovorili o telesách a predmetoch celkom všeobecne, no zrejme sme pritom mysleli na molekulové štruktúry ako na osobitné typy predmetov, na ktoré by sme chceli aplikovať naše úvahy. Musíme však poznamenať, že také úvahy platia pre tuhé predmety, za aké nemôžeme celkom považovať molekuly, už i preto nie, že atómy, z ktorých sa skladajú, vykonávajú vibračný pohyb okolo rovnovážnych polôh. Avšak, i keď zanedbáme vibračné pohyby, vieme,



Obr. 46. Rotačno-reflexná os nazývaná aj alternantná, je definovaná kombináciou dvoch operácií symetrie. Najprv sa vykoná rotácia okolo osi o určitý uhol ($2\pi/n$, ak n udáva poriadok osi), a potom nasleduje reflexia na rovine, kolmej na os, ako je to zrejmé z a). Na b), c) a d) sú postupne alternantné.

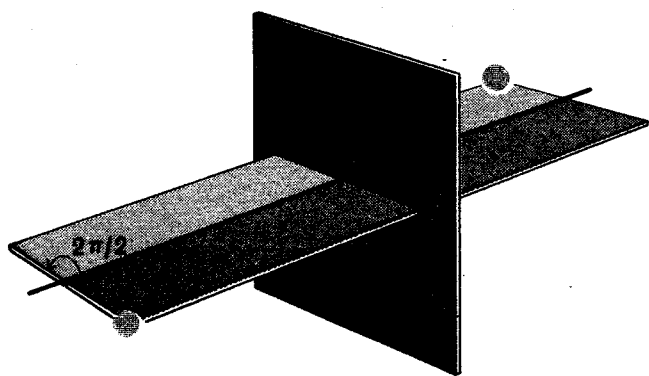
že mnohé typy molekúl majú možnosť voľnej rotácie okolo určitých väzieb medzi atómami (napr. okolo jednoduchých väzieb C—C), a preto môžu veľmi rýchle meniť svoj tvar. Niektoré z týchto foriem sú stabilnejšie, a preto v kvapalnom alebo plynnom stave veľmi často jestvuje zmes rozličných foriem, ktoré sa veľmi rýchlo premieňajú jedna na druhú, ako sme už o tom napísali v predchádzajúcej kapitole. Napokon analýza symetrie si vyžaduje považovať molekulu za tuhé teleso. Ak sú možné viaceré konformácie, musíme ich skúmať osobitne. V niektorých prípadoch si však musíme problém zjednodušiť, ako uvidíme ďalej.

Už sme definovali nevyhnutnú podmienku, aby zlúčenina bola opticky aktívna. Molekuly, ktoré túto podmienku spĺňajú, nesmú sa dať stotožniť so svojím zrkadlovým obrazom.

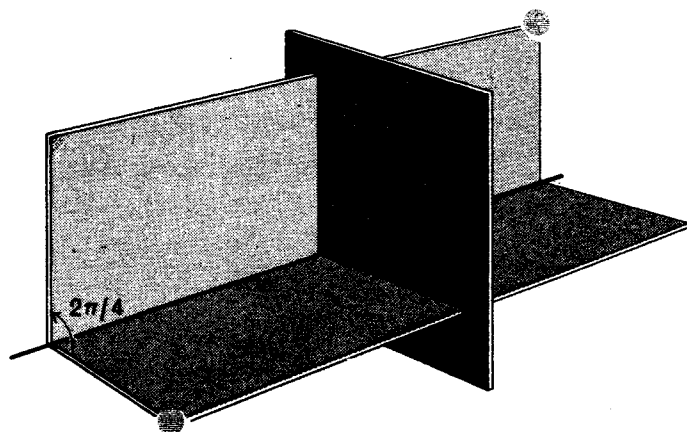
Sú dva spôsoby, ktorými môžeme zistiť neprítomnosť zrkadlovej symetrie. Jeden sa zakladá na tom, že zostrojíme dva zrkadlové modely a zisťujeme, či sú identické; pri druhom skúmame prítomnosť nejakých prvkov symetrie. Možno ukázať, že zrkadlová nesymetria¹⁾ alebo enantiomorfizmus je spojená s neprítomnosťou alternantných osí akéhokoľvek poriadku.

Neuplynulo ani desať rokov a ukázala sa potreba potvrdiť všeobecnú platnosť tohto tvrdenia. Až dovtedy sa všeobecne hovorilo, že nevyhnutná podmienka pre molekulovú disymetriu je neprítomnosť rovin alebo stredu

¹⁾ Ďalej budeme používať odborný termín disymetria (pozn. prekl.).



c)



d)

osi prvého poriadku ($n=1$), druhého ($n=2$) a štvrtého ($n=4$). Alternantná os prvého poriadku je ekvivalentná s rovinou symetrie (úplná rotácia nemení polohu telesa), kým druhého poriadku zase so stredom symetrie (rotácia o 180° , za ktorou nasleduje reflexia, zodpovedá inverzii).

symetrie. Ukázali sme už, že tieto prvky sú ekvivalentné s alternantnými osami prvého a druhého poriadku. Lahko zistíme, že mnohé alternantné osi vyššieho poriadku — najmä nepárne a tie, ktorých poriadok je násobkom štyroch — sa tiež redukujú na tie prvky. Predsa však alternantná os štvrtého poriadku a poriadkov $4n$ sa nedajú redukovať na rovinu alebo na stred symetrie.

Skutočnosť, že uvažovaný prípad nie je iba teoretický, dokázal MCCASLAND, keď v roku 1956 pripravil zlúčeninu spiránového typu — t. j. zlúčeninu s dvoma kruhmi so spoločným atómom — ktorá nemala ani rovinu symetrie, ani stred symetrie, a predsa sa nedala rozložiť na optické antipódy. Príčinou tu bola okolnosť, že zlúčenina obsahovala alternantnú os štvrtého poriadku (*obr. 49*), grupa S_4 .

Ako sme už povedali, rozhodujúcou podmienkou pre optickú aktivitu nie je neprítomnosť akéhokoľvek prvku symetrie, ale iba neprítomnosť tých prvkov, ktoré podmieňujú rovnakosť predmetu a jeho zrkadlového obrazu. Z toho dôvodu sme často radšej používali termín disymetria namiesto asymetria, pretože termín asymetria má ohraničený význam. Asymetrický je predmet, ktorý neobsahuje *nijaký* prvok symetrie, ani osí rotácie, ktoré nemajú vplyv na predpoveď optickej aktivity; naproti tomu disymetrický je predmet, ktorý neobsahuje alternantné osi akéhokoľvek poriadku, ale môže mať jednoduché osi rotácie.

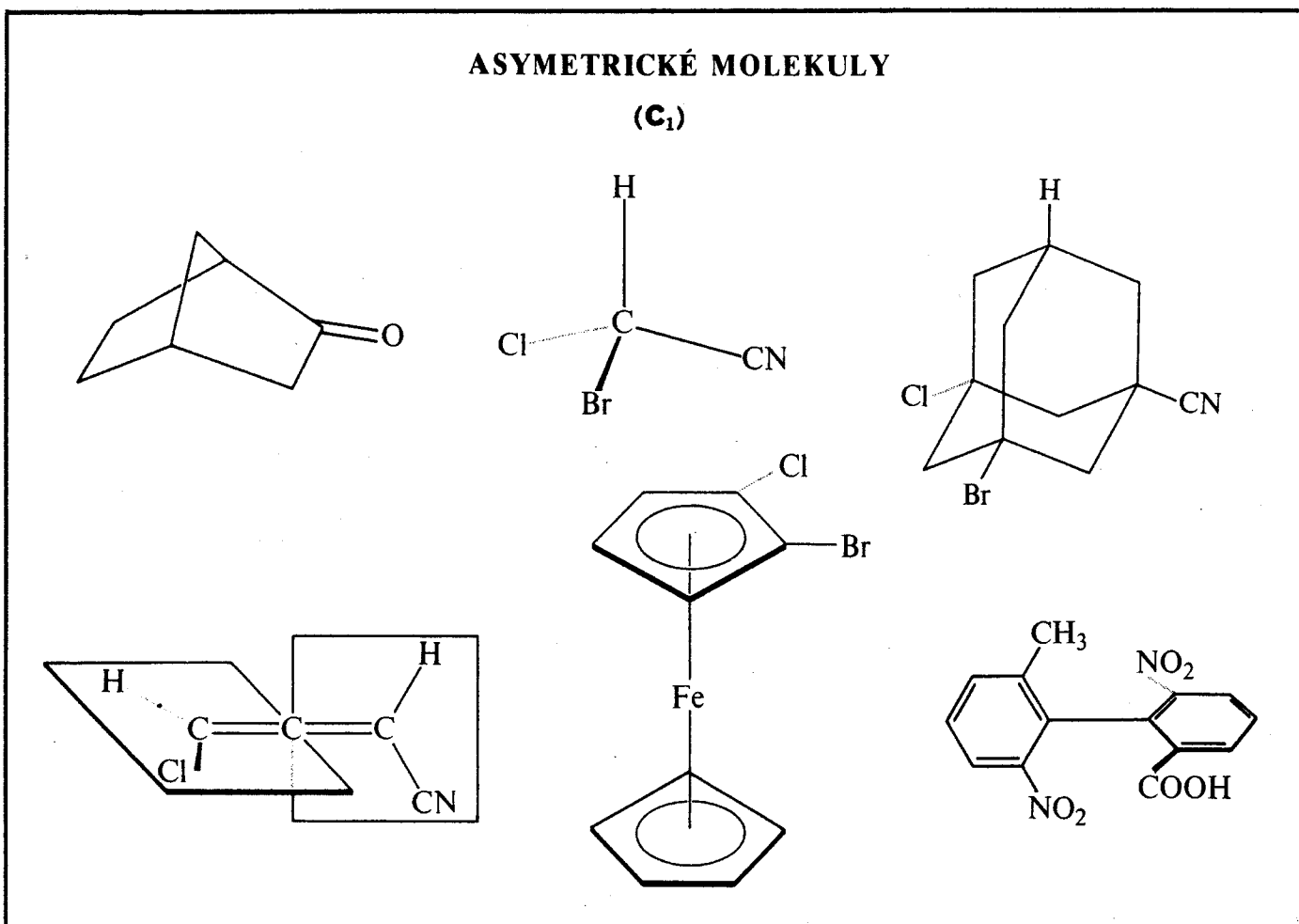
V Schoenfliesovej notácii (príloha III) asymetrické molekuly patria do grupy symetrie C_1 , kým disymetrické do grúp C_n a D_n . Nijaká iná molekula

nemôže byť opticky aktívna. Niekoľko príkladov molekulových štruktúr mimoriadne významných je na obr. 47, 48 a 49.

AKO TREBA SKÚMAŤ MOLEKULY, KTORÉ NIE SÚ TUHÉ

Čitateľa, ktorý už robil chemické pokusy na určitej úrovni (medik, biológ alebo fyzik), privedú do údivu príklady opticky aktívnych zlúčenín, ktoré teraz uvedieme. Zo všetkých prírodných produktov bolo treba vybrať norgáfor dichlórálén alebo helicén, aby sa ilustroval tento jav?

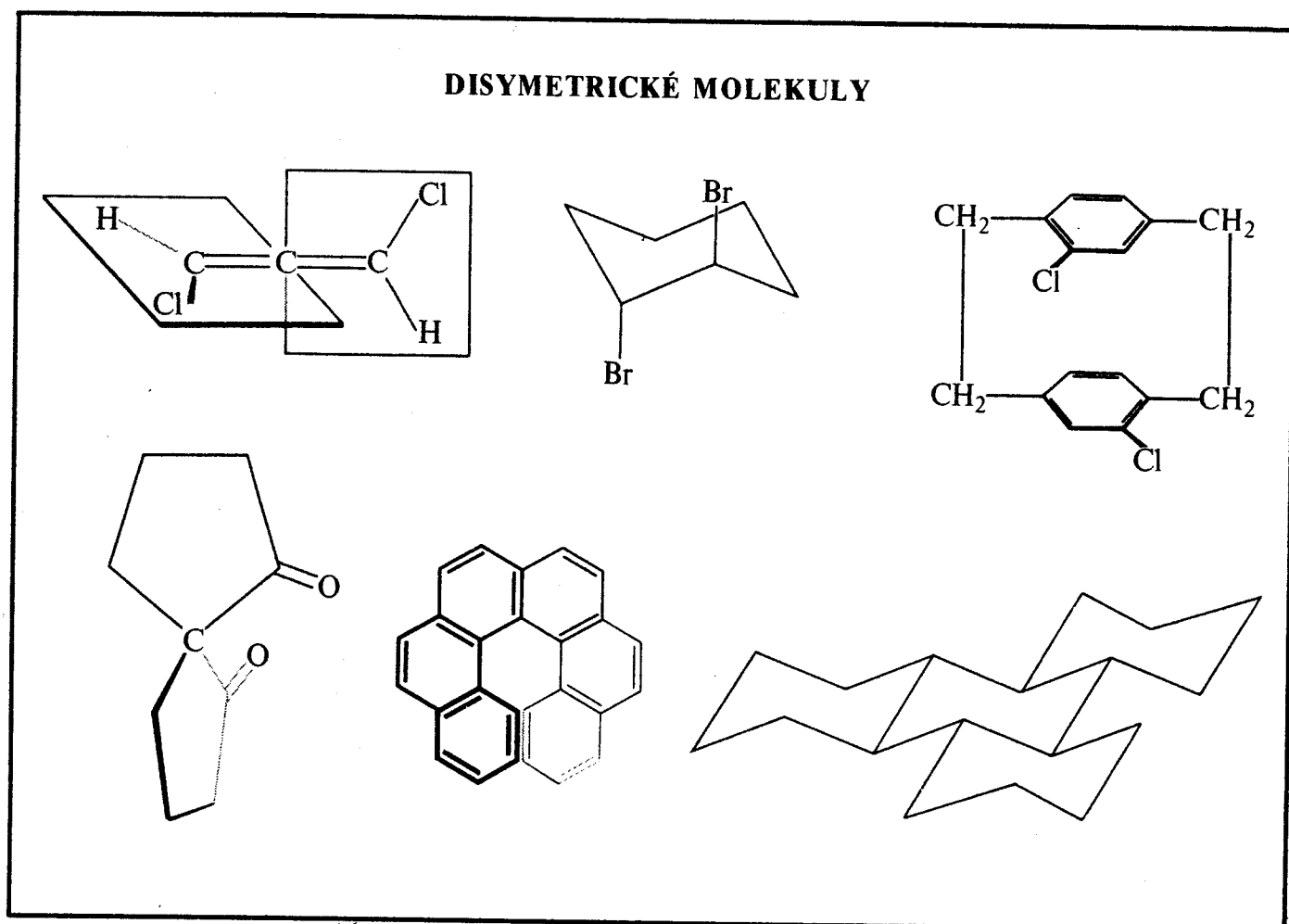
Zrejme tu možno namietat, že v mnohých knihách organickej chémie sa v skutočnosti výklad zakladá na kyseline mliečnej (produkte metabolizmu cukrov), ďalej na kyseline vínnej alebo na izoamylalkohole (všetky sú vedľajšími produktmi alkoholického kvasenia). atď. Avšak rozsah nášho výberu sa jednoznačne viaže na metódu, ktorou chceme predviesť kritériá symetrie. Už viackrát sme povedali, že naše úvahy sa týkajú neohybných



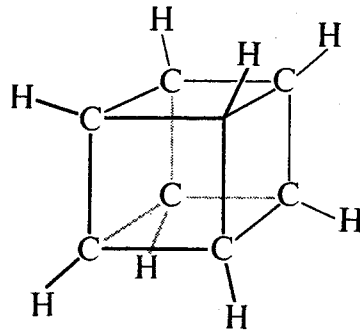
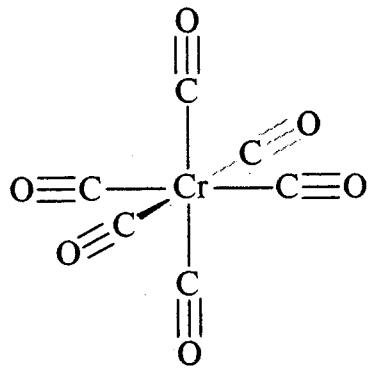
Obr. 47. Asymetrické molekuly neobsahujú nijaký prvok symetrie; podľa Schoenfliesovej nomenklatury (dodatok III) patria do grupy symetrie C₁. Zľava doprava a zhora nadol je rad neohybných asymetrických štruktúr: *nor*-gáfor, chlórbrómacetónitril, chlórbrómkyanoadamantán, 1-kyano-3-chlórálén, 1-chlór-2-brómferocén, 2,2'-dinitro-6-metyl-6'-karboxydifenyl.

štruktúr, ktorých príklady sme už uviedli, a nie štruktúr ohybných alebo pohyblivých, z ktorých niektoré tu uvádzame. Ako sa však vyporiadame s týmto veľmi závažným problémom, keď disymetrické molekuly nie sú z prevažnej časti neohybné?

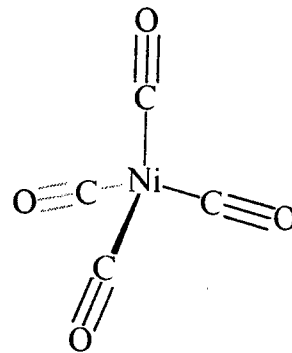
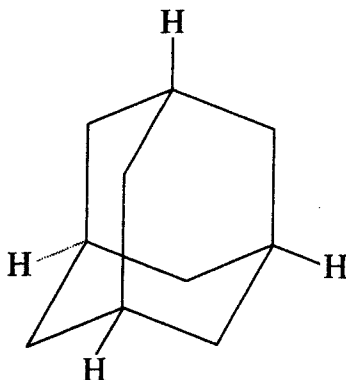
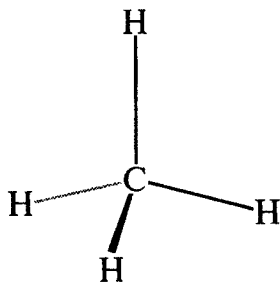
V kapitole venovanej konformačnej analýze sme videli, že jednoduchá molekula, akou je etán ($\text{CH}_3\text{—CH}_3$), má iba jednu stabilnú konformáciu — je to konformácia so skríženými atómami vodíka (staggered) — a okrem toho nekonečne veľa konformácií s vyššou energiou (ktoré sú menej stabilné). Medzi menej stabilnými je jedna osobitná forma, v ktorej vodíkové atómy sú zaclonené (eclipsed). Ak skúmame ich symetriu (*obr. 50*), ľahko zistíme, že forma zabrzdená i zaclonená nie sú disymetrické (grupy symetrie D_{3d} a D_{3h}), ale sú to formy prechodné (grupa D_3). Konformačná analýza však hovorí, že stabilné formy sú skrížené, a nie disymetrické. Avšak vzhľadom na rýchlu rotáciu okolo väzby C—C, v prvom priblížení môžeme pripustiť (vo vzťahu k problému, ktorý nás zaujíma), že trojitá symetria



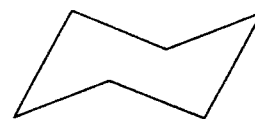
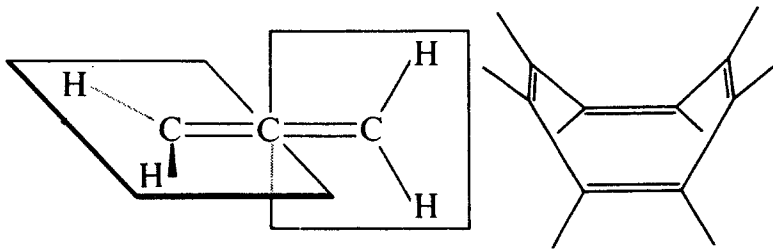
Obr. 48. Nesymetrické molekuly nemajú alternantné osi symetrie, ale iba jednoduché osi rotácie. Na obr. je niekoľko zlúčenín so symetriou grupy C_2 : dichlóralén, 1,2-*trans*-dibrómcyklohexán, dichlór-*paracyklofán*, spiránový ketón a helicén. Posledná zlúčenina, ktorá patrí do grupy symetrie D_3 , je jedným z desiatich izomérov perhydrotrifenylénu. Je to organická molekula dosiaľ s najvyššou symetriou, ktorá bola rozdelená na optické antipódy.



O_h

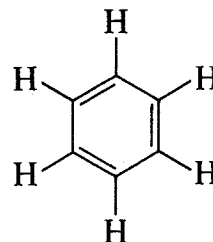
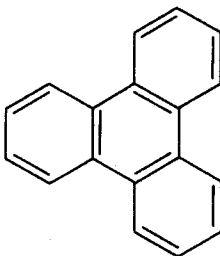
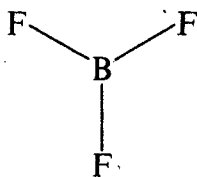
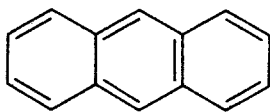


T_d



D_{2d}

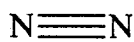
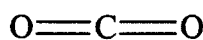
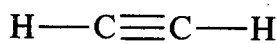
D_{3d}



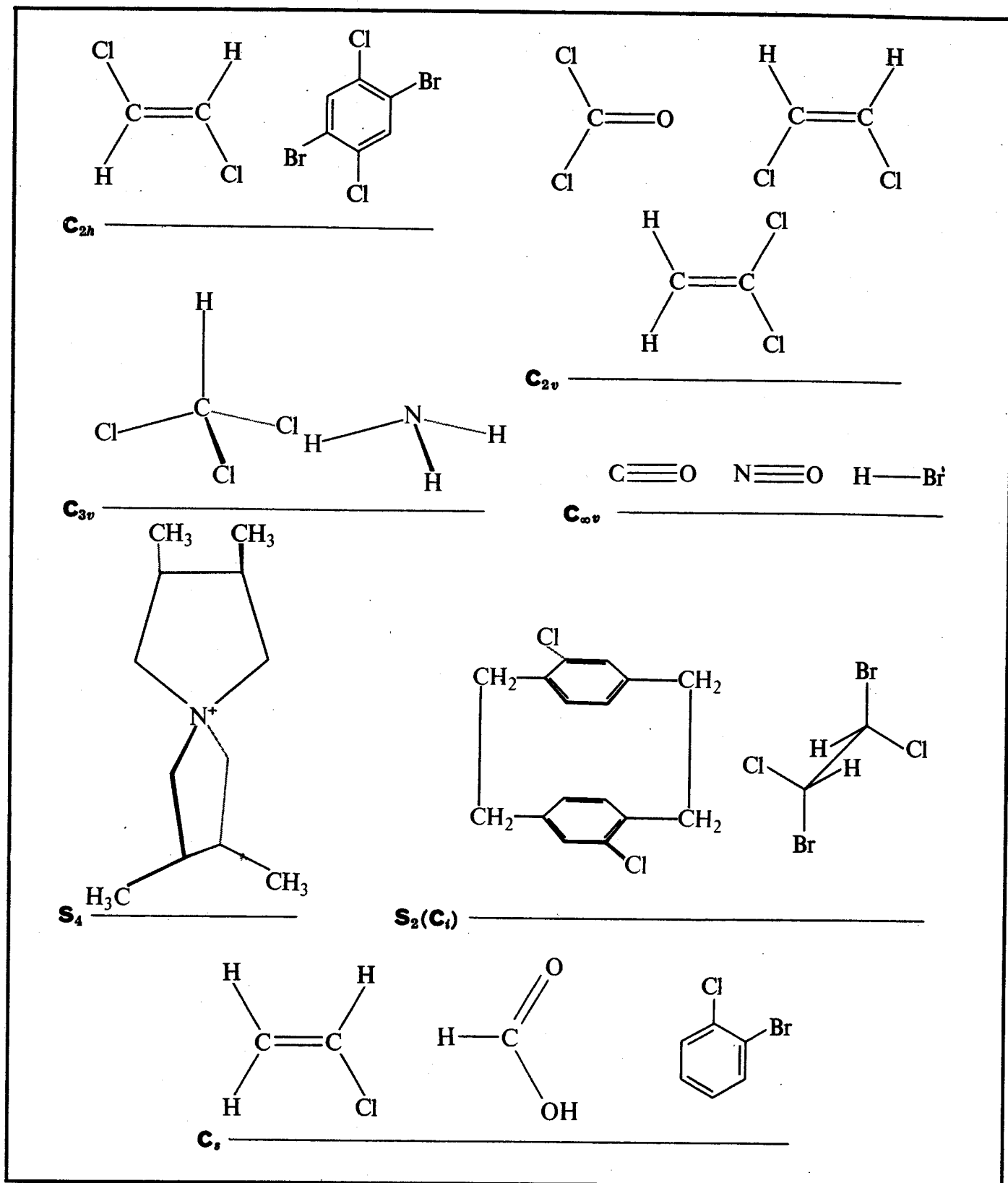
D_{2h}

D_{3h}

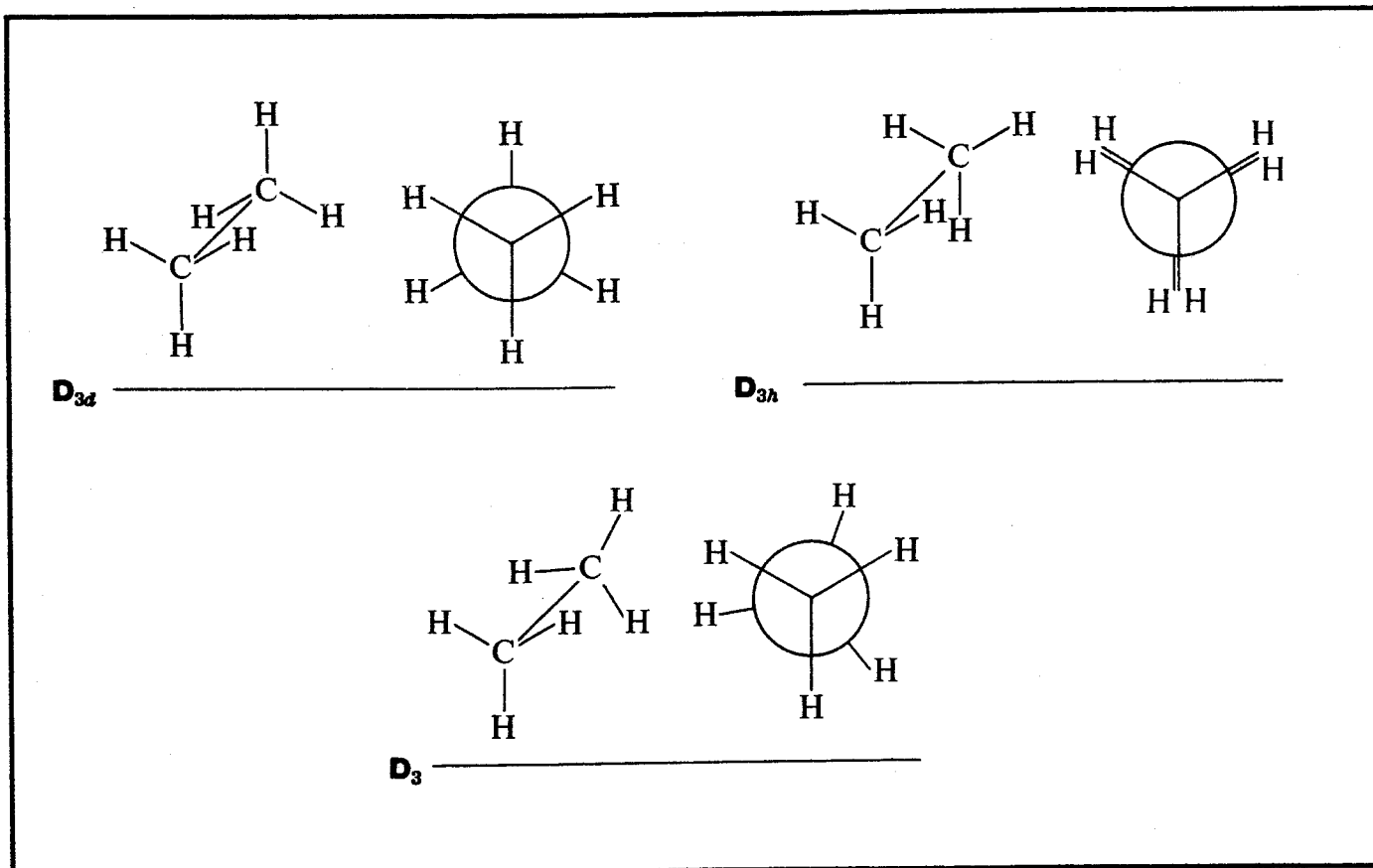
D_{6h}



$D_{\infty h}$



Obr. 49. Príklady na molekuly s určitou symetriou. Do oktaedrickej grupy symetrie (O_h) patria hexakarbonyl chrómu a kubán, do tetraedrickej grupy (T_d) metán, adamantán, tetrakarbonyl niklu, do grupy D_{2d} alén a cyklooktatetraén, do D_{3d} cyklohexán, do D_{2h} antracén, do D_{3h} fluorid boritý a trifenylén, do D_{6h} benzén, do $D_{\infty h}$ (cylindrická symetria) acetylén, kyslíčnik uhličitý a dusík. Ďalej patrí do grupy C_{2h} 1,4-dichlór-2,5-dibrómbenzén, *trans*-dichlóretylén, do grupy C_{2v} fosgén, *cis*-dichlóretylén, vinyléndichlorid, do C_{3v} amoniak, trichlórmetán a napokon do $C_{\infty v}$ (kuželová symetria) kyslíčnik uhoľnatý, kyslíčnik dusnatý a bromovodík. Do grupy S_4 patrí tetrametylspiropyrolidín, do grupy C_i dichlórpara-cyklofán a jedna konformácia 1,2-dichlórmetánu, 1,2-dibrómmetánu a napokon do grupy C_s patrí vinylchlorid, kyselina mravčia a 1-chlór-2-brómbenzén.



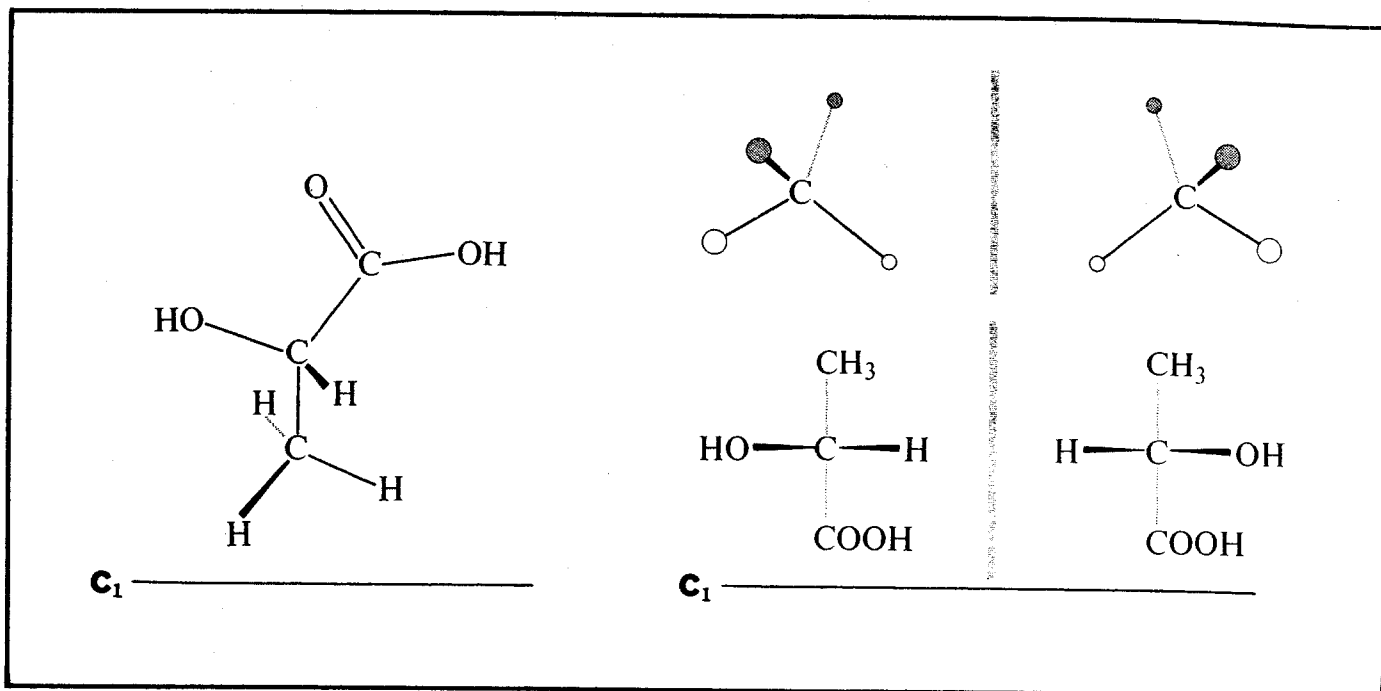
Obr. 50. Stabilná konformácia etánu má symetriu D_{3d} s tromi rovinami symetrie; v každej z nich sú obidva uhľiky a dva atómy vodíka. Zákrytová konformácia s vyššou energiou patrí do grupy D_{3h} a má navyše jednu rovinu symetrie, ktorá pretína väzbu C—C. Prechodné formy, ktoré však sú nestále, majú symetriu D_3 , čo znamená, že majú osi rotácie, ale nijaké roviny symetrie, a preto sú opticky aktívne. Avšak, vzhľadom na ľahkú rotáciu okolo väzby C—C, molekula etánu môže mať symetriu stabilnej formy (D_{3d}), ale aj cylindrickú symetriu ($D_{\infty d}$). Z toho dôvodu sa jej tvar podobá dvom guliam, ktoré sú spojené tyčinkou.

metylových skupín $-\text{CH}_3$ sa mení na symetriu kónickú (nezávislú od rotácie).

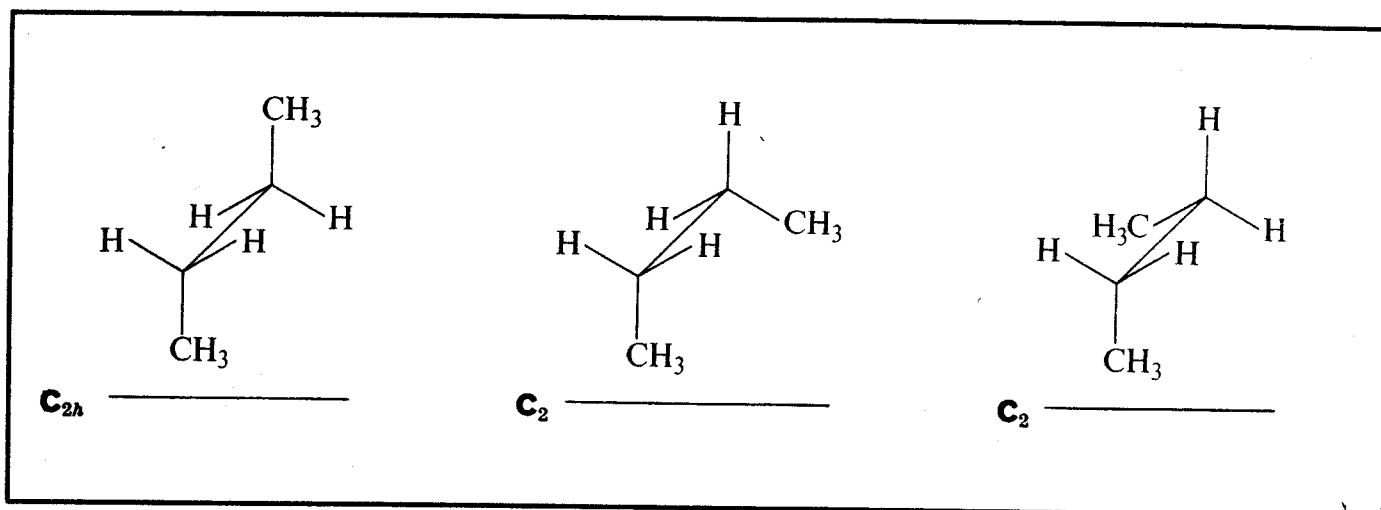
Príkladom tohto typu symetrie, ktorý je pomerne rozšírený, je koleso bicykla. Ak bicykel stojí, dobre vidíme vystuženie kolesa (grupa S_n), ak sa však rýchlo pohybuje, obraz vystuženia mizne a koleso dostáva tvar disku (grupa D_{∞}^h). Tento príklad môžeme aplikovať na skupiny atómov, ktoré majú schopnosť rýchle rotovať okolo väzieb. Napríklad kyselina mliečna je asymetrická i vtedy, keď neberieme do úvahy konformácie určené polohou metylovej skupiny, hydroxyly a karboxyly (obr. 51). Keď však skúmame molekuly len trochu zložitejšie, i napriek zavedenému zjednodušeniu narážame na veľa nových faktov.

Vráťme sa opäť ku konformačnej analýze a sústreďme sa na molekulu butánu (obr. 52). Vieme, že bután jestvuje v troch rozličných stabilných konformáciách; jedna (*trans*) je symetrická podľa roviny (C_{2h}) a druhé dve šikmé sú disymetrické (C_2) a sú navzájom zrkadlovými obrazmi.

Jedna jednotlivá molekula butánu zošikmej konformácie je opticky

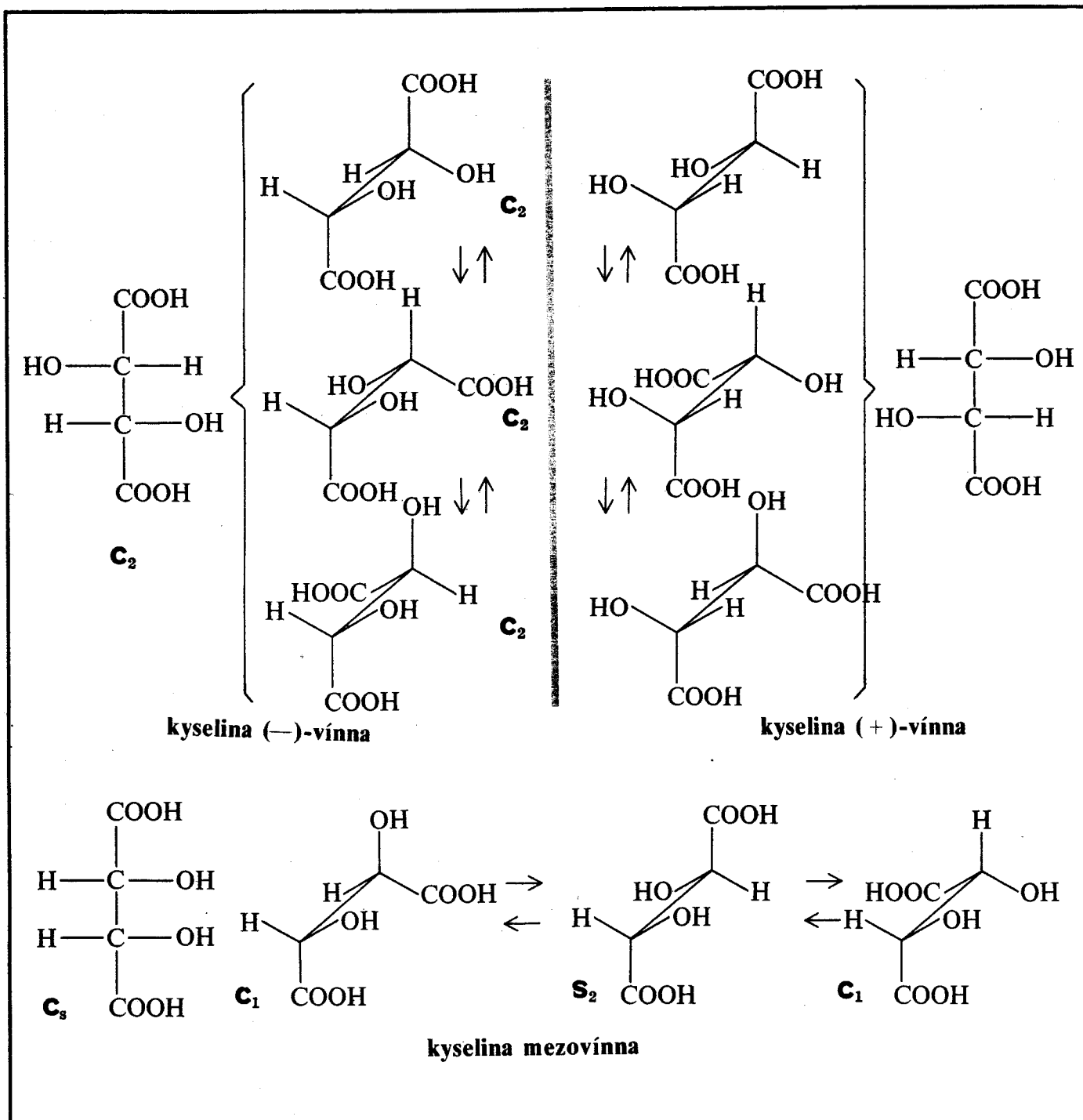


Obr. 51. Jedna z konformácií kyseliny mliečnej, ktorá nemá nijaký prvok symetrie (grupa C_1). I keby sme otáčali rozličnými skupinami okolo väzieb, ktoré ich spájajú s centrálnym atómom, štruktúra by zostávala asymetrickou; dostali by sme tak štyri rozličné gule, umiestnené na vrcholoch tetraédra, čo je útvar asymetrický. Vpravo dolu sú vzorce dvoch antipódov kyseliny mliečnej. Centrálny atóm, na ktorý sa viažu štyri rozličné substituenty ($-H$, $-OH$, $-CH_3$, $-COOH$), sa nazýva asymetrický uhlík.



Obr. 52. Z troch stabilných konformácií butánu (C_4H_{10}), forma *trans*-, s nižším obsahom energie, má rovinu symetrie (grupa C_{2h}), kým dve šikmé konformácie sú nesymetrické (grupa C_2) a sú navzájom antipódmi. Majú rovnakú energiu a preto sa vyskytujú v rovnakých množstvách. Príspevok jednej formy k optickej aktivite sa kompenzuje príspevkom druhej, a okrem toho obidve formy sa rýchlo menia jedna na druhú, čím vzniká forma s rovinou symetrie. Preto bután nie je opticky aktívny.

aktívna, ale rýchlo sa premieňa na svoj antipód a na konformáciu *trans*. Preto v časovom priemere je táto konformácia bez optickej aktivity. Okrem toho i súčasná prítomnosť dvoch enantiomorfných konformácií, ktoré sú v štatistickej distribúcii zastúpené rovnakou mierou, spôsobuje, že bután nie je opticky aktívny.



Obr. 53. Fischerove projekcie a perspektívne vzorce kyselín vínnych. Hore vľavo je kyselina (—)-vínna. Všetky stabilné konformácie sú asymetrické (C_2) a ľahko sa menia jedna na druhú, ale nie na svoje zrkadlové obrazy. Ak zostrojíme tieto zrkadlové obrazy, dostaneme inú zlúčeninu, kyselinu (+)-vínnu, ktorá sa nedá previesť na predchádzajúcu. Dole je kyselina mezovínna (inaktívna), ktorá je v troch konformáciách, tieto sa môžu navzájom meniť. Jedna z nich je symetrická podľa stredy, druhé dve sú asymetrické, a sú navzájom optickými antipódmami.

Môžeme sa opäť vrátiť k východiskovému bodu, t. j. k Pasteurovi a k jeho vínnym kyselinám.

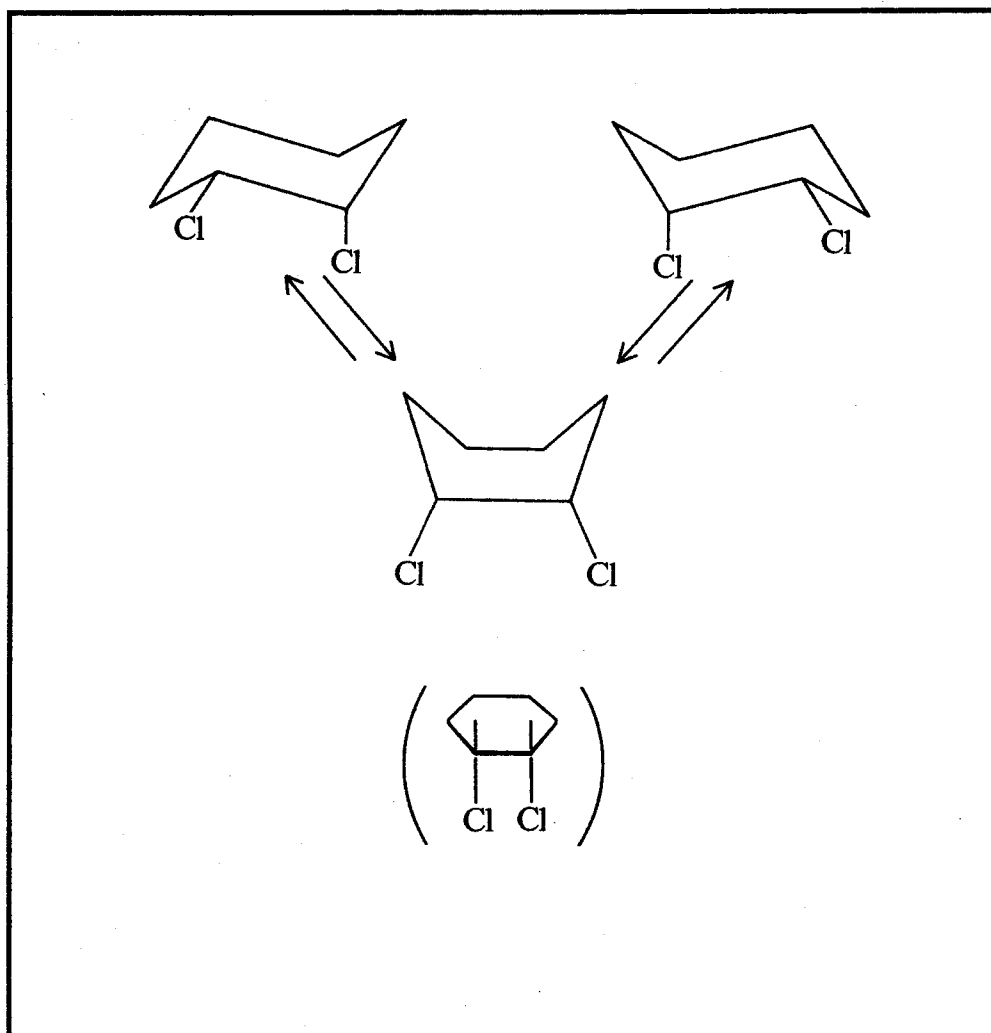
Stabilné konformácie kyseliny (+)-vínnej a (—)-vínnej sú znázornené na obr. 53. Všetky sú disymetrické (grupa C_2 , ak zanedbáme sekundárne

deformácie) a stabilné konformácie sa priemieňajú jedna na druhú. Určitá konformácia (+) je enantiomorfná s určitou konformáciou (—) a molekula (+) sa nekompensuje s molekulou (—) v jej rozličných formách. Z toho môžeme usúdiť, že kyselina (+)-vínna *môže byť* opticky aktívna. Zdôrazňujeme, že *môže byť* (výraz sa nám bude zdať po takom obširnom výklade skôr slabý), pretože polemiky o symetrii na tejto úrovni nám nemôžu nič povedať o hodnote aktivity. Skutočne, my berieme do úvahy iba nevyhnutnú, ale nie dostačujúcu podmienku pre optickú aktivitu. Avšak fakty, ktoré skúmame a ktoré podmieňujú optickú aktivitu, sú nielen geometrického, ale i fyzikálneho charakteru. Je dobre známe, že sa môže vyskytnúť náhodná kompenzácia rozličných faktorov a zlúčenina sa stáva inaktívnou, i keď sú splnené všetky pravidlá z hľadiska symetrie.

Všimnime si štruktúru kyseliny mezovínnej. Na obr. 53 sú znázornené jej najstabilnejšie konformácie a jeden prechodný stav. Na rozdiel od predchádzajúceho prípadu a podobne ako pri butáne je tu jedna konformácia disymetrická (C_2) a dve konformácie asymetrické (C_1), ktoré sú navzájom enantiomorfné. Avšak prechodný stav, znázornený na obr. 53, je tiež *nie disymetrický*¹⁾. Relatívne malá hodnota potenciálových bariér pri rotácii okolo centrálnej osi zaručuje, že v podmienkach izbovej teploty sa uskutočňuje rýchla vzájomná premena enantiomorfných foriem na formu symetrickú. Z toho vyplýva, že kyselina mezovínna nie je aktívna, pretože je zmesou symetrických a asymetrických foriem, ktoré sa navzájom rýchle premieňajú. Keby sme však skúmali kyselinu mezovínnu pri veľmi nízkej teplote, molekuly by nemali dost energie na prekonanie bariér spojených s rotáciou a mohli by sme tak izolovať tri kyseliny mezovínne, t. j. jednu inaktívnu (zodpovedajúcu konformácii C_2), jednu pravú a jednu ľavú. Je to podobný prípad, s akým sme sa už stretli pri niektorých derivátoch difenyly pri izbovej teplote. O tomto však budeme ešte hovoriť ďalej.

Musíme povedať, že prítomnosť stabilnej symetrickej formy nie je nevyhnutnou podmienkou na zabezpečenie inaktívnosti zlúčeniny. 1,2-Dichlór-cyklohexán jestvuje v dvoch antipódnych konformáciách, ktoré sa môžu premieňať pri izbovej teplote bez toho, aby prechádzali cez nejakú stabilnú symetrickú formu. V tomto prípade len prechodný stav medzi formou a jej antipódom predstavuje zrkadlovú symetriu (obr. 54). Môžeme vysloviť všeobecné pravidlo, ktoré hovorí, že dostačujúcou podmienkou pre optickú inaktívnosť zlúčeniny s voľnou rotáciou je prítomnosť konformácií nie disymetrických alebo priemerne nie disymetrických (keď môžeme pripustiť, že rotácia okolo určitých osí sa uskutočňuje ľahšie než okolo iných), pritom

¹⁾ Tento termín sa zdá byť trochu ťažkopádny, avšak iba tento výraz je presný. Z prísneho hľadiska ho nemôžeme nahradiť výrazom symetrický len preto, že všetky molekuly (s výnimkou molekúl grupy C_1) obsahujú nejaký prvok symetrie. Výrazy *symetrický* a *nie disymetrický* sa vzťahujú len na prítomnosť alebo neprítomnosť alternantných osí.



Obr. 54. *cis*-1,2-Dichlórcyklohexán jestvuje v dvoch stabilných asymetrických konformáciách, ktoré sa môžu navzájom premieňať. V tomto prípade nejestvuje stabilná symetrická konformácia. Predsa však si môžeme predstaviť nie nesymetrický stav (nestabilný).

nie je dôležité, na akej úrovni energie sú tieto konformácie, t. j., či sú viac alebo menej stabilné.

Podľa klasickej teórie zlúčeniny ako kyselina mezovínna alebo *cis*-1,2-dichlórcyklohexán majú dva asymetrické atómy uhlíka, jeden so znamienkom (+), druhý so znamienkom (—), pričom vplyv obidvoch sa navzájom anuluje a zlúčenina nie je opticky aktívna. Táto interpretácia predstavuje menej progresívny model ako predchádzajúci, ale vedie k tým istým záverom, ak ho aplikujeme s cieľom predpovedať optickú aktivitu.

Keď sa uhlíkový reťazec predlžuje, príklad podobný príkladu vínnych kyselín, stáva sa veľmi zložitým. Počet možných konformácií ohromne vzrastá (s koeficientom 3 alebo o niečo menej, pre každý uhlík navyše) a pre systém šiestich atómov, ktorý sa vyskytuje pri cukroch, príklad na všetky formy by si vyžiadaval použitie kalkulačného počítačového stroja.

Preto bude pre nás výhodné vrátiť sa k jednoduchším schémam, povedz-

me k predstave o asymetrickom uhlíku, ak je nám jasná podstata javu.

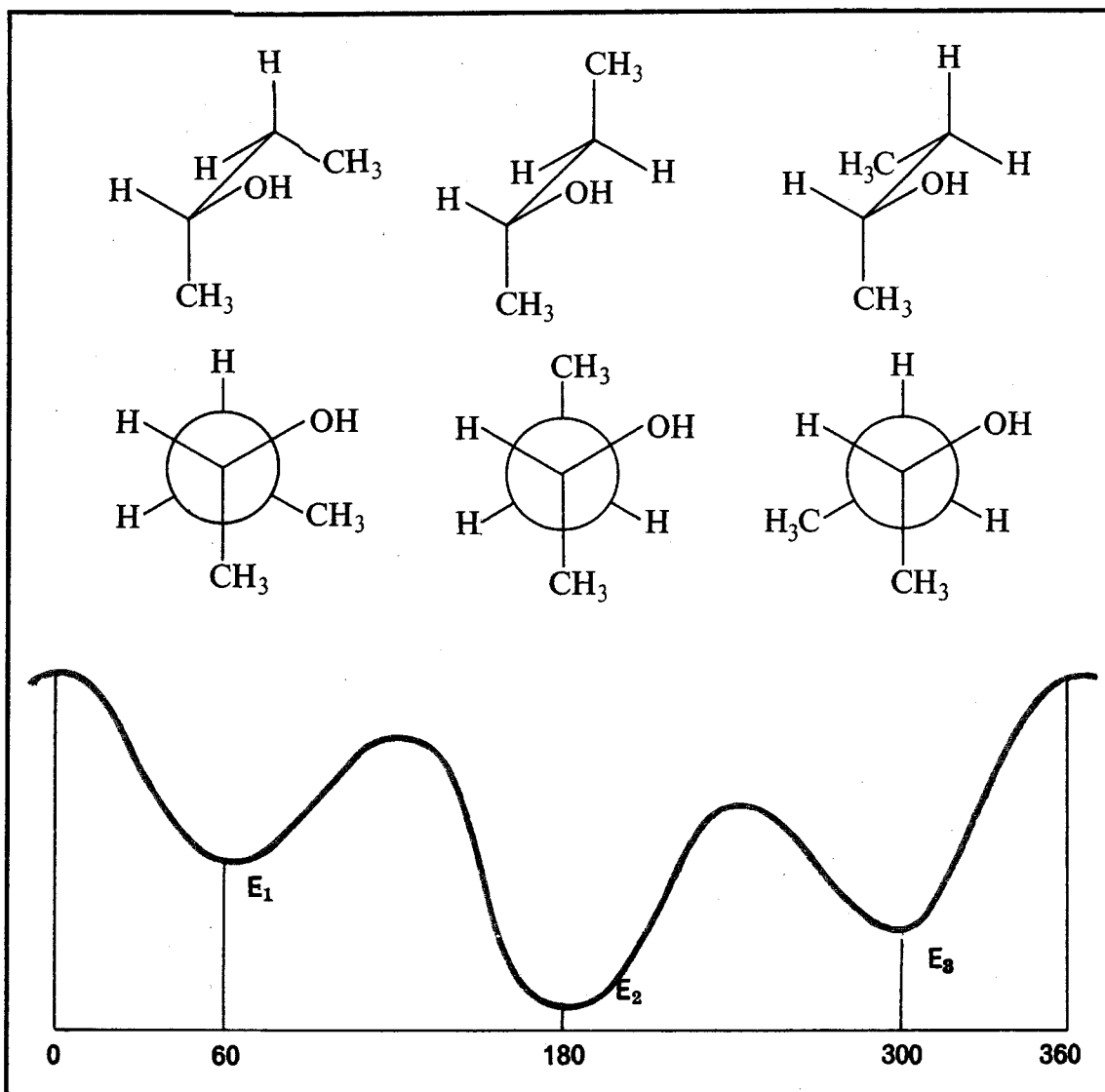
Asymetrický uhlík, ako sme ho definovali¹⁾, nie je nevyhnutnou, ba ani dostačujúcou podmienkou pre to, aby molekula bola disymetrická. A ešte menej môže byť príčinou optickej aktivity. S určitosťou môžeme iba povedať, že prítomnosť jedného alebo viacerých asymetrických uhlíkov (ak sa navzájom nekompenzujú) sa prejavuje v priemere nie nulovým príspevkom k disymetrii. Inými slovami, prítomnosť asymetrického uhlíka stabilizuje určité disymetrické konformácie bez ohľadu na to, či sú na nízkych alebo vysokých hladinách energie. Alebo ešte inak môžeme povedať, že ak je prítomný asymetrický atóm, na rozdiel od butánu nejestvujú v určitej zlúčenine konformácie, ktoré by boli jedna k druhej presne enantiomorfné (obr. 55).

Tým sme skončili tento výklad, a preto sa môžeme vrátiť k Fischerovým projekciám, ktoré viac než polstoročie prinášali taký veľký úžitok²⁾. Tieto projekcie, ktoré sme už uviedli na str.19, nevyjadrujú konformačné vlastnosti a slúžia len na štúdium konfigurácií molekuly. Ako príklad vezmime kyselinu trioxyglutárovú v jej štyroch izoméroch (obr. 56). Prvé dva tvoria dvojicu antipódov D a L, ktoré obsahujú len po dva asymetrické uhlíky, a to v polohách 2 a 4. Výmena substituentov na atóme 3 nevedie k novej zlúčenine, a preto atóm 3 nie je asymetrický (môžeme povedať, že sa viaže na dva rovnaké zvyšky). Posledné dve formy sú mezofomy a vnútorne sa kompenzujú; mohli by sme ich podobne skúmať ako kyselinu mezovínnu a prišli by sme k záveru, že sa skladajú z veľkého množstva typov konformácií, a to disymetrických enantiomorfných a nie disymetrických, ktoré sa rýchle navzájom premieňajú. Naproti tomu, ak použijeme Fischerovu projekciu, zistíme existenciu jednej roviny symetrie, v dôsledku čoho sú dve časti molekuly zrkadlovo symetrické; ak je atóm 2 pravý, atóm 4 bude ľavý. Preto atóm 3 sa viaže na dva navzájom enantiomorfné substituenty (vodík na hydroxyle). Takýto uhlík sa nazýva pseudoasymetrický, pretože má len niektoré vlastnosti skutočného asymetrického uhlíka.³⁾ Pseudo-

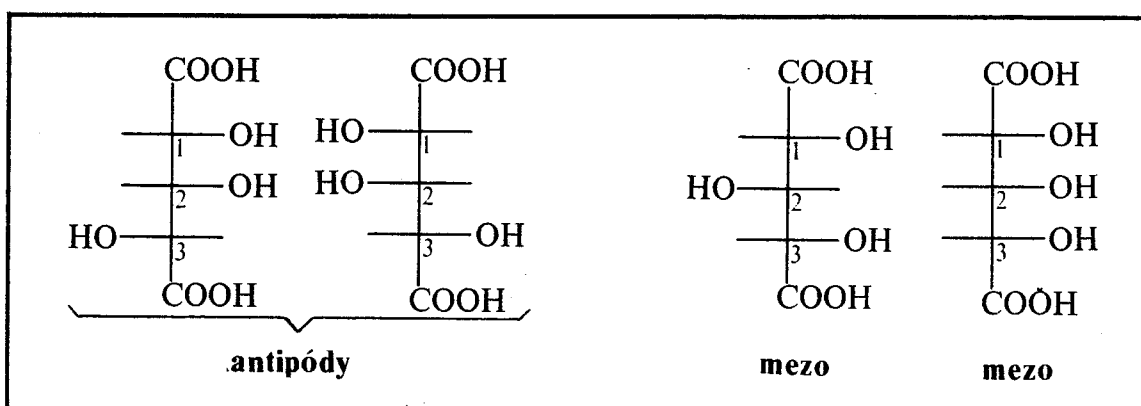
¹⁾ Všeobecne známa definícia hovorí, že asymetrický uhlík je atóm, na ktorý sa viažu 4 rozličné substituenty. Avšak jestvujú prípady, v ktorých táto definícia neplatí. I podľa definície MISLOWA, ktorú môžeme nájsť v obdobnej forme už v niektorých starých textoch, keď na asymetrickom uhlíku navzájom vymeníme dva substituenty, dostaneme opačný stereoizomér. Definíciu však treba spresniť v tom, že to platí len vtedy, keď sa atóm nenachádza na prvku zrkadlovej symetrie, napr. na rovine symetrie.

²⁾ V konformačných termínoch Fischerove projekcie zodpovedajú začleneným formám, ktoré sú všeobecne málo stabilné, a preto ich môžeme považovať za hypotetické prechodné javy. Povedali sme už, že ak je Fischerova projekcia symetrická, nejestvujú izoméry konfiguračného typu (alebo, že sa neviažu na existenciu vysokých rotačných bariér).

³⁾ Napríklad, v protiklade ku skutočnému asymetrickému uhlíku, leží na rovine symetrie.



Obr. 55. Tri stabilné konformácie sekundárneho butylalkoholu sú všetky nesymetrické, a nie sú navzájom antipódmí, čo závisí od prítomnosti asymetrického uhlíka. Energia týchto troch konformácií nie je rovnaká a diagram energie nie je symetrický.



Obr. 56. Fischerova projekcia predstavuje hypotetickú, nestabilnú konformáciu molekuly. Ak táto obsahuje prvky zrkadlovej symetrie, molekula sa bude skladať z nesymetrických konformácií, navzájom antipódných a prípadne z jednej alebo viacerých konformácií nie nesymetrických. Ak sú rotačné bariéry nízke, formy sa navzájom menia, a zlúčenina je inaktívna (mezo). Naopak, ak je Fischerova projekcia nesymetrická, zlúčenina je opticky aktívna. Preto jestvujú dve antipódmne konfigurácie.

asymetrické atómy podmieňujú existenciu diastereoizomérie, a nie enantiomorfizmu. Ďalšie predĺženie reťazca nevedie k ďalším novým vlastnostiam, pokiaľ sa molekula nestáva extrémne dlhou. Vzhľadom na význam molekúl extrémne dlhých, t. j. makromolekúl, alebo polymérov zložitých biologických organizmov (proteíny, škrob a celulóza), ako aj plastických hmôt, gúm a prírodných i syntetických vlákien, by sme museli tomuto problému venovať osobitnú kapitolu knihy.

IZOMÉRIA BEZ OSOBITNÉHO CENTRA

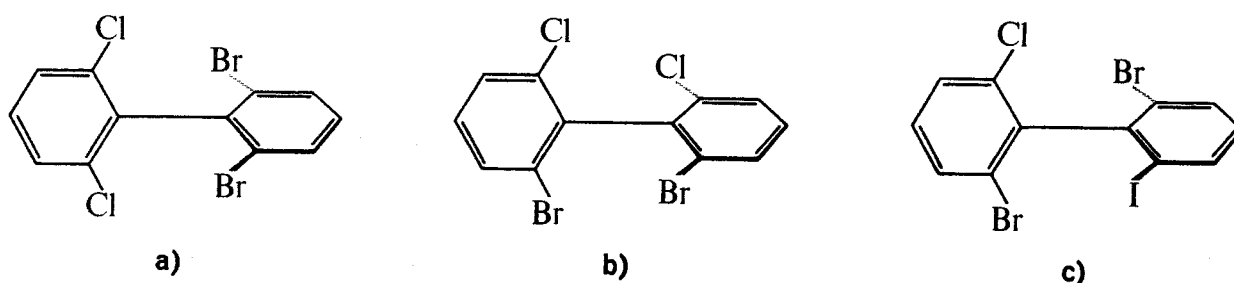
V histórii organickej chémie sa vyskytli veľké úskalia v oblasti experimentu i teórie. Jednou z týchto prekážok je rozhodne vysvetlenie izomérie derivátov difenylu. Dnes nám je jasné, že štúdium konformácií a symetrie nám umožňuje dať bezprostrednú odpoveď. Keďže derivát difenylu môže jestvovať v optických antipódoch bez toho, že by mal asymetrický uhlík, musia existovať disymetrické konformácie navzájom enantiomorfné a oddelené potenciálovou bariérou, ktorá je taká vysoká, že ju molekula nemôže prekonať v podmienkach pozorovania. Avšak pred štyridsiatimi rokmi nebolo jasné, akým spôsobom rozriešiť problém, aby bol výklad v podstate identický s dnešným. V tom čase totiž pojem konformácia bol ešte neznámy a pojem symetrie sa obmedzoval len na oblasť kryštalografie.

V súhlase so všeobecným pravidlom, ktoré sa uplatňuje vo vede, pri objasňovaní experimentálneho faktu bolo potrebné zbúrať logické schémy, na ktorých sa dosiaľ budovalo. Molekuly majú všeobecne tri dimenzie, ale pri derivátoch difenylu sa vyskytla otázka, prečo by mali byť trojrozmerné, keď práve aromatické zlúčeniny sa vyznačujú rovinnou štruktúrou.

Z hľadiska fyzikálnej podstaty javu, o otázke trojrozmerného tvaru difenylu sa ešte stále diskutuje, no jedno je isté, že v týchto zlúčeninách dva kruhy difenylu nie sú koplánárne, ale navzájom vhodne pootočené. S určitým zjednodušením, ktoré však nezmení podstatu faktu, môžeme povedať, že dva kruhy ležia na jednej priamke, ale sú navzájom pootočené o pravý uhol. Prítomnosť vhodných substituentov zvyšuje rotačnú bariéru, čím znemožňuje prechod molekuly na opačnú formu a súčasne ruší jej zrkadlovú symetriu (*obr. 57*). Kde sú teda asymetrické atómy? Vidíme, že nejestvujú. A kde je teda pôvodca asymetrie? Ak to posudzujeme prísne, vidíme, že je to skutočnosť nedefinovateľná; poznáme len stred symetrie, ale nie stred asymetrie. Ak to chceme vyjadriť menej presne, môžeme povedať, že keď existuje asymetrický atóm, dá sa identifikovať pomocou centra alebo miesta, prípadne iného pôvodu asymetrie. V prípade difenylu tento pôvod sa musí rozšíriť na celú molekulu. Možnosť izomérie sa nedá pripísať jednému osobitnému atómu, ale tkvie v celkovom tvare molekuly. A tak to, čo nazývame *atropoizomériou*, je asymetria bez presnej lokalizácie.

I keď sme hovorili o difenyle, jav sa neobmedzuje len na zlúčeniny tohto typu. O alénoch, na *obr. 47* a *48*, by sme mohli povedať to isté, i keď rotačné bariéry sú veľmi vysoké a nezávisia od substituentov.

Skupinu veľmi podobnú alénom tvoria spirány, bicyklické zlúčeniny, v ktorých jeden atóm spája dva kruhy (v určitom zmysle dvojité väzbu alénov môžeme chápať ako kruh s dvoma atómami); aj pri týchto zlúčeninách sa uplatňuje ten istý jav. I tu zlúčeniny opticky aktívne nemusia obsahovať asymetrické uhľíky klasického typu (*obr. 48*). Podobne helicén (*obr. 48*), ktorý má tvar točitého schodišťa, patrí do tejto skupiny. Rovinný tvar tu znemožňujú dva atómy uhlika, ktoré by museli mať tú istú polohu v priestore. Optická otáčavosť tejto molekuly, pomerne veľmi zošúverenej, je obrovská, asi 3600 stupňov, ak používame obvyklú mieru.



Obr. 57. Tri príklady derivátov difenyly rozličnej symetrie: a) zlúčenina nie disymetrická, b) disymetrická, c) asymetrická. Iné príklady atropoizomérie sú na *obr. 47* a *48*.

Kruh sme tým uzavreli. Pokúsili sme sa zhrnúť poznatky v dostatočnom meradle, aby sme mohli porovnávať molekuly najodlišnejšie a zložité.

Podobne ako zlúčeniny uhlika, mohli by sme opísať i zlúčeniny dusíka, fosforu, síry a kovov vyššej valencie. Nadovšetko by sme však chceli predložiť kritériá na zjednotenie rozličných javov a mať istotu o nevyhnutnosti a užitočnosti formálneho výkladu, i keď sa týka len málo prvkov.

Symetria je dôležitý argument širšieho dosahu v štúdiu hmoty a nedotýka sa len optickej aktivity. Spektroskopické vlastnosti sa jednoznačne viažu na symetriu a podobne i chemická reaktivita a biologická aktivita. I keď zostúpime na nižšiu hladinu, vidíme, že tie isté zákony, ktoré riadia pohyb elektrónov okolo atómov, ako aj tvorenie chemických väzieb, sú ovládané všeobecnými princípmi symetrie. Hlbšiu teóriu pre túto oblasť vypracovali teoretickí chemici, ktorá v súčasnosti začína prenikať medzi najširšie rady experimentálnych chemikov.

V

Niektoré aspekty dynamiky reakcií

Štúdium tvaru a symetrie molekúl, ktoré sme rozvinuli v predchádzajúcich kapitolách, predstavuje tzv. štruktúrnu alebo statickú stereochemiu. Tento termín ihneď napovedá existenciu inej stereochemie, ktorú budeme nazývať dynamickou a ktorá sa týka premien molekúl. Problém sa dá vyjadriť otázkou: Čo sa stane, ak pri skúmaní molekulových štruktúr zavedieme čas ako premennú okrem obvyklých priestorových súradníc x , y a z ? Túto okolnosť sme čiastočne zdôraznili, keď sme hovorili o konformačnej analýze a o symetrických vlastnostiach ohybných molekúl. Avšak teraz chceme objasniť iné aspekty pohybu molekúl, a to tie, ktoré sa viažu na podstatné zmeny ich štruktúry.

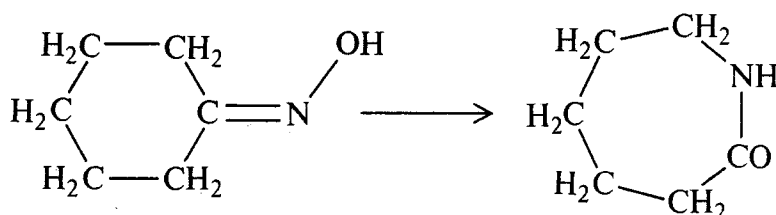
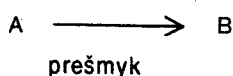
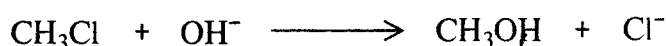
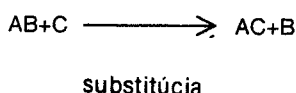
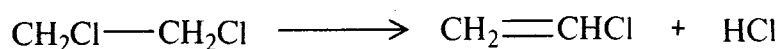
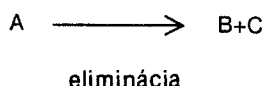
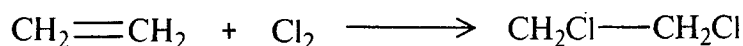
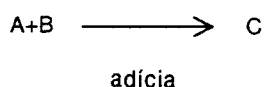
Pýtame sa, jestvuje pri premene zlúčeniny A na B prechodná forma? Ďalšia časť otázky znie: jestvuje nejaká schéma chemickej reakcie? Ak áno, chceme vedieť, ako sa realizuje. Každý z nás si iste uvedomí obsah, ktorý sa skrýva v týchto otázkach, a aj význam, ktorý môžu mať pre oblasť syntézy a praxe, alebo pre poznanie chemických a biologických mechanizmov.

Chemik je architekt molekúl. Pokúsime sa ďalej využiť túto intuitívnu predstavu pri hľadaní zákonov, ktoré riadia priebeh reakcií, s cieľom získať vedomosti o tom, ako možno zostrojiť molekuly s vopred určenou štruktúrou.

Chemické reakcie môžeme rozdeliť na niekoľko základných typov, a to na adíciu, rozklad, substitúciu a prešmyk (*obr. 58*). I keď význam pojmov je na prvý pohľad dostatočne jasný, musíme sa na okamih pozastaviť pri týchto definíciách. Vznik molekuly spojením iných dvoch molekúl predstavuje proces adície; typický príklad na adíciu je adícia chlóru alebo brómu na nenasýtené molekuly. Zlúčenina, ktorá vzniká adíciou, sa často nazýva adukt, najmä vtedy, ak má malú stabilitu a ľahko sa môže rozpadnúť na svoje komponenty. Opačným procesom je rozklad alebo eliminácia. Je to

dej, pri ktorom sa molekula rozkladá na iné, jednoduchšie molekuly, ako je to napr. pri dehydrochlorácii dichlórparafínu, pri ktorej sa odštiepuje chlorovodík a vzniká nenasýtená zlúčenina. Substitúcia alebo náhrada je dej, pri ktorom sa odstráni časť molekuly a nahradí sa atómom alebo skupinou atómov (môžeme tak pripraviť napr. alkoholy z organických halogenidov). Pre relatívnu jednoduchosť substitučné reakcie sa vo veľkom rozsahu skúmali kineticky i stereochemicky a v našom výklade im venujeme náležitú pozornosť v nasledujúcich statiach. Napokon molekulové prešmyky (alebo všeobecne izomerizácie) spočívajú v priemiestnení atómov alebo atómových skupín vnútri molekuly, čím nastáva viac-menej hlboká zmena štruktúry.

Určitý chemický proces sa všeobecne skladá z viacerých stupňov, z ktorých každý môže patriť k niektorému z uvedených štyroch jednoduchých



Obr. 58. Štyri základné typy chemických reakcií. Zhora nadol: chlorácia etylénu, pričom vzniká dichlórétán (adičná reakcia); dehydrochlorácia dichlórétánu pri vzniku vinylchloridu alebo chlórétylénu (eliminácia); reakcia medzi metylchloridom a hydroxylovým aniónom, pričom vzniká metylalkohol (substitúcia a napokon Beckmanov prešmyk oxímu cyklohexanónu na kaprolaktám).

typov. Ako príklad môžeme uviesť priemyselnú syntézu vinylchloridu ako základnej látky na výrobu mnohých plastických hmôt (PVC, Skai, Vipla, Vinipelle sú všetky derivátmi vinylchloridu). Prvým stupňom je adícia chlóru na etylén, pričom vzniká dichlórétán, z ktorého sa však vzápätí odštiepuje kyselina chlorovodíková a vzniká monochlórétylén, t. j. vinylchlorid (*obr. 58*).

Avšak dôležitejšie ako toto formálne hľadisko pri štúdiu chemickej reaktivity je viacero úvah o materiálovej bilancii a o energii, ktoré sa uplatňujú pri reakciách.

HYBNÁ SILA CHEMICKÝCH REAKCIÍ

Prvý parameter, s ktorým musíme pri štúdiu premien molekúl rátať, je stechiometria reakcie alebo určenie všetkých chemických zlúčenín, zúčastňujúcich sa na reakcii, t. j. reaktantov a produktov a ich vzájomných molárnych pomerov. Chemická reakcia sa vyjadruje rovnicou, v ktorej vystupujú vzorce všetkých príslušných zložiek, násobené koeficientmi, určujúcimi relatívny pomer molekúl, zúčastňujúcich sa na reakcii (*obr. 59*). Chemická rovnica predstavuje hmotnostnú bilanciu reakcie, t. j. udáva, koľko mólov rozličných reaktantov treba na každý mól produktu, a ak prípadne vznikajú i vedľajšie produkty, súčet hmotností reaktantov a produktov musí zostať konštantný. Túto bilanciu možno overiť, ak reakcia prebehne úplne (t. j. v rovnici celkom na pravú stranu), ale i vtedy, ak sa zastaví v určitom stupni.

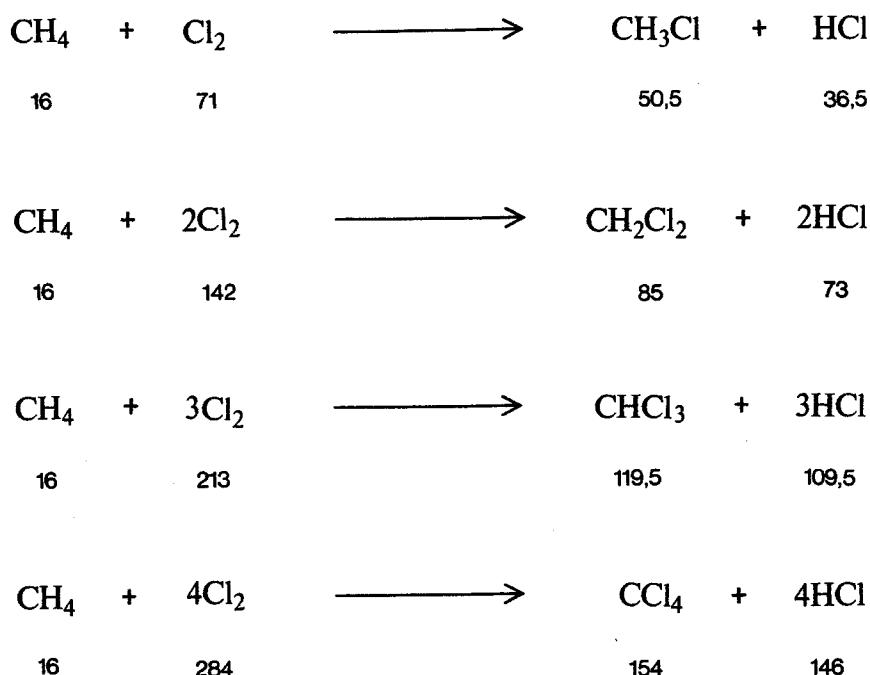
Ako uvidíme obširnejšie v ďalšom texte, na úplné prebehnutie reakcie je potrebný kratší alebo dlhší čas, no len vtedy, ak rýchlosť premeny molekúl nie je nekonečne veľká. Preto reakciu možno prerušiť ľubovoľne v určitom stupni jej priebehu, čo zodpovedá určitému času. Poznáme však mnohé reakcie, ktoré neprebehnú úplne ani po veľmi dlhom čase. Medzi reaktantmi a produktmi sa v takom prípade utvorí dynamická rovnováha. To znamená, že molekuly reaktantov sa menia na produkty, ale i produkty sa menia na reaktanty. Rovnováha sa dosiahne vtedy, keď rýchlosti obidvoch reakcií, t. j. v jednom i opačnom smere sa vyrovnávajú.

Faktor, ktorý riadi chemickú rovnováhu, a navyše, ktorý núti molekuly reagovať a premieňať sa na iné, je energetického charakteru. Jednoduchá analógia nám poskytne názorný obraz. Nádrž vody alebo jazero vo vysokých horách predstavujú obrovskú zásobu energie. Keby tam neboli prekážky (vrchy a hrádze), voda by stiekla dolu do údolia, čím by sa dosiahol stav s nižšou energiou, a teda stabilnejší.

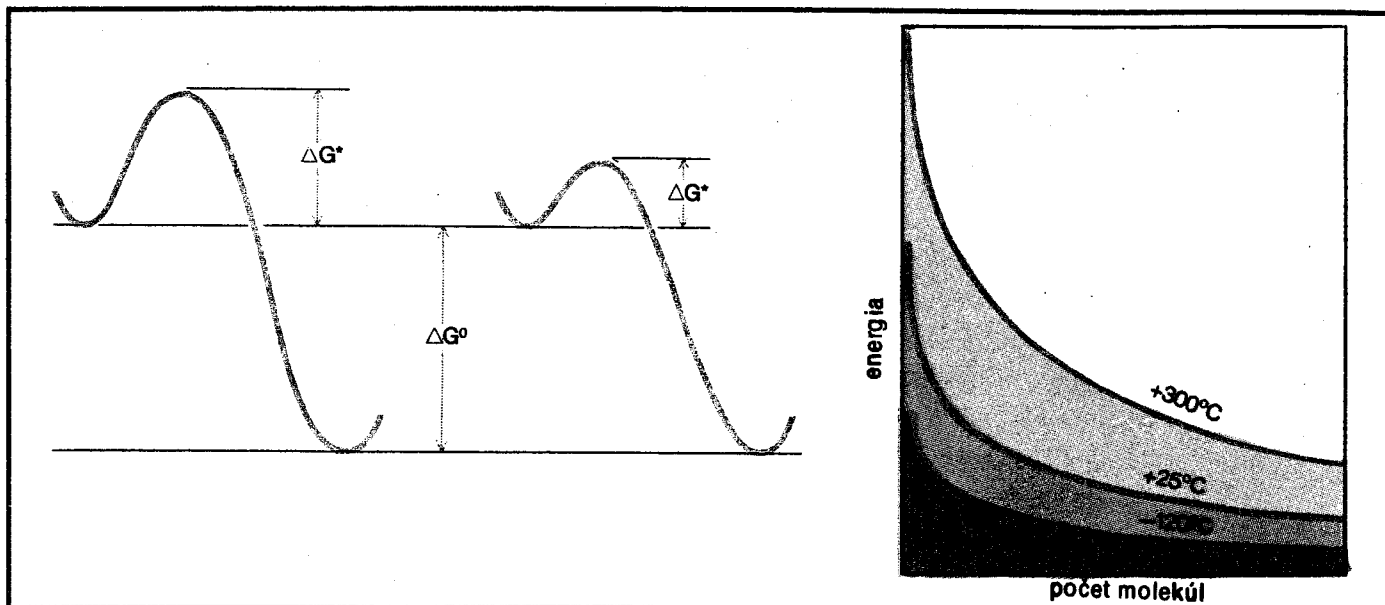
Každá rieka smeruje k moru. Toto tvrdenie môžeme preniesť do oblasti chémie nasledujúcim spôsobom: Hnacia sila chemických procesov tkvie vo všeobecnom úsilí každého systému znížiť vlastnú energiu, a to zmenou tvaru (*obr. 60*). Energia uvoľnená chemickými reakciami môže byť obrovská, a predstavuje tak najdôležitejší zdroj tepla a energie, produkovanej človekom. Stačí, keď si spomenieme na proces kompresie v motore auto-

mobilu alebo na procesy prebiehajúce v tepelnej elektrárni a je nám hneď jasné, ako je moderný život priamo založený na tomto princípe. Veľké zdroje mechanickej alebo tepelnej energie, získanej chemickou cestou (uhlie, ropa a zemný plyn), majú prvenstvo ešte i dnes v konkurencii s rozličnými inými zdrojmi, ako napr. s hydroelektrárnami alebo so zdrojmi slnečnej geotermickej a nukleárnej energie a podľa perspektívneho odhadu budú na čele ešte veľa rokov.

Predsa sa však vyžaduje spresnenie, a to v tom zmysle, že sila, ktorá riadi chemické reakcie, nie je identická s teplom, uvoľneným reakciou, ale presne ju musíme vyjadriť ako Gibbsovu energiu alebo voľnú energiu, ako termodynamickú funkciu, v ktorej sa uplatňuje entalpia, absolútna teplota a entropia. I keď sa nechceme zaoberať presnými definíciami týchto veličín, musíme uviesť, že entalpia v prvej aproximácii sa viaže na prítomnosť chemických väzieb medzi atómami a na ich silu, entropia súvisí so stupňom poriadku a teplota je index pohybu v systéme (rýchlosť pohybu molekúl, intenzita vibrácií atď.). Zmena entalpie sa rovná reakčnému teplu a pri exotermických reakciách má zápornú hodnotu (reakcie, pri ktorých vzniká teplo) a pri endotermických reakciách má kladnú hodnotu. Entropia zlúčeniny má tým kladnejšiu hodnotu, čím vyššia je teplota a čím väčší neporiadok je v systéme molekúl. (Napríklad vodná para má väčšiu entropiu



Obr. 59. Kvantitatívna bilancia niekoľkých reakcií. Čísla pred vzorcami označujú relatívny počet molekúl, ktoré navzájom reagujú a z ktorých vznikajú produkty. Čísla, napísané pod vzorcami, sú úmerné hmotnostiam reaktantov a produktov. Ako vidno, súčet hmotností reaktantov sa rovná súčtu hmotností produktov, čo je v súhlase s Lavoisierovým zákonom.



Obr. 60. Chemická reakcia sa môže uskutočniť iba vtedy, keď voľná energia konečného stavu je nižšia než počiatočného. S týmto termodynamickým zákonom sú často v rozpore kinetické úvahy (ktoré sa vzťahujú na rýchlosť reakcií). Ak je aktivačná energia vysoká, reakcia prebieha pomaly, ak sa však môže znížiť výška bariéry (napr., ak použijeme katalyzátor), rýchlosť vzrastie až o niekoľko rádových jednotiek. Zvýšenie teploty všeobecne podporuje aj zrýchlenie reakcie. Pri vyššej teplote má totiž väčšie množstvo molekúl energiu potrebnú na prekonanie energetickej bariéry, ako to vidieť na diagrame vpravo.

než kvapalná voda, ktorá má zase väčšiu entropiu než kryštalický ľad.) V reakcii zmena entropie má kladnú hodnotu, ak sa systém dostane do stavu väčšieho neporiadku.¹⁾

Chemický systém sa môže samovoľne meniť na iný, ak voľná energia konečného stavu je nižšia než počiatočného alebo inými slovami, ak ΔG (rozdiel Gibbsovej energie konečného a začiatočného stavu) je záporné ($\Delta G < 0$). V priebehu reakcie sa tento rozdiel znižuje, až dosiahne bod, v ktorom má nulovú hodnotu ($\Delta G = 0$). Tak sa dostane do stavu rovnováhy, v ktorom sú vedľa seba reaktanty i produkty reakcie.

RÝCHLOSŤ A MECHANIZMUS REAKCIE

Keď sme určili nevyhnutné podmienky na uskutočnenie reakcií, môžeme sa ďalej pýtať, či sa skutočne uplatňujú vo všetkých prípadoch, v ktorých zmena systému je spojená so zmenou voľnej energie. Naša odpoveď musí byť rozhodne záporná. Keby totiž stabilita zlúčeniny alebo zmesi zlúčenín

¹⁾ Zaužívané symboly pre zmenu voľnej energie, entalpie a entropie sú ΔG , ΔH a ΔS . Vzťah medzi nimi určuje rovnica $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, kde T je absolútna teplota. V niektorých textoch sa namiesto G používa F .

bola určená len termodynamickými faktormi, nemuseli by sme písať tieto strany a ani vy by ste ich nemuseli čítať. Život by v skutočnosti nebol možný, aspoň nie vo forme, v ktorej sa rozvíja na zemi. Na to, aby jestvovali živé organizmy, je v skutočnosti potrebné obrovské množstvo zlúčenín, mimoriadne jemných a nestálych (proteíny, nukleové kyseliny, enzýmy atď.), pričom však termodynamika nám hovorí, že v prítomnosti kyslíka nijaká organická zlúčenina nemôže jestvovať ako stabilná forma, ale iba jej spalné produkty (kysličník uhličitý, voda atď.).

Pomôže nám tu opäť hydrodynamická analógia. Vieme, že more je nízko pod alpským jazerom, ale vrchy a hrádze zabraňujú, aby voda z jazera stiekla dolu. Keby sme však napr. vyvolali také vlnenie vody, že by voda ľahko prekonala hrádzu, nič by jej nestálo v ceste, aby stiekla dolu. Aj pri molekulách si môžeme predstaviť niečo podobné. Zmes plyného vodíka a kyslíka je termodynamicky nestála. Pri bežnej teplote, ba i pri vyššej teplote, stabilným chemickým systémom, utvoreným z vodíka a kyslíka je voda. Napriek tomu vodík a kyslík navzájom nereagujú, ak nie sú vystavené vysokej teplote (t. j. ak nie sú zapálené iskrou) alebo, ak nie je prítomný katalyzátor, napr. stopa práškovej platiny alebo paládia (neradieme uskutočňovať tento experiment, pretože vodík a kyslík tvoria výbušnú zmes; reakcia prebieha explozívne, a preto je pokus veľmi nebezpečný). Nereaktivnosť zmesi vodík-kyslík pri obvyčajnej teplote je podmienená energetickou bariérou (obdobou hrádze v našom hydrodynamickom príklade), ktorá sa musí prekonať, aby mohla reakcia prebehnúť.

Podľa kinetickej teórie plynov stredná energia systému sa nerovná energii jednotlivých častíc. Určité množstvo molekúl má energiu, ktorá prevyšuje jej strednú hodnotu, a táto frakcia molekúl je tým väčšia, čím vyššia je teplota. Z toho je zrejmé, že prakticky vo všetkých prípadoch rýchlosť reakcie rastie s teplotou. Reakcia, ktorej priebeh je pri nízkej teplote nemožný alebo nepravdepodobný, môže sa ľahko uskutočniť pri vyššej teplote, pri ktorej vlna molekúl — ak chceme pokračovať v metafore — je vyššia a má väčšiu hrúbku.

Vzťah medzi teplotou a reakčnou rýchlosťou patrí medzi najzávažnejšie a najzaujímavejšie vzťahy chemickej kinetiky, ale aj štúdium reakčných mechanizmov poskytuje iné nie menej dôležité aspekty. Predpokladajme, že máme dve zlúčeniny A a B, ktorých reakciou vzniká zlúčenina C, prípadne i ďalšia zlúčenina D. Ak chceme vyjadriť rýchlosť tejto reakcie v matematickej forme, musíme zaviesť parametre rovnice, a to koncentrácie reaktantov. Rýchlosť je všeobecne tým väčšia, čím väčšia je koncentrácia látky A alebo látky B, prípadne oboch. Niekoľko rovníc rozličnej zložitosti umožňuje určiť množstvo produktov alebo stupeň, do ktorého reakcia prebehla, pričom sa tu uplatňuje viac faktorov (čas, teplota, koncentrácie alebo tlaky jednotlivých reaktantov atď.).

Znalosť kinetického správania sa reakcie má často veľký praktický význam. Ekonomická bilancia priemyselného procesu môže často závisieť od možnosti zvýšiť výťažok o 5 alebo 10 %, alebo skrátiť reakčnú

dobu, prípadne znížiť teplotu, čo je závažné najmä vtedy, keď sú pracovné podmienky mimoriadne ťažké.

Dve metódy zapálenia zmesi vodík-kyslík, t. j. zahriatím alebo použitím katalyzátora, zodpovedajú dvom rozličným spôsobom prekonania bariér: zvýšením vlny alebo znížením hrádze (*obr. 60*).

Avšak sú tu ešte ďalšie okolnosti. Poznať faktory, od ktorých závisí rýchlosť reakcie, znamená mať niekoľko prvkov zásadného významu, ktoré sú potrebné na vysvetlenie mechanizmu na molekulovej úrovni. Keďže rýchlosť reakcie medzi A a B závisí od koncentrácií oboch reaktantov A i B, môžeme predpokladať, že určujúci dej je zrážka medzi A a B. Pravdepodobnosť tohto deja je skutočne úmerná počtu molekúl A a B, ktoré sú prítomné v určitom objeme. Môžeme teda postulovať mechanizmus reakcie, v ktorej určujúci stupeň, aspoň z hľadiska rýchlosti, je práve účinná zrážka medzi dvoma molekulami (*obr. 61*).

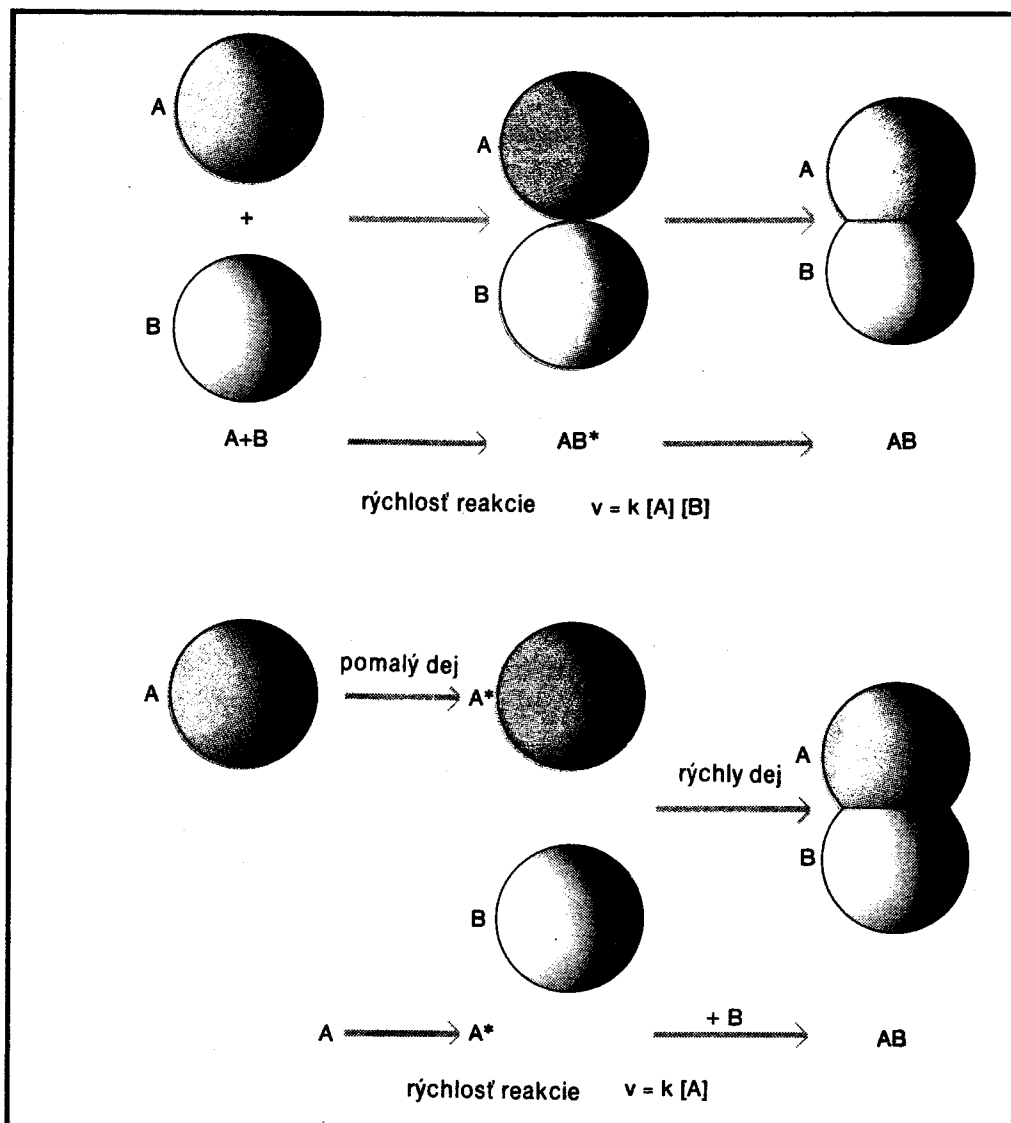
Počet molekúl, od ktorých závisí rýchlosť reakcie, teda tzv. poriadok reakcie, nemusí sa nevyhnutne rovnať stechiometrickým koeficientom v chemickej rovnici, ba naopak, medzi týmito číslami nejestvuje zrejmy vzťah. Chemická reakcia sa skladá v skutočnosti z mnohých jednoduchých následných dejov, z ktorých každý prebieha vlastnou rýchlosťou, odlišnou od rýchlosti ostatných, ale rýchlosť celkovej reakcie prakticky súhlasí s rýchlosťou najpomalšieho deja. Tento jav je dobre známy a uplatňuje sa i v iných oblastiach. Najväčšia premávka na autostráde, vchádzanie na štadión alebo do kina sú nevyhnutne riadené najpomalším dejom, ktorým je napríklad zapltenie vstupného alebo prechod cez bránu.

Hoci sa poznanie kinetického typu obmedzuje len na najpomalší dej celkovej reakcie, informácie, ktoré získame, nie sú o nič menej užitočné. Vráťme sa k našej reakcii medzi A a B. Ak jej rýchlosť závisí len od koncentrácie A (nie od A i B), mechanizmus bude podstatne odlišný od prv uvažovaného. Teraz už neuvažujme o zrážke medzi A a B — prinajmenšom tá nie je z kinetického hľadiska rozhodujúca — ale predpokladajme pomalý prechod častíc A na prechodné častice A* a nasledujúcu rýchlu reakciu A* s B, aby vznikali konečné produkty.

Kinetický výklad reakcie má zásadný význam pre správne určenie mechanizmu. V každom prípade však treba vyzdvihnúť, že ak sa nekombinuje interpretáciou výsledkov dosiahnutých inými metódami a ak nemá chemický obsah, je tu riziko, že zostane iba matematickým cvičením. Preto z tohto hľadiska najúčinnějšíu pomoc pre kinetiku poskytuje stereochemia. Vrátime sa teda k základnému predmetu nášho výkladu.

AKO SA MENIA MOLEKULY

Predpokladajme, že molekulu rozložíme na jednoduchšie fragmenty, alebo že ju v mnohom zmeníme, aby sme získali zložitejší produkt. Pýtame sa, aký vzťah jestvuje medzi reakčnými produktmi a východiskovou látkou?



Obr. 61. Znáznorenie bimolekulárneho a monomolekulárneho mechanizmu reakcií medzi A a B. Zrážka medzi A a B vedie k vzniku aktivovaného komplexu AB^* , ktorý sa rýchle mení na zlúčeninu AB (hore). Dolu je znázornený prípad, keď reaktant A sa najprv mení na aktivovanú časticu A^* , ktorá vzápätí reaguje s B na konečný produkt.

Jednou zo základných pomôcok pri určovaní štruktúry organických molekúl je tzv. princíp minimálnej zmeny štruktúry. To znamená, že produkty reakcie, bez ohľadu na osobitný prípad prešmyku, majú tú istú základnú štruktúru ako východisková látka a zmena sa viaže len na reakčné centrum. Obrovský úžitok, ktorý vyplynul z tohto princípu a ktorý sa stále uplatňuje pri určovaní molekulových štruktúr, potvrdzuje veľké množstvo experimentálnych výsledkov, dosiahnutých tiež metódami úplne nezávislými, napríklad fyzikálno-chemickými metódami. Avšak aj v okruhu iba chemického bádania, rozhodujúce množstvo získaných údajov tvorí dokonale koherentný systém.

Chemik je tu ako vášnivý lúštitel, stojaci pred ťažkou križovkou. Na začiatku je hypotéza, jeden presný výraz umožňuje získať nové riešenia,

ktoré svojím spôsobom potvrdzujú hypotézu, až sa napokon získa zhoda vo všetkých smeroch. Čím je krížovka úplnejšia, tým je väčšia pravdepodobnosť, že riešenie je presné. Vlastne tento veľký počet skrížených otázok a vnútorné vzájomné potvrdenia dali princípu najmenej zmeny veľkú autoritu. Prejavila sa tu tendencia považovať ho za princíp všeobecnej platnosti, ktorý možno vyjadriť takto: V priebehu reakcie, väzby, ktoré sa rušia, sa opäť vytvárajú spôsobom, ktorý v podstate zodpovedá prvotnému. Formulácia, ktorú sme teraz použili, by bola chybná alebo prinajmenšom neudržateľná zo všeobecného hľadiska.

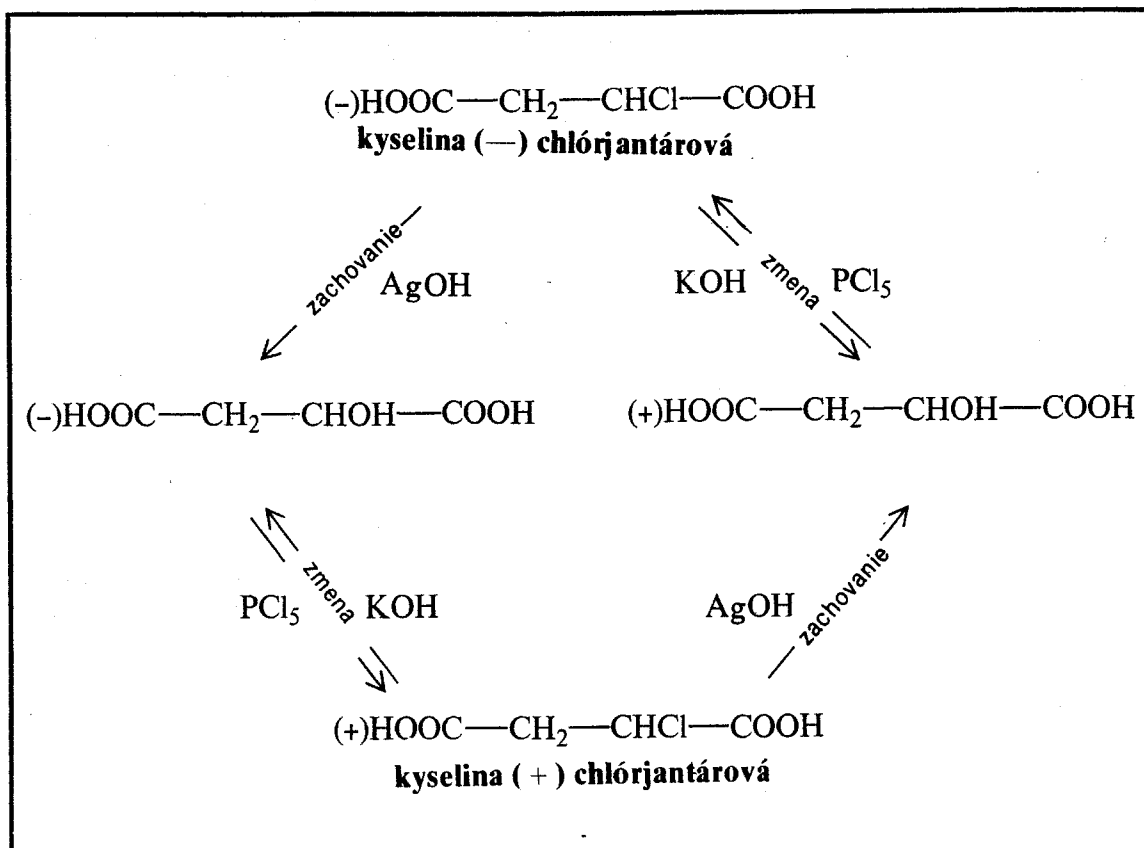
Bez toho, aby sme uviedli do pochybnosti účinnosť princípu najmenej zmeny, musíme spresniť oblasť jeho aplikácie, so zreteľom na všetky fakty priaznivé i nepriaznivé. Nepriaznivé fakty sú známe veľmi dávno, a to odvtedy, keď PAUL WALDEN objavil procesy, ktoré sa dnes podľa neho nazývajú. Podrobne tu opíšeme jeden príklad (*obr. 62*).

Kyselina chlórjantárová je asymetrická zlúčenina, ktorá môže jestvovať v optických antipódoch. Uvažujme len s jednou, napr. s kyselinou (—)-chlórjantárovou, ktorú môžeme pomocou dvoch rozličných činidiel zmeniť na kyselinu jablčnú, a to negatívnu alebo pozitívnu. Najskôr sa Waldenov cyklus komplikuje, pretože každá z dvoch možných jablčných kyselín sa môže opäť zmeniť na kyselinu chlórjantárovú pozitívnu alebo negatívnu s neskoršou zmenou znamienka. Celý tento systém reakcií môžeme opakovať tak, že vyjdeme z kyseliny (+)-jantárovej.

I keby sme nepoznali vzťahy medzi znamienkami optickej rotácie a konfiguráciou uvažovaných zlúčenín (povedali sme už, že tento vzťah, hoci je jednoznačný, nedá sa ľahko zistiť), môžeme s istotou povedať, že v niektorých z týchto reakcií nastáva zmena konfigurácie (inverzia), to znamená, že jeden enantiomér sa v skutočnosti premenil na dvojicu antipódov. Preto tu neplatí formulácia princípu minimálnej zmeny, tak ako sme ju uviedli, lebo je jasné, že v tomto prípade sa väzba opäť nevytvorila nezmeneným spôsobom, prípadne v tej istej polohe vzhľadom na ostatné substituenty.

Špeciálne prípady, ktoré sme tu prebrali, a to javy, súvisiace s Waldenovým obratom, tvoria v súčasnosti jedno pravidlo, a nie výnimku v správaní sa molekúl. V tomto prípade stereochemické metódy jasne preukazujú citlivosť a schopnosť postihnúť jemnosti reakčného mechanizmu. Existenciu zmeny konfigurácie možno v skutočnosti pozorovať len pri opticky aktívnych zlúčeninách, kde akýkoľvek sterický mechanizmus (zachovanie, inverzia, racemizácia) vždy mení racemickú zmes na iné racemické zmesi.¹⁾ Avšak výsledky, dosiahnuté so zlúčeninami opticky aktívnymi, môžeme

¹⁾ Výnimku z tohto tvrdenia tvoria zlúčeniny, ktoré obsahujú dva alebo viac asymetrických uhlíkov. Možnosť pozorovať Waldenov obrat i v racemickej zmesi závisí v tomto prípade od prítomnosti ďalších asymetrických atómov v molekule, ktorých konfigurácia zostáva nezmenená, a teda predstavujú konštantný element, neprinášajúci zmenu vlastností.



Obr. 62. Pri zmene kyseliny mliečnej na kyselinu chlórjantárovú, a naopak, uplatňuje sa Waldenov obrat alebo zmena konfigurácie. Reakcie, prebiehajúce so zachovaním konfigurácie, sú oveľa zriedkavejšie, než tie, pri ktorých sa mení konfigurácia.

oprávnenne preniesť aj na iné zlúčeniny, ktoré nie sú disymetrické, ako je to zrejmé z prác s izotopickými metódami; všeobecná platnosť záverov sa i tu potvrdzuje.

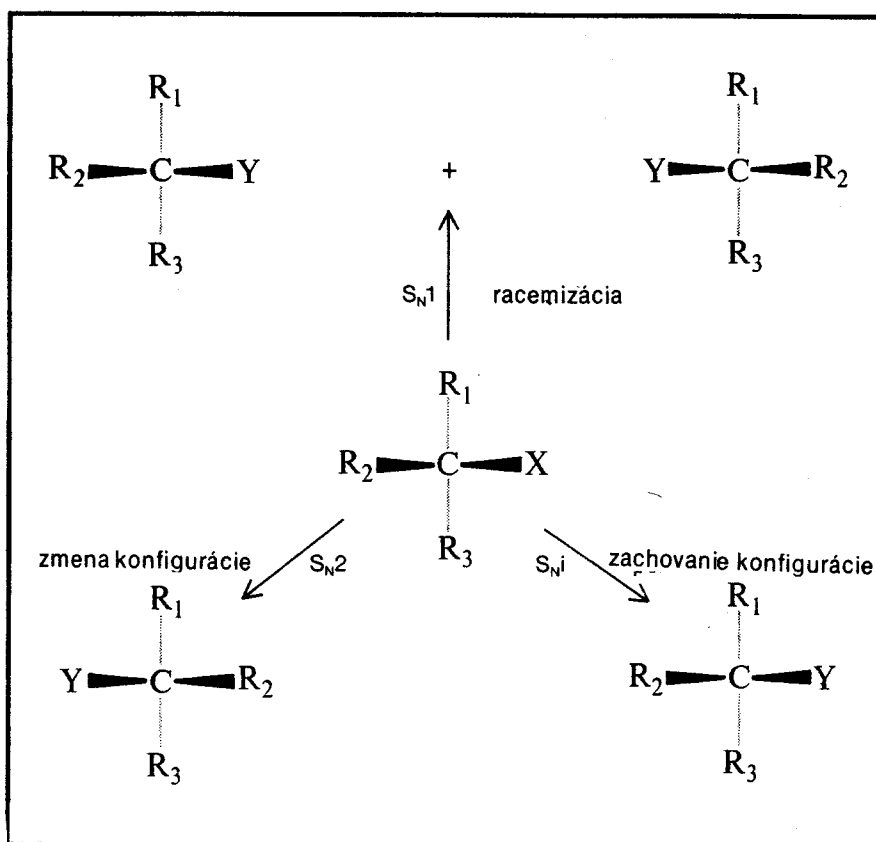
Okolo roku 1930 CHRISTOPHER INGOLD urobil rozhodujúci krok v interpretácii reakčných mechanizmov, keď pri substitučných reakciách spojil kinetické a stereochemické správanie sa do jednotnej hypotézy. Zaoberal sa najmä nukleofilnými substitúciami, v ktorých sa substituent vzdalujúci sa od reakčného centra, ako aj substituent atakujúci reakčné centrum, vyznačujú nadbytkom elektrónov. Z kinetického hľadiska môžu byť takéto reakcie prvého alebo druhého poriadku a ich rýchlosť závisí len od koncentrácie organickej zlúčeniny (hovorí sa tiež od substrátu) alebo substrátu i reaktívneho nukleofilu (substituujúceho činidla). Zo stereochemického hľadiska sa môžu rozdeliť na reakcie, pri ktorých nastáva racemizácia alebo zmena konfigurácie (zachovanie konfigurácie sa pozoruje veľmi zriedkavo).

Veľkosť Ingoldovho objavu bola v tom, že ku každému typu kinetického správania sa priradil presne definovaný typ sterického správania sa, čím sa dva extrémne odlišné javy, a to optická aktivita a rýchlosť reakcie, dali vysvetliť tým istým reakčným mechanizmom.

Súhrnne sme už opísali mechanizmy, v ktorých reakcia medzi A a B

môže byť kineticky prvého alebo druhého poriadku. Pokúsime sa ich spresniť na špeciálnom prípade substitučných reakcií. Použijeme Ingoldovu terminológiu, podľa ktorej sa tieto reakcie označujú S_N1 a S_N2 , kde číslo udáva poriadok reakcie a písmeno nukleofilnú substitúciu.

Predpokladajme výmennú reakciu medzi zlúčeninou alebo substrátom AX a nukleofilným činidlom Y. Produkty reakcie budú AY a X. Hovoríme, že reakcia je typu S_N1 , ak jej rýchlosť závisí len od koncentrácie substrátu AX. Pri reakciách S_N1 všeobecne dochádza k racemizácii substrátu. Ak pritom AX je látka opticky aktívna, dostaneme AY vo forme inaktívnej alebo prinajmenšom s menšou optickou čistotou, než aká bola pri AX. Naopak, reakcia prebieha podľa mechanizmu S_N2 , keď reakčná rýchlosť závisí od koncentrácie substrátu AX i činidla Y. V takomto prípade nastáva iba zmena konfigurácie substrátu; napríklad z radu D na L, ak to vzťahujeme na štandard, akým je D-glyceraldehyd (obr. 63). Kinetické a stérické správanie sa reakcie S_N1 sa vysvetlilo za predpokladu, že reakcia prebieha v dvoch fázach. V prvej fáze sa zo substrátu AX eliminuje X, všeobecne ako anión X^- a vzniká pritom kladný ión A^+ . Táto fáza je relatívne pomalá, a preto určuje kinetický poriadok celkovej reakcie. Ión A^+ sa skladá z uhlíkového atómu, na ktorý sa viažu len tri substituenty, a preto je nabitý kladne (karbóniový ión), má teda tvar trojuholníka aj rovinu symetrie. I keby zlúčenina AX bola opticky aktívna, prechodný stav A^+ by mal zrkadlovú symetriu (za predpokladu, že ionizácia je úplná a neuplatňujú



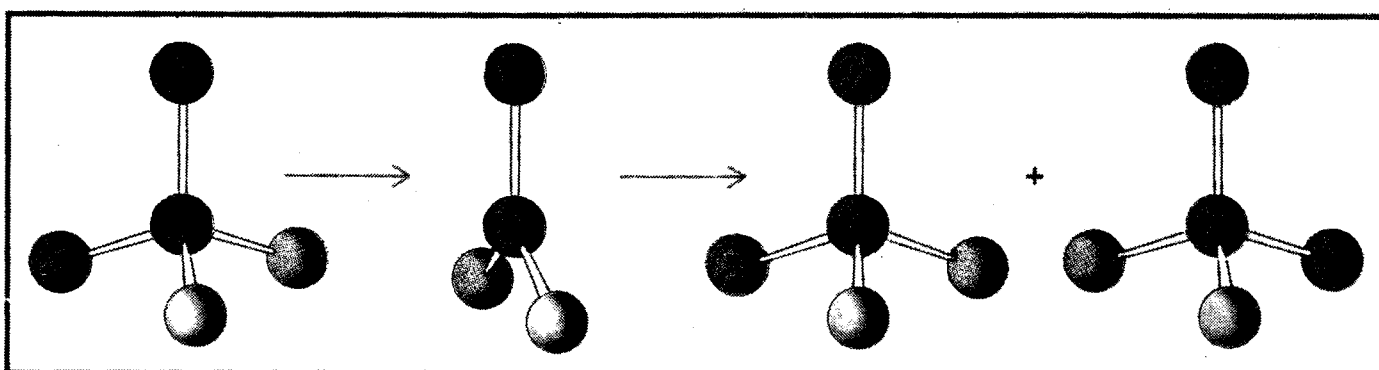
Obr. 63. Sterický priebeh reakcií S_N1 a S_N2 . Nastáva tu buď racemizácia, buď zmena konfigurácie. Iné substitučné reakcie, menej obvyklé, ktoré prebiehajú so zachovaním konfigurácie, sa označujú S_Ni , čo znamená nukleofilné substitúcie vnútorné.

sa iné interakcie), a preto priebeh reakcie by nemohol byť asymetrický. Nukleofil Y v skutočnosti reaguje s rovnakou pravdepodobnosťou na oboch stranách roviny symetrie, pričom vzniká racemická zmes pravých a ľavých molekúl AY (obr. 64).

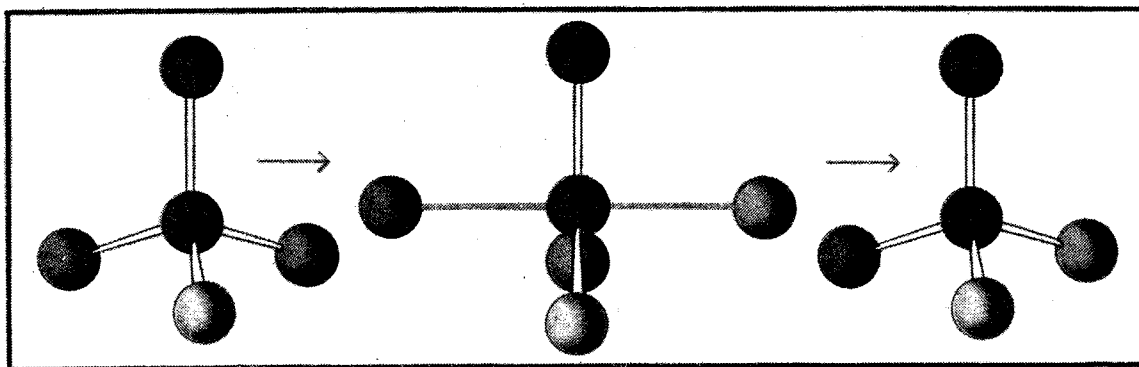
Pri reakciách typu S_N2 prechodný stav pravdepodobne predstavuje nestabilný negatívny ión $(XAX)^-$, v ktorom karbóniový ión je obklopený piatimi ligandmi a má tvar trigonálnej bipyramídy s dvoma nukleofilmi X a Y, umiestnenými na protiležiacich vrcholoch. Prechodný stav tohto typu je spojený s kinetikou druhého poriadku (rýchlosť závisí od počtu účinných zrážok medzi AX a Y) a sterickou zmenou (obr. 65). Skutočnosť, že nukleofil Y sa približuje k molekule z opačnej strany než na ktorej je X, je podmienená elektrostaticky. Obidva nukleofily sa totiž navzájom odpudzujú, pretože majú nadbytok elektrónov, t. j. ich náboje majú zhodné znamienko.

Uvedený spôsob interpretácie tvorí základ modernej fyzikálnej organickej chémie, t. j. vedného odboru, ktorý sa zaoberá reakčnými mechanizmami so všetkými ich aspektmi, a dosahuje v súčasnosti pozoruhodné úspechy. Od čias Ingolda sa však urobili nové pokroky. Vynorili sa ďalšie otázky, a to, aký je vplyv rozpúšťadla alebo prímiesí, prípadne, ako možno vysvetlíť čiastočnú racemizáciu pri niektorých reakciách typu S_N2 , alebo čiastočnú zmenu konfigurácie pri reakciách S_N1 . Ďalej sa môžeme pýtať, čo sa stane, ak má molekula viac reakčných centier?

Schémy S_N1 a S_N2 treba chápať ako typické prípady, do určitej miery extrémne, kým mnohé reakcie sa správajú tak, že prebieha čiastočne zmena konfigurácie a súčasne aj racemizácia. Pre túto oblasť reakcií obojakého správania sa (tzv. *borderline*), jestvujú rozličné teórie. V niektorých prípadoch a niektorí vedci vysvetľujú tieto reakcie stredným mechanizmom (t. j. neúplná eliminácia substituentov X v prechodnom stave, tvorenie



Obr. 64. Substitučná reakcia $AX + Y^- = AY + X^-$ sa nazýva S_N1 , keď jej rýchlosť vyhovuje kinetickej rovnici prvého poriadku ($v = K[A]$). Aktivovanou časticou je kladne nabitý karbóniový ión, ktorý vzniká elimináciou X^- . Rovinná štruktúra karbóniového iónu spôsobuje, že atakovanie činidla Y^- sa môže uskutočniť s rovnakou pravdepodobnosťou z oboch strán roviny, a preto vzniká rovnaký počet molekúl oboch antipódov.



Obr. 65. Substitučná reakcia $AX + Y^- = AY + X^-$ sa nazýva S_N2 , keď jej rýchlosť vyhovuje kinetickej rovnici druhého poriadku ($v = K [A] [B]$). Aktivovanou časticou je komplex $(YAX)^-$, má opačnú konfiguráciu než AX , pretože činidlo sa približuje k reakčnému centru z opačnej strany vzhľadom na polohu substituenta X .

dvojíc iónov atď.). V iných prípadoch a iná skupina bádateľov interpretuje tieto reakcie obojakým mechanizmom, t. j., že sa tu uplatňujú obidva mechanizmy S_N1 i S_N2 . V týchto prípadoch sa často dosahuje paradoxný výsledok, keď sa používajú veľmi koncentrované činidlá alebo veľmi drastické podmienky, čím sa vyvolá typický sterický priebeh. To znamená, že sa zmení pomer medzi zmenou konfigurácie (rýchlosť reakcie S_N2 je úmerná koncentrácii nukleofilného činidla) a racemizáciou (reakcia S_N1 nezávisí od Y). Zvýšením koncentrácie Y sa zvýši príspevok prvej reakcie so zreteľom na druhú.

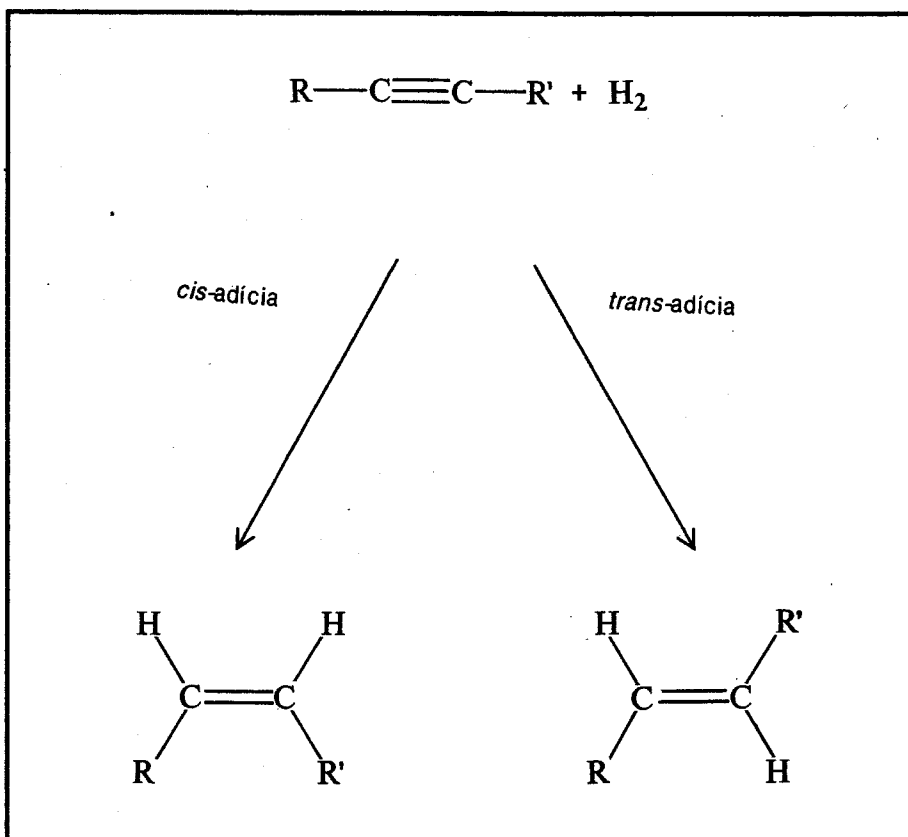
STEREOŠPECIFICKÉ REAKCIE

Syntéza veľkých molekúl sa veľmi často zakladá na adícii na násobné väzby. Je dobre známe, že organické zlúčeniny, obsahujúce dvojité i trojité väzby (keď napr. obsahujú skupiny $C=C$, $C\equiv C$, $C=O$, $C\equiv N$ atď.), sú veľmi reaktívne a usilujú sa zmeniť na nasýtené.

Chemický systém, vytvorený z jednoduchých väzieb, je všeobecne stabilnejší než systém, ktorý obsahuje dvojité alebo trojité väzby. To súvisí s väčšou uvoľnenou energiou pri vytvorení σ -väzieb než π -väzieb.

I z kinetického hľadiska sú adičné reakcie výhodnejšie, pretože bariéry, alebo presnejšie aktivačné energie, sú relatívne nízke. Keďže dvojitá väzba predstavuje určité nahromadenie elektrónov, adičné reakcie majú skôr charakter elektrofilný než nukleofilný, a to v tom zmysle, že činidlo typu XY atakuje najprv atómy alebo skupinu atómov, ktorá je chudobná na elektróny, a až potom jej „partnerov“. V stereochemických úvahách, ktoré chceme rozviesť ďalej, sa nebude vyslovene uplatňovať elektrónový mechanizmus, ale rozhodujúcim faktorom budú štruktúrne vzťahy medzi východiskovými látkami a produktmi reakcie.

Formálne jednoduchým príkladom stereochemie adičných reakcií je parciálna hydrogenácia acetylenických zlúčenín. V tejto reakcii sa vychá-



Obr. 66. Adícia na acetylenickú zlúčeninu je typu *cis*- (alebo *trans*-), keď dva atómy, ktoré sa adovali, sú v adukte v polohe *cis*- (alebo *trans*-) vzhľadom na dvojitú väzbu.

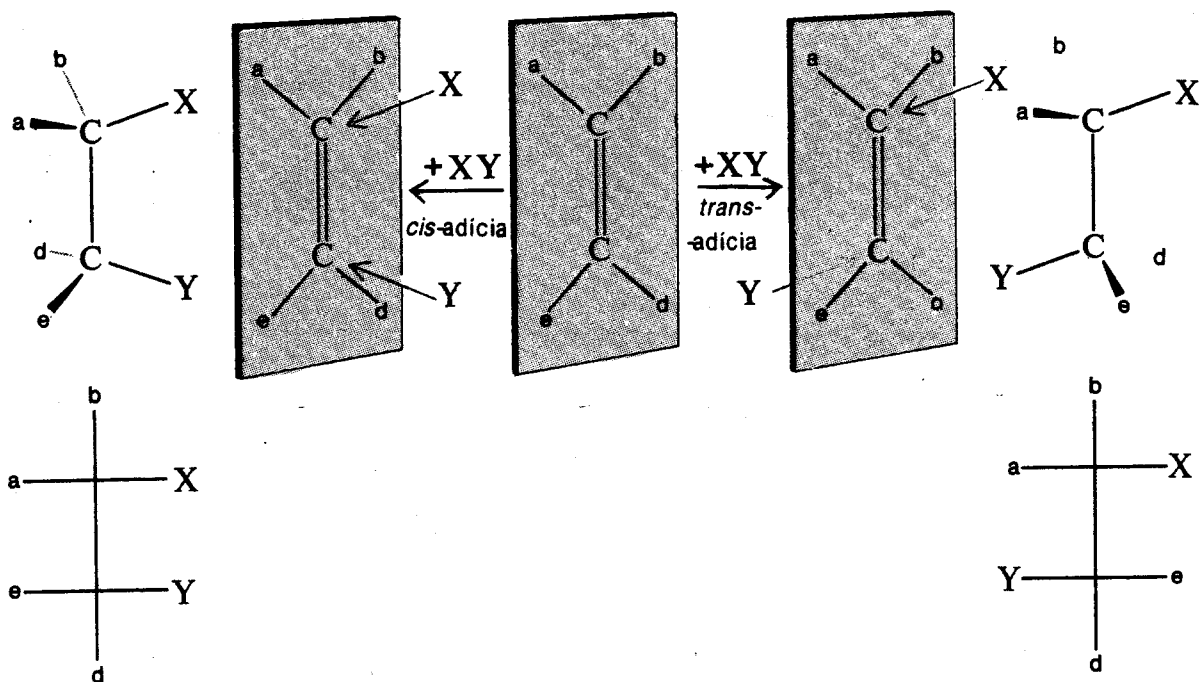
Obr. 67. Adícia na olefin je typu *cis*-, keď sa dva atómy adujú z tej istej strany roviny určenej štyrmi atómami, prilahlými k dvojitej väzbe; naopak, adícia je typu *trans*-, keď sa dva atómy adujú navzájom z opačnej strany uvedenej roviny. Adície *cis*- a *trans*- vedú k zlúčeninám, ktoré sú navzájom diastereomérmi, ako je to zrejmé z Fischerových projekcií.

dza z lineárnej zlúčeniny s trojitou väzbou a produktom je zlúčenina olefinového radu, t. j. má dvojitú väzbu a rovinnú štruktúru. Ako sme už hovorili v III. kapitole, tieto zlúčeniny môžu jestvovať v dvoch izomérnych formách (tzv. geometrické izoméry), pričom jedna je typu *cis*-, druhá *trans*-. Experimentálne sa zistilo, že ak vychádzame z disubstituovaného acetylénu, môžeme pripraviť len *cis*-izoméry alebo len *trans*-izoméry, a to vtedy, keď vhodným spôsobom meníme podmienky hydrogenizácie, t. j. tlak a teplotu. Tieto dva rozličné procesy sa nazývajú *cis*-adícia a *trans*-adícia (obr. 66).

Keď už hovoríme o stereochemii adície na olefiny, treba sa ešte zmieniť o význame termínov *cis*- a *trans*-. V molekule olefinickej zlúčeniny dva nasýtené atómy uhlíka a štyri k nim prilahlé atómy ležia v jednej rovine. Adíciou typu *cis*- rozumieme dej, pri ktorom sa nové väzby tvoria len z jednej strany roviny, kým pri *trans*-adícii sa jedna väzba tvorí na jednej, druhá na druhej strane roviny (obr. 67).

Obidva typy adície sú možné. Ak sa niektoré činidlo aduje len jedným z obidvoch možných spôsobov, t. j. len *cis*- alebo *trans*-, reakcia sa nazýva stereošpecifická alebo stereoselektívna. Treba však dodať, že pokiaľ ide o používanie týchto termínov, nie je medzi odborníkmi jednota, ale myslíme si, že hľadisko presného rozlíšenia termínov spadá do oblasti úzkej špecializácie.

Stereošpecifické reakcie typu *cis*- sú napr. epoxidácia a hydroxylácia manganistanom draselným alebo kysličníkom osmičelým, kým *trans*-adí-

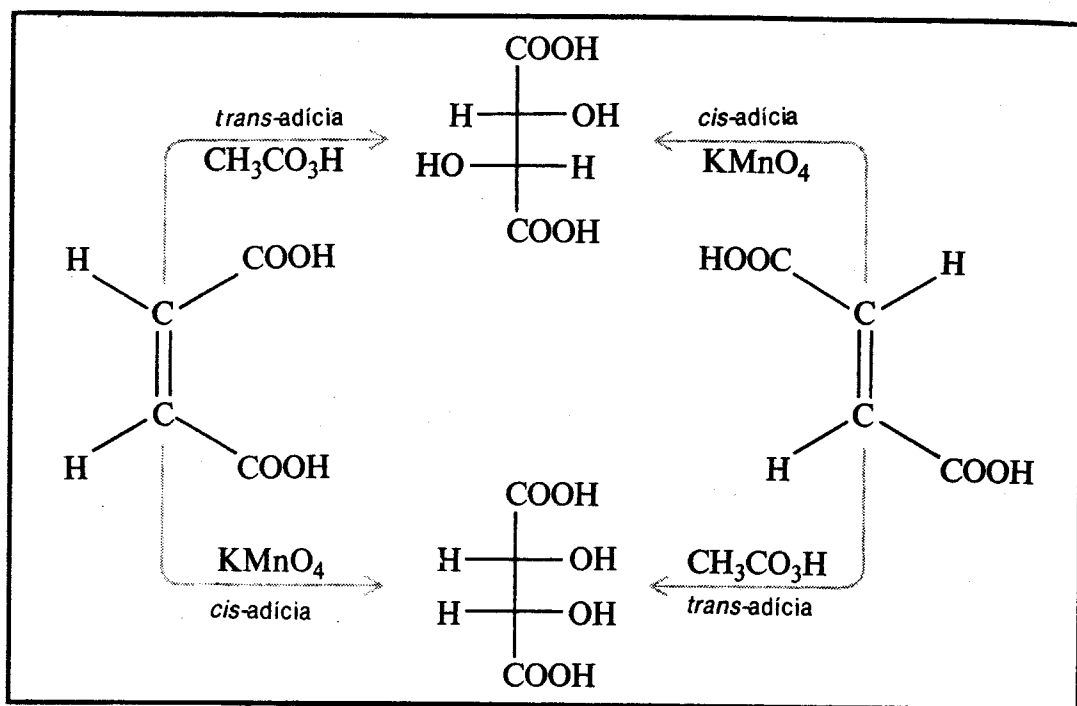


ciami sú hydroxylácie olefínov peroxykyselinami. Hydroxylácie olefínov sa stretávajú s pozoruhodným záujmom, pretože sa dajú previesť *cis*-adíciou alebo *trans*-adíciou, podľa toho, aké činidlo použijeme. Ak vychádzame z dvoch rozličných nenasýtených izomérov, dá sa napísať cyklus reakcií, analogický Waldenovmu cyklu (*obr. 68*). I pre túto reakciu máme vysvetlenie. Ak použijeme manganistan alebo peroxykyseliny, v prvom štádiu reakcie sa tvorí *cis*-adíciou cyklická zlúčenina s piatimi atómami v prvom a s tromi v druhom prípade. Nasledujúci rozklad prechodného produktu v druhom prípade je nevyhnutne spojený so zrušením väzby kyslík-uhlík, čím sa zmení konfigurácia (reakciou S_N2). Naproti tomu v prípade manganistanu utvorenie glykolu nastáva bez zmeny konfigurácie, pretože väzby, ktoré sa rušia v druhej fáze reakcie, sú väzby medzi kyslíkom a kovem, a nie medzi kyslíkom a uhlíkom (*obr. 69*).

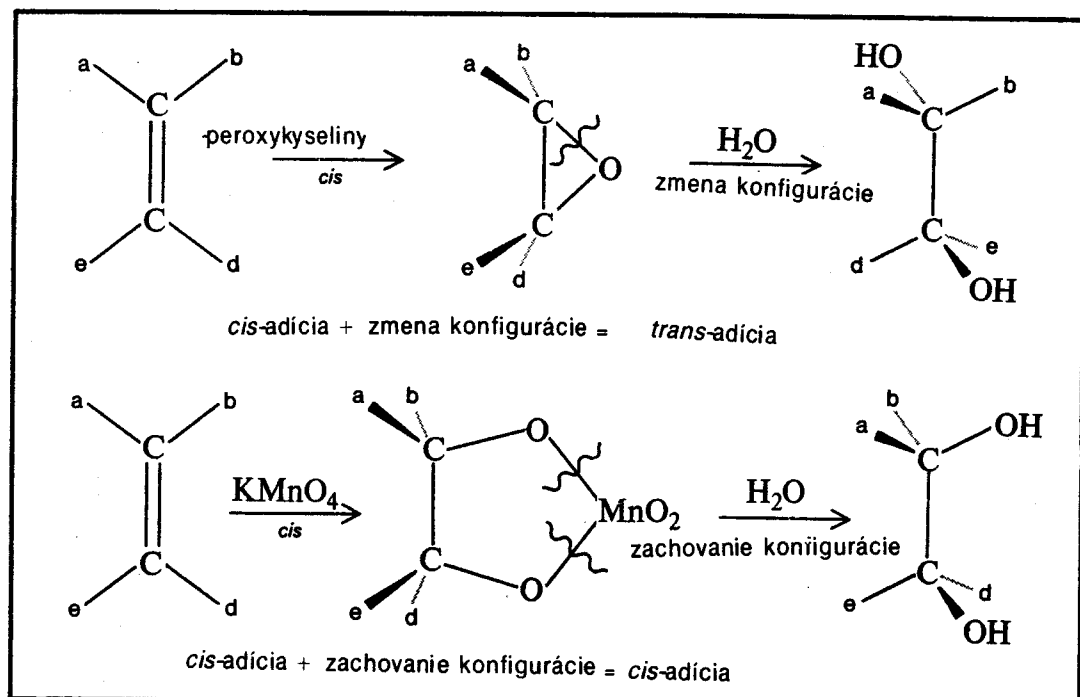
Úplne analogické je vysvetlenie *trans*-adície pri bromácii (*obr. 70*). Prechodný stav v tomto prípade predstavuje cyklický bromóniový ión, ktorý vzniká *cis*-adíciou kationu brómu na dvojité väzby. Druhý atóm brómu sa aduje ako anión z opačnej strany trojčlánkového cyklu, čo je nevyhnutne spojené so zmenou konfigurácie uhlíkového atómu. Tento dvojfázový mechanizmus sa dá potvrdiť pokusom, ktorý urobíme v roztokoch s vysokou koncentráciou iných aniónov, napríklad chloridových. Vtedy vznikajú popri dibrom-deriváte aj zmesi chlór-bróm-deriváty.

Nie sú to len adičné a substitučné reakcie, ktoré prebiehajú presne definovaným stérickým mechanizmom, t. j., že sú stereospecifické. Pomerne

Obr. 68. Hydroxyláciou typu *cis*-kyseliny maleínovej (vľavo), manganistanom (KMnO_4) dostaneme kyselinu mezovínnu (dolu), kým hydroxyláciou typu *trans*-kyselinou peroctovou dostaneme *racemickú* kyselinu vínnu (hore). Ak pôsobíme tými istými činidlami na kyselinu fumarovú (vpravo), dostaneme kyselinu *racemickú* a mezovínnu.

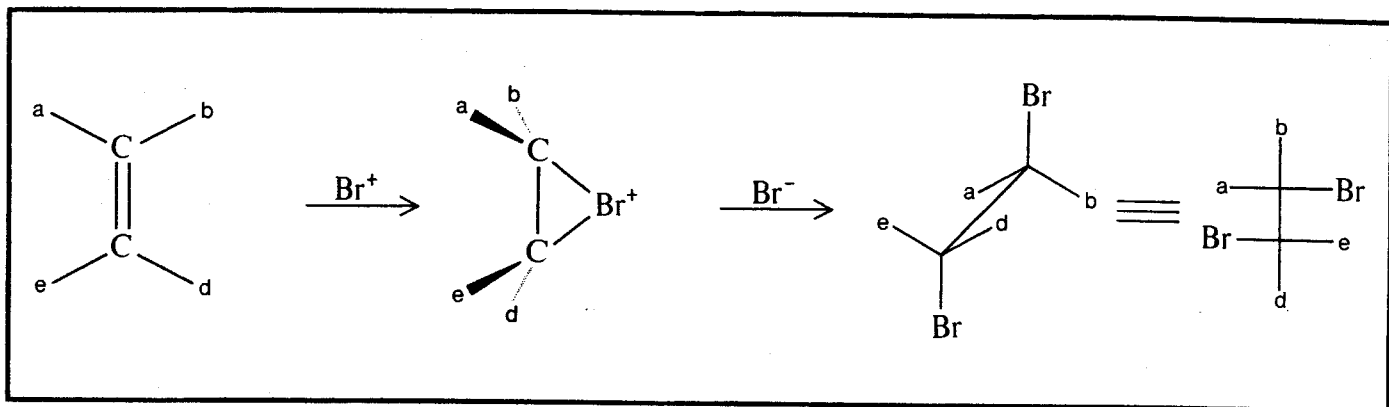


Obr. 69. Často konečný výsledok reakcie nesúhlasí s predpokladom podľa prvého štádia priebehu. Hore je najprv znázornená adícia typu *cis*-kyselika na dvojitú väzbu, pričom vzniká epoxid. Adícia vody sa uskutočňuje so zmenou konfigurácie a konečný výsledok je typu *trans*-. Dolu vidíme, že prechod z cyklickej zlúčeniny s piatimi atómami na glykol sa nedotýka väzieb uhlík-kyslík, a preto sa konfigurácia nemení.



bežné sú napríklad *trans*-eliminácie, v ktorých dva fragmenty, odštepujúce sa z molekuly — pri prechode zo zlúčeniny nasýtenej na nenasýtenú — v prechodnom stave sa stávajú *anti*-izomérmi alebo *trans*-izomérmi. Jestvuje ďalej prešmykovanie so zachovaním konfigurácie, akým je napr. Hoffmannovo odbúranie, pri ktorom sa amidy menia na amíny, a môže sa použiť na určenie absolútnej konfigurácie opticky aktívnych kyselín.

Tu sa môže vyskytnúť otázka: Aké sú príčiny rozličného priebehu reakcií? Medzi faktormi, s ktorými musíme rátať, rozhodujúci vplyv má štruktúra

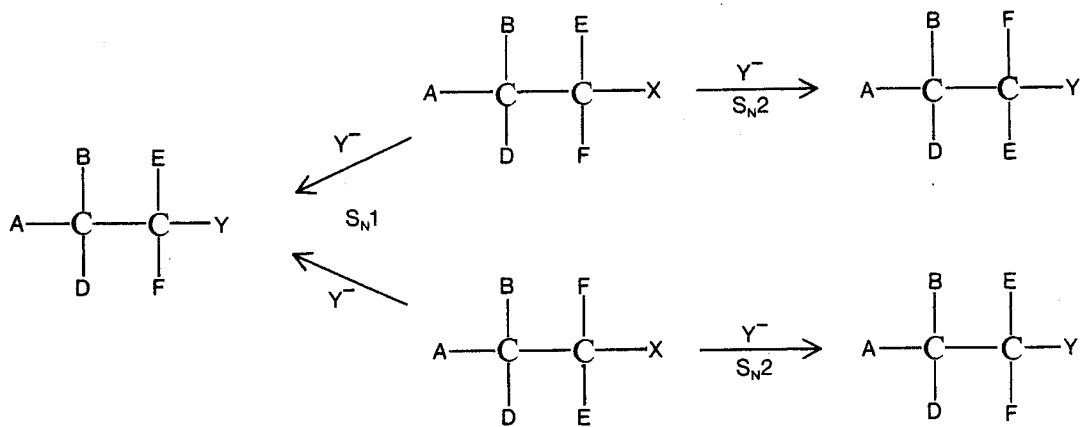


Obr. 70. Adícia dvoch atómov brómu na olefín prebieha v dvoch štádiách. Najprv sa aduje katión brómu Br^+ , pričom vzniká cyklická zlúčenina s tromi atómami v kruhu, tzv. bromóniový ión. V druhom štádiu sa potom bromidový anión Br^- aduje z opačnej strany kruhu, v dôsledku čoho sa mení konfigurácia na uhlíku. Preto celková reakcia patrí k mechanizmu typu *trans*-.

prechodného stavu.¹⁾ Videli sme, že pri substitúciách $\text{S}_{\text{N}}1$ karbóniový ión má rovinnú symetriu a reaktívny nukleofil sa správa rovnakým spôsobom bez ohľadu na to, či atakuje z jednej alebo druhej strany tejto roviny. Reakcia teda nie je v nijakom prípade stereospecifická. Pritom však musíme vziať do úvahy možnosť odchýlky od tohto extrémneho prípadu. Pritom platí, že čím väčšia je odchýlka, tým väčšia bude selektivita reakcie. Napríklad, keď reakcia neprebehla spôsobom úplnej ionizácie, to znamená, že sa zachováva určitý stupeň kovalentnosti väzieb, ktoré vznikajú a ktoré sa tvoria, môže byť ešte v dostatočnej miere špecifická. Tak je to opäť v extrémnom prípade, napríklad pri reakciách $\text{S}_{\text{N}}2$ alebo reakciách prebiehajúcich pod vplyvom susedných skupín.

Pre chemika sa stávajú smerodajnými ukazovatele, ako výber činidiel, katalyzátorov, rozpúšťadla alebo ako všeobecne hovoríme tzv. reakčné podmienky, ktorými sa môže vhodným spôsobom ovplyvniť reakcia. Ak chceme, aby reakcia prebehla vysoko stereospecificky, musíme ju uskutočniť tak, aby si molekula vždy zachovala určitú disymetriu. Inými slovami, ak sa chceme vyjadrovať obrazne, musíme sa snažiť molekulu zviazať alebo spútať v sieti tak, aby reakčné centrum bolo presne vymedzené. Toto sa zhoduje s tým, čo sa deje v prírode v biologických systémoch, kde interakcia medzi enzýmom (katalyzátorom) a substrátom podmieňuje vysokú selektivnosť. To je práve vlastnosť, na ktorej sa učíme a ktorá nás vedie k objasneniu tajov katalýzy.

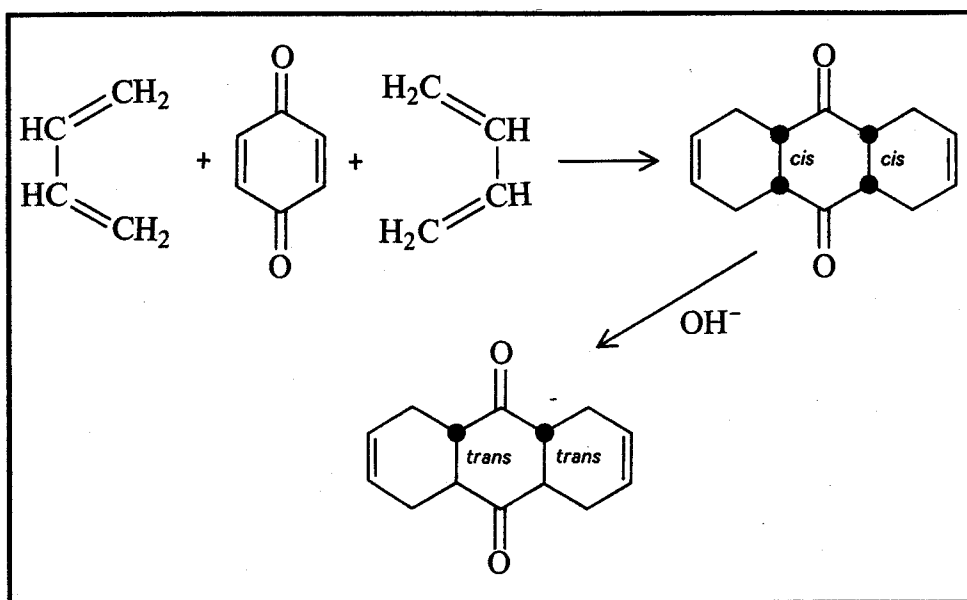
¹⁾ Z hľadiska presnosti by sme mali hovoriť o štruktúre aktivovaného komplexu, t. j. súboru atómov, ktorý sa vytvára v prechodnom stave zodpovedajúcom maximu krivky energie (prechodný stav je skutočne pojem energetický). Obidva termíny sa však často používajú ako synonymá.



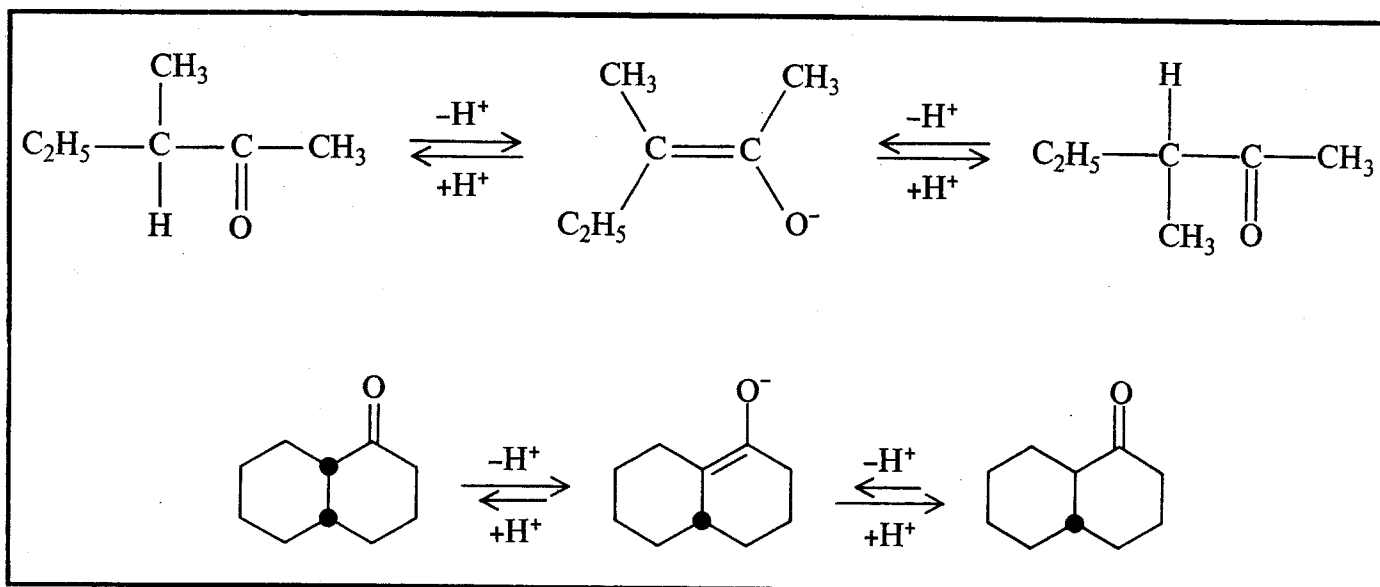
Obr. 71. Substitučná reakcia typu S_N1 , ktorá sa uskutoční na dvoch diastereoizoméroch zlúčeniny s dvoma asymetrickými uhlíkmi, vedie k jedinému produktu (alebo k zmesi, v ktorej prevládajúca zložka je v oboch prípadoch tá istá), a to k tomu, ktorý je termodynamicky stabilnejší. Naopak, ak reakcia prebieha mechanizmom S_N2 , dostaneme dva rozličné produkty. V tomto prípade je sterický priebeh kontrolovaný kineticky.

KINETICKÁ A TERMODYNAMICKÁ KONTROLA

Pokúsme sa teraz analyzovať substitučnú reakciu, ktorá sa uskutočňuje na molekule, obsahujúcej dve centrá asymetrie, t. j. dva asymetrické uhlíky. I tu sa bude uplatňovať kinetické správanie sa typu S_N1 alebo S_N2 ; často sa však pri skúmaní stereochemických aspektov uskutočňuje v podmienkach, typických pre substitúcie typu S_N1 , racemizácia nie je úplná a produkt



Obr. 72. Dielsova-Aldero-va reakcia medzi dvoma molekulami butadiénu a benzočinónu prebieha mechanizmom *cis*-. Ketón, ktorý reakciou vzniká, dá sa previesť na izomér *trans-trans*, a to účinkom alkalického činidla.



Obr. 73. Opticky aktívny *sec*-butylmetylketón sa rýchle racemizuje v alkalickom prostredí. Prechodný stav, znázornený v strede schémy, má rovinu symetrie, a preto sa mení s rovnakou pravdepodobnosťou na zlúčeninu D a L. Naopak, ketón s dvoma asymetrickými uhlíkmi, napr. *cis*- α -dekalón, sa neracemizuje, ale sa mení na stabilnejší izomér *trans*-. Jeden z asymetrických atómov sa tu nezúčastňuje reakcie. V protiklade k predchádzajúcemu prípadu, prechodný stav je asymetrický.

obsahuje viac alebo menej pozoruhodné množstvo molekúl, pri ktorých sa alebo zachovala konfigurácia, alebo sa uskutočnila jednoznačná zmena. Ak potom opakujeme reakciu s iným diastereoizomérom východiskovej látky, dostaneme opačný výsledok, a to, ak sa predtým prejavila prevaaha zmeny konfigurácie, teraz pozorujeme prevažujúce zachovanie, alebo naopak, ak sme prv pozorovali viac zachovanie konfigurácie, teraz pozorujeme prevažujúcu zmenu. Inými slovami, ak sme predtým vychádzali z DD' alebo z DL', dospeli sme k jednotnému produktu (napr. DD'') alebo k zmesi produktov, v ktorej jeden z nich, povedzme DD'', je v prevahe v porovnaní s druhým. Pri analogickej reakcii, v podmienkach typických pre substitúcie S_N2 tento jav sa vyskytuje nepomerne zriedkavejšie a všeobecne sa stáva, že ak vychádzame z diastereoizomérov DD' a DL', dospievame k produktom DD'' a DL'' selektívne (obr. 71).

Termodynamické skúmanie reakčných produktov sa stáva v týchto prípadoch veľmi dôležitým. Zlúčeniny DD'' a DL'' v princípe nemajú tú istú energiu (nie sú totiž ani identické, ani antipódmí). Skutočnosť, že sa vždy tvorí len jeden z nich, alebo, že sa tvorí tá istá zmes bez ohľadu na to, či vychádzame z jedného diastereoizoméru (DD') alebo druhého (DL'), svedčí o tom, že reakcia prebieha so sterickou kontrolou termodynamického typu; to znamená, že regulujúcim faktorom je väčšia stabilita jedného izoméru (alebo, ak vzniká zmes izomérov, rozdiel voľnej energie medzi obidvoma je veľmi malý). Naopak, hovoríme, že reakcia je zo stereochemického hľadiska riadená kineticky, keď z východiskových diastereoizomérov vznikajú rozličné produkty, nezávisle od hladiny ich energie. Je zřejmé, že iba

v tomto prípade môžeme hovoriť o stereošpecifickosti reakcie, pretože pri reakciách, riadených termodynamicky, spôsob priebehu reakcie nemá nijaký vplyv na výsledok.

Termodynamicky riadený priebeh môžeme dosiahnuť napríklad vtedy, keď použijeme veľmi aktívne katalyzátory alebo zvýšime reakčnú teplotu. To sú podmienky, o ktorých už vieme, že sa nimi dá dosiahnuť veľká rýchlosť reakcie, alebo, ak to vyjadríme inak, umožňujú ľahko prekonať energetické bariéry; preto dva (alebo viac) produkty reakcie sa môžu navzájom premieňať tak, že sa dosiahne rovnováha viac alebo menej posunutá na stranu niektorého izoméru. Naopak, kineticky kontrolovaný priebeh sa ľahšie realizuje pomocou vysokoselektívnych katalyzátorov, ktoré znižujú energetické bariéry pre jeden, a nie pre všetky možné spôsoby priebehu reakcie. Nízka teplota uľahčuje selektívne deje, pretože molekula, ktorá má málo energie, sa nezúčastňuje predpísaného priebehu. Preto kinetika nám umožňuje dosiahnuť výsledky, ktoré aspoň čiastočne kontrastujú s termodynamickými predpoveďami, podľa ktorých by musela nastať maximálna degradácia energie chemických a fyzikálnych systémov.

Na prvý pohľad je zrejmé, že priebeh kontrolovaný kineticky, sa podľa svojho charakteru uprednostňuje v biologických dejoch. Máme na mysli teplotu, pri ktorej prebiehajú chemické deje v ľudskom tele (asi 37 °C), ďalej mnohotvárnosť produktov, potrebných pre život, a maximálnu selektívnosť biochemických reakcií.

Medzi reakcie, ktoré možno kontrolovať termodynamicky, patria však aj dôležité reakcie pre syntetickú chémiu, ktoré umožňujú modifikovať priebeh určitých dejov, sprevádzaných vznikom nežiadúcich zlúčenín. Napríklad Dielsova-Alderova reakcia, ktorá má veľký význam pri vytváraní polycyklických systémov, prebieha maximálne stereošpecifickým mechanizmom a produkuje *cis*-spojenie medzi dvoma kruhmi (*obr. 72*).

Naopak, keď sa zaujímate o derivát s *trans*-spojením, môžeme v niektorých prípadoch izomerizovať produkt reakcie vo veľmi miernych podmienkach.

Reakcia prebieha v dvoch fázach: najprv sa odštiepuje protón (H^+) z ketónu, pričom vzniká nenasýtený rovinný prechodný stav so záporným nábojom (anión enol-formy ketónu) a potom sa opäť aduje protón a regeneruje ketón. Musíme však rozlíšiť medzi týmto prípadom, v ktorom má zlúčenina len jeden asymetrický uhlík, a prípadom ketónu s dvoma asymetrickými uhlíkmi. V prvom prípade, ktorý môže reprezentovať napr. *sec*-butylmetylketón (alebo aj 2,3-metylpentanón), prechodný stav má rovinnú symetriu, čo mu dáva schopnosť reagovať rovnakým spôsobom z oboch strán tejto roviny, v druhom prípade, ako je to pri α -dekalóne, disymetria sa zachováva i v prechodnom stave (*obr. 73*). V takom prípade reaktívna časť molekuly — dvojité väzbu tu osobitne tvorí uhlík, spoločný dvom kruhom — je ešte rovinná, ale rovina, na ktorej ležia atómy, nie je už rovinou symetrie. Preto adícia protónu z jednej alebo druhej strany tejto roviny nie je z hľadiska energie ekvivalentná. V dôsledku toho produkty, ktoré sa tvoria, nie sú identické a ich rovnováha je posunutá na stranu stabilnejšieho, čo v osobitnom prípade je *trans*-izomér. Ak vychá-

dzame z opticky aktívneho *cis*-ketónu, museli by sme zistiť, do akej miery termodynamická rovnováha zmenila štruktúru, a nie ako sa zmenila optická čistota zlúčeniny; druhý asymetrický uhlík sa totiž nezúčastňuje reakcie. Výsledok je teda v takomto prípade úplne opačný, než aký sa dosiahol pri *sec*-butylmetylketóne, kde tá istá reakcia viedla k úplnej racemizácii produktu.

ASYMETRICKÉ SYNTÉZY

Odlíšné správanie sa α -dekalónu a *sec*-butylmetylketónu proti tomu istému činidlu dá sa vysvetliť rozličnou symetriou príslušných prechodných stavov. Pozorovaný jav má všeobecnú platnosť: kritériá symetrie, ktoré sme použili pri štúdiu stabilných molekúl, môžeme rozšíriť aj na prechodné stavy a na priebeh reakcie.

Premena disymetrickej zlúčeniny na inú čisto disymetrickú nastáva bez racemizácie len v takom prípade, keď sú všetky prechodné stavy reakcie disymetrické. V opačnom prípade vzniká zmes pravých a ľavých molekúl, zastúpených rovnakou mierou. To je dôsledkom Curieho princípu, podľa ktorého fyzikálny dej nemôže mať nižší stupeň symetrie, než ten, ktorý ho vyvolal.¹⁾ Prechodný stav so zrkadlovou symetriou môže viesť len k molekulám nie disymetrickým alebo k racemickým zmesiam disymetrických molekúl.

Izomerizácia *cis*-dekalónu na *trans*-dekalón predstavuje epimerizáciu alebo čiastočnú sterickú izomerizáciu, v ktorej sa prenáša asymetria z jedného asymetrického uhlíka na inú reaktívnu časť molekuly. Ak vychádzame z opticky aktívnej zlúčeniny, napríklad z (+) *cis*-dekalónu, dostaneme opticky aktívny *trans*-dekalón. Tento dej však nepovažujeme za asymetrickú syntézu, pretože podľa všeobecne prijatej definície musia sa pri takejto syntéze vytvoriť nové asymetrické atómy alebo nové disymetrické molekuly.²⁾ No ak berieme do úvahy iba druhú polovicu reakcie, presnejšie

¹⁾ Uvádzame pôvodné znenie Curieho princípu, ako bol uverejnený v „Journal de Physique“ v r. 1894.

„Lorsque certaines causes produisent certains effets, les éléments de symétrie des causes doivent se retrouver dans les effets produits.“

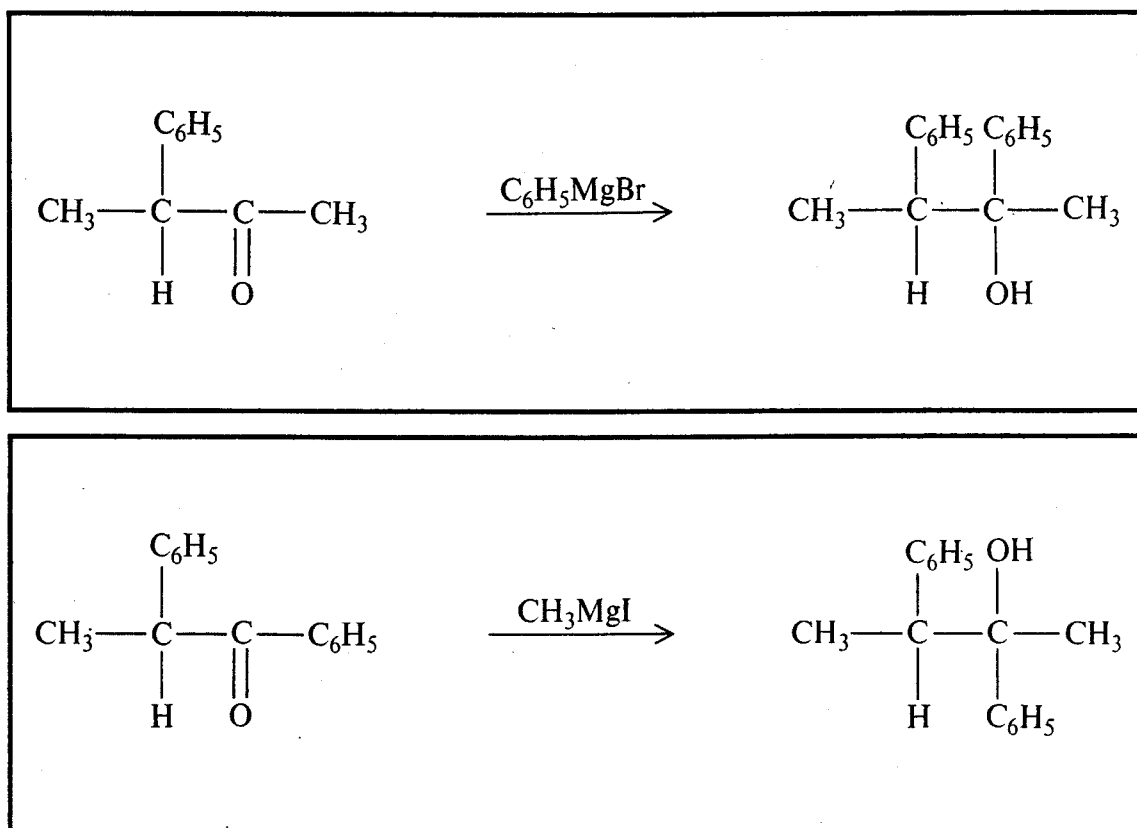
Lorsque certains effets révèlent une certaine dissymétrie, cette dissymétrie doit se retrouver dans les causes qui leur ont donné naissance.

La réciproque de ces deux propositions n'est pas vraie, au moins pratiquement, c'est-à-dire que les effets produits peuvent être plus symétriques que les causes“.

Týchto niekoľko riadkov, okrem významu pre vývoj modernej vedy, môže byť príkladom vynikajúcej štylizácie, ktorá sa vyznačuje presnosťou a eleganciou vyjadrenia.

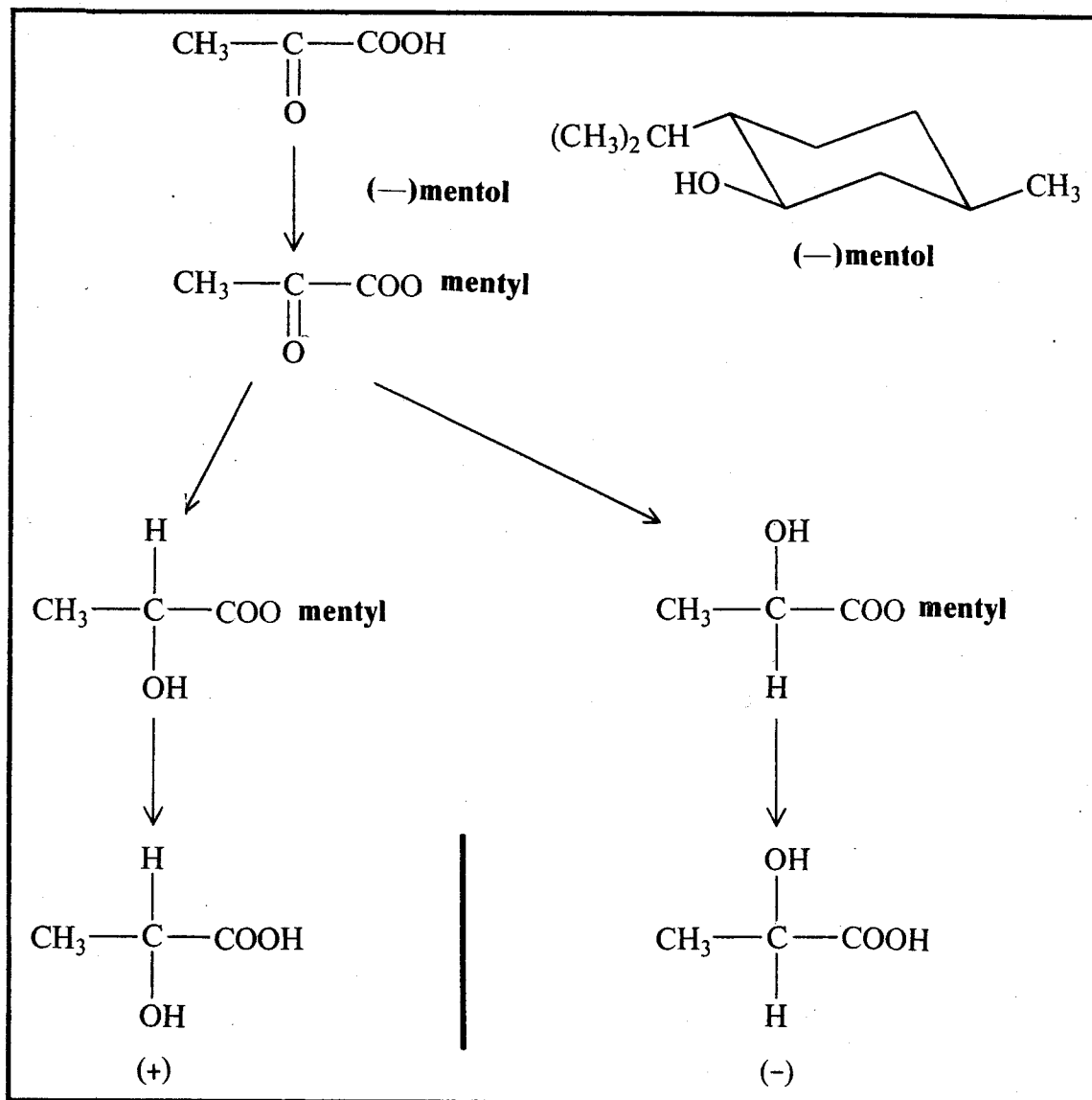
²⁾ V takých podmienkach, v ktorých množstvo atómov (alebo molekúl) D sa líši od množstva s konfiguráciou L.

iba prechod z aniónu enolu na ketón, definícia by tu mohla byť splnená, pretože východisková látka obsahuje len jeden asymetrický atóm, kým konečný produkt obsahuje dva. Ako vidíme, rozdiel medzi epimerizáciou a asymetrickou syntézou v skutočnosti je nepatrný, neväzí to natoľko vo fyzikálnej podstate javu, ako skôr v osobitnom postoji pozorovateľa.



Obr. 74. Reakciou ketónu s organickou zlúčeninou horčička vzniká terciárny alkohol, ktorý obsahuje i organický zvyšok, pôvodne viazaný na horčičik. Podľa poriadku, v akom sa zavedú organické zvyšky, vznikajú dva rozličné diastereoméry. Asymetria ketónu indukuje asymetrický priebeh reakcie, v ktorom prevláda vznik určitých stereoizomérov.

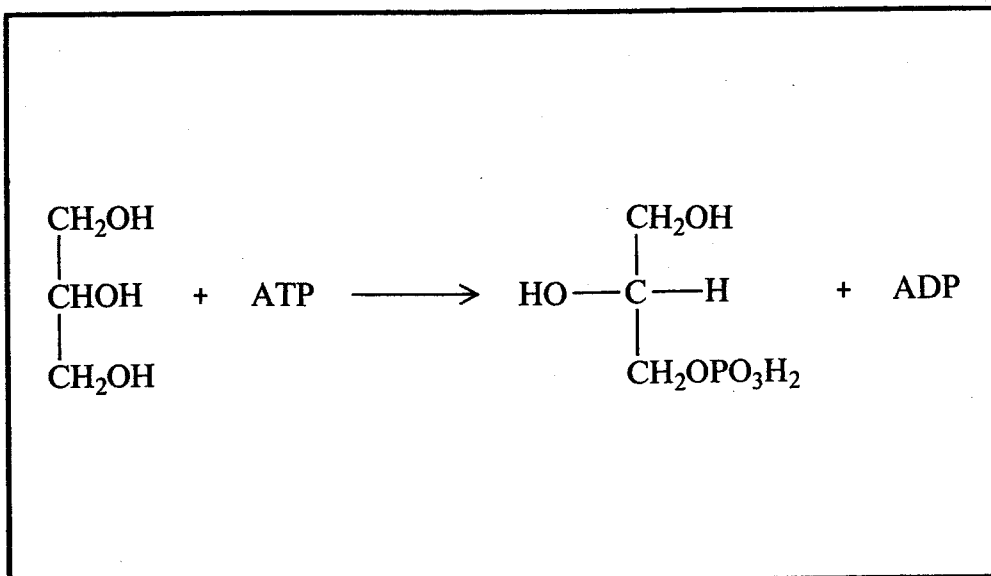
V prípade, ktorý sme práve skúmali, vznik asymetrie bol vyvolaný termodynamickými faktormi (väčšia stabilita *trans*-izoméru v porovnaní s *cis*-izomérom, inokedy však môže byť kinetického typu, ako je to na obr. 74.) Disymetrický ketón, akým je 2-fenylbutanón sa môže zmeniť na terciárny alkohol, ktorý obsahuje dva asymetrické uhličky, a to účinkom metalorganického činidla (fenylmagnézium-bromidu). Ak sa vychádza z jedného určitého antipódu (napr. D), mali by sme dostať dva rozličné diastereoizoméry (DD' a DL'), kým touto reakciou dostaneme jeden v prevažujúcej miere. V analogickej reakcii medzi 2-fenylpropiofenónom a metylmagnéziumjodidom vznikajú tie isté zlúčeniny, ale s prevahou izoméru DL' v porovnaní s DD'. Rozdiel medzi týmito dvoma reakciami tkvie v podstate v zámene



Obr. 75. Na predchádzajúcom obrázku bol príklad na intramolekulovú indukciu asymetrie. Asymetrická redukcia kyseliny pyrohroznovej predstavuje typický príklad na vplyv asymetrického činidla. Reakciou medzi kyselinou a asymetrickým alkoholom (—) mentolom vzniká opticky aktívny ester, ktorého redukciou sa získajú dva diastereomérické estery v nerovnakých množstvách. Ak odstránime mentol z esterov, dostaneme opticky aktívnu kyselinu mliečnu, pretože množstvá prítomných antipódov nie sú rovnaké.

poradia pri zavedení dvoch fenylových a metylových skupín. Z hľadiska stereochemie je to práve táto okolnosť, ktorá ovplyvňuje výsledok (prevaha buď DD', buď DL'). Vznik asymetrie je určený v tomto prípade kineticky a izomér, ktorý vzniká pri reakcii vo väčšom množstve, nie je stabilnejší, ale iba energetické bariéry, ktoré musel prekonať, boli nižšie.

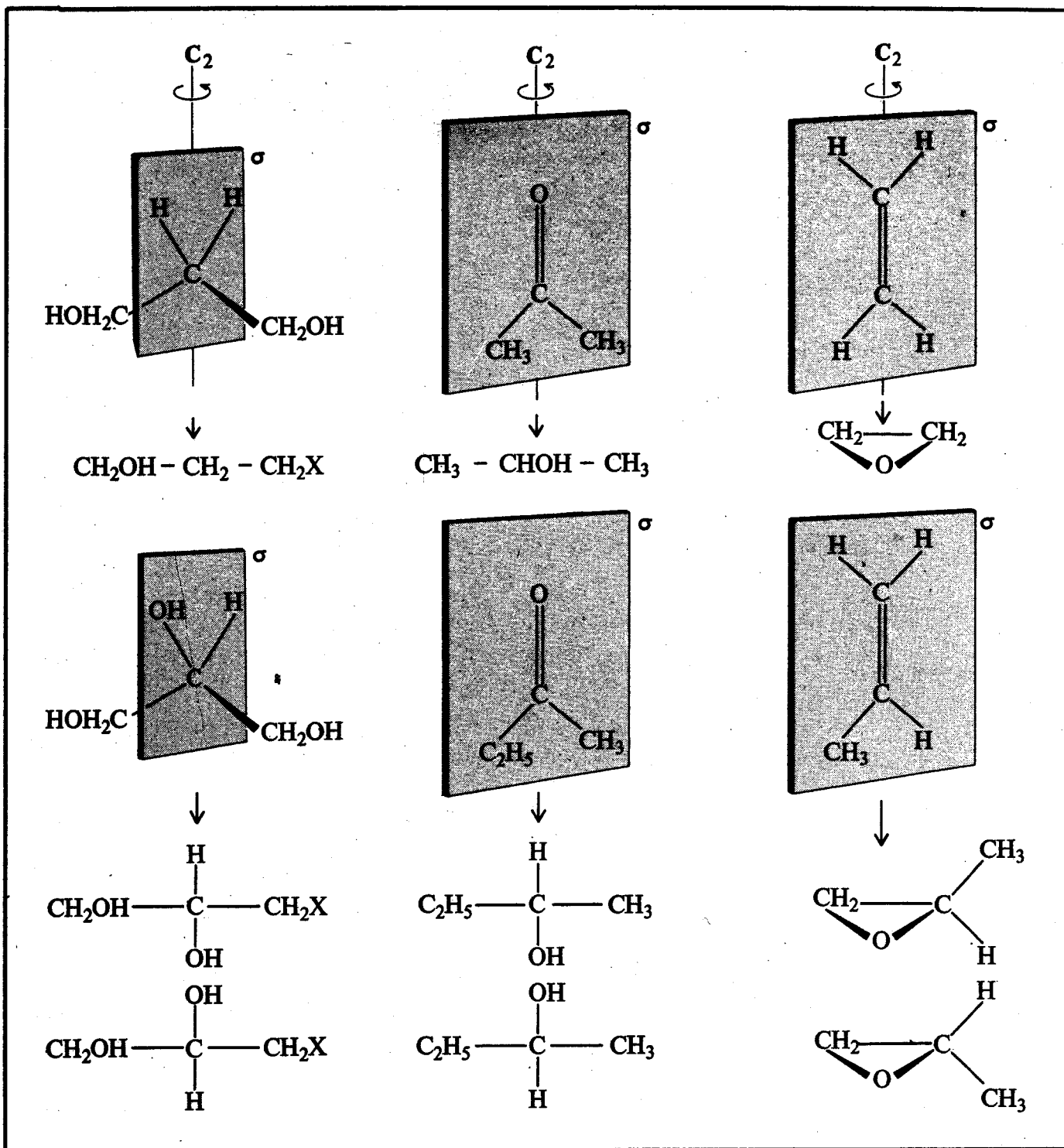
Inou typickou asymetrickou syntézou je redukcia kyseliny pyrohroznovej na opticky aktívnu kyselinu mliečnu. Treba poznamenať, že reakcie tohto typu patria medzi najstaršie asymetrické syntézy, ktoré už na začiatku tohto storočia skúmali MARCKWALD a MCKENZIE (obr. 75). V princípe sa však tieto reakcie nelíšia od príkladov, ktoré sme už uviedli, a pritom obsahujú určité aspekty, na ktoré sa treba sústrediť najmä preto, aby sa



Obr. 76. Fosfatácia glycerolu koenzýmom ATP je príkladom na enzymatickú asymetrickú syntézu. Hoci sa tu uplatňujú princípy normálnej chemickej syntézy, enzymatické reakcie sa vyznačujú vysokou sterickou selektivitou.

vysvetlilo, že podobné deje sa vyskytujú pri mnohých biologických syntézach. Podľa Curieho princípu, prechod od kyseliny pyrohroznovej (ktorá nie je opticky aktívna, pretože molekula je symetrická podľa roviny) na opticky aktívnu kyselinu mliečnu by sa nemohol uskutočniť, keby sme nevzali do úvahy niektoré osobitné momenty, ktoré sú veľmi dôležité. Dej, ktorý predpokladá Marckwald, sa skladá z esterifikácie prvej zlúčeniny opticky aktívnym alkoholom, a to laevo-mentolom, potom ihneď nasleduje redukcia tohto esteru, produkujúca zmes diastereoizomérov, a to D-mliečnanu E-mentolového a L-mliečnanu E-mentolového (DE a LE) v nerovnakých množstvách. Nasledujúce štiepenie obidvoch esterov na alkohol a kyselinu umožňuje získať opticky aktívnu kyselinu mliečnu s prevahou jedného antipódu. Iné možné metódy (i keď nie sú vždy technicky realizovateľné), ktorými možno dosiahnuť podobný výsledok, sa zakladajú na použití opticky aktívneho rozpúšťadla alebo asymetrického katalyzátora. Vieme, že kremeň má kryštalickú disymetrickú štruktúru a otáča rovinu polarizovaného svetla. Preto, keď rozdrvíme kryštál opticky aktívneho kremeňa a rozptýlime na ňom kovový nikel, dostaneme katalyzátor, ktorý je v mimoriadne priaznivých podmienkach schopný indukovať čiastočnú asymetriu.

Iné asymetrické syntézy sa dajú uskutočniť s nasýtenými i nenasýtenými zlúčeninami, aké sme dosiaľ skúmali. Glycerol, ktorý tvorí zložku živočíšnych i rastlinných tukov, má dve primárne a jednu sekundárnu alkoholickú skupinu. Jeho idealizovaná molekulová štruktúra má symetriu typu C_s (má len jednu rovinu symetrie). Obidva primárne hydroxyly sa v reakciách zväčša správajú rovnako, ale ak reaguje glycerol s koenzýmom ATP v prítomnosti enzýmu, mení sa vždy a jednotne na ľavotočivý ester kyseliny fosforečnej (*obr. 76*).



Obr. 77. Príklady molekúl s prochirálnymi vlastnosťami a molekúl, ktoré tieto vlastnosti nemajú. Pre molekuly, ktoré nemajú prochirálnu vlastnosť, je charakteristická prítomnosť rotačných osí, ktoré spájajú reakčné centrá molekuly, a tým podmieňujú ich dokonalú ekvivalentnosť. Reaktívnymi centrami môžu byť atómy, prípadne skupiny atómov alebo aj obidve polohy dvojitej väzby. Hore sú znázornené niektoré molekuly, ktoré majú dvojnásobnú os a rovinu symetrie: zľava doprava 1,3-propándiol, acetón a etylén. Z týchto reakciou vzniká 3-chlórpropanol, izopropylalkohol a etylénoxid, t. j. zlúčeniny, pri ktorých sa neuplatňujú javy stereoizomérie. Dolu sú tri príklady prochirálnych molekúl, ktoré majú rovinu symetrie, ale nemajú dvojnásobnú os. Zľava doprava sú to 1,2,3-propántriol (glycerol), metyletylketón a propylén. Analogickými reakciami z týchto zlúčenín dostaneme 3-chlórpropán-1,2-diol, sekundárny butylalkohol a propylénoxid. Tieto tri zlúčeniny sú asymetrické a jestvujú v enantiomorfných formách. Bežnými syntetickými metódami vznikajú antipódy v rovnakých množstvách, no ak pôsobíme na reakciu nejakým faktorom asymetrie, môže vzniknúť s väčšou alebo menšou prevahou jeden z antipódov.

Glycerol nie je opticky aktívny a neobsahuje asymetrický atóm; jeho centrálny uhlík je typu C_{ABDD} (viaže sa na dva chemicky rovnaké substituenty). Avšak vo fosfátovom estere sa tento istý atóm viaže na štyri rozličné substituenty (C_{ABDE}), a preto sa stáva asymetrickým atómom, čo je príčinou jeho optickej aktivity.

Problém, ktorý nás zaujíma, je však iného charakteru. Pýtame sa, prečo vzniká len jeden antipód? Ako je to možné, že dva primárne hydroxyly už nie sú navzájom rovnaké, a prečo reaguje len jeden?

V úsilí objasniť toto neobvyklé správanie sa, musíme zaviesť pojem podmienenej asymetrie, ktorú inak nazývame *prochiralitou*. Povedali sme už, že molekula glycerolu má len jeden prvok symetrie, a to rovinu symetrie, ktorá rozdeľuje molekulu na dve časti so zrkadlovou symetriou (*obr. 77*). Je zrejmé, že tieto dve polovice molekuly sa nedajú navzájom stotožniť a že sú navzájom vo vzťahu enantiomérov, alebo ak to chceme inak vyjadriť, vo vzťahu pravej a ľavej ruky. Z toho dôvodu dve primárne alkoholické skupiny nie sú celkom rovnaké, ba navyše, sú navzájom antipódmi, ktoré môžeme osobitne označiť písmenami D a L. Interakcia týchto dvoch skupín s činidlom, ktoré nie je disymetrické (a tiež v prostredí nie disymetrickom), bude naisto rovnaká. Naopak, pri interakcii týchto skupín s disymetrickým činidlom, akým je koenzým ATP, uplatní sa jav diastereoizomérie (DD' a LD'): tak, ako to pozoroval Pasteur; vysvetlili sme to pomocou analógie ruky a rukavice.

Podmienenú asymetriu glycerolu sme nazvali prochiralitou (termín „chirálny“ sa často používa s významom disymetrický). Iné príklady prochirálnych zlúčenín sú na *obr. 77*; charakteristická je pre neprítomnosť rotačných osí, ktoré by spájali reaktívne centrá molekuly (prítomnosť týchto osí by totiž podmieňovala ich dokonalú ekvivalentnosť) a prítomnosť rovín alebo stredu symetrie. Prochiralita sa neobmedzuje len na zlúčeniny, ktoré majú tetraedrické atómy, ale vyskytuje sa pri mnohých zlúčeninách s rovinnou molekulou, akými sú napr. olefiny, ketóny alebo karbóniové ióny. Aj pri týchto zlúčeninách rovina symetrie rozdeľuje molekulu na dve navzájom enantiomorfné časti, ktoré sa často nazývajú pravá a ľavá strana. Adíciou činidla na pravú a ľavú stranu vznikajú dva rozličné antipódy.

Ako sme už viackrát zdôraznili, asymetrické syntézy predstavujú osobitný prípad reakcií diastereoizomérov. Produkcia opticky aktívnych zlúčenín nie je nejakým magickým činom, ale iba aplikáciou niekoľkých metód, ktoré sú v úplnej zhode s princípmi symetrie. Proces sa zakladá vždy na použití niektorého faktora disymetrie (opticky aktívne činidlo), ktorý pri reakcii podmieňuje uplatnenie sa javov diastereoizomérie. V konečnom štádiu (ktoré však nie je nevyhnutné) nastáva eliminácia pomocného opticky aktívneho činidla.

Rozhodne nemôžeme poprieť, že určité fakty, spojené s asymetrickými syntézami, napr. pôvod optickej aktivity na zemi, predstavujú i dnes nerozriešený a otvorený problém. V závere tejto knihy sa ich pokúsime vysvetliť.

VI

Stereochémia makromolekúl

Atómy a molekuly sú objekty extrémne malé, čo je zrejmé už z toho, že ich rozmery sa udávajú v angströnoch (Å), t. j. v desaťmilióntinách centimetra. Keby sme chceli vyjadriť hmotnosť takých molekúl, akými sú voda a kyslík, museli by sme za desatinnou čiarkou napísať viac než dvadsať núl a až za nimi vyššie čísla. Súčet hmotností všetkých atómov molekuly určitej zlúčeniny predstavuje jej relatívnu molekulovú hmotnosť. Vzťah medzi jednotkou hmotnosti atómu a molekuly, a makroskopickou jednotkou, gramom, vyjadruje Avogadrovo číslo, t. j. $6,023 \cdot 10^{23}$. Toto číslo udáva, že v 18 gramoch vody je šesťstotisíc triliónov molekúl (jej relatívna molekulová hmotnosť je 18).

Avšak i v tomto extrémne malom svete sú trpaslíci a giganti. Prevažná časť organických zlúčenín má relatívnu molekulovú hmotnosť menšiu než 1000, a preto, keď hovoríme o organickej chémii bez udania nejakých osobitných špecifikácií, máme na mysli chémiu molekúl s touto dimenziou. Vlastnosti zlúčenín závisia síce od relatívnej molekulovej hmotnosti, táto však nepodmieňuje nejakú špeciálnu kvalitatívnu diferenciaciu. No ak relatívna molekulová hmotnosť vysoko prevýši udanú charakteristickú hranicu, vlastnosti látky sa podstatne zmenia. V tom prípade hovoríme, že zlúčenina je makromolekulová, alebo ju nazývame aj polymérom. Vedný odbor, ktorý sa zaoberá týmito zlúčeninami, sa nazýva chémia makromolekúl. Význam tohto termínu treba chápať tak, ako sme ho opísali. Molekuly, ktoré patria do tejto oblasti, sú gigantmi len v porovnaní s ostatnými, oveľa menšími molekulami, a nie v porovnaní s objektmi nášho viditeľného sveta. Uhlíkovodík s relatívnou molekulovou hmotnosťou 100 000 (napr. bežný polyetylén, z ktorého sa vyrábajú vrecká a škafule), má maximálnu dĺžku reťazca menej než 10 000 Å, t. j. menej než tisícinu milimetra, a šírku 4 až 5 Å. Avšak prakticky taká molekula máva stočený tvar že a môže sa zmotáť do guľôčky s priemerom niekoľko stoviek angströmu, čo je hlboko pod možnosťou optického rozlíšenia, napr. mikroskopom.

Názov makromolekula má význam, ktorý sme názorne vysvetlili. Synonymum tohto výrazu, polymér, vyjadruje zase inú charakteristiku tejto skupiny zlúčenín. Polymér je v podstate opakom monoméru a jeho názov naznačuje spôsob, akým sa dajú získať makromolekuly, t. j. chemickou reakciou, ktorou sa zviaže veľké množstvo molekúl (polymerizácia).

Ak neberieme do úvahy kovové predmety, môžeme povedať, že prevažná časť hmoty, s ktorou denne prichádzame do styku a používame v každodennom živote, sa skladá z makromolekúl. Súčasná moderná doba sa označuje ako epocha plastickej hmoty, a plastické hmoty, chemické vlákna a synteticky kaučuk sú látky makromolekulového charakteru. Môžeme však zájsť ešte ďalej. K tejto skupine zlúčenín patria i mnohé látky prírodného pôvodu, akými sú koža, vlna, drevo, papier a napokon prevažná časť potravín, a samotná živá hmota.

Podľa predmetu štúdia a podľa rozličných techník výskumu makromolekulová chémia sa tradične delí na dve časti, a to na chémiu syntetických makromolekúl a chémiu prírodných makromolekúl. Začneme sa zaoberať syntetickými makromolekulami, pri ktorých sa oboznámime s elementárnymi poznatkami a osobitne budeme rozoberať stereochemické aspekty. Napokon sa dostaneme až k divom prírody, akými sú nesporne proteíny a nukleové kyseliny.

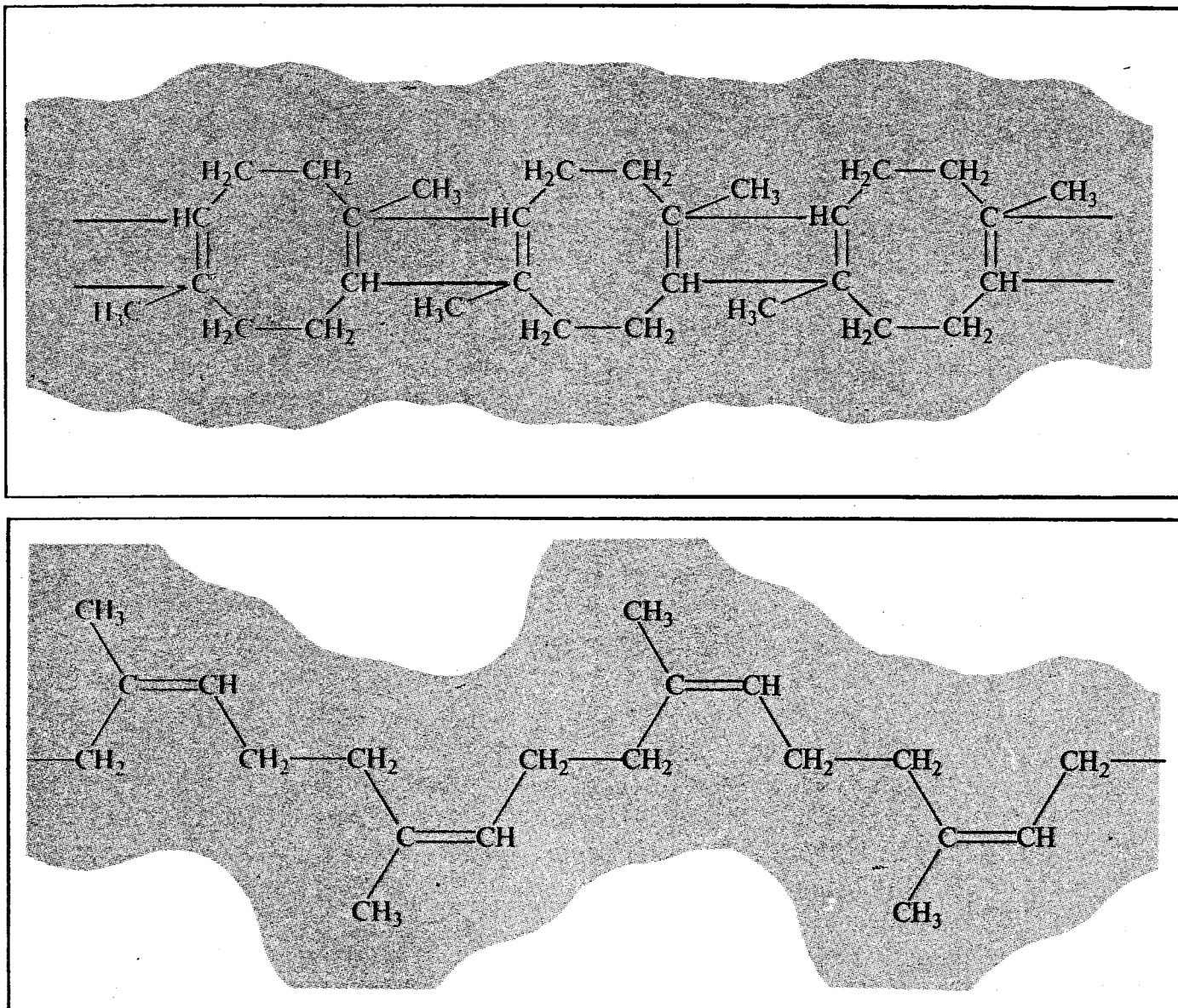
SYNTETICKÉ POLYMÉRY

Makromolekulová chémia má pomerne mladú históriu. Prvé polymerizačné reakcie, uskutočňované cielavedome, sa datujú od začiatku tohto storočia, keď LEO BACKELAND synteticky pripravil polymér praktického významu, a to bakelit. Avšak osobitnú zásluhu má HERMANN STAUDINGER, ktorý asi v roku 1920 stanovil základné princípy tejto vedy.

Štúdium polymérnych materiálov nie je ľahké a vyžaduje si použitie techník a teórií, ktoré nie sú bežné v organickej chémii. Povedali sme už, že relatívna molekulová hmotnosť makromolekuly môže dosahovať veľkosti najvyšších možných poriadkov v porovnaní s normálnymi organickými zlúčeninami a môže sa meniť v medziach 10 000 až niekoľko miliónov jednotiek relatívnej molekulovej hmotnosti. Stanovenie tejto veličiny si vyžaduje meranie viskozity roztokov a osmotického tlaku alebo použitie špeciálnych techník, založených na rozptyle svetla, prípadne na princípe ultracentrifúgy. Treba však poznamenať, že tieto merania a hľadanie vzťahu medzi nameranými údajmi a žiadanými veličinami si vyžadujú vyriešenie ďalších problémov mnohokrát s nedostačujúcimi prostriedkami.

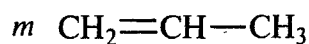
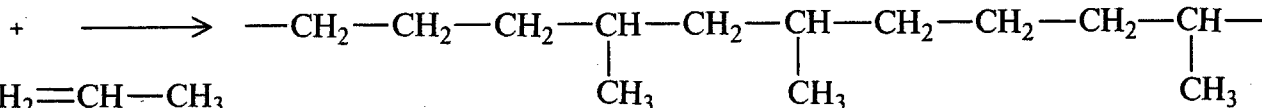
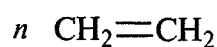
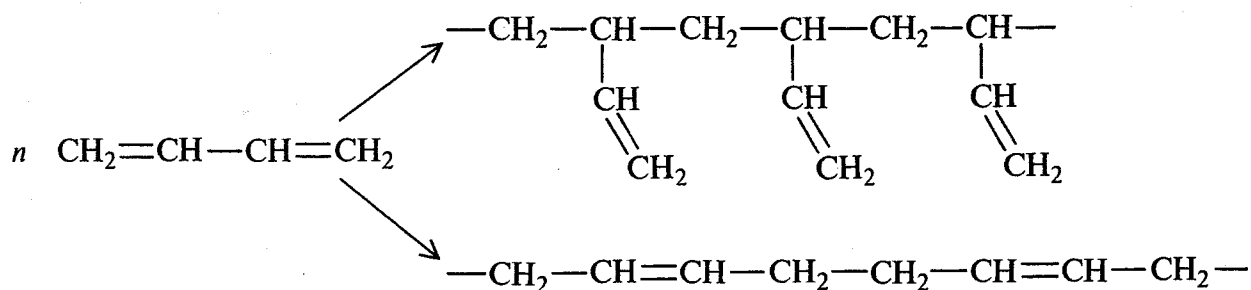
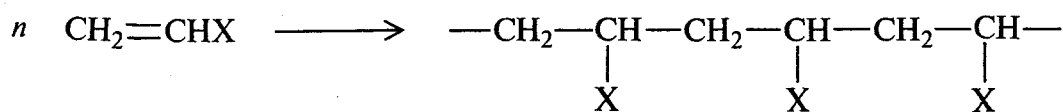
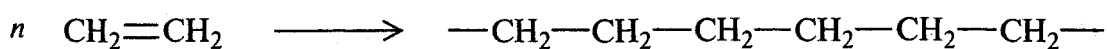
Najdôležitejšia tu bola otázka, čo vlastne v skutočnosti polyméry sú, a aké sú príčiny, ktoré podmieňujú ich špeciálne vlastnosti.

Jednou z najzaujímavejších a najintenzívnejšie skúmaných makromolekúl je prírodný kaučuk, ktorý sa získava z miazgy rastliny *Hevea brasiliensis* a ktorý v tomto storočí nadobudol veľký technický a priemyselný význam. Jeho základná monomérna jednotka bola presne určená chemickými metó-



Obr.78. Štruktúra prirodzeného kaučuku podľa predstáv pred päťdesiatimi rokmi (hore) a dnešných. Prv než bola prijatá súčasná teória makromolekúl, predpokladalo sa, že monoméne jednotky cyklického charakteru s nízkou relatívnou molekulovou hmotnosťou sú navzájom viazané osobitnými silami, ktoré určujú charakteristické vlastnosti kaučuku.

dami. Vedelo sa, že kaučuk je látka izoprénoidného charakteru, čo znamená, že sa dá formálne odvodiť od izoprénu. V tomto sa podobal mnohým prírodným látkam, ktoré sa zakladali tiež na tejto jednotke (terpény, steroidy atď.). Dnes vieme, že kaučuk je polymér izoprénu alebo presnejšie *cis*-polyizoprén vysokej čistoty. Ale pred päťdesiatimi rokmi sa jeho podstata vysvetľovala inak, predpokladalo sa totiž, že sú v ňom prítomné cyklické zlúčeniny s malým počtom atómov (napr. 10 alebo 15 atómov uhlíka), viazané navzájom špeciálnymi silami, charakteristickými pre tieto zlúčeniny (*obr. 78*).



Obr. 79. Niekoľko príkladov polymerizácie alebo aj adície so vzorcami monoméru a polyméru. Zhora nadol je etylén, ďalej jeho derivát (ak je X atóm chlóru, metyl alebo fenyl, derivát je vinylchlorid, propylén alebo styrén) a napokon butadién, ktorý sa môže polymerizovať dvojakým spôsobom, a to refazením v polohách 1,2 alebo 1,4. Posledný príklad predstavuje kopolymerizáciu etylénu s propylénom.

Túto koncepciu do dôsledkov vyvrátil STAUDINGER. Na základe série pozoruhodných experimentov sa pokúsil o zásadný prevrat v tejto oblasti a navrhol novú teóriu, podľa ktorej platí i dnes, že polyméry sa skladajú z veľmi veľkých molekúl, v ktorých sily, pôsobiace medzi rozličnými atómami, sú rovnakého charakteru ako sily uplatňujúce sa v bežných chemických zlúčeninách, už dostatočne preskúmaných.

Keď už bol správne postavený problém štruktúry, ďalšia diskusia prebiehala ľahko a s najväčšou pravdepodobnosťou pre budúci úspech. Rozsiahly chemický priemysel veľmi rýchlo pochopil význam týchto objavov a ďalší vývoj sa uberal týmto smerom. Okolo roku 1930 sa vytvorili skupiny vedcov, z ktorých najslávnejšie boli v Nemecku, reprezentované HERMAN-

NOM MARKOM, a v Amerike, pod vedením WALLACEA CAROTHERSA. Tieto skupiny majú zásluhu na objavení a vývoji početných hmôt, ktoré sa dnes bežne používajú, ako polystyrén, polyméry vinylového typu, polyakryláty (patrí medzi ne aj organické sklo) a nylon. Avšak na tieto veľké priemyselné úspechy sa viaže aj ďalší vývoj na úrovni vedy; sotva sa nájde iný vedný odbor, v ktorom by sa rozvinula taká úzka spolupráca medzi vedou a priemyslom so vzájomným vplyvom.

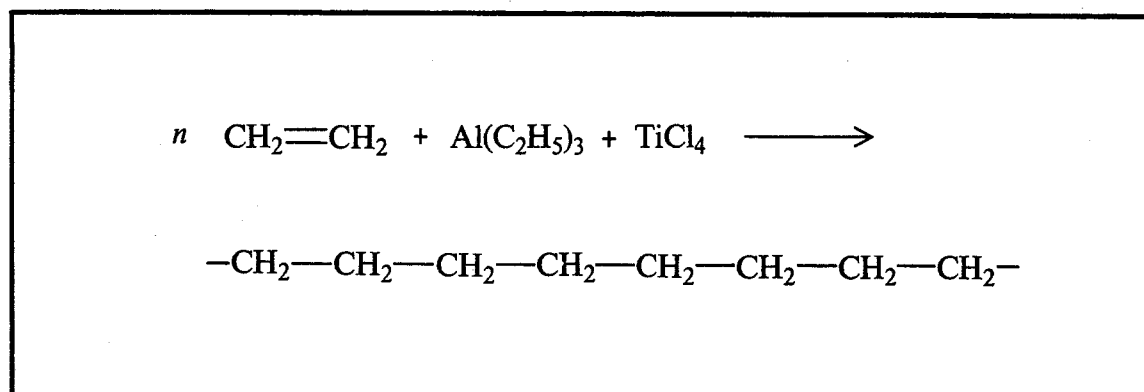
Jedným z prvých aspektov výskumu v tejto oblasti bolo objasnenie základného mechanizmu polymerizačných procesov, ktoré môžeme rozdeliť na polyadície (polymerizácie v pravom zmysle slova) a polykondenzácie. Prvé sa zakladajú na adícii veľkého množstva malých molekúl (ktoré nazývame monomérmi), všeobecne nenasýtených, s jednou alebo viacerými dvojitými väzbami uhlík-uhlík, pričom vzniká gigantická molekula viac alebo menej nasýteného charakteru, v ktorej rozličné monomérene jednotky sú navzájom viazané normálnymi kovalentnými väzbami (*obr. 79*). Z nespočetného množstva príkladov uvedieme etylén, styrén, vinylchlorid, metylmetakrylát, butadién, ktoré sa polymerizujú na polyetylén, polystyrén, polyvinylchlorid, polymetylmetakrylát a polybutadién. V poslednom prípade butadién má dve dvojité väzby, čo podmieňuje jeho osobitnú reaktivitu; napr. môže reagovať len jednou dvojitou väzbou alebo obidvoma. V týchto dvoch rozličných prípadoch vznikajú produkty úplne odlišné.

Okrem polymerizácií čistých monomérov možno uskutočniť kopolymerizáciu s dvoma alebo viacerými monomérmi, čím sa dajú v širokých medziach modifikovať technologické vlastnosti produktov. V súvislosti s týmito reakciami bude iste zaujímavé pripomenúť, že kopolymér butadién-styrén, známy v Nemecku pod názvom Buna S a v Amerike ako guma GRS, zohral v druhej svetovej vojne prvoradú úlohu. Vojnové udalosti znemožnili všetkým bojujúcim stranám (s výnimkou Japonska) používať kultivácie prírodného kaučuku z Ďalekého východu. Nedostatok kaučuku už dávnejšie predvídali v Nemecku a v ZSSR, preto sa výskum a produkcia syntetického kaučuku v týchto krajinách priemyselne značne vyvíjali. Na druhej strane katastrofa Pearl Harbouru a rýchla japonská expanzia do ázijského juhovýchodu ohromila americké vojenské a priemyselné kruhy. Úsilie, ktoré potom vynaložili na prekonanie ťažkostí, bolo skutočne obrovské. I keď z historického hľadiska iné výskumné projekty sa vo svete oslavovali ako rozhodujúce faktory (máme na mysli projekt výroby atómovej bomby Manhattan), azda ani jeden nepôsobil tak rezolútne na výsledok druhej svetovej vojny, a tým na celý nasledujúci politický vývoj.

Polykondenzačné reakcie sa líšia mnohými charakteristikami od pravých polymerizácií. Najzrejmšie sa tu prejavuje skutočnosť, že makromolekula neobsahuje všetky atómy, z ktorých sa skladá monomér. Pri kondenzácii všeobecne vzniká niekoľko veľmi jednoduchých vedľajších produktov (voda, amoniak) v definovanom stechiometrickom pomere (jedna k jednej alebo jedna ku dvom) vzhľadom na reagujúce molekuly. Podľa tohto je klasickou reakciou syntéza Nylonu 66, pri ktorej sa vychádza z kyseliny adipovej a hexametyléndiamínu (*obr. 80*).

topenia prinízky (105 až 115 °C), čo môže znamenať veľké obmedzenie pre mnohé technické aplikácie.

Podstatné zlepšenie v syntéze polyetylénu dosiahol v roku 1953 KARL ZIEGLER (laureát Nobelovej ceny za chémiu v r. 1963) a jeho skupina výskumníkov v Ústave Maxa Plancka v Mühlheime. Ziegler mal veľké skúsenosti s reakciami kovov s uhľovodíkmi a všeobecne v chémii metalorganických zlúčenín. Sú známe jeho práce o bune, syntetickom kaučuku určitého významu, ktorý sa dá získať práve účinkom sodíka, kovu extrémne reaktívneho.



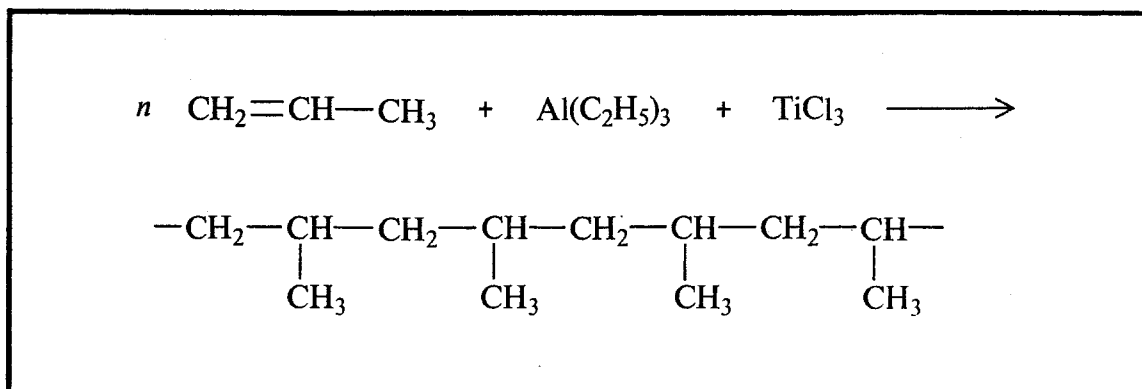
Obr. 81. Polymerizáciu etylénu pri nízkej teplote realizoval Ziegler, keď ako katalyzátor použil produkt reakcie trietylalumínia s chloridom titaničitým. Polymér je oveľa pravidelnejší než ten, ktorý sa získa konvenčnými metódami.

Jeho nový zásah v oblasti polymérov bol výnimočne významný nielen pre priemyselnú hodnotu postupu, ktorý vypracoval (syntéza polyetylénu pri nízkom tlaku), ale i pre veľkú mnohostrannosť a účinnosť objavených katalyzátorov. Zieglerovou metódou sa polymerizoval etylén pri bežnom tlaku a teplote v prítomnosti niektorých zlúčenín hliníka a titánu; muselo sa však pracovať v neprítomnosti kyslíka a vlhkosti. Navyše takto získaný polyetylén má pravidelnejšiu štruktúru a dĺžka reťazcov je veľká, topí sa pri teplote asi 135 °C a približuje sa tým štruktúre, ktorú môžeme považovať za ideálnu makromolekulu (*obr. 81*).

Pokračovanie uvedenej histórie sa úzko spája s talianskou chémiou a s autormi tejto knihy, po tom, čo sa zrodila a vyvíjala nová makromolekulová chémia alebo presnejšie makromolekulová stereochemia na Polytechnike v Miláne, počnúc rokom 1954.¹⁾

¹⁾ Jeden z autorov tejto knihy je riaditeľom Ústavu priemyselnej chémie spomínanej Polytechniky a v tejto funkcii riadil, koordinoval a dával podnety pre výskum vo všetkých týchto rokoch. Druhý autor bol v roku 1954 mladým chemikom krátko po získaní vysokoškolského diplomu, v tejto škole si dokončil svoju vedeckú prípravu.

Zieglerove katalyzátory boli schopné zmeniť ťažký a nebezpečný proces, akým je polymerizácia etylénu pri vysokom tlaku, na reakciu, ktorú možno uskutočniť v laboratóriu v bežných sklenených zariadeniach. Vnucuje sa otázka: Čo by sa stalo, keby sa namiesto etylénu polymerizovali iné zlúčeniny oveľa menej reaktívne, akými sú propylén alebo butadién? Odpoveď na tieto otázky sa ukázala vo všetkých prípadoch prekvapujúca. Prvé z uvedených zlúčenín sa polymerizáciou prevádzali na zodpovedajúce polyméry s vysokou relatívnou molekulovou hmotnosťou, kým z druhých



Obr. 82. V prítomnosti katalyzátorov, podobných predchádzajúcim (napr. zložených z trietylalumínia a chloridu titaničitého), sa propylén mení na produkt, ktorý sa nikdy nezískal iným spôsobom, je to izotaktický polypropylén, polymér topiaci sa pri 175 °C.

vznikali produkty nového typu s charakteristikami úplne odlišnými, než aké mali ich polyméry prv známe.

Avšak na experimentálnej úrovni neboli tieto pokusy veľmi jednoduché. Spomíname ešte, ako na zlý sen, na sériu úplne negatívnych pokusov, ktoré nasledovali po niekoľkých povzbudzujúcich náznakoch. Techniky neboli ešte dosť jasné a neboli známe potrebné experimentálne finesy, povestné triky remeselníka, ktoré jestvujú na každom poli. Mali sme k dispozícii iba jeden veľmi presný príklad výsledkov, keď sme sa rozhodli zameniť jeden zo substituentov katalyzátora, ktorý podstatne zlepšil proces tak z hľadiska reprodukovateľnosti výsledkov, ako i kvality produktu. Prvé skúšky na propyléne sme urobili s typickým Zieglerovým katalyzátorom, ktorý sa získal reakciou chloridu titaničitého s trietylalumíniom (je to zlúčenina veľmi nebezpečná pre jej výnimočnú reaktivitu) a tvoril kvapalnopevnú zmes hnedej alebo čiernej farby. Keď na propylén (plyn pomerne podobný skvapalnenému plynu bombičiek) pôsobí katalyzátor, mení sa na gélovitú hmotu počernej farby, z ktorej sa dlhým čistením získa 30 až 40 % bielej tuhej látky, kryštalického polypropylénu. Rozhodujúce zlepšenie sa dosiahlo výmenou chloridu titaničitého chloridom titanitým, ktorý je kryštalickým práškom fialovej farby; s novým katalyzátorom sa priamo

získa kryštalický polypropylén vo forme bieleho prášku a s výťažkom vyšším než 90 % (obr. 82).

Tento polymér sa topí pri teplote asi 175 °C, slabo sa rozpúšťa vo všetkých bežných rozpúšťadlách, dá sa ľahko premeniť na vlákna najvyššej pružnosti alebo koženky a jemné, priehľadné fólie, prípadne sa dajú z neho vyrábať lisované predmety najrozličnejších tvarov a rozmerov. Názvy Meraklon, Moplefan a Moplen sú dobre známe a predstavujú niekoľko najdôležitejších priemyselných produktov, ktoré sa zrodili z týchto výskumov.

DVE NOVÉ ADJEKTÍVA: IZOTAKTICKÝ A SYNDIOTAKTICKÝ

Avšak zaujímavejší aspekt tkvie v štruktúre polypropylénu a iných takto získaných polymérov. Bežné prostriedky skúmania, ktoré používajú chemici makromolekulovej chémie, sa javili z tohto hľadiska len skromne efektívnymi. Tu bola k dispozícii technika, dosiaľ zriedka používaná v tejto oblasti, ktorá umožnila daný problém rozriešiť. Máme na mysli difrakciu X-žiarenia, ktoré, ako je známe, je typickým prostriedkom na výskum kryštálov.

Hrubá vzorka polypropylénu, skúmaná na difraktometri X-žiarením, javí určitý kryštalický stav, i keď jeho vzhľad ani najmenej nejaví prítomnosť makroskopických kryštálov. Jeho kryštalický vzhľad sa pozoruhodne zvýši operáciami čistenia a vhodným technickým spracovaním a dá sa ľahšie pozorovať, ak sa polymér premení na vlákno roztopením a pretlačením cez dýzu a vzápätí sa natiahne na niekoľkonásobnú dĺžku (obr. 83).

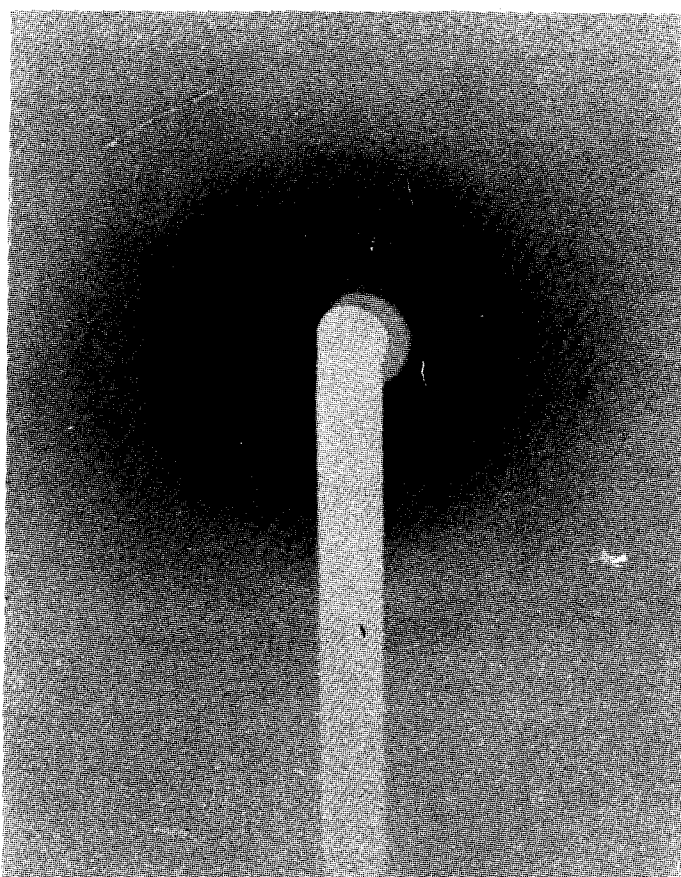
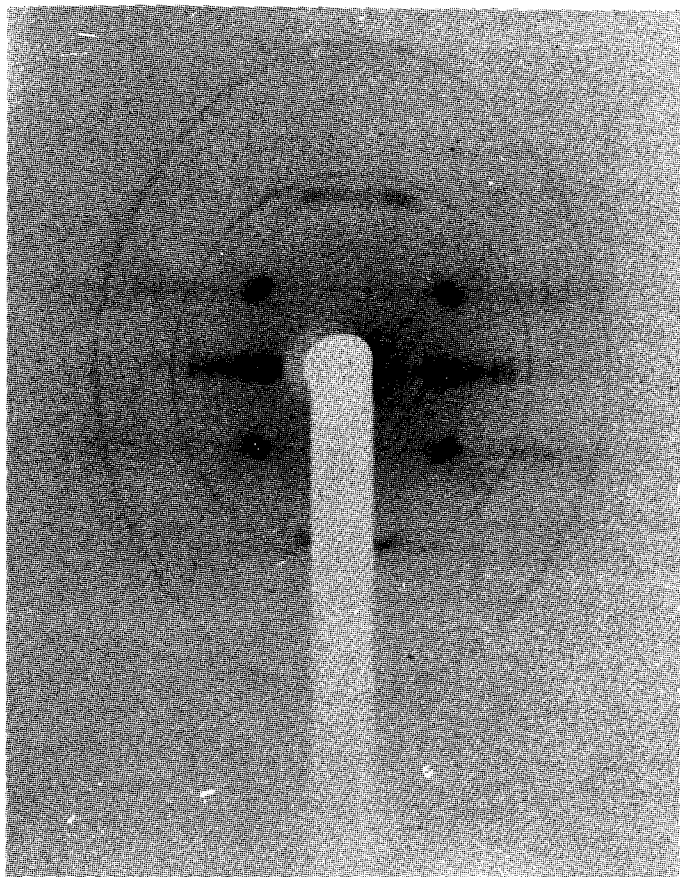
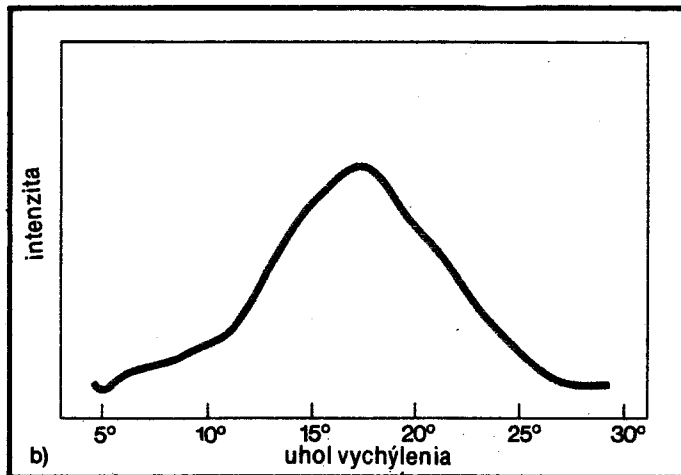
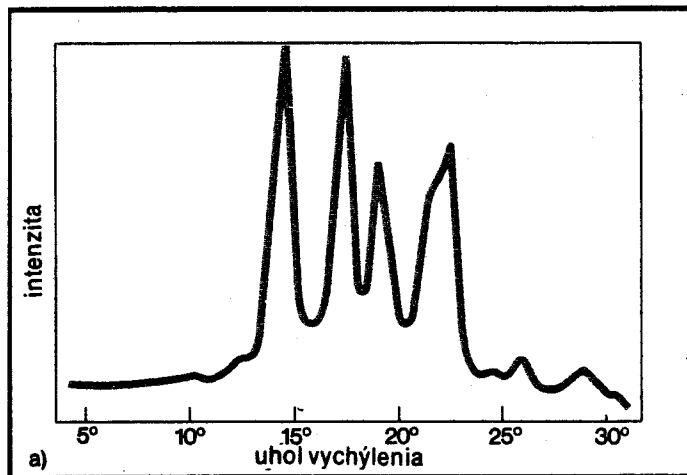
Kryštalický stav naznačuje poriadok na molekulovej úrovni. Kryštály sú v skutočnosti tvorené molekulami alebo iónmi, rozloženými pravidelne v trojrozmernom priestore podľa presných pravidiel, určených prítomnosťou rozličných prvkov symetrie, t. j. osí rotácie a translácie, rovín a stredov symetrie a ich kombinácií. Nevyhnutnou podmienkou existencie kryštalického poriadku je prítomnosť len jedného typu molekúl alebo malého počtu dobre definovaných molekúl, prípadne iónov (neberieme do úvahy izomorfizmus a klatrátové zlúčeniny), ktorých rozloženie sa v priestore pravidelne opakuje.

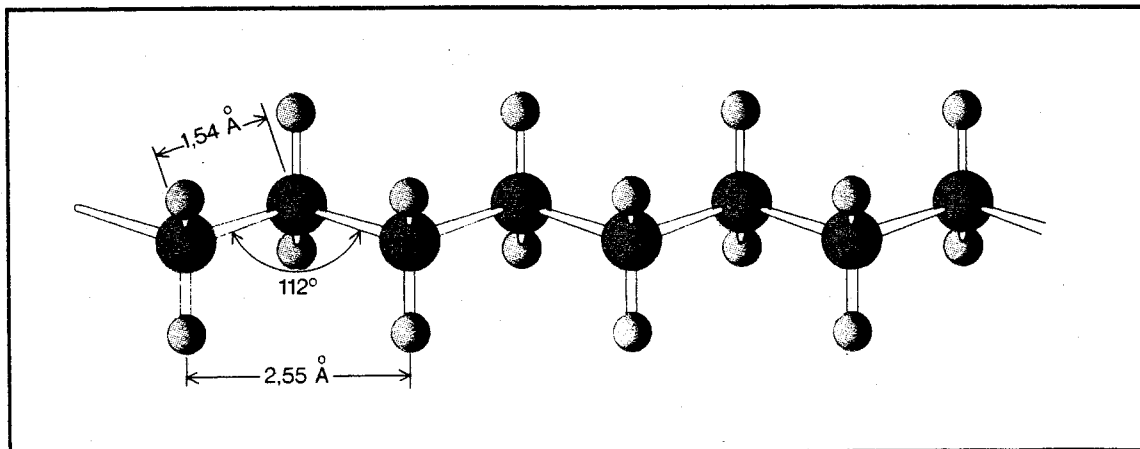
Polymérny lineárny reťazec má však z tohto hľadiska osobitné charakteristiky, napr. mimoriadnu neúmernosť medzi dĺžkou a prierezom, a ďalej je tu skutočnosť, že už vnútri molekuly sa opakujú po sebe nasledujúce monomérne jednotky. Tieto dva prvky sú príčinou, že kryštalický stav polymérov je vlastnosť súčasne intermolekulová a intramolekulová a je to typický znak makromolekulovej chémie. Trojrozmerný poriadok sa môže realizovať len ak jestvuje jednorozmerný poriadok pozdĺž polymérneho reťazca. Je to teda štruktúra reťazca, ktorú musíme skúmať, ak sa chceme niečo dozvedieť o kryštalickej štruktúre polyméru.

Polyetylén je vlastne veľmi jednoduchým príkladom kryštalického polyméru. Röntgenová analýza ukazuje, že reťazec, natiahnutý v rovine,

má tvar cik-cak, aspoň v dlhých molekulách, a môžeme dosiahnuť prekrytie všetkých atómov operáciou translácie pozdĺž osi reťazca po dĺžke 2,55 Å. Táto hodnota sa nazýva perióda opakovania a ľahko ju dostaneme štúdiom spektier X-žiarenia natiahnutého vlákna polyméru, z tzv. diagramov vlákna. Výsledok, dosiahnutý kryštalograficky, je v dokonalej zhode s tým, čo je známe o stabilnejších konformáciách lineárnych uhľovodíkov.

Obr. 83. Ukážka spektier difrakcie X-žiarenia kryštalického polypropylénu (vľavo) a amorfného polypropylénu. Registrácia spektier sa zaznamenala Geigerovým-Müllerovým detektorom (hore) alebo fotograficky. Kryštalická štruktúra polyméru sa prejavuje prítomnosťou hrotov a škvŕnami v dobre definovaných polohách.

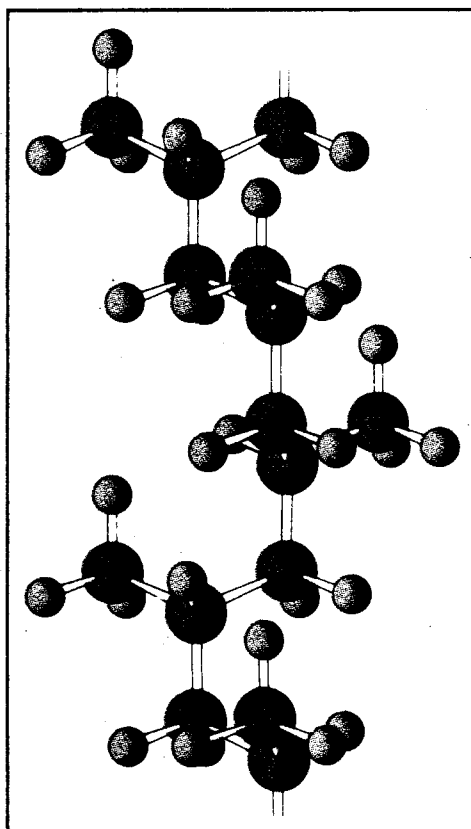




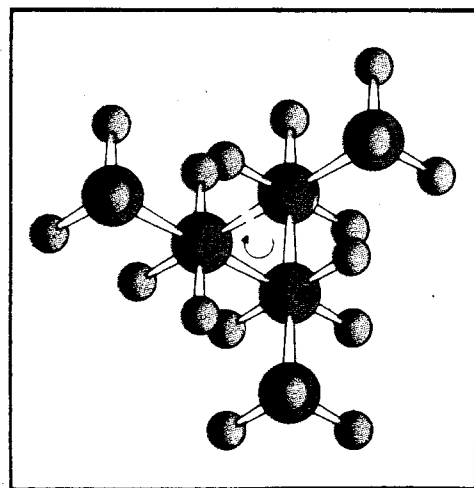
Obr. 84. Konformácia reťazca polyetylénu v kryštalickej fáze. Uhly vnútornej rotácie sú 180° (konformácia *anti*). Perióda opakovania $2,55 \text{ \AA}$ súhlasí s vypočítanou hodnotou, keď použijeme normálne hodnoty dĺžky väzby a väzbového uhla.

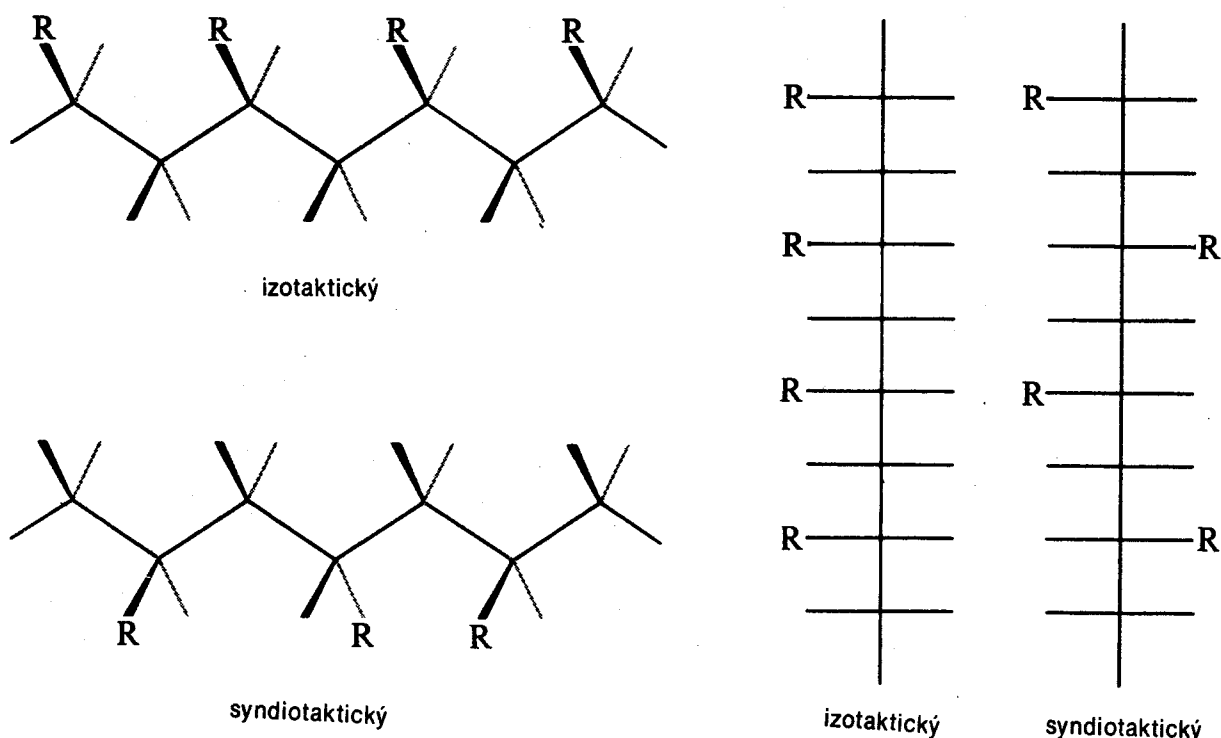
Vytvorenie *anti*-konformácií (otočením o 180°) na každej väzbe uhlík-uhlík vedie presne k rovinnej štruktúre cik-cak a hodnotu periódy opakovania možno vypočítať pomerne presne, ak poznáme dĺžku väzby uhlík-uhlík ($1,54 \text{ \AA}$) a veľkosť väzbového uhla (asi 110°) (obr. 84).

Diagram vlákna kryštalickeho polypropylénu, ktorý sa získal opísanými metódami, ukazuje periódu identity $6,5 \text{ \AA}$. Iné prvky spektra poukazujú na



Obr. 85. Konformácia trojitej skrutkovice izotaktického polypropylénu v kryštalickej fáze. Uhly vnútornej rotácie sú striedavo 180° a 60° ; reťazec sa môže vysvetliť ako postupnosť konformácií T, G, T, G atď. (T = *trans* alebo *anti*, G = *gauche* alebo *šikmá*). Metylové skupiny smerujú von, aby interakcia so zvyškom reťazca bola minimálna.





Obr. 86. Konformačné vzťahy v polyméri sa stanú zrejmejšími, keď polymérny reťazec natiahneme do tvaru cik-cak v rovine, alebo ho zobrazíme vo Fischerovej projekcii. V izotaktických polyméroch je substituent R vždy na tej istej strane, kým v polyméroch syndiotaktických je raz na jednej, potom zase na druhej strane.

prítomnosť potrojnej helikoidnej osi (helikoidná os je definovaná kombináciou dvoch operácií symetrie, a to translácie pozdĺž osi a rotácie o $2\pi/n$ okolo tejto osi). Okrem toho experimentálna hustota je v zhode s vypočítanou, ak pripustíme existenciu troch monomérnych jednotiek pre každú periódu identity. Tieto tri fakty dovoľujú identifikovať s istotou štruktúru reťazca kryštalického polypropylénu. Monomérne jednotky sa skutočne musia opakovať jednoduchou transláciou po troch jednotkách, ale každá z nich je viazaná na postupnosť jednej translácie cez $1/3$ periódy a rotácie o $1/3$ rotačného uhla. Zostrojený model ukazuje priamo, že tieto vzťahy možno vysvetliť postupnosťou konformácií reťazcov striedavo šikmých a *anti*- (alebo ich synonymami *gauche* a *trans*-, skratkami G a T). Bočná metylová skupina sa tak nachádza na vonkajšej strane potrojnej skrútkovnice, aby sa zmenšili intramolekulové dotyky. Konformačná analýza, uskutočnená opísanými metódami, hovorí, že tento model (s rotačnými uhlami 60 a 180°) a jeho antipód (s uhlami 180 a 300°) sú stabilnejšími štruktúrami pre polyméry tohto typu. Helikoidná konformácia izotaktického polypropylénu v kryštalickom stave je na obr. 85.

Možno sa pýtať: Čo všetko sa dozvieme o priestorovej štruktúre kryšta-

lického polyméru, alebo inými slovami, aký typ konfigurácie má polypropylén? Ak rozvíjame skrutkovicu, môžeme dostať konformácie fyzikálne menej stabilné, ale ako ideálny prípad možné a obdarené vyššou symetriou. Zaujímavejšia je konformácia rovinná tvaru cik-cak (analogická konformácii polyetylénu) a zaclonená, ktorá odpovedá Fischerovej projekcii (obr. 86). V obidvoch zobrazeniach sa stávajú zrejmy ďalšie štruktúrne pravidelnosti; bočná metylová skupina je umiestnená vždy na tej istej strane vzhľadom na reťazec. Pre túto charakteristiku polymér bol nazvaný izotaktickým.

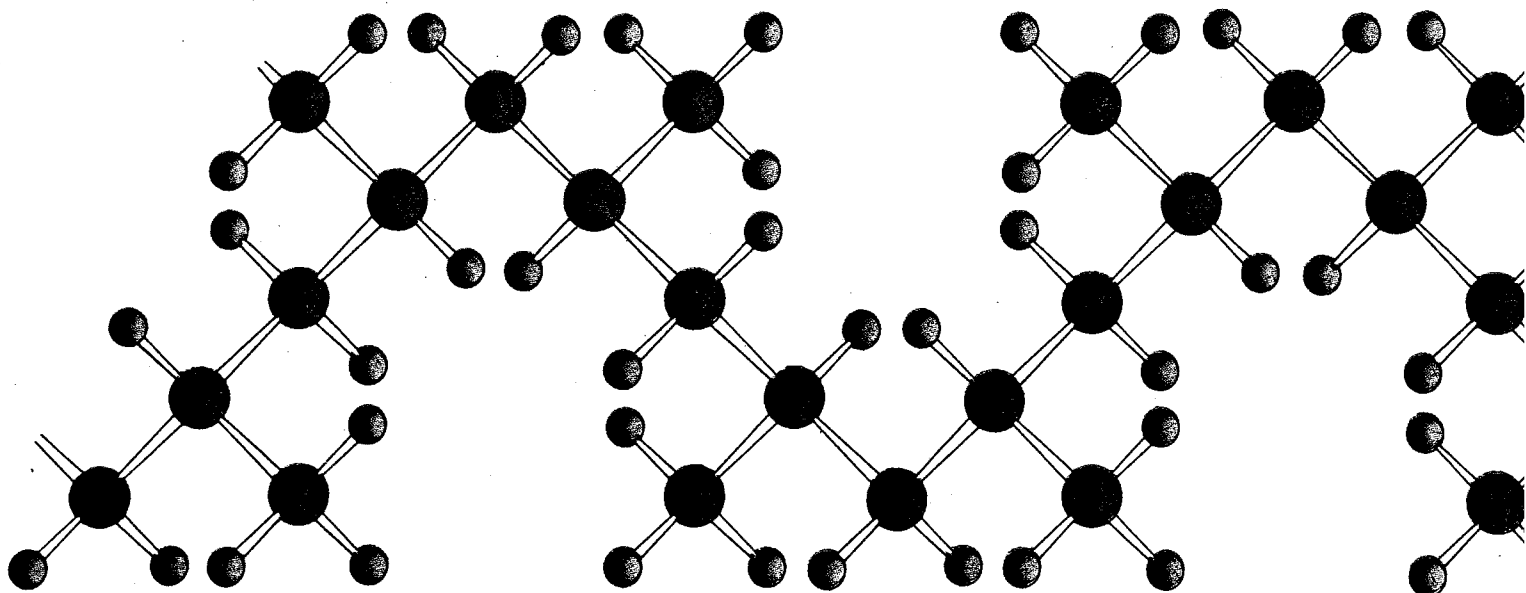
Vidíme, ako sme vzdialení od epochy a od metód Emila Fischera. Najprv bola predmetom skúmania konfigurácia, dnes je to určenie konformácie. Konfiguračná analýza nestratila na svojej dôležitosti, ale je to skôr zovšeobecnenie štruktúry, než iba údaj a primárny cieľ. Charakter tohto vývoja sa priamo viaže na rozličné techniky výskumu používané v súčasnosti, ktoré nám poskytujú informáciu o molekulovej konformácii ako priamy údaj (týka sa to najmä difraktometrických metód).

Termín izotaktický bol veľmi šťastne zvolený a rýchle sa rozšíril. V skutočnosti nie je veľmi ľahké — i keď nie nemožné — definovať štruktúru tohto typu konvenčnými prostriedkami klasickej organickej stereochemie. Po polypropyléne sa získali mnohé iné polyméry s izotaktickou štruktúrou (polybután, polystyrén atď.), ale veľmi skoro sa zistilo, že určité polyméry mali rozdielne štruktúrne charakteristiky. Z najzaujímavejších uvádzame polyméry syndiotaktické, v ktorých — ak sa reťazec zobrazí v tvare cik-cak alebo vo Fischerovej projekcii — bočný substituent je umiestnený raz na jednej, potom na druhej strane vzhľadom na reťazec (obr. 86).

Toto striedavé rozmiestnenie sa prvý raz zistilo na jednom z polymérov butadiénu a neskôr aj v niektorých vzorkách polypropylénu, ktoré sa získali v špeciálnych podmienkach, pri nízkej teplote (-70°C) a s inými metalorganickými katalyzátormi. V prvom prípade tvar reťazca určený röntgenovou analýzou je veľmi podobný rovinnému tvaru cik-cak a syndiotaktické rozloženie je jasne viditeľné, kým v druhom reťazci dostáva zložitý helikoidálny tvar, a len ak ho rozvineme, konfiguračná špecifikácia sa stáva zrejmom (obr. 87). Dnes sú známe dve kryštalické štruktúry syndiotaktického polypropylénu (druhá je podobná štruktúre polybutadiénu); konformačná analýza hovorí, že energia týchto dvoch foriem je prakticky rovnaká a preferencia jednej pred druhou je podmienená len interakciami so susednými molekulami.

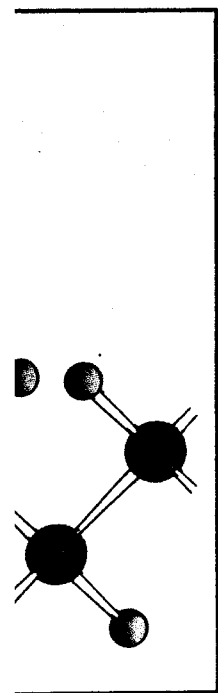
STEREOŠPECIFICKÉ POLYMERIZÁCIE

V období, ktoré nasledovalo po objavení prvých kryštalických polymérov, pripravili a skúmali sa stovky nových polymérov. Prevažná väčšina týchto produktov bola typu izotaktického, ale nechýbali ani iné možnosti. Izotaktický a syndiotaktický typ predstavujú v skutočnosti jednoduchšie prípady, ale nie jediné v makromolekulovej stereochemii.

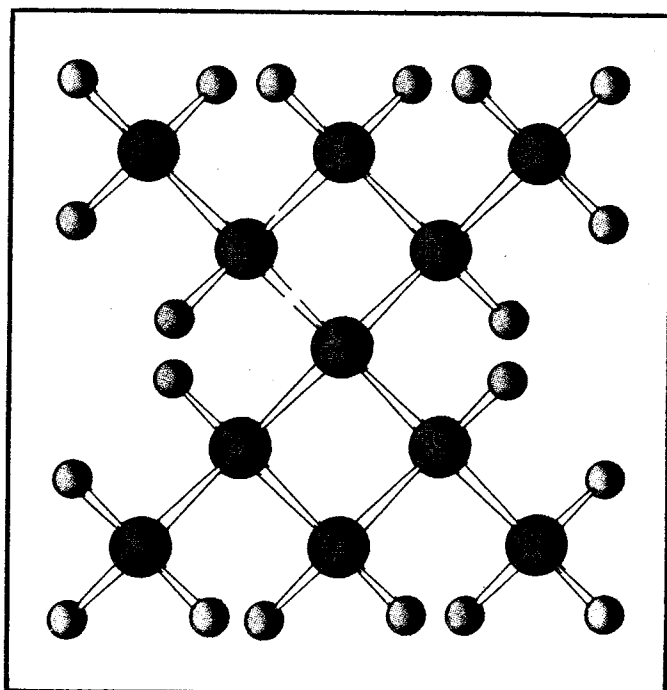


Pri butadiéne sa mohli predvídať štyri stereoregulárne polyméry a všetky sa pripravili v relatívne krátkom období (*obr. 88*). Butadién je zlúčenina s dvoma dvojitými väzbami a môže reagovať ako jednoduchý olefín (hovorí sa, že reaguje v polohách 1,2) alebo zložitejším spôsobom (v polohách 1,4). V prvom prípade sa získajú dve polymérne štruktúry s usporiadaním uvedeného typu, t. j. izotaktického a syndiotaktického. Keď však butadién reaguje v polohách 1,4, t. j. viaže sa na reťazec s prvým a posledným atómom uhlíka, každá monomérna jednotka hlavného reťazca obsahuje dvojitú väzbu, ktorá podmieňuje *cis-trans*-stereoizomériu. 1,4-*cis*-Polybutadiény a 1,4-*trans*-polybutadiény majú navzájom úplne odlišné fyzikálne vlastnosti; prvý predstavuje najlepší kaučuk, veľmi podobný prírodnému, kým druhý je kryštalickým polymérom s vysokým bodom topenia a málo pružný. Je tu prekvapujúca analógia s prírodou; i kaučuk získavaný z *Hevea brasiliensis* a gutaperča majú to isté zloženie (v tomto prípade ide o dva polyizoprény), ale úplne odlišné vlastnosti. Príčinu odlišného správania sa treba hľadať ešte v *cis-trans*-izomérii. Kaučuk je 1,4-*cis*-polyizoprén, kým gutaperča je *trans*-izomér.

V roku 1958 sa získali prvé polyméry diizotaktické, a to špeciálnou metódou izotopového značkovania, t. j. použili sa molekuly propylénu, ktoré obsahovali v určitých polohách atómy deutéria. V monomérnych jednotkách týchto polymérov sú dva rozličné typy substituentov (atóm deutéria a metylová skupina) a každý je v polyméri rozložený izotaktickým spôsobom alebo obsadzuje tú istú polohu vzhľadom na reťazce a iné substituenty (*obr. 89*). Potom nasledovali početné polytaktické polyméry; osobitne sa môžu kombinovať rozličné *izo-syndio*-možnosti s *cis-trans*-izomériu butadiénov, čím sa získajú zložitejšie štruktúry.



Obr. 87. Zložitá konformácia reťazca syndiotaktického polypropylénu v kryštalickom stave. Okrem tejto helikoidálnej formy jestvuje ešte rovinná štruktúra cik-cak.

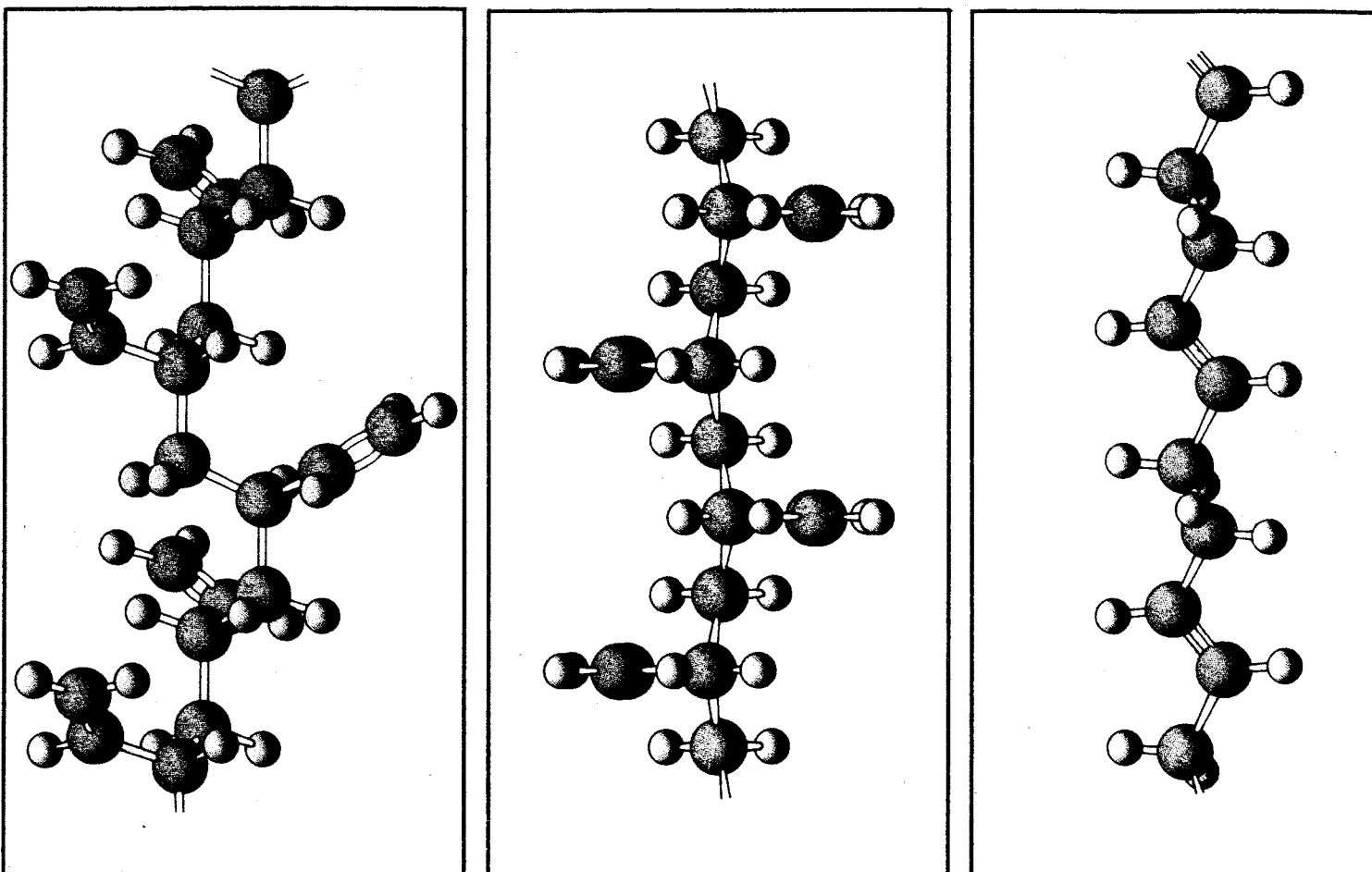


Výsledky tu načrtnuté sú veľmi dôležité pri výklade mechanizmov polymerizácie, ktorá je v základe často opakovanou adičnou reakciou a môžeme ju skúmať pomocou kritérií, uvedených v V. kapitole. Experimenty, ktoré sme uskutočnili, ukázali, že vo väčšine prípadov má adícia sterický priebeh typu *cis*- (ako oxidácia olefínov s manganistanom) a podľa všetkého uplatňuje sa tu cyklický mechanizmus alebo prinajmenšom priama interakcia medzi reťazcom pri jeho narastaní, metalorganickým katalyzátorom a vstupujúcim monomérom.

Stupeň stereošpecifickosti polymerizácií je veľmi vysoký (i vyšší než 99 %, ako to vychádza zo spektroskopických meraní); môžeme sa teda pýtať, čo je príčinou tejto takej vysokej pravidelnosti pri porovnaní s veľkým počtom organických reakcií.

Z formálneho a geometrického hľadiska na úrovni nevyhnutných, i keď nie dostačujúcich podmienok, priebeh je dostatočne jasný; propylén a mnohé iné monoméry sú prochirálné v zmysle, ktorý sme už prv vysvetlili, t. j. dajú sa rozdeliť na dve polovice, ktoré sú navzájom zrkadlovými obrazmi. Môžeme tak rozšíriť pravú i ľavú stranu. Polyadícia, ktorá sa uskutočňuje vždy na strane jedného určitého znamienka, vedie k izotaktickému polyméru, no ak sa adícia uskutočňuje raz na jednej, potom na druhej strane, vzniká polymér syndiotaktický (obr. 90).

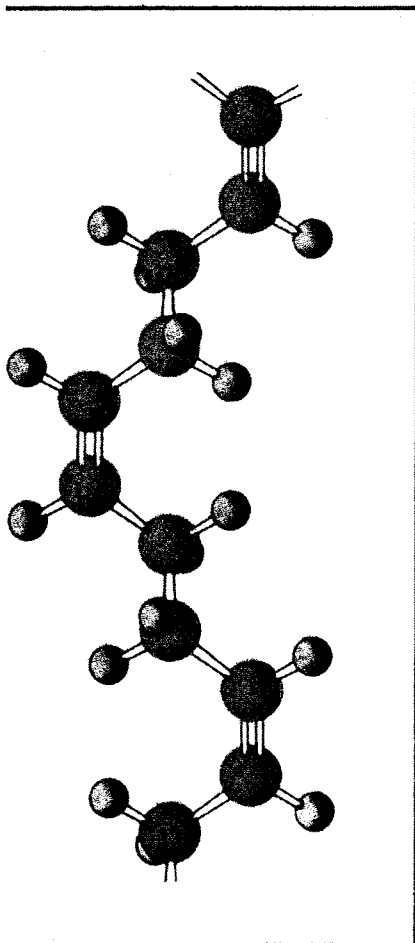
Na úrovni účinných fyzikálnych príčin problém je ešte otvorený a jeho rozriešenie nie je ľahké. Jestvujú dve hypotézy, ktoré pristupujú korektne k tejto otázke. Pravidelnosť štruktúry môžeme prisúdiť asymetrickej indukcii, vyvolanej polymérnym reťazcom; ten totiž skutočne obsahuje početné atómy asymetrickeho uhlíka a pre javy diastereoizomérie, ktoré sme opísali v predchádzajúcej kapitole, sa dá predvídať, že jedno z dvoch



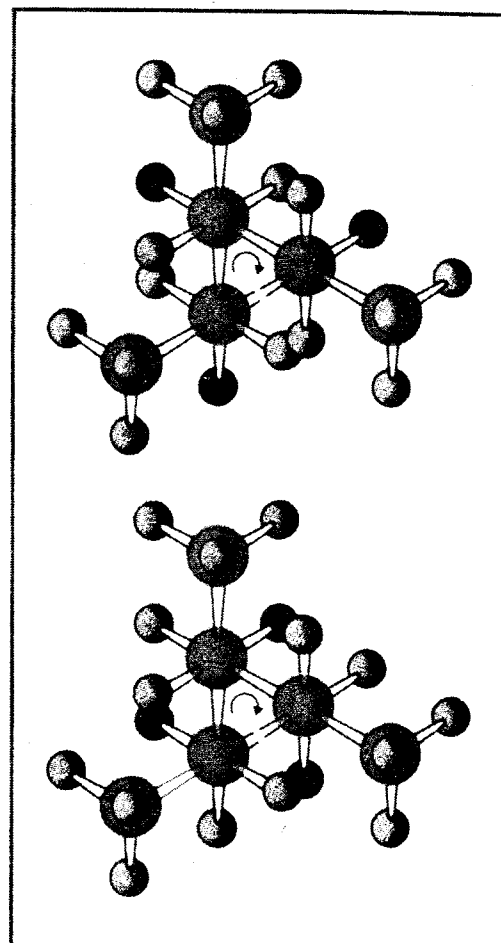
opakovaní — izotaktické alebo syndiotaktické — bude uprednostnené v určitých experimentálnych podmienkach. Tieto podmienky, t. j. voľba rozpúšťadla, teplota, použitie určitých katalyzátorov, sú faktormi, ktoré spolupôsobia pri predurčení osobitného mechanizmu reakcie, ale rozhodujúcou zo stereochemického hľadiska by bola priama účasť reťazca v prechodnom stave pri narastaní.

Podľa druhej hypotézy sterická regularita sa zase prisudzuje prevažne katalyzátorom. Lepšie katalytické systémy pre polymerizáciu propylénu sú heterogénne alebo obsahujú nerozpustné kryštalické zlúčeniny (napr. chlorid titaničitý), na povrchu ktorých sa uskutočňuje reakcia. V chloride titaničitom typu α každý atóm titánu je obkľúčený šiestimi atómami chlóru a každý z nich je viazaný na dva rozličné atómy titánu tak, že sa vytvára lokálna symetria typu D_3 . V tejto grupe symetrie nie sú alternantné osi symetrie, čo je, ako vieme, podmienkou pre existenciu enantiomorfných opticky aktívnych zlúčenín (*obr. 91*). Atómy titánu patria striedavo k typu D a typu L a koordinácia monoméru na jeden z týchto atómov (napr. so znamienkom D) sa uskutoční preferovane s jednou stranou (s pravou alebo ľavou). Postupné napojenie koordinovaného monoméru na polymérny reťazec mení prochiralitu propylénu na efektívnu asymetriu; ak sa koordinácia uskutočňuje vždy na tom istom atóme titánu alebo na atómoch toho

Obr. 88. Štyri stereoregulárne polybutadiény: 1,2-izotaktický (s trojitou skrutkovicou), 1,2-syndiotaktický (približne rovinný tvaru cik-cak), 1,4-trans-polybutadién (má podobnú štruktúru ako gutaperča) a napokon 1,4-cis-polybutadién (podobný prírodnému kaučuku).



Obr. 89. Jednoduchšie diizotaktické polyméry (so štruktúrou dvojnásobne izotaktickou) sa získali zavedením atómov deutéria do molekuly propylénu v definovaných polohách. Dva polyméry erythro a treo-diizotaktické majú rozličné spektroskopické vlastnosti, pretože majú rozličné pravidelné rozloženie atómov deutéria.

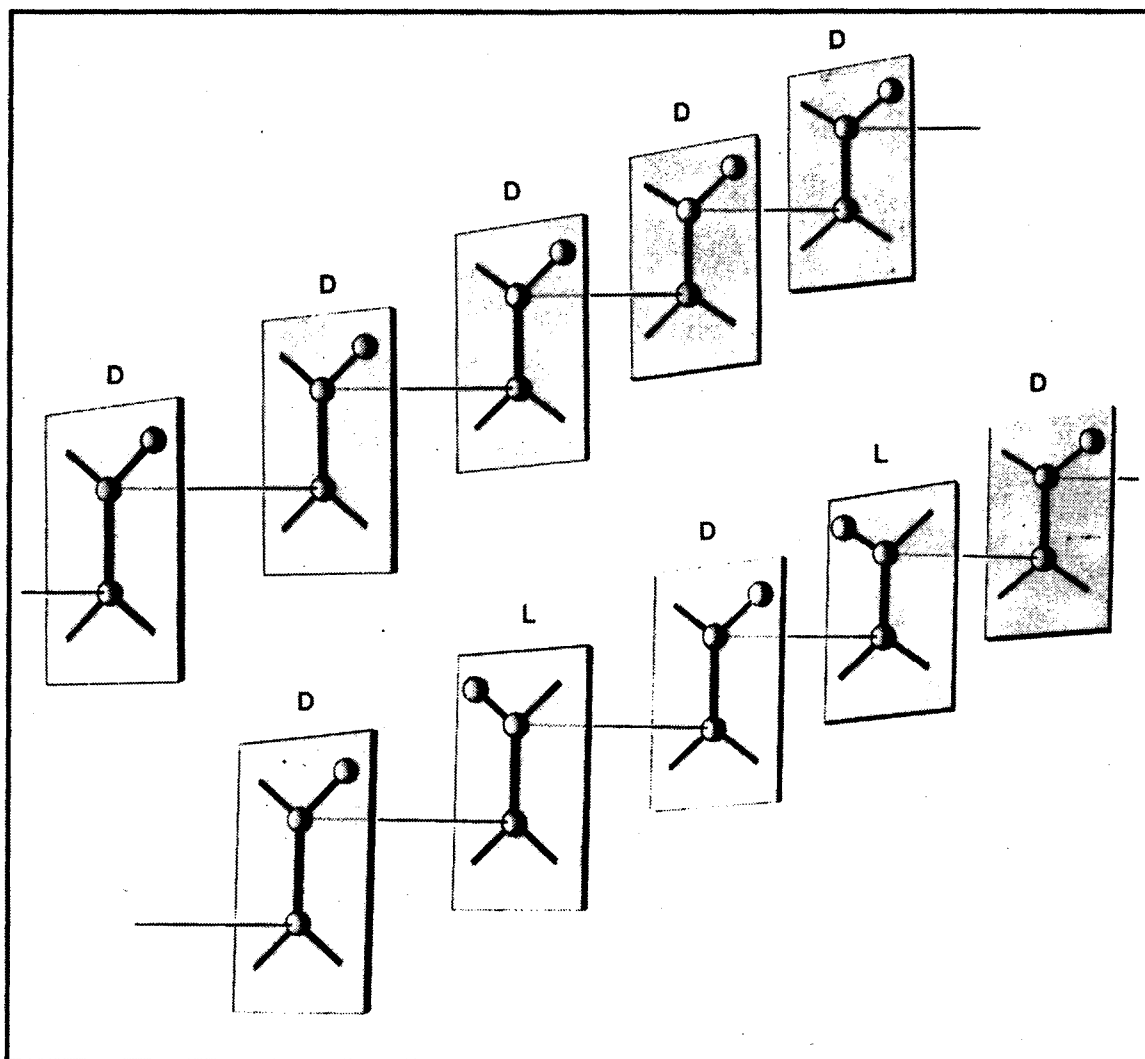


istého znamienka, relatívne rozloženie substituentov v polyméri bude vždy rovnaké a výsledný polymér bude izotaktický.

Pravdepodobne obidve hypotézy zodpovedajú skutočnosti v niektorých osobitných prípadoch, ale závery nemožno tak ľahko zovšeobecňovať pre veľké rozličnosti situácií. Faktory, ktoré sú často rozhodujúce pre stereochemický výsledok, v iných prípadoch sú úplne neúčinné. Môže sa tiež stať, že obidva faktory, t. j. asymetrická indukcia vyvolaná reťazcom alebo katalyzátorom, pôsobia súčasne a aspoň v určitých prípadoch sú obidva účinné. K definitívnemu riešeniu týchto neistôt môžu azda priviesť polymérne štruktúry neusporiadané alebo len čiastočne usporiadané (také polyméry sa nazývajú ataktické a stereobloky). Typ sterických nepravidelností a ich distribúcia pozdĺž reťazca závisia v skutočnosti od mechanizmu polymerizácie. No tento problém v súčasnosti ešte presahuje hranice experimentálnych možností.

MECHANICKÉ VLASTNOSTI POLYMÉROV

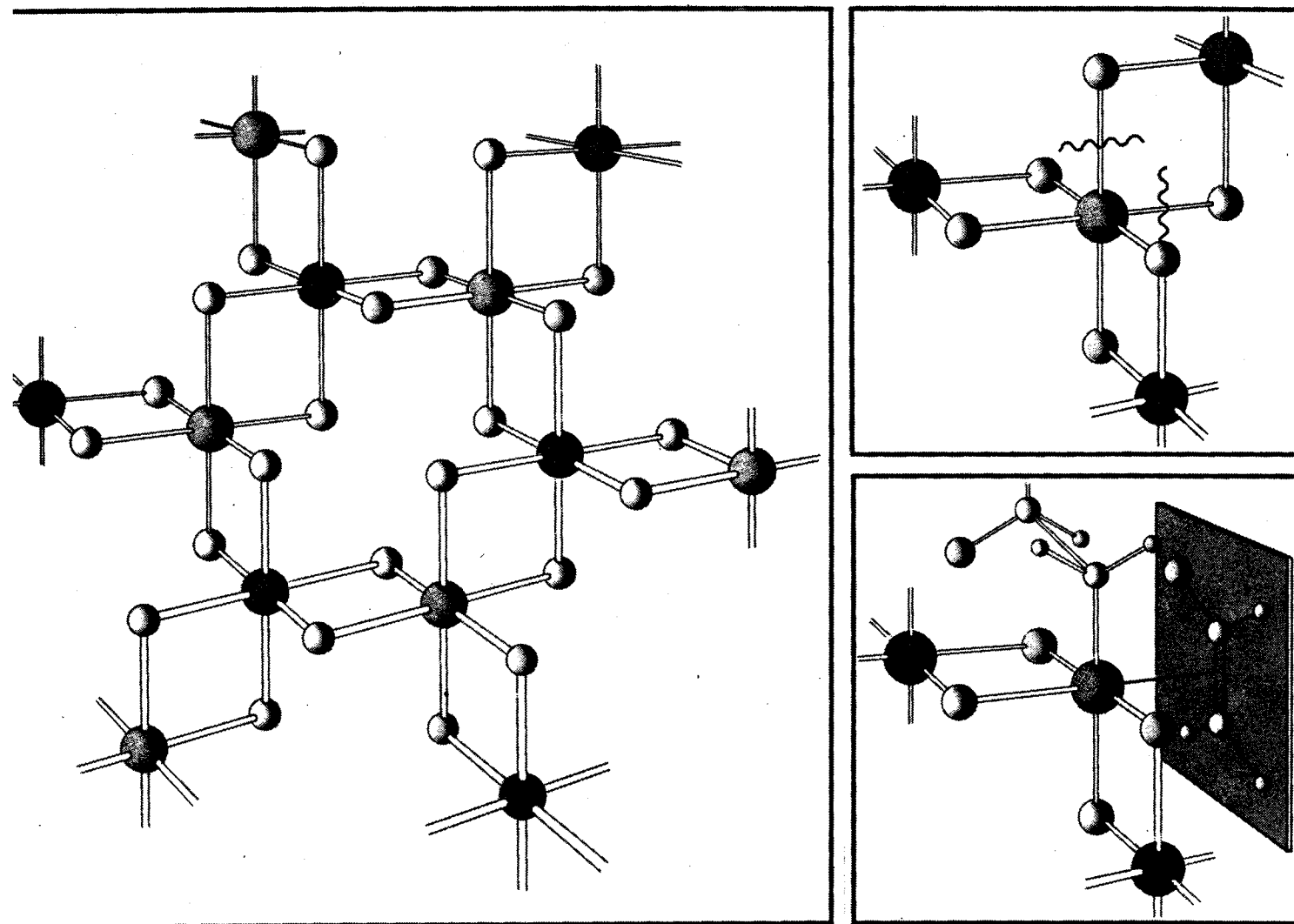
Keď sa roztok polyméru nechá pomaly kryštalizovať, získajú sa podivuhodné najjemnejšie kryštály hexagonálneho tvaru, viditeľné v elektrónovom mikroskope (obr. 92). Reťazce polyméru sú rozložené inak, než by sme



Obr. 90. Stereochémiu polymerizácie môžeme vysvetliť zavedením dvoch parametrov, a to typu adície na dvojitú väzbu (*cis* alebo *trans*) a napojením sa monoméru na rastúci reťazec. Propylén a iné monoméry reaguje vždy tou istou stranou, vzniká polymér izotaktický, ak reguluje striedavo obidvoma stranami, vinylového typu sú prochirálné, môžeme ich rozdeliť na dve navzájom enantiomorfné časti. Ak monomér vzniká polymér syndiotaktický. Na obraze je znázornený ako príklad typ adície *trans*.

mohli predpokladať, a to pozdĺž hexagonálnej osi, ktorá spadá do smeru kratšieho rozmeru kryštálu; ukladajú sa v medziach extrémov a niekoľkonásobným poprehýbaním na seba vytvárajú akýsi druh veľmi úzkeho nafukovacieho vreca.

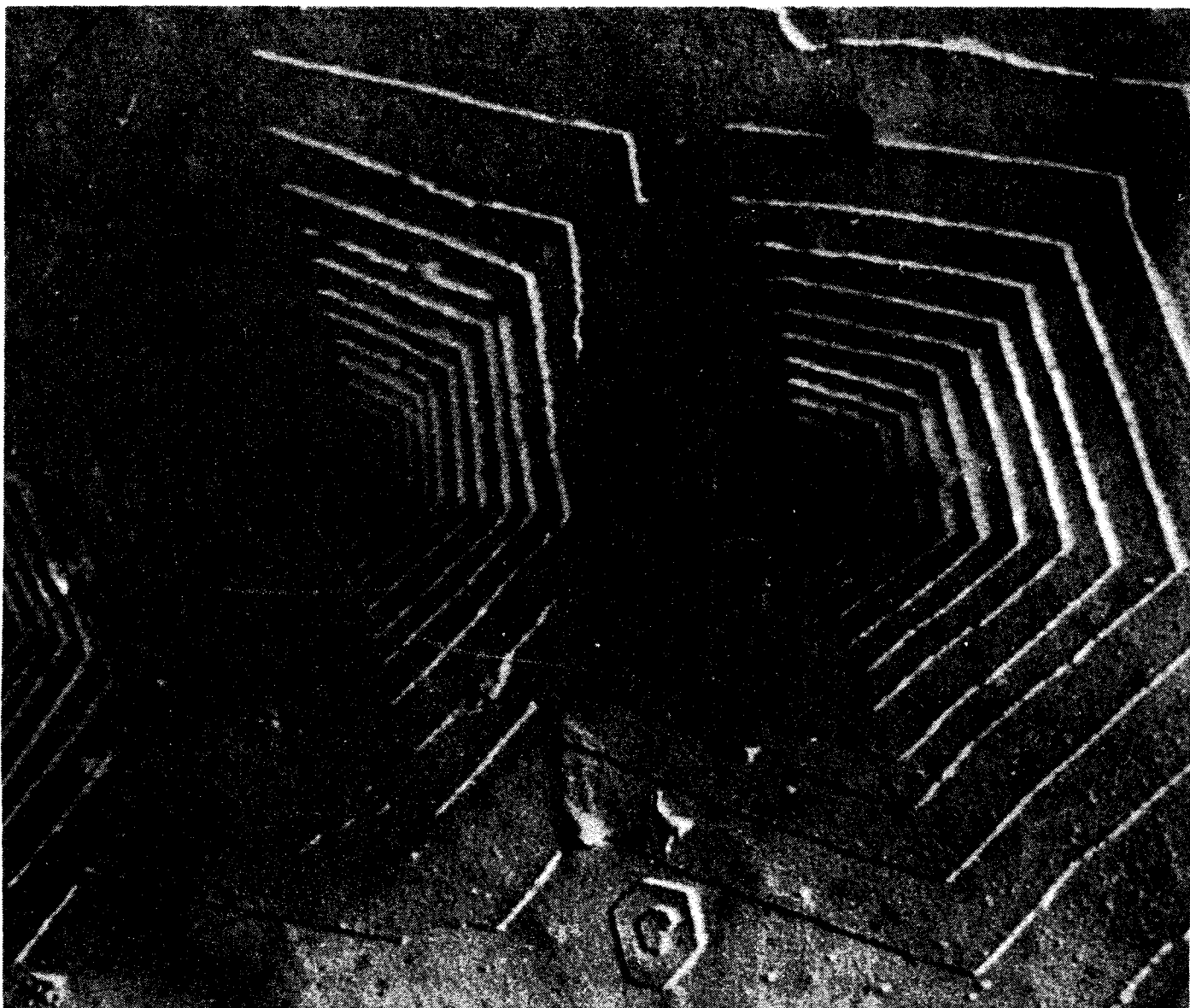
Interpretácia štruktúry kryštálov v doštičke polyméru, ktorá sa zakladá na menej jemných postupoch (takých, ktoré sa používajú v priemyselných technikách), je zložitejšia a nie je jednoznačná. Prevláda hypotéza, že kryštáliky sú tvorené rozličnými molekulami, t. j. sú intermolekulového a len čiastočne intramolekulového typu (obr. 93). Kryštáliky sú rozložené náhodne a orientované do všetkých smerov; medzi nimi sú amorfné zóny. Ak sa však doštička natiahne v smere jedného z väčších rozmerov, reťazce sa ireverzibilne ukladajú jeden na druhý tak, aby sa kryštáliky orientovali do smeru ťahu. Takto orientovaná doštička má oveľa väčšiu odolnosť proti



Obr. 91. Fragment kryštalickej bunky chloridu titanitého typu ω . Štruktúra je lokálne disymetrická, so striedaním atómov opačného znamienka (označené svetlejšími a tmavšími guľôčkami). Najvyššia sterická regularita izotaktického polypropylénu by sa mohla vysvetliť faktom, že každý reťazec rastie na atóme titánu určitého konfiguračného znamienka, a že monomér sa koordinuje na takom atóme vždy tou istou stranou.

deformáciám než pôvodná. Ďalšie predlžovanie je v určitých medziach dokonale reverzibilné, t. j. do prerušenia pôsobiacej sily deformácia je zadržovaná pružnosťou reťazca. Ak je však pôsobiaca sila veľká, prekoná stupeň súdržnosti medzi molekulami, ktoré sa navzájom oddelia, a fólia sa roztrhne.

Súdržnosť medzi molekulami je oveľa väčšia, keď tvoria kryštalickú sieť, než keď sú rozložené neusporiadané v stave viac alebo menej amorfnom. Mechanické vlastnosti kryštalických polymérov sú preto rozličné a zvyčajne lepšie, než aké majú amorfné polyméry toho istého chemického zloženia (*obr. 94*). Rozdiely sa týkajú vlastností zdanlivo navzájom veľmi odlišných, akými sú tiež zlomenia, rozpustnosť a bod topenia, ale všetky možno previesť na ten istý faktor, t. j. na stabilitu kryštalickej stavby a na moleku-



Obr. 92. Fotografia monokryštálu polyoxymetylénu, zhotovená pomocou elektrónového mikroskopu. Proti očakávaniu, makromolekuly sú rozložené kolmo na rovinu najväčšieho rozmeru kryštálu (foto General Electric Company).

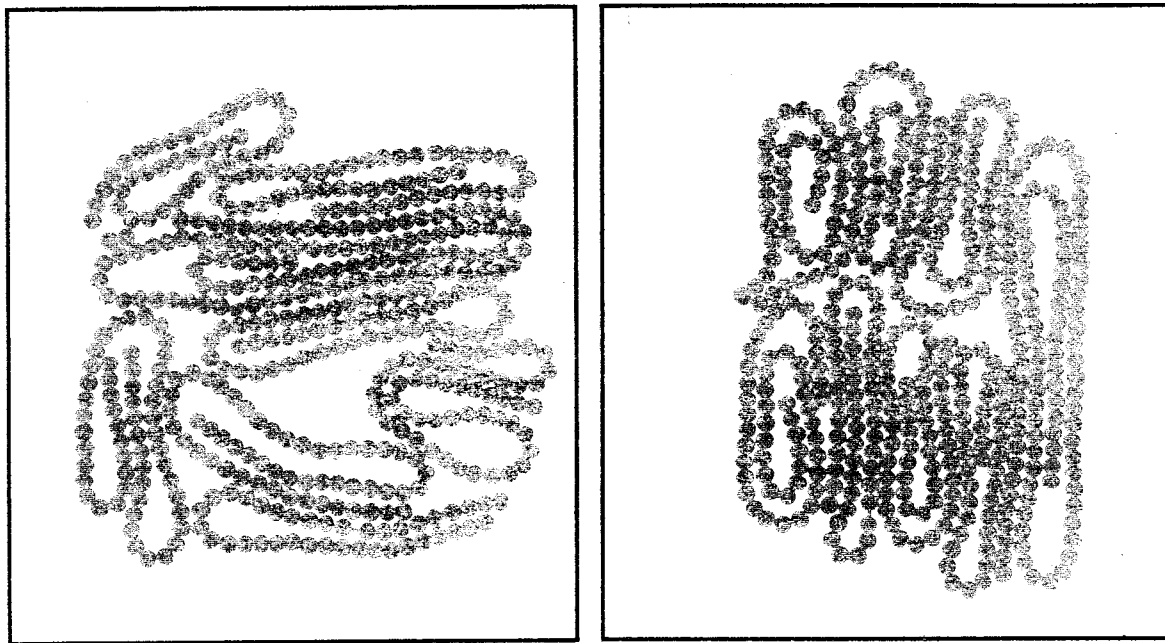
lové súdržné sily. Čím výraznejší je kryštalický charakter polyméru — pri rovnosti iných podmienok — tým vyššia bude tiaž zlomenia (t. j. bude potrebná väčšia sila na zlomenie vzorky) a analogicky menšia rozpustnosť (pretože práca, ktorú musí rozpúšťadlo vykonať, aby molekuly od seba oddelilo a uviedlo do neusporiadaného stavu, je väčšia) a vyšší bod topenia. Tieto dva javy, rozpúšťanie a topenie, sa na seba navzájom striktnie viažu, topenie môžeme skutočne považovať za rozpúšťanie tuhého polyméru v tom istom už roztopenom polyméri.

Ak sa máme správne vyjadriť, musíme povedať, že pre amorfný polymér nemožno definovať ani bod topenia v pravom zmysle slova (bod topenia sa v skutočnosti definuje ako prechod z kryštalickej fázy na amorfnú

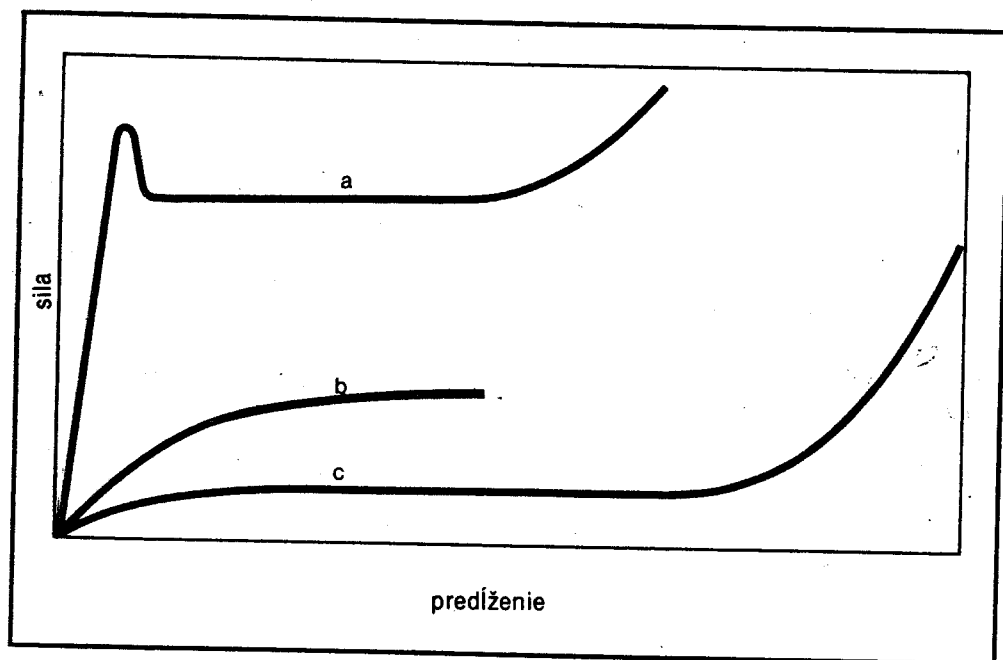
alebo kvapalnú). Prechod medzi stavom zdanlivo tuhým a kvapalným sa neuskutočňuje diskontinuálne, ale postupným zmenšovaním viskozity. Predsa však možno definovať bod prechodu do sklovitého stavu, pod ktorým amorfný polymér je krehký a pod účinkom dynamickej sily sa ľahko láme — naopak, nad ním je zase elastický alebo plastický (podľa toho, či je deformácia reverzibilná, alebo nie).

Kryštalický charakter, alebo lepšie vysoký bod topenia, nie je zase vítaný, keď chceme zvýšiť elastické vlastnosti polyméru, t. j., ak chceme mať silné predĺženie rýchle reverzibilné a súčasne značnú rezistenciu proti maximálnym predĺženiam. Keď chceme dosiahnuť takýto výsledok, musíme mať produkty, ktorých bod topenia a prechodu do sklovitého stavu sú pod bodom ohnutia; v pokoji alebo slabým pôsobením sily kaučuk je amorfný, ale so vzrastom pôsobiacej sily zvyšuje sa i bod topenia polyméru. V týchto podmienkach kaučuk kryštalizuje a tento proces zvyšuje jeho rezistenciu. Ak prestane pôsobiť sila, bod topenia sa znižuje, polymér sa opäť stáva amorfným a rýchle nadobúda pôvodné rozmery.

S týmito vlastnosťami sa môžeme stretnúť pri určitých homopolyméroch, akými sú 1,4-*cis*-polyizoprén (prírodný kaučuk) a 1,4-*cis*-polybutadién, no polymér ich môže nadobudnúť aj kopolymerizáciou, t. j. miešaním dvoch rozličných monomérov pred polymerizáciou. Napríklad kopolymerizáciou etylénu s propylénom získame kaučuk dobrej kvality; navyše, jeho charakteristiky možno modifikovať menením percentuálneho obsahu



Obr. 93. V doštičkách, čiastočne kryštalických, sú usporiadané oblasti, v ktorých sú makromolekuly navzájom paralelne umiestnené a iné oblasti sú neusporiadené. Keď sa doštička natiahne, osi rozličných kryštálov zaujmú polohy v smere ťahu a stávajú sa paralelnými. Týmto procesom sa mechanické vlastnosti polyméru značne zlepšia.



Obr. 94. Mechanické vlastnosti rozličných typov polyméru sú znázornené na tomto diagrame závislosti pôsobenia sily od predĺženia. Je zobrazené typické správanie sa kryštalického polyméru (a), amorfného (b) a kaučuku (c). Najväčšia tiaž zlomenia sa pozoruje pri kryštalických produktoch, kým najväčšie predĺženie sa javí pri kaučukoch.

obidvoch polymérov. Mechanické vlastnosti kopolyméru v skutočnosti nie sú priemerom vlastností obidvoch homopolymérov, t. j. v našom prípade polyetylénu a polypropylénu, ale sa tu silne prejavia nepravidelnosti, zavedené do štruktúry, ktoré znižujú stabilitu kryštalickej stavby a znižujú bod topenia o 100 až 200 °C.

Vlastnosti kaučuku sa pozoruhodne zlepšia, ak sa eliminujú ireverzibilne pohyby plastického typu. Vzájomné pohyby makromolekúl sa môžu zamedziť, ak sa molekuly upevnia pomocou mostíkov alebo chemických väzieb; to je základom procesov vulkanizácie, v ktorých naviazanie síry a iných zlúčenín umožňuje premeniť potenciálny elastomér na kaučuk vhodný pre priemysel.

Procesy spracovania termoplastických polymérov sa všeobecne skladajú z topenia alebo rozpustenia vo vhodných rozpúšťadlách a z nasledujúceho formovania predmetov, ako sú vlákna, platne, lisované výrobky atď. I v kvapalnom stave sa makromolekuly radikálne líšia od zlúčenín s nízkou relatívnou molekulovou hmotnosťou, predovšetkým viskozitou, s ktorou je spojená napr. schopnosť vytvárať vlákna, ktoré po stuhnutí a pretiahnutí predstavujú dobre známe syntetické vlákna (nylon, orlon, merklon atď.). Na molekulovej úrovni viskozita je podmienená veľkými rozmermi jednotlivých molekúl a okolnosťou, že v kvapalnom stave sú tieto navzájom popreplietané.

Okrem praktických aspektov štúdium polymérov v kvapalnom stave, a najmä v roztoku, je veľmi dôležité na získanie informácií o reálnom stave

makromolekul v podmienkach, ktoré sa veľmi líšia od podmienok v kryštáloch. V rozpúšťadle, ktoré neinteraguje s polymérom, makromolekula nadobúda tvar viac alebo menej guľový, podobný kĺbku vlny, privedmi voľne zmotanému.

Izotaktický polymér (napr. polypropylén) má v kryštalickom stave helikoidálnu konformáciu, ktorá zodpovedá minimu energie. No v procesoch topenia a rozpúšťania sa neusporiadanosť systému vzrastá, makromolekuly sa navzájom oddeľujú, prehýbajú jedna cez druhú a dostávajú v niektorých miestach tvar konformácií odlišných od konformácií v potrojnej skrútkovici. V tomto procese molekula prechádza do stavu bohatšieho na vnútornú energiu, ale tomuto ešte patrí entropický príspevok, ktorý stabilizuje čiastočne neusporiadaný stav v porovnaní so stavom dokonale pravidelným. Problém je veľmi podobný problému konformácií butánu, o ktorom sme už písali v III. kapitole, a skúma sa metódami formálne analogickými, i keď z matematického hľadiska zložitejšími. Preto polypropylén v roztoku nie je prítomný vo forme neohybných špirál, ale nie je ani úplne neusporiadaný. Udržiava si náznak tvaru konformácie, ktorú má v kryštáloch; reťazec bude mať v určitej dráhe tvar helikoidálny, potom nasleduje inverzia, ďalej krátky pohyb helikoidálny opačného znamienka, ďalšia inverzia atď. Tento opis má svoj pevný experimentálny základ v štúdiu opticky aktívnych polymérov. Hodnotu optickej aktivity a jej zmenu s teplotou alebo s dĺžkou vlny použitého svetla možno merať vo vzťahu k osobitným lokálnym konformáciám polyméru, z ktorých možno usúdiť na tvar samotnej makromolekuly.

VII

Biologické makromolekuly

Všetko to, čo sme napísali o probléme syntetických makromolekul, nám pomerne uľahčí výklad pri skúmaní jedného z najkrajších a najzaujímavejších problémov chemického výskumu, a to štúdium štruktúry a vlastností polymérov biologického pôvodu. Ako sme už mali príležitosť pozorovať, veľká časť hmoty, prítomnej v živých organizmoch, živočíšnych i rastlinných, má makromolekulový charakter. Iba vysoká relatívna molekulová hmotnosť podmieňuje v zlúčeninách uhlíka charakteristickú rezistenciu a flexibilitu, nevyhnutnú na odolanie mechanickému účinku, ako je pri celulóze rastlín, alebo im udeľuje vlastnosti semipermeability, ktoré umožňujú reguláciu zložitých rovnováh vody a výživy buniek a tkanív. A ako uvidíme neskôr, je to osobitná zložitosť makromolekulových štruktúr, ktorá dovoľuje určitým aglomerátom atómov nahromadiť informácie tvoriace základ genetických procesov.

Z hľadiska chemického, ako aj štruktúrneho a funkčného zloženia, prírodné polyméry sa všeobecne delia na štyri triedy, a to na uhľovodíkové polyméry, ako kaučuk a gutaperča (o ktorých sme už napísali), sacharidy, proteíny a nukleové kyseliny. I keď sa súčasný trend (nielen trend, ale i dôležitosť skúmaných problémov) usiluje zdôrazniť výskum proteínov a nukleových kyselín, nemôžeme zabudnúť na rozvinutý problém, ktorý predstavujú sacharidy, škrob a celulóza v celej ekonómii života na zemi.

O probléme glukózy sme už napísali. Fotosyntéza chlorofylom, čo je proces, v ktorom sa z vody a kyslíčnika uhličitého tvorí glukóza a všetky jej polyméry, je najdôležitejším chemickým procesom na zemi. Poľnohospodárstvo, výroba potravín a mnohé odvetvia priemyslu priamo od nej závisia. No, ak odhliadneme od ľudskej ekonómie, cukry a chlorofylová fotosyntéza mali rozhodujúci podiel pri ustálení terajšej zložitej prírodnej rovnováhy. Jedným z produktov chlorofylovej reakcie je kyslík, plyn nevyhnutný pre naše dýchanie a pre všetky procesy spaľovania. Nezdá sa, že by tento plyn bol v prvotnej atmosfére zastúpený v prevažujúcom množ-

stve, bol vyprodukovaný z veľkej časti chlorofylovými procesmi. Môžeme teda povedať, že život v tej podobe, ako ho poznáme na zemi dnes — t. j. život aeróbny — sa viaže dvojnásobne na prítomnosť cukrov, ktoré sú zásobníkmi chemickej energie a súčasne generátormi kyslíka.

Nevnikneme úplne do osobitností biochemickej činnosti prírodných polymérov; namiesto toho sa pousilujeme zistiť, ako i na tomto poli, ktoré sa z mnohých hľadísk len zdá byť svetom o sebe tajomným a prekvapujúcim, platia a účinne pôsobia tie isté všeobecné pravidlá štruktúry a chemickej dynamiky, o ktorých sme hovorili na predchádzajúcich stranách.

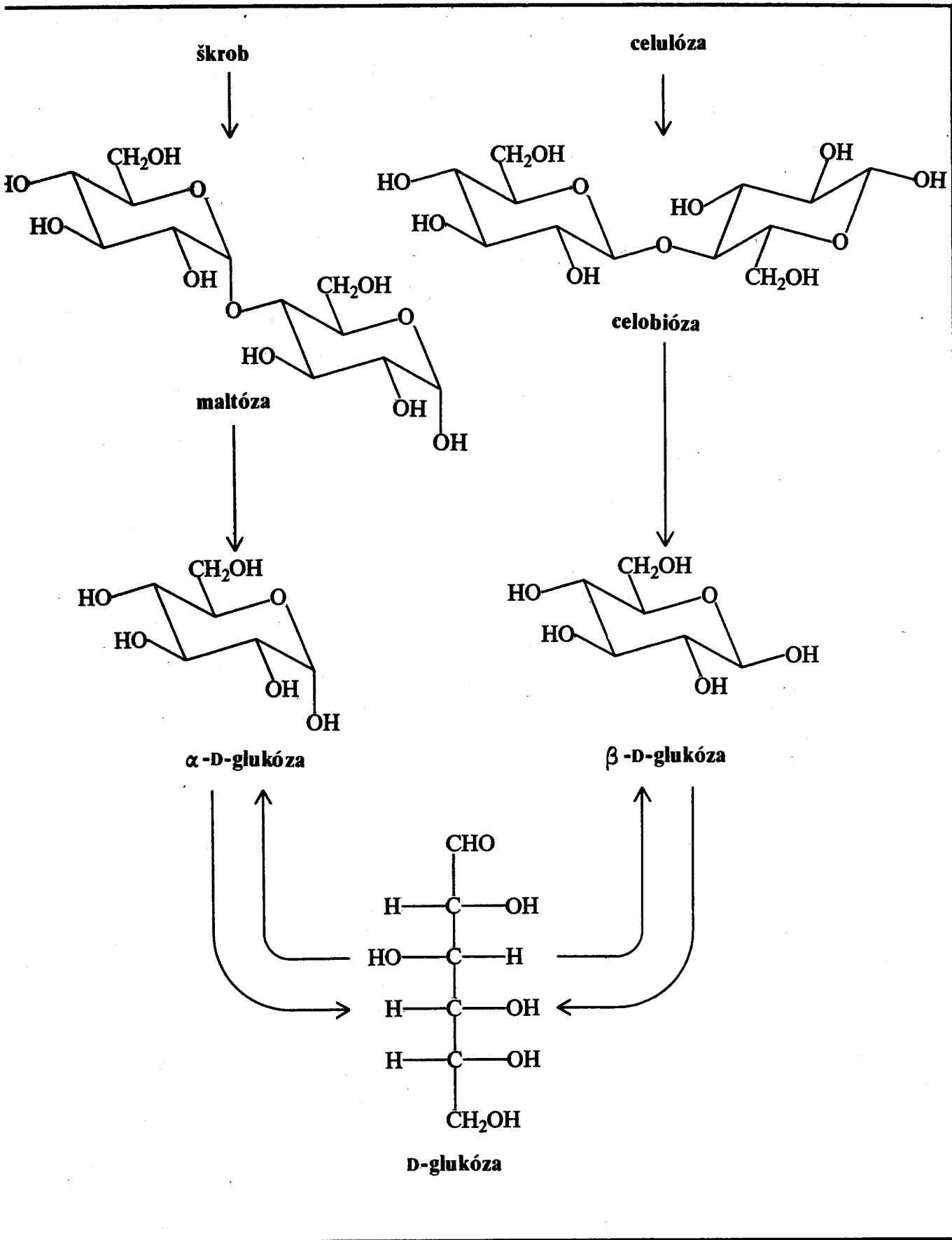
POLYSACHARIDY

Keď podrobíme celulózu a škrob drastickému zásahu pôsobením špeciálnych enzýmov alebo kyselín, t. j. podrobíme ich hydrolýze, ktorá je správaná trhaním reťazca, dostaneme produkt nám dobre známy, a to D-glukózu. Môžeme ju považovať za základnú jednotku makromolekulovej stavby, ktorú sme nazvali monomérou jednotkou alebo jednotkovým základom celej štruktúry. Celulóza a škrob sú polymérami glukózy alebo polysacharidmi a mohli by sme sa pýtať, prečo sa tak silne navzájom odlišujú? Škrob je základom ľudskej výživy, kým celulóza nie je stráviteľná ani prispôsobiteľná pre človeka, má však význam ako vata a ľan. Škrob je nepatrne kryštalický, vo vode napučíava a ľahko tvorí gélovitú substanciu.

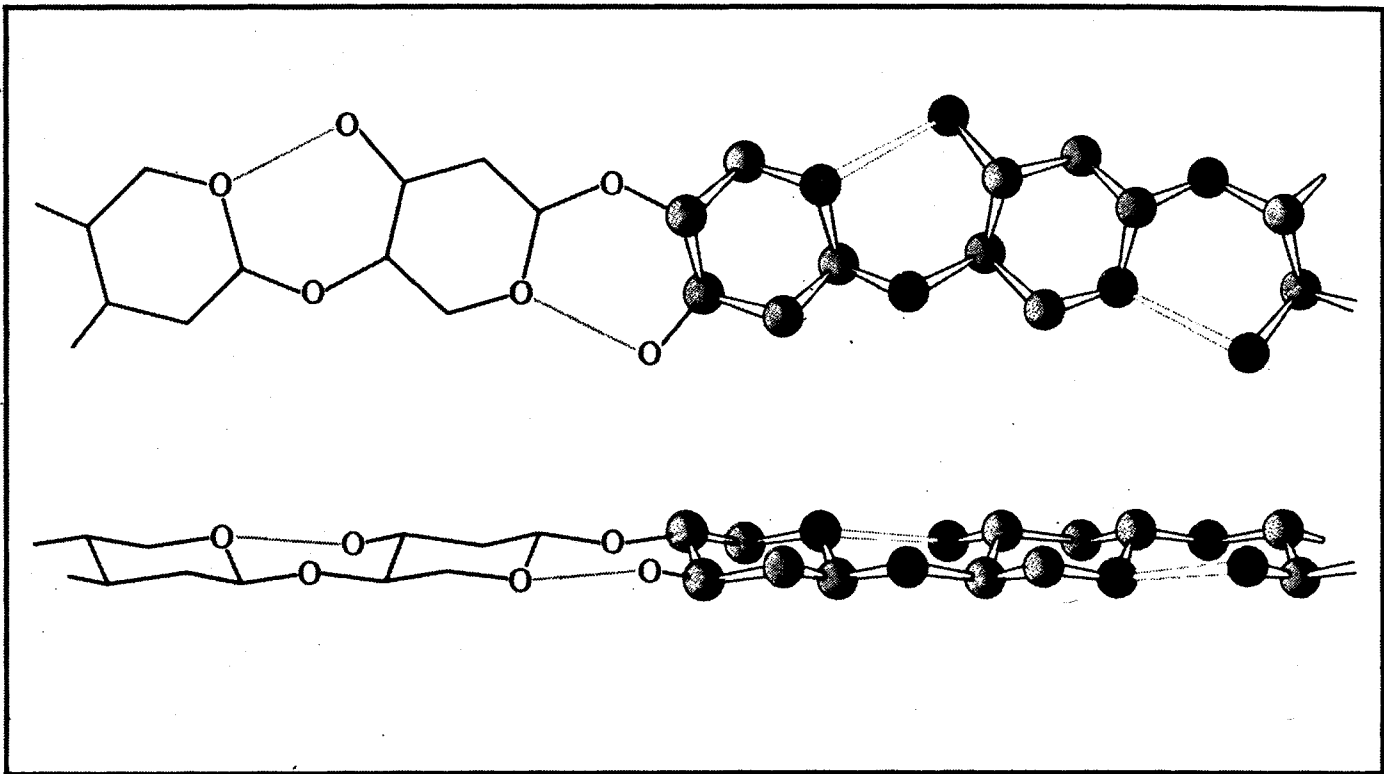
Možno to vysvetlíť pomocou stereochemických termínov, a to na príklade štruktúry dvoch produktov. Ak dané dva polysacharidy hydrolyzujeme v miernych podmienkach, dostaneme dva charakteristické produkty, z ktorých každý sa skladá z dvoch molekúl glukózy, a to celobiózu z celulózy a maltózu zo škrobu. Tieto dva polysacharidy sa odvodzujú z β - a α -glukózy, t. j. z dvoch cyklických foriem, v ktorých jestvuje jednoduchý cukor (obr. 95). α - a β -Glukóza sú navzájom diastereoizomérmi (v názvosloví cukrov sa nazývajú anomérami; to je termín, ktorý je zahrnutý vo všeobecnejšom pojme diastereoizomér). Situácia je tu podobná ako pri kaučuku a gutaperči, o ktorej sme už napísali, alebo pri 1,4-*cis*-polybutadiénoch a 1,4-*trans*-polybutadiénoch. V obidvoch dvojiciach polymérov monomérou jednotkou je tá istá, ak ide o základnú chemickú štruktúru; rozdiely sú iba v priestorovej orientácii rozličných substituentov, t. j. *cis-trans*- v kaučukoch a ekvatoriálnej, alebo axiálnej v celulóze a škrobe.

Výskum štruktúry celulózy, škrobu a ich derivátov, uskutočnený modernšími technikami (röntgenografická analýza, nukleárna magnetická rezonancia, infračervená spektroskopia) úplne potvrdil opísaný dualizmus a umožnil špecifikovať oblasť ich rozdielneho správania sa.

Zistilo sa, že celulóza sa skladá z postupnosti kruhov β -glukózy v stoličkovej konformácii, v ktorej sú všetky substituenty ekvatoriálne; osobitnú neohybnosť a odolnosť vlákien podmieňuje, že sa v skutočnosti dvojnásobne reťazia monomérou jednotky, ktoré za sebou nasledujú. Jedny vytvárajú kovalentné väzby a druhé vodíkové (obr. 96). Tento typ väzby je veľmi



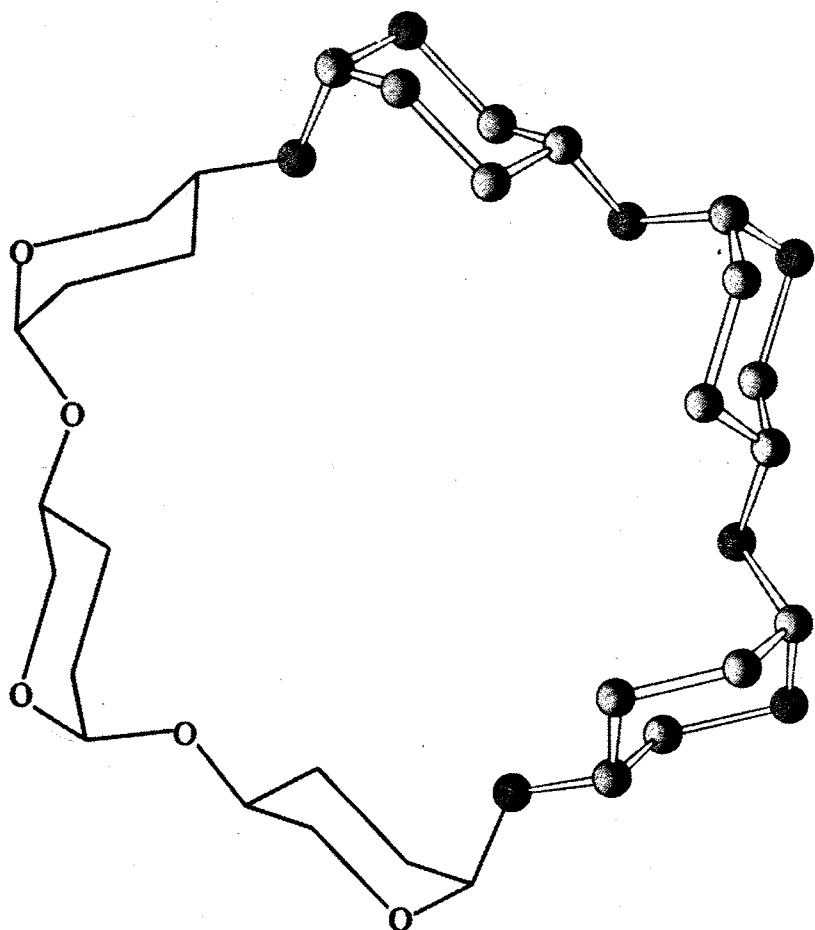
Obr. 95. Rozkladom škrobu a celulózy dostaneme ten istý produkt, D-glukózu. Rozklad prebieha cez medziprodukty. Škrob sa mení na maltózu, čo je derivát α -glukózy, kým celulóza sa premieňa na celobiózu, ktorú tvoria dve jednotky β -glukózy; α -glukóza a β -glukóza sa v roztoku navzájom ľahko premieňajú.



Obr. 96. Jedna zo štruktúr, navrhnutých pre celulózu; väzby silne vyznačené sú kovalentné, slabo vyznačené sú vodíkové väzby medzi kyslíkmi. Glukózové kruhy, ktoré sa v hornom vzorci zdajú byť rovinné, majú v skutočnosti stoličkovú konformáciu.

rozšírený v biologických systémoch (uvidíme, že má základnú úlohu v štruktúre proteínov a nukleových kyselín) a vytvára sa medzi atómami vodíka skupín —OH a —NH a inými atómami, silne elektronegatívnymi, akými sú kyslík, fluór, chlór, dusík atď. Hoci energia, skrytá vo vodíkových väzbách, je relatívne malá v porovnaní s energiou kovalentných väzieb (od 2 do 10 kcal/mol oproti 20 až 100 kcal/mol); prítomnosť týchto väzieb je určujúcim faktorom v oblasti stereochemie, kde rozdiel energií dvoch rozličných konformácií je práve poriadku niekoľko tisíc kalórií, ba i menej. Základnou podmienkou na vytvorenie týchto väzieb je, aby vzdialenosť medzi dvoma atómami, viazanými vodíkovou väzbou, bola pomerne malá, v medziach 2 až 3 Å; rotácia glukózového kruhu vzhľadom na druhý vyžaduje vzájomnú vzdialenosť určitých atómov a roztrhnutie väzby, a preto je veľmi znemožnená. Táto skutočnosť aspoň čiastočne vysvetľuje mechanickú odolnosť celulóзовých vlákien.

Pokiaľ ide o škrob, výklad je neurčitejší. Zemiakový alebo ryžový škrob sa skladá z dvoch hlavných substancií, a to z amyulózy a amylopektínu, ktoré sú polymérmí α -glukózy, ale amyulóza má lineárnu štruktúru, kým amylopektín rozvetvenú. Vzhľadom na menšiu zložitosť, výskumy sa sústredili predovšetkým na amyulózu, ktorá sa však vyskytuje najmenej v troch kryštalických štruktúrach, dosiaľ ešte nie úplne preskúmaných. Medzi nimi je forma V mimoriadne nápadná, pretože sa skladá z veľkej skrutkovi-



Obr. 97. Cyklodextrín a amyulóza sú z chemického a štruktúrneho hľadiska veľmi blízke. Cyklodextrín je cyklická zlúčenina tvaru praclíka so šiestimi α -glukózovými zvyškami, amyulóza je makromolekula helikoidného tvaru; jej projekcia na rovinu je prakticky identická s projekciou cyklodextrínu. Naskladaním molekúl cyklodextrínu vzniká kanál, v ktorom sa môžu uložiť iné molekuly.

ce, ktorej vnútro môže byť vyplnené inými menšími molekulami, ako napr. jódom, rôznymi organickými zlúčeninami, minerálnymi soľami, vodou atď. Takéto adičné zlúčeniny (alebo, ak to chceme vhodnejšie vyjadriť, zlúčeniny klatrátového typu) vytvárajú aj iné sacharidy, napr. cyklodextríny, cyklické oligoméry α -glukózy (oligomérom rozumieme krátky polymér, vytvorený 3 až 20-mi monomérnymi jednotkami), ktoré sa objavujú ako veľmi užitočné najnovšie modely štruktúry amyulózy (obr. 97).

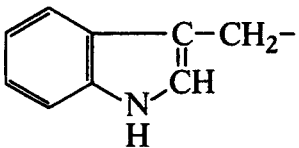
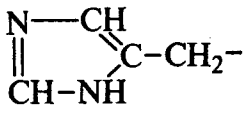
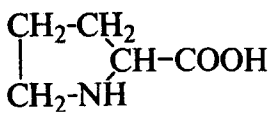
Štruktúra amyulózy vyvolala v posledných dvadsiatich rokoch dlhotrvajúci spor v otázke konformácie kruhu α -glukózy, ktorý bol rozriešený iba nedávno. Na začiatku sporu sa usilovali vysvetliť početné štruktúry amyulózy a ich vzájomnú ľahkú premenu; naoko jednoduchým rozriešením problému bolo prijatie hypotézy, že α -glukóza má vaničkovú konformáciu. Treba poznamenať, že v prípade cyklohexánu sa s touto formou neuvažovalo

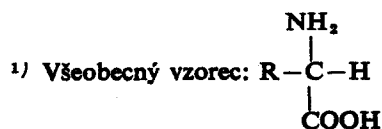
pre zvýšený obsah energie a nízku stabilitu; táto konformácia má však rotačné bariéry veľmi nízke a môže sa ľahko premieňať na iné vaničkové formy, a preto sa aj nazýva ohybnou alebo pohyblivou formou cyklohexánu. Nahradenie jednej skupiny CH_2 atómom kyslíka (alebo prechod z cyklohexánu na pyrán, a tým na cukry) by nemalo zmeniť túto ohybnosť, hoci by predsa len malo zmenšiť jeho stabilitu vzhľadom na stoličkovú formu. Tieto hypotetické úvahy a vysvetľovanie niektorých experimentov, pomerne nejasných, viedli do slepej uličky, čo sa prekonalo iba v ostatnom čase kryštalografickými a spektroskopickými štúdiami. V súčasnosti vieme, že kruh α -glukózy je stoličkový a má štyri ekvatoriálne a jeden axiálny substituent, pri úplnom zachovaní konformačných pravidiel, nám známych pre cyklické zlúčeniny. Keď bol objasnený tento základný bod, mohlo sa pristúpiť k presnému štúdiu rozličných foriem amylózy; tieto nevyplývajú z rozličných konformácií kruhu cukru, ale skôr z rozličnej orientácie po sebe nasledujúcich jednotiek, a tým rozličného rozloženia vodíkových väzieb pozdĺž jedného reťazca a medzi susednými reťazcami.

ŠTRUKTÚRA PROTEÍNOV

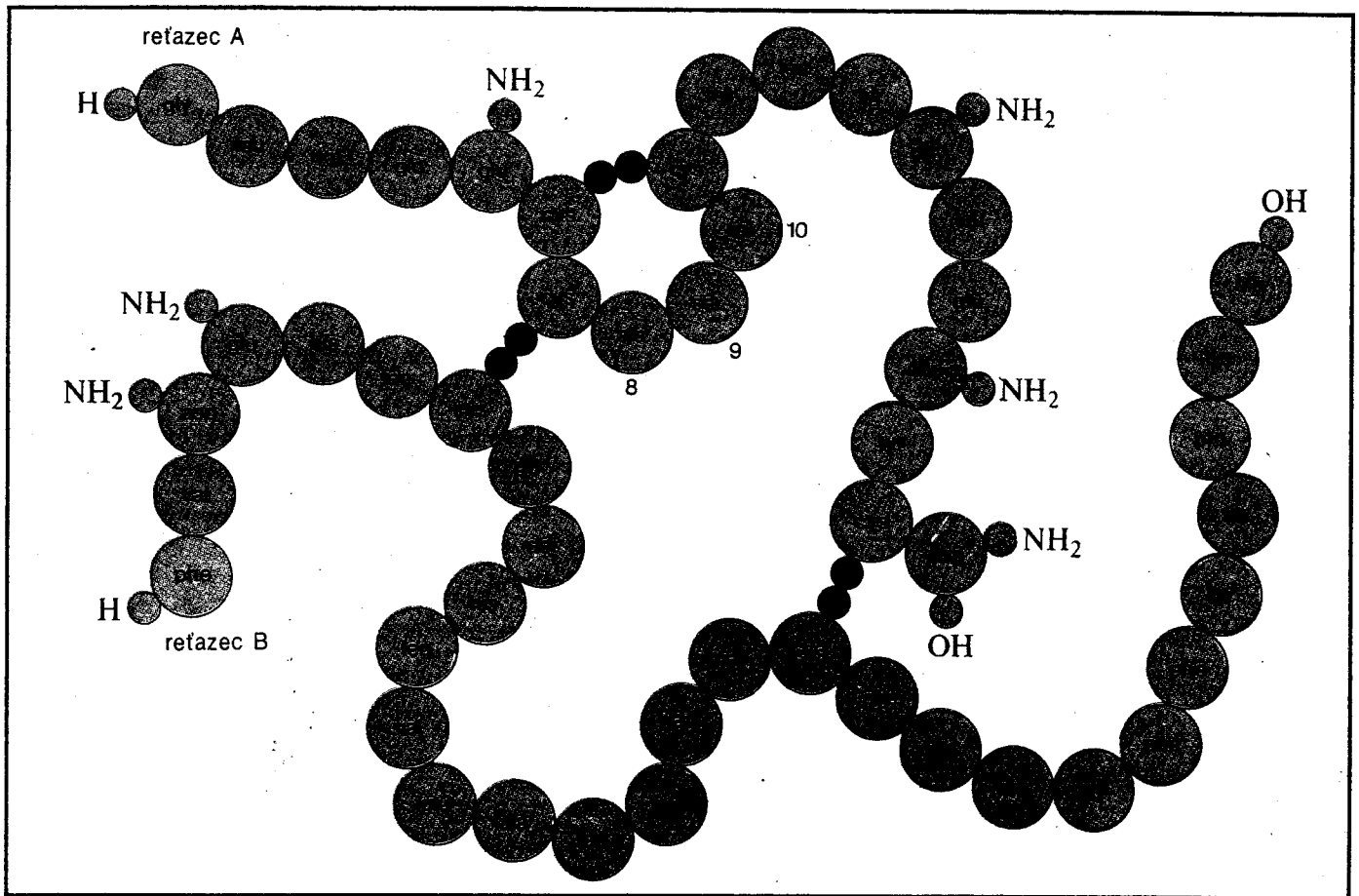
Ťažkosti, s ktorými sa treba vysporiadať pri rozriešení určitých biochemických problémov, sú obrovské a mnohokrát priamo neprekonateľné v určitom štádiu výskumu. Možnosť voľby je tu oveľa viac obmedzená než v syntetickej chémii, kde možno konštruovať podľa priania alebo takmer podľa priania, vhodnejší model na overenie teórií. Príroda naopak, poskytuje pre naše štúdium produkt biologického vývoja, ktorého konečným cieľom iste nie je ľahkosť štúdia človekom. Rozriešenie situácie sa uskutoční často geniálnou intuíciou (ako napr. Paulingova α -skrutkovica, alebo združenie báz Watsona a Cricka), častejšie však vývojom techník výskumu, čoho príkladom je veľká práca Perutza na probléme hemoglobínu, ktorá by sa celkom iste nedala uskutočniť bez použitia modernejších prostriedkov.

Medzi dôležitejšie a ťažšie problémy z hľadiska riešenia patrí nesporne problém štruktúry proteínov. Proteíny jestvujú v najrozmanitejších typoch, z ktorých každý sa vyznačuje špecifickým biologickým účinkom a objasnenie štruktúry je podstatným faktorom pre podrobné štúdium ich funkčnosti na molekulovej úrovni. Proteíny sú nositeľmi dôležitých biologických funkcií; napriek zložitosti proteínové a enzýmové reakcie sa musia previesť na chemické schémy. V tomto štúdiu sa chémia stretáva, ba vlastne naráža na biológiu; problémy sa skúmajú odlišnými metódami i odlišným myšlienkovým obsahom a nemožno poprieť, že nechýbajú i nepochopenia a nedorozumenia medzi obidvoma školami. Avšak po prekonaní začiatkových ťažkostí z tohto zväzku sa zrodila moderná biochémia, ktorá si výslovne predkladá za úlohu štúdium biologických javov na molekulovej úrovni. Pre lepšie objasnenie vzájomných metód a problémov, tento vedný odbor sa často nazýva molekulovou biológiou alebo aj preto, že sa týka proteínov a nukleových kyselín, makromolekulovou biológiou.

Názov	Označenie zvyšku	Štruktúra skupiny R
Glycín	GLY	H—
Alanín	ALA	CH ₃ —
Valín	VAL	(CH ₃) ₂ CH—
Leucín	LEU	(CH ₃) ₂ CH—CH ₂ —
Izoleucín	ILEU	C ₂ H ₅ (CH ₃)CH—
Fenylalanín	PHE	C ₆ H ₅ —CH ₂ —
Serín	SER	CH ₂ OH—
Treonín	THR	CH ₃ —CHOH—
Arginín	ARG	NH=C(NH ₂)NH—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —
Kyselina asparágová	ASP	HOOC—CH ₂ —
Asparagín	ASN alebo ASP—NH ₂	NH ₂ CO—CH ₂ —
Kyselina glutámová	GLU	HOOC—CH ₂ —CH ₂ —
Glutamín	GLN alebo GLU— —NH ₂	NH ₂ CO—CH ₂ —CH ₂ —
Cysteín	CYS	HS—CH ₂ —
Metionín	MET	CH ₃ —S—CH ₂ —CH ₂ —
Lyzín	LYZ	NH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —
Tyrozín	TYR	pHO—C ₆ H ₄ —CH ₂ —
Tryptofán	TRY	
Histidín	HIS	
Prolín	PRO	



Skratka označuje jednotku $-\text{NH}-\text{CHR}-\text{CO}-$, opakujúcu sa v polypeptidickej reťazci. Všeobecný vzorec vyjadruje i absolútnu konfiguráciu prírodných aminokyselín. Prolín sa líši od ostatných uvedených aminokyselín tým, že substituent R je dvojfunkčný a viaže sa na uhlík a dusík, čím sa vytvára kruh.

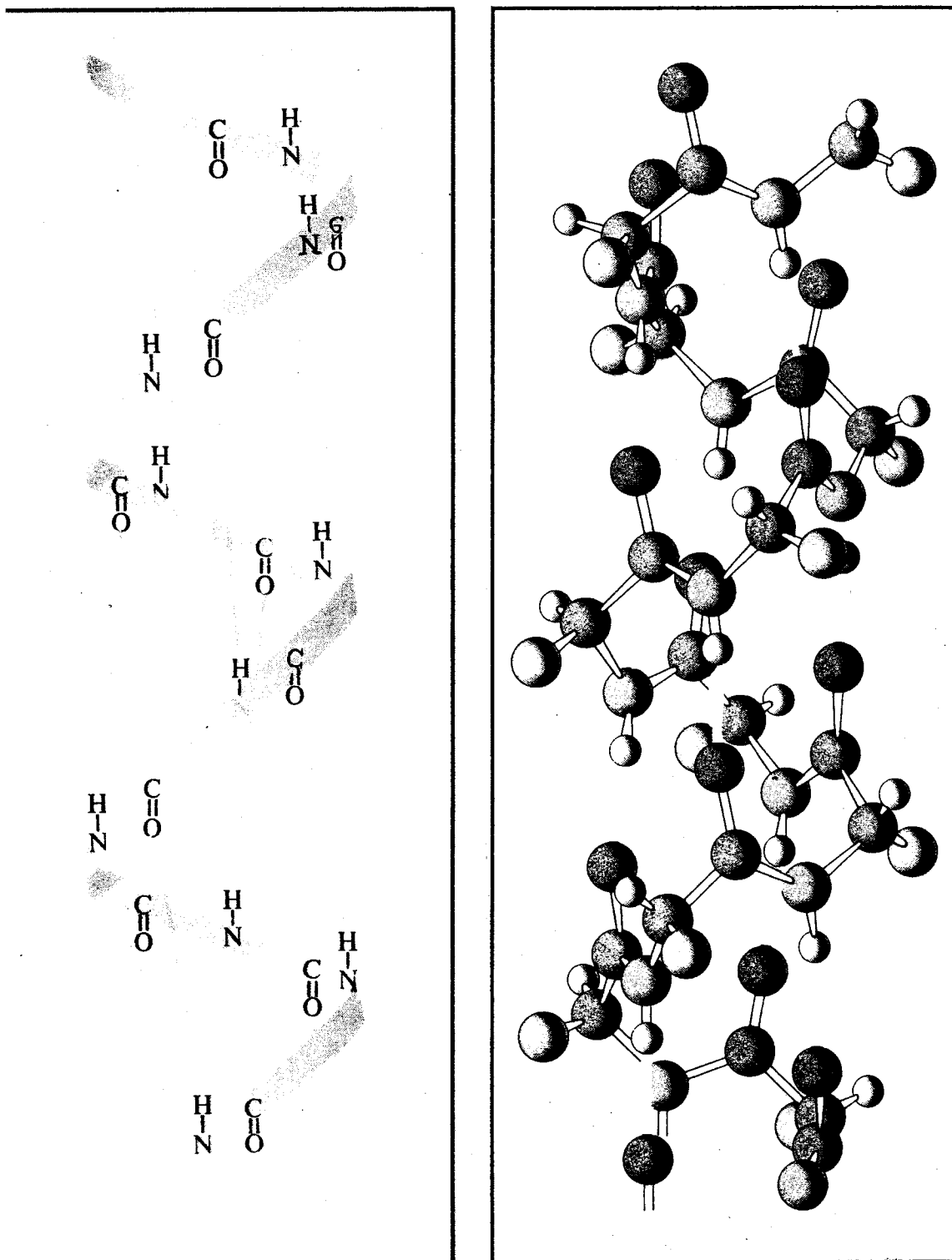


Obr. 98. Konvenčné zobrazenie molekuly volského inzulínu. Veľké kruhy zobrazujú jednotlivé aminokyseliny, malé svetlé kruhy znamenajú bočné a koncové skupiny a malé tmavé kruhy predstavujú sírne mostíky. Inzulín, tvorený dvoma peptidickými reťazcami, zložený z 21 a 30 aminokyselín, najnovšie syntetizovali čínski vedci.

Proteíny sú makromolekuly s relatívnou molekulovou hmotnosťou, ktorá sa pohybuje v medziach niekoľko tisíc až niekoľko miliónov, tvorené mnohými zvyškami aminokyselín, navzájom viazanými amidickou väzbou. Presnejšie sú to kopolyméry, obsahujúce 20 rozličných typov aminokyselín (tab. 5). Percentuálne zastúpenie rozličných aminokyselín a navyše ešte ich distribúcia pozdĺž reťazca sú charakteristické pre určitý proteín; v tejto distribúcii, zrejme kauzálne, sa skrýva poriadok a zákonitosti ešte nie úplne objasnené. Experimentálne stanovenie následnosti aminokyselín, tzv. primárna štruktúra proteínu, je ešte i v súčasnosti ťažká úloha, i keď sa využíva veľká pomoc prístrojovej analýzy (obr. 98).

Prvé pozorovanie stereochemického charakteru možno urobiť už na tejto úrovni: Všetky aminokyseliny, s výnimkou najjednoduchších, obsahujú asymetrický uhlík. V hydrolyzátoch môžeme nájsť len jeden z dvoch možných antipódov proteínov, no ešte zaujímavejší je fakt, že všetky aminokyseliny majú tú istú konfiguráciu. Toto tvrdenie musíme chápať takto: Ak umiestnime v priestore fixne na asymetrickom uhlíku karboxylovú skupinu a amínovú skupinu, radikál R, ten, ktorý charakterizuje jednotlivé aminokyseliny, je vždy na tej istej strane a vodíkový atóm na strane opačnej. Tento

výsledok sa môže zdať na prvý pohľad prekvapujúci, avšak nie je kauzálny, a tým menej osobitný. Mali sme už príležitosť uviesť, že pre mnohé prírodné organické produkty je charakteristická najvyššia sterická čistota, ako aj zdôrazniť existenciu dokonalých sterických radov pre celú skupinu zlúčenín (napr. séria D-cukrov a uvedená séria L-aminokyselín).



Obr. 99. Bežnejšia konformácia polypeptidických reťazcov v kryštalickom stave je Paulingova α -skrutkovica. Jej stabilita je podmienená vytváraním početných intramolekulárnych vodíkových väzieb a výhodnou polohou bočných substituentov.

Otázka jednej identickej konfigurácie sa jasne vynára pri skúmaní sekundárnej štruktúry proteínov, prípadne konformácie následných zvyškov aminokyselín. V tejto súvislosti nemôžeme nespomenúť meno LINA PAULINGA osobitej postavy človeka a vedca, odmeneného dvoma Nobelovými cenami, z ktorých jednu dostal za chémiu a druhú za mier. Pauling, ktorý bol v tridsiatych rokoch jedným zo zakladateľov modernej teórie chemickej väzby, ukázal, že polypeptidické reťazce alebo postupnosti aminokyselín, istých vláknitých kryštalických proteínov, majú skrutkovicovú štruktúru, nazvanú α -skrutkovica.

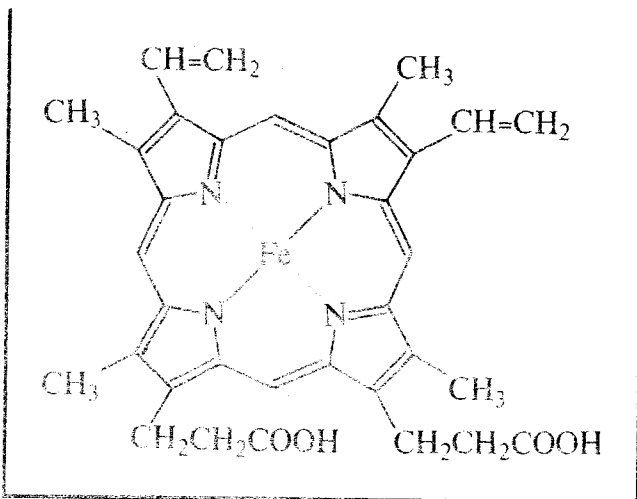
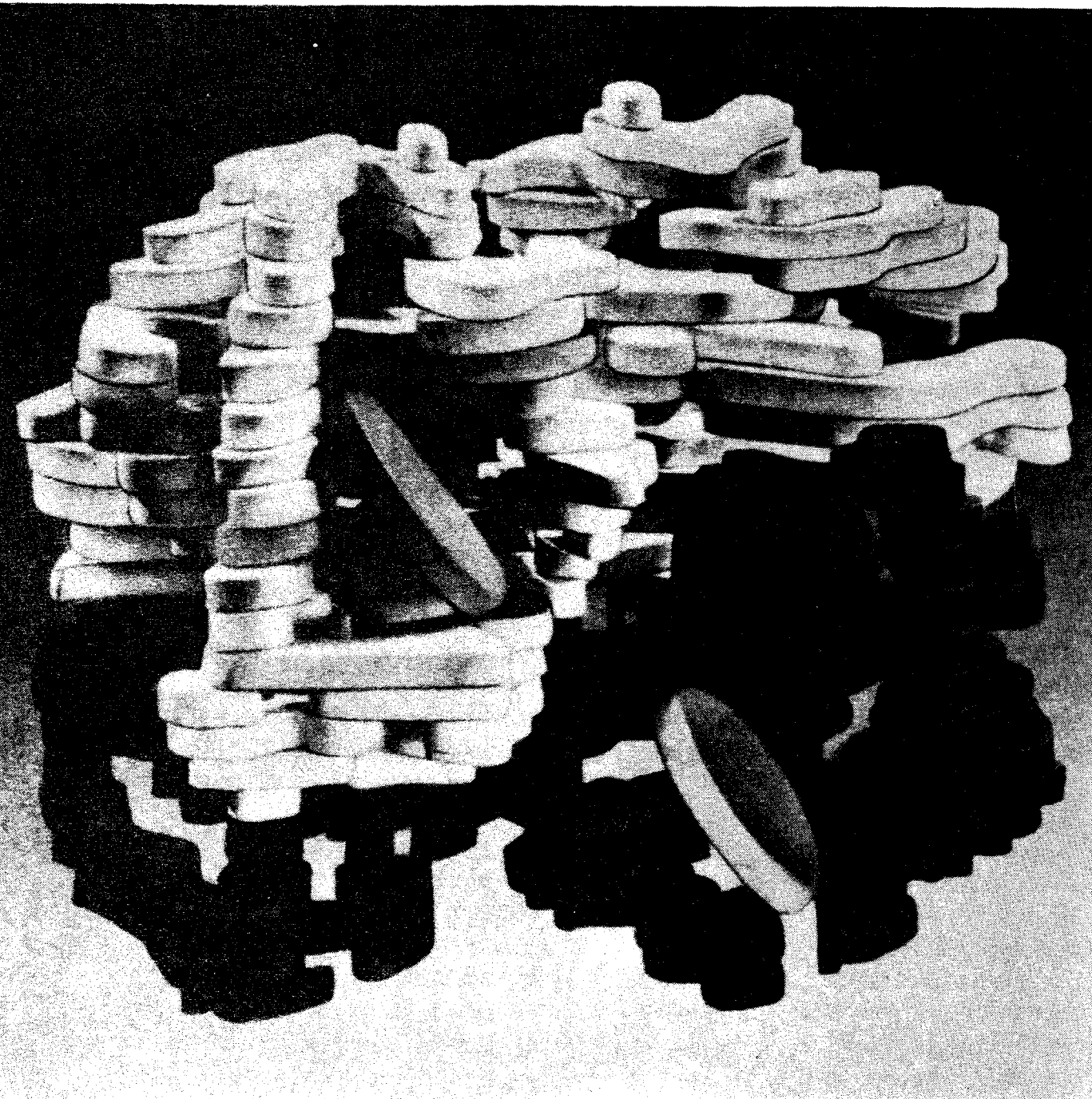
α -Skrutkovica obsahuje 18 monomérnych jednotiek v 5 krokoch (helix 18/5); na každý úplný závit pripadá 3,6 zvyškov aminokyselín. Osobitné rozloženie atómov je silne stabilizované sieťou intramolekulových vodíkových väzieb. V polypeptidických reťazcoch vodíkové väzby sa tvoria medzi skupinou NH a CO štvrtého predchádzajúceho zvyšku, ktorý sa nachádza takmer presne na jeden závit pod atómom dusíka (obr. 99).

Príklad podrobného opisu štruktúry ukazuje, že amidická skupina je rovinná a že bočné skupiny aminokyselín sa nachádzajú na vonkajšej strane skrutkovice tak, aby boli v najmenšej možnej interakcii so zvyškom reťazca. Z tohto hľadiska je tu najbližšia analógia s izotaktickými polymérmi a chápeme ju ako prísnu konfiguračnú čistotu, inak nevyhnutnú na to, aby skrutkovica mohla byť stabilná. Prítomnosť D-aminokyseliny by bola spojená so zvýšením energie systému, pretože umiestnenie jej bočnej skupiny by bolo málo výhodné a spôsobilo by tým zmenu konformácie.

Skrutkovica polypeptidov je typickým systémom, v ktorom sa uplatňujú interakcie. Je to systém, v ktorom sa niektoré vlastnosti líšia od tých, ktoré môžeme predvídať, keď sčítame príspevky jednotlivých súčastí, a ktoré sa prudko menia alebo modifikujú, keď makromolekula stráca helikoidálnu štruktúru a premieňa sa na štatistické kĺbko. Prechod z formy prísne usporiadanej na formu neusporiadanú, alebo naopak, sa môže uskutočniť pomalou zmenou teploty alebo zmenou kyslosti roztoku; jav sa podobá topeniu alebo rozpúšťaniu kryštálov. Písali sme už o tom v súvislosti so syntézou polymérov, ale v tom prípade konformačné zmeny v roztoku sa uskutočňujú postupne a čiastočne, kým v tomto prípade je jav nepredvídaný a úplný. Ak to inak vyjadríme, polypeptidický reťazec predstavuje systém pevnejšie organizovaný (alebo so silnejšími interakciami), ako uhľovodíkové polyméry prv skúmané. Navyše reťazec je veľmi citlivý na vplyv rozpúšťadla, všeobecne na vplyv vody (voda sa skutočne priamo zúčastňuje na stabilizácii niektorých konformácií), na koncentráciu solí, na prítomnosť kyselín atď., kým bežné syntetické polyméry sú relatívne menej citlivé na zmenu rozpúšťadla.

GLOBULÁRNE PROTEÍNY

α -Skrutkovica predstavuje stabilnú konformáciu polypeptidických reťazcov, ale termín stability má veľmi relatívny zmysel. Proteíny v stave, v akom sa nachádzajú v živých organizmoch, veľmi ľahko podliehajú irreverzibil-



Obr. 100. Štruktúra hemoglobínu, ktorú určil Perutz; rozlíšenie detailov nie je najlepšie, avšak dostatočne na rozpoznanie tvaru proteínických reťazcov. Dolu je chemický vzorec hemu, molekuly, ktorá obsahuje atóm železa, a ktorá je upevnená vo vnútri záhybov proteínu.

ným zmenám, t. j. denaturácii, najmä účinkom teploty. Najbežnejšia a známa denaturácia proteínu je varenie vaječného bielka. V týchto procesoch sa helikoidná štruktúra poruší a súčasne sa uskutočňujú zložitejšie javy, ako dehydratácia, zmeny chemickej reaktivity, porušenie biologických vlastností, j. t. javy, ktoré narušia všeobecnú štruktúru a funkčnosť proteínov.

Nie všetky aminokyseliny majú snahu skrútiť sa do polypeptidického reťazca tvaru α -skrutkovice. Napríklad prolín dáva prednosť rovinnej konformácii; glycín v dôsledku svojej disymetrickej štruktúry nemá možnosť uprednostniť α -skrutkovicu (ktorá postupuje v smere pohybu hodinových ručičiek) pred svojou enantiomorfnou štruktúrou (proti smeru pohybu hodinových ručičiek). Preto v polypeptidickom reťazci, zloženom z postupností rozličných aminokyselín, sa môžu vyskytnúť anomálie vzhľadom na už uvedenú helikoidnú konformáciu. Bude vytvárať záhyby, slučky a vcelku bude mať charakteristický tvar globálny, vajcovitý, tabuľový a pod.; tento všeobecný tvar sa nazýva terciárna štruktúra proteínov.

Vynikajúca kryštalografická práca PERUTZA (ktorý v r. 1962 dostal Nobelovu cenu za chémiu spolu s KENDREWOM) umožnila dostatočne podrobne poznať štruktúru hemoglobínu, ktorý má zásadný význam pri dýchaní a prenose kyslíka v krvi. Táto zlúčenina má relatívnu molekulovú hmotnosť asi 68 000, približne 3000 atómov uhlíka a štyri atómy železa a dá sa rozložiť na dve zložky, a to na proteín (globín) a koordinačnú zlúčeninu železa, pomerne zložitú (hem, ktorý nemá protetický charakter), ktorá je skutočným prenášačom kyslíka (*obr. 100*). Ako je zrejmé z názvu, globín je globulárny proteín, zložený zo štyroch polypeptidických reťazcov, z ktorých každý je vytvorený 150 aminokyselinami. Terciárna štruktúra globínu je veľmi zložitá; skladá sa z úsekov α -skrutkovice, ktoré sú oddelené od úsekov s rozličnou konformáciou a je sformovaná tak, že hem je upevnený osobitným spôsobom dovnútra záhybov reťazca. Ohýbanie štruktúry závisí, hoci to nie je dosť jasné, od prítomnosti osobitných postupností aminokyselín. V tom je azda príčina zdanlivého neporiadku primárnej štruktúry a aby sa uplatnili určité biochemické funkcie, makromolekula musí mať terciárnu štruktúru, ktorá umožňuje umiestnenie a upevnenie reaktívnych centier, napr. hemu (časti, ktoré nie sú proteínové, sa všeobecne nazývajú protetické skupiny). Ak sa to má uskutočniť, je potrebné, aby sekundárna štruktúra, napr. α -skrutkovica, bola vhodne modifikovaná v istých polohách prítomnosťou osobitných aminokyselín, a teda aby mala určitú primárnu štruktúru. Problém je skutočne ešte veľmi zložitý; prístupnosť aminokyselín slúži aj na určenie viac alebo menej základného charakteru proteínu, jeho schopnosti solvovať sa vodou alebo možnosti fixovať dostatočne stabilné protetické skupiny a pod. Zmeny sa potom uplatnia svojím spôsobom pri terciárnej štruktúre a prejavajú sa na protetickom centre počas reakcie. Napríklad Perutz pozoroval, že hemoglobín citlivo mení svoj tvar a zväčší svoj objem, keď obsahuje kyslík, alebo keď krv cirkuluje v žilách; vzťah medzi štruktúrou a reaktivitou hemoglobínu a oxyhemoglobínu azda naznačuje cestu, ktorou sa dostaneme k pochopeniu tajomstva mnohých biologických reakcií.

DVOJITÁ SKRUTKOVICA DEZOXYRIBONUKLEOVEJ KYSELINY (DNA)

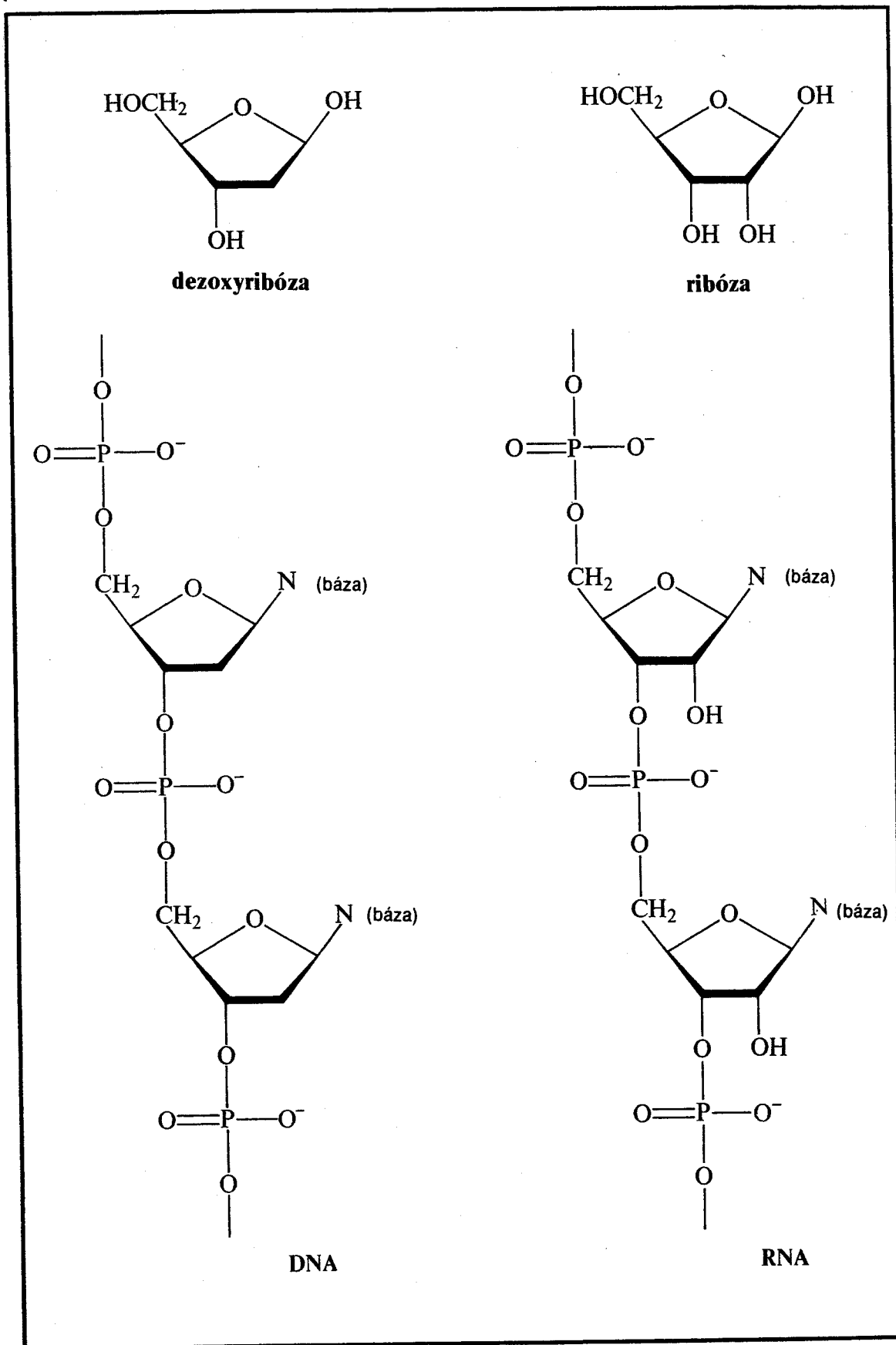
Ak sa štruktúra proteínu tak úzko viaže na jeho funkčnosť, vynára sa tu priamo iný problém. Môžeme sa pýtať, ako sa môžu proteíny tvoriť s takou prísnou presnosťou, a aký je chemický mechanizmus ich syntézy v bunkách? Úvahy sú i tu sotva na začiatku, ale to, čo už vieme dnes, bolo nepredstaviteľné pred tridsiatimi alebo štyridsiatimi rokmi.

V súčasnosti predpokladáme, že proteínová syntéza sa zakladá na faktore typu kybernetického, že inštrukcie na uskutočnenie určitých reakcií sú obsiahnuté v osobitných molekulách, ktoré kombinovaním pozitívneho s negatívnym môžu reprodukovať informácie a rozširovať ich vnútri bunky vhodnými smermi. Môžeme ihneď povedať, že molekula, ktorá obsahuje informáciu — magnetická páska, alebo dierny štítok — je DNA a prenášač tejto informácie je RNA. Čo sa skrýva pod týmito jasnými skratkami? DNA je skratka anglického názvu deoxyribonucleic acid (deoxyribonukleová kyselina) a RNA zase názov ribonucleic acid (ribonukleová kyselina). Dnes sa už nemôžeme uspokojiť s niekoľkými počiatočnými písmenami alebo s názvom, ale predovšetkým musíme skúmať štruktúru. V tom je prvý a základný rozdiel medzi starou a novou biochémiou. DNA a RNA nie sú magické škatule, v ktorých sa uložia aminokyseliny a vyťahujú sa z nich proteíny, ale sú to definované zlúčeniny s určitou štruktúrou a s určitými funkciami. Musí sa vynaložiť všetko úsilie, aby škatuľa nebola viac magickou a aby sme videli do jej vnútra.

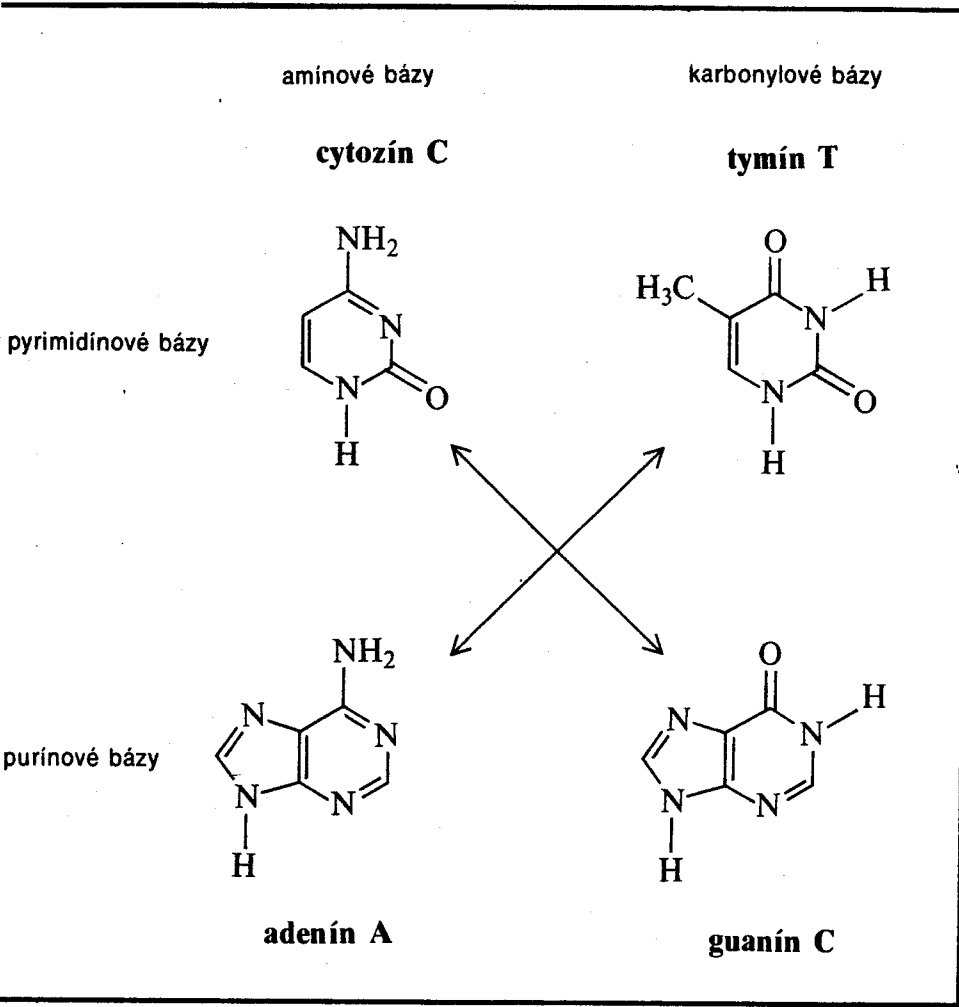
Obvykle základom každého poznania je dlhá a často ťažká experimentálna a analytická práca. Boli potrebné roky na to, aby sme pochopili, že DNA je makromolekula s najvyššou relatívnou molekulovou hmotnosťou, ktorá obsahuje zvyšok kyseliny fosforečnej, cukor — deoxyribózu — a zmes štyroch dusíkatých organických zlúčenín zásaditého charakteru, nazývaných zásady, a to v pomere 1 : 1 : 1. Základnú štruktúru môžeme opísať ako kopolymér so striedaním zložiek fosforečnan — cukor — fosforečnan — cukor atď., v ktorom na každý zvyšok cukru sa viaže iba jedna zásada (*obr. 101*).

Zaujímavou stránkou tejto štruktúry je osobitný charakter a rozloženie zásad. V prvom rade štyri zásady sa môžu rozdeliť na dve chemicky odlišné triedy, a to na pyrimidíny a puríny. Do prvej triedy patria cytozín a tymín (označujeme ich skratkami C a T), do druhej adenín a guanín (A a G). Prvú zásadu každej triedy (cytozín a adenín) charakterizuje prítomnosť amínovej skupiny v určitej polohe, kým tymín a guanín majú v tej istej polohe karbonylovú skupinu. Už na základe týchto údajov môžeme zistiť určité dopĺňanie sa medzi C a G a medzi T a A; v každej dvojici je jedna pyrimidínová a jedna purínová, jedna je amínová, druhá karbonylová (*obr. 102*). K hodnote tejto hypotézy prispeli výsledky kvantitatívnej analýzy. V DNA každého žijúceho druhu komplementárne bázy cytozín a guanín alebo tymín a adenín sú prítomné v rovnakých množstvách.

Vychádzajúc z týchto poznatkov a z niekoľkých údajov kryštalografického charakteru, ktoré naznačovali prítomnosť skrutkovice, navrhli



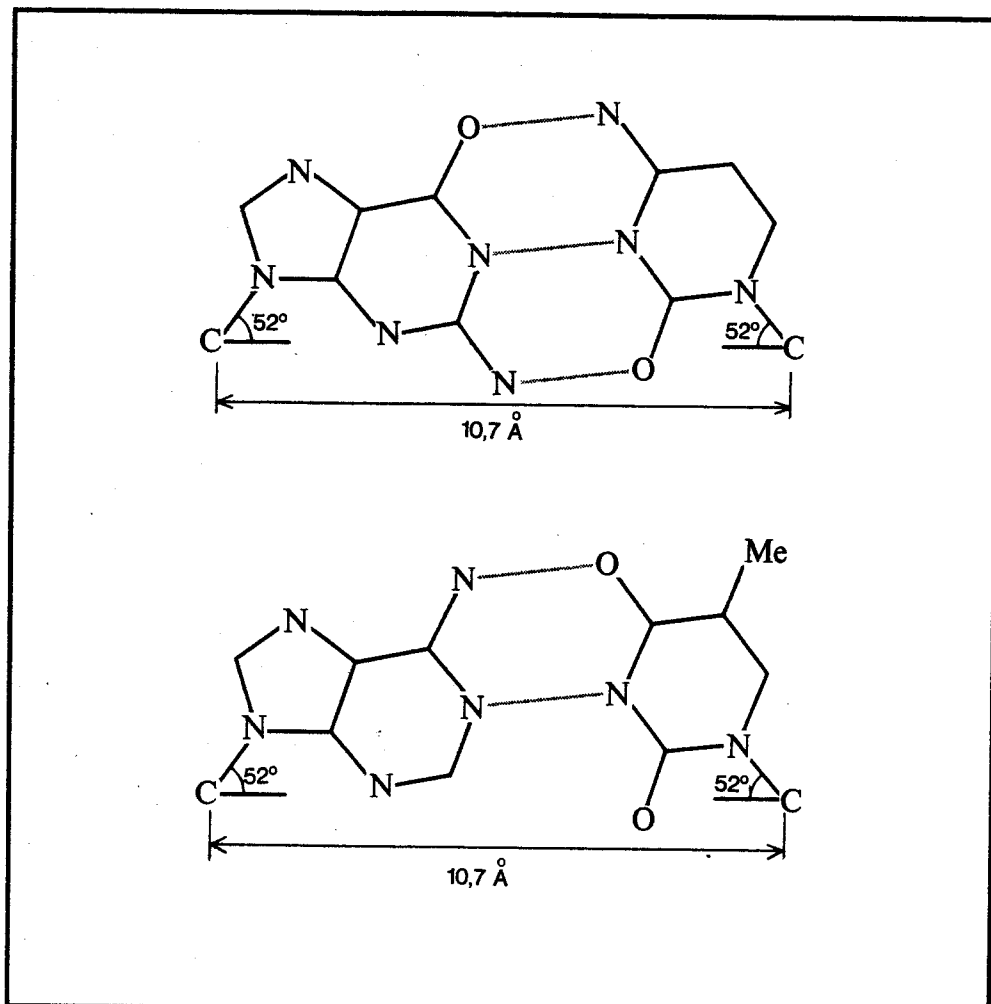
Obr. 101. Vzorce D-deoxyribózy a D-ribózy, t. j. cukrov, ktoré sú zložkami nukleových kyselín (hviezdičkou sú označené atómy asymetrického uhlíka). V dolnej časti sú vzorce reťazcov dvoch nukleových kyselín DNA a RNA vo forme aniónov; môžeme ich chápať ako kopolyméry so striedaním fosforečnan — cukor — fosforečnan — atď. Na každý zvyšok cukru v polohe N je viazaná dusíkatá zlúčenina bázičkého charakteru.



Obr. 102. Štyri bázy DNA. Šípky ukazujú komplementárne bázy. Tento vzťah, založený na kvantitatívnej analýze, je formálnym znakom ich štruktúrnych charakteristík a má veľký fyzikálny význam.

JAMES D. WATSON a FRANCIS C. CRICK v r. 1953 povestný model dvojnásobnej skrutkovice DNA; bol vzápätí potvrdený štúdiom X-žiarenia, ktoré uskutočnil MAURICE H. F. WILKINSON (títo traja vedci dostali Nobelovu cenu za medicínu v r. 1962). Pokúsme sa presnejšie zistiť, z čoho sa skladá tento model a s akou obdivuhodnou jednoduchosťou vysvetľuje schopnosť ukladať a prenášať informácie prostredníctvom DNA.

Zdôraznili sme kvalitatívnu a kvantitatívnu komplementárnosť medzi C, G a T, A; tento výrok nadobudne presnejší význam jednotného štruktúrneho vzťahu, keď uvážime možnosť interakcie medzi zložkami každej dvojice. Atómy kyslíka a dusíka každej zásady sú mimoriadne vhodné na vytváranie medzimolekulových vodíkových väzieb s príslušnou komplementárnou zásadou. Tri vodíkové väzby sa tvoria medzi C a G a dva medzi T a A. Ak sa zostrojí model dvoch dvojíc, pričom uvažujeme s obvyklými medziatómovými vzdialenosťami a väzbovými uhlami, dostaneme prekvapujúci výsledok. Dve dvojice majú presne tie isté rozmery a sú dokonale zameniteľné jedna za druhú (obr. 103). V dôsledku toho, cukorné skupiny, viazané na dve rozličné dvojice, obsadzujú ekvivalentné polohy, vzhľadom na vzdialenosť a relatívnu orientáciu. Môžeme teda predpokladať, že dva polymérne reťazce sú pevne navzájom zviazané vodíkovými väzbami cez



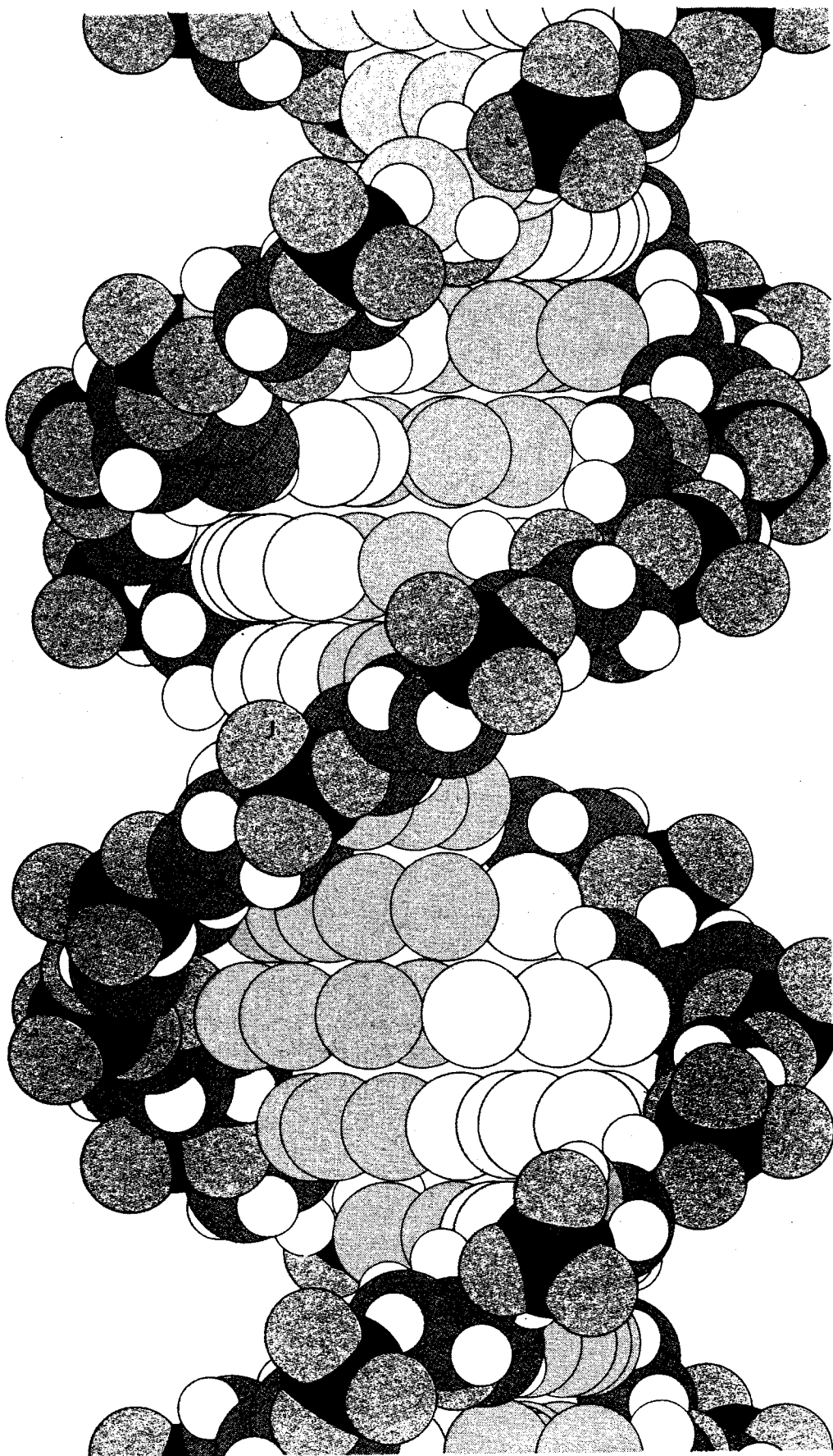
Obr. 103. Komplementárnosť báz môžeme vysvetliť, ak predpokladáme, že reťazce sú združené po dvoch, a že dvojice báz C—G a A—T sú navzájom viazané vodíkovými väzbami. Dve dvojice báz takto rozložené vyplňajú rovnaký priestor, a preto sa môžu zameniť bez toho, aby sa zmenila vzdialenosť a orientácia dvoch rôznych reťazcov, do ktorých patria.

vodíky zásad tak, ako sú pevne viazané stupne rebríka bočnými trámami. Prítomnosť jedného asymetrického cukru 2-dezoxy-, alebo inak 2-deoxy-ribofuranózy (pretože má cyklický tvar s piatimi atómami, odvodenými od furánu), dáva polymérnemu reťazcu helikoidné rozloženie dextrózového typu. Toto platí pre obidva reťazce, ktoré teda majú byť predkladané ako točité schody vinúce sa okolo imaginárneho stĺpa (obr. 104).

Kryštalografický výskum plne potvrdil exaktnosť hypotézy a naznačil mnohé iné skutočnosti, a to, že podľa tvaru DNA má 9 až 11 stupienkov pre každý úplný závit, ktoré sú často naklonené vzhľadom na os reťazca. Najdôležitejšie však je, že chemicky izolovaná a v podstate „zabitá“ (v tom zmysle, že je oddelená od buniek) DNA má tú istú štruktúru ako „živá“, t. j. ako keď je vo vnútri jednotlivých buniek.

ZDVOJENIE DNA A KÓD PRE SYNTÉZU PROTEÍNOV

Z modelu Watsona a Cricka jasne vidieť, že dva reťazce sú navzájom komplementárne. Hypotetickej následnosti zásad v reťazci (napr. A T G C A C T G ...) zodpovedá komplementárna následnosť (... T A C G T G A C ...



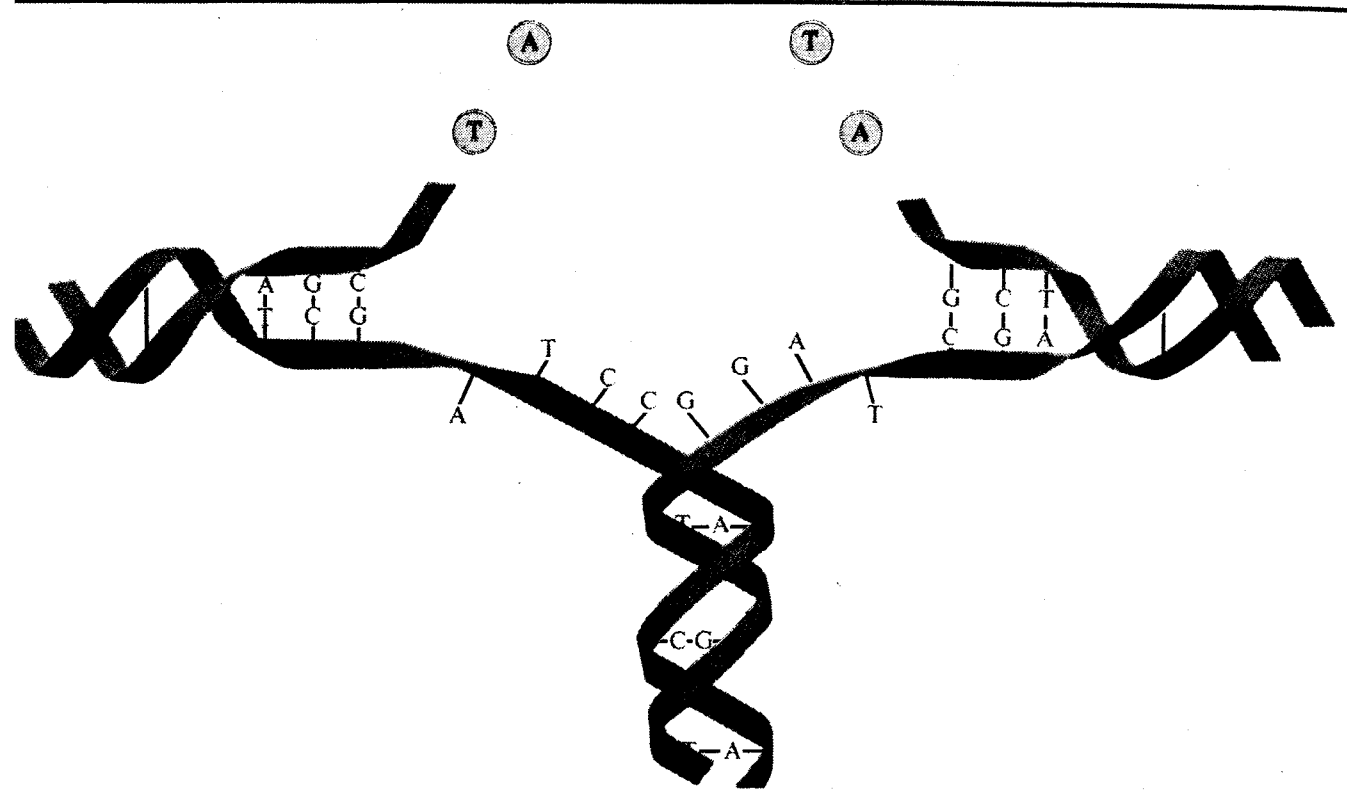
Obr. 104. Dvojitá skrutkovica DNA, určená kryštalografickou analýzou.

alebo, ak zmeníme smer čítania . . . C A G T G C A T . . .). Obidva reťazce si môžeme predstaviť akoby boli spletené jeden s druhým, alebo, ak použijeme fotografickú reč, sú vo vzťahu pozitívu a negatívu. Chemické a štruktúrne charakteristiky DNA nám umožňujú vysvetliť pomerne jednoduchým spôsobom niektoré biologické vlastnosti.

DNA je predovšetkým molekula schopná reprodukovať sa vo vnútri bunky. Podstatným znakom tejto reprodukcie je, že sa uskutočňuje prísne exaktne; chyba by mala nevypočítateľné dôsledky pre zmenu dedičných informácií, uložených v molekule (skutočne sa zdá, že určité genetické mutácie treba pripísať chemickým faktorom tohto typu). Komplementárnosť dvoch reťazcov nám poskytuje jednoduché a racionálne vysvetlenie tohto javu: Účinkom osobitných enzýmov sa rušia vodíkové väzby a dvojnásobný reťazec sa rozdelí na dva jednoduché reaktívne reťazce, jeden pozitívny, druhý negatívny. Každý z týchto jednoduchých reťazcov účinkuje ako pri kontaktnom fotografickom deji tak, že reprodukuje na sebe nový reťazec, ktorý je k nemu presne komplementárny a pomocou vodíkových väzieb vytvára s ním dvojité skrútkovicu. Keď sa takto začne dej na jednom dvojitom reťazci, na konci tohto deja dostaneme dva a ďalej postupne štyri, osem reťazcov atď. (*obr. 105*). Mimoriadna osobitosť vzťahu A — T a C — G sa najviac prejavuje v tom, že štruktúrne zmeny nenastanú ani po najväčšom počte reprodukcií.

Keď bol objasnený mechanizmus zdvojenia, alebo skôr vytvorená hypotéza mechanizmu veľmi pravdepodobného a rozumného, problém sa presunul na význam rozloženia zásad alebo na genetickú dedičnosť DNA a jej využitie. DNA obsahuje inštrukcie, ktoré riadia syntézu proteínov abecedou so štyrmi písmenami A, T, C, G. Problém teraz je nájsť slová, ktoré riadia syntézu, pričom je dôležité, že ich musí byť najmenej 20, toľko, koľko je prírodných aminokyselín. Jednoduchou kombináciou zistíme, že slová s dvoma písmenami (ako AG, CA, CG atď.) nie sú dostatočné pre daný cieľ, slov by bolo len 16 (t. j. 4×4). Problém sa dá rozriešiť slovami s tromi písmenami, tie však naopak, prevyšujú potrebu ($4 \times 4 \times 4 = 64$); určitý nadbytok alebo skutočnosť, že viacero slov má ten istý význam (v chemických pojmoch to znamená, že viac trojíc zásad je viazaných v tej istej aminokyseline), nie je určite absurdná. Tým viac môžeme uvažovať o prítomnosti slov s rozličným významom, vzhľadom na sekundárnu a terciárnu štruktúru, a nie na primárnu. Hypotéza, že kód pre syntézu proteínov sa skladá zo slov s tromi písmenami (t. j. trojíc zásad) je potvrdená sériou pokusov s genetickou mutáciou a postupným dešifrovaním v chemických termínoch postupnosti zásad.

V tomto štádiu výkladu musíme však zaviesť iný prvok reťazca, ktorý viaže DNA na proteíny, t. j. RNA. Z biologického hľadiska nevyhnutnosť postulovať tento medziprodukt sa zakladá na tom, že DNA je prítomná len vnútri bunecného jadra, kým proteínová syntéza sa uskutočňuje najmä mimo neho, t. j. v cytoplazme. Kyselina ribonukleová, či už je v jadre alebo cytoplazme, skladá sa z kopolyméru so striedaním cukor — fosforečnan — cukor — fosforečnan — analogicky ku DNA, kde však ribózu nahrádza



Obr. 105. Formálna schéma zdvojenia DNA; dvojitá skrutkovica sa otvorí a na každej matrici sa reprodukuje komplementárny reťazec, identický s pôvodným.

dezoxy-ribóza ako cukorný zvyšok (má jeden hydroxyl navyše). I v RNA, ktorá má štyri zásady, sú vždy dve a dve navzájom komplementárne, ale dvojice sú cytozín — guanín (C — G) a uracyl — adenín (U — A) skôr než tymín — adenín (T — A) ako v DNA (okrem iných zásad, prítomných v malých množstvách). Rozdiel medzi uracylom a tymínom je pomerne malý (uracyl nemá bočnú metylovú skupinu), a preto nemeňte štruktúru dvojitej skrutkovice; molekulová konformácia RNA, vychádza z röntgenovej analýzy, podobná jednej z kryštalických foriem DNA. Presnejšie musíme hovoriť najmenej o troch typoch RNA, a to o účinkujúcej RNA, o RNA ribozómov a RNA rozpustnej, alebo prenosu. Prvá sa tvorí negatívnou kópiou na DNA dejom, ktorý sme už opísali, zdvojením DNA a prenáša informáciu po tom, čo ju previedla na nový text (A C G U skôr než A C G T) na vonkajšiu stranu bunecného jadra. Druhá RNA úzko viazaná na ribozóny, vykonáva proteínové syntézy. Tretia RNA s relatívnou molekulovou hmotnosťou oveľa vyššou, má schopnosť viazať sa na rozličné aminokyseliny a rozmiestniť ich spôsobom požadovaným prevzatými inštrukciami. Selektívnosť rozpustnej RNA, vzhľadom na jednotlivé aminokyseliny, zdá sa byť vo vzťahu s osobitosťou jej štruktúry. I táto je skutočne pletená do dvojitej skrutkovice, ale skladá sa z jednej, a nie z dvoch molekúl. Táto skutočnosť vyvoláva dvojnásobné zvinutie molekuly samej so sebou; tam, kde sa reťazec opäť splota, niekoľko zásad sa navzájom nezdužuje

UUU	PHE	CUU	LEU	AUU	ILEU	GUU	VAL
UUC	PHE	CUC	LEU	AUC	ILEU	GUC	VAL
UUA	LEU	CUA	LEU	AUA	ILEU	GUA	VAL
UUG	LEU	CUG	LEU	AUG ¹	MET	GUG ¹	VAL
UCU	SER	CCU	PRO	ACU	THR	GCU	ALA
UCC	SER	CCC	PRO	ACC	THR	GCC	ALA
UCA	SER	CCA	PRO	ACA	THR	GCA	ALA
UCG	SER	CCG	PRO	ACG	THR	GCG	ALA
UAU	TYR	CAU	HIS	AAU	ASN	GAU	ASP
UAC	TYR	CAC	HIS	AAC	ASN	GAC	ASP
UAA	T.C.	CAA	GLN	AAA	LYS	GAA	GLU
UAG	T.C.	CAG	GLN	AAG	LYS	GAG	GLU
UGU	CYS	CGU	ARG	AGU	SER	GGU	GLY
UGC	CYS	CGC	ARG	AGC	SER	GGC	GLY
UGA	?	CGA	ARG	AGA	ARG	GGA	GLY
UGG	TRY	CGG	ARG	AGG	ARG	GGG	GLY

¹⁾ Každéj trojici báz zodpovedá určitá aminokyselina. Jediná trojica nemá určitý význam. T. C. označuje zakončenie reťazca. Dve trojice, označené ¹, udávajú tiež začiatok reťazca.

a môže sa viazať na zásady účinkujúcej RNA. Hypotézou, že pre každú aminokyselinu jestvuje odlišný typ rozpustnej RNA, by sa úplne vysvetlila proteínová syntéza, prinajmenšom z formálnej stránky. Skúmanie modelov a štruktúrnych možností ukazuje, že nezdružené zásady sú skutočne tri. Ak tento fakt bude potvrdený vierohodnejším výskumom, ďalší magický prvok, t. j. počet písmen kódu, bude eliminovaný, a celá táto teória dostane ešte pevnejší experimentálny základ.

Výskumy posledných dvadsiatich rokov v nukleových kyselinách a v syntéze proteínov zaznamenali obrovský pokrok, a predsa sme v začiatkoch biochemických vedomostí o elementárnych životných procesoch. Vieme, že jestvuje kód s dobre definovaným chemickým významom a vieme ho aj čítať (tab. 6), ale vieme ešte veľmi málo o podrobnej štruktúre rozličných faktorov a o skutočnom pôsobení týchto procesov.

Makromolekulová biochémia vo svojich rozličných aspektoch a problémoch upúta pozornosť výskumu, ktorý sa núka modernému prírodovedcovi.

VIII

Štruktúra a vlastnosti chemických zlúčenín

Schopnosť predvídať vlastnosti a správanie sa zlúčeniny predstavuje prvý krok pri realizácii „inžinierskej“ chémie, projektovanej na stole tak, ako sa projektuje mrakodrap alebo automobil. Azda nie je ďaleko deň, keď sa bude môcť hovoriť o molekulách zostavených na mieru, na objednávku podľa potreby. V mnohých, najjednoduchších prípadoch sme sa už na túto úroveň dostali, ale nie vždy cestou logickou a priamou. Mnohé poznatky, ktoré máme v oblasti farmakológie alebo o fyzikálnych vlastnostiach materiálov, sa odvodzujú od jedného prípadu sústavným porovnávaním rozličných prejavov, a nie aplikáciou apriórnych pravidiel. Dnes vieme vo veľkom rozsahu zostrojiť korelácie medzi vlastnosťami a štruktúrou celých tried zlúčenín, ale takmer vždy sa uvažujú poznatky ohraničené na určitú oblasť, ktoré nemajú všeobecnú platnosť. Úsilie dospieť k hlbšiemu poznaniu javov sa prejavuje veľmi živo, o čom sme veľa napísali v predchádzajúcich kapitolách v súvislosti s konformačnou analýzou, chemickou reaktivitou a prírodnými a syntetickými makromolekulami; to všetko nasvedčuje o smere moderného chemického výskumu.

No problém môžeme skúmať na rozličnej úrovni, najmä vzhľadom na rozličné typy prejavu, ktoré chceme skúmať. Napríklad metódy prístrojovej analýzy registrujú i najmenšie štruktúrne zmeny a môžeme povedať, že infračervené spektrum alebo spektrum jadrovej magnetickej rezonancie predstavuje druh digitálneho znaku zlúčeniny, ktorý sa líši od znaku zlúčeniny len málo odlišnej a že v priaznivejších prípadoch ho môžeme úplne vypočítať. Avšak nie o tomto chceme písať; na ďalších stranách chceme objasniť niektoré makroskopické vlastnosti, určité aspekty chemického alebo fyzikálneho prejavu, ktoré môžeme pochopiť bez toho, aby sme sa museli opierať o zložité zariadenia.

Je potrebné ďalšie spresnenie výrazu: vzťahy medzi stereochemiou a vlastnosťami hmoty. Všeobecne sa pod stereochemickým typom rozu-

mejú javy, ktoré sa viažu na rozdiel vo vlastnostiach stereoizomérov, prípadne zlúčeniny, ktoré sa navzájom jednotne líšia rozličnou polohou atómov v priestore. V tejto knihe sme obširne vysvetlili význam slova stereochemický; každá molekula i s veľmi jednoduchou štruktúrou je stereochemický objekt, pretože atómy, z ktorých sa skladá, nezávisle od toho či jestvujú ďalšie stereoizoméry, majú definovanú polohu v priestore. V širšom zmysle môžeme mať na mysli ktoréhoľvek vzťahy medzi štruktúrou zlúčeniny a jej chemickými a fyzikálnymi vlastnosťami. Ak to vyjadríme v týchto termínoch, mohlo by sa namietať, že každá štruktúra je určená istým rozložením elektrónov medzi atómami, a preto všetky vlastnosti by sa mohli odvodiť rovnako dobre z elektrónových faktorov ako z elektro-negativity atómov, polarizácie väzieb atď. Preto treba rozlišovať, prípadne pokúšať sa rozlišovať faktory skutočne stereochemické od elektrónových (i štruktúru určujúce faktory ktoréhokoľvek typu) od prítomnosti funkčných skupín, od efektov hmotnosti atď.

Z tohoto hľadiska môžeme zdôrazniť, že všade tam, kde sa uplatňujú úvahy o symetrii a prekážkach, o forme, o nevyhnutnosti alebo o pohyblivosti molekúl, môžeme hovoriť o stereochemických faktoroch, pričom neprihliadame — a to zdôrazňujeme — na jestvovanie ďalších stereoizomérov. Tým nechceme povedať, že stereochemické faktory nie sú mimoriadne významné pri určení rozdielov vo vlastnostiach príslušných stereoizomérov, napr. optických antipódov.

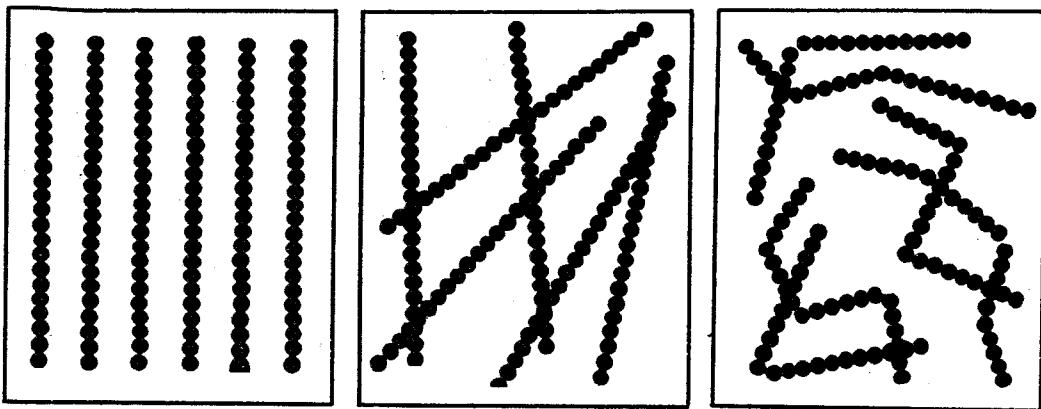
V priebehu tejto kapitoly chceme ukázať niekoľko príkladov uplatnenia sa stereochemických faktorov v tom zmysle, ako sme ich opísali.

TOPENIE MOLEKULOVÝCH KRYŠTÁLOV

Bod topenia je definovaný ako teplota, pri ktorej sa kryštalická fáza mení na amorfnú, všeobecne na fázu kvapalnú; napr. pre vodu je bod topenia 0 °C pri atmosferickom tlaku. Hodnota bodu topenia závisí od mnohých faktorov, z ktorých nie všetky sa dajú ľahko vysvetliť kvalitatívne, pretože je to vlastnosť viac intermolekulárna než intramolekulárna; navyše hodnota energie v procese topenia je všeobecne veľmi malá, a preto ju ľahko môžu ovplyvniť sekundárne príčiny (mienime tu molekulové kryštály, v ktorých si molekuly zachovávajú vlastnú individualitu, a sú navzájom viazané veľmi slabými silami, tzv. van der Waalsovými).

Pri topení sú dva stavy, s ktorými musíme uvažovať, a to kryštalický a kvapalnú; v rade podobných zlúčení je tým väčší rozdiel v energii obidvoch stavov, čím vyšší je — v prvej aproximácii — bod topenia¹⁾. Sta-

¹⁾ Presnejšie, bod topenia sa rovná pomeru medzi entalpiou (alebo teplom) topenia a zmenou entropie, spojenej s týmto dejom ($T_t = \Delta H_t / \Delta S_t$)



Obr. 106. Dve štádiá, z ktorých sa skladá proces topenia kryštálu. Môžeme si predstaviť, že molekuly sú v kryštáli rozložené najprv pravidelne, potom sa od seba vzdalujú a menia vzájomnú orientáciu, ale ostávajú pritom neohybné. Potom dostávajú rozličný tvar podľa štatistických pravidiel, o ktorých sme sa zmienili.

bilita kryštálovej mriežky nepolárnych zlúčenín (napr. uhľovodíkov) sa zhruba viaže na schopnosť molekúl vyplniť priestor, najlepším možným spôsobom, bez toho, aby ostávali dutiny, a bez silných deformácií alebo napätí v molekulovej štruktúre. Túto vlastnosť podporuje vonkajší pravidelný tvar, a preto sa tu silne uplatňuje typ symetrie molekuly.

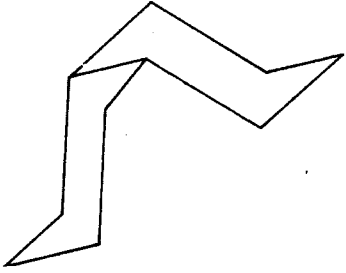
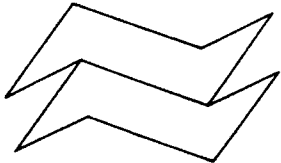
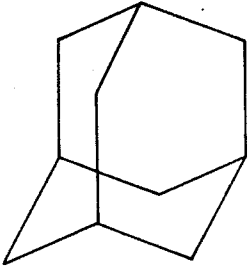
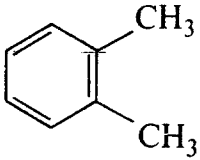
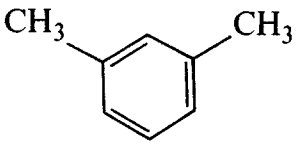

Proces topenia môžeme chápať ako zrušenie súdržných van der Waalsových síl medzi molekulami, ktoré sa navzájom vzdalujú a dostávajú sa do neusporiadaného stavu. Van der Waalsove sily pôsobia i v kvapalnom stave, ale molekuly nie sú usporiadané, a preto ich intenzita je slabšia než v stave tuhom. Ak sú molekuly ohybné, alebo ak môžu jestvovať viac než v jednej konformácii početnosti rozličných konformérov v stave kvapalnom, v štatistickom rozdelení sa riadia štatistickými pravidlami. Takto vzniknutá neusporiadanosť zvyšuje entropiu kvapalnej fázy, ktorá sa stáva stabilnejšou, než podobný systém, ktorý tvoria neohybné molekuly (*obr. 106*).

Symetria a ohybnosť (alebo neohybnosť) molekúl sú dva z najdôležitejších faktorov, ktoré riadia procesy topenia. Pri molekulách vysokosymetrických a neohybných, môžeme v určitých medziach predvídať, že bod topenia bude mimoriadne vysoký. Ako príklad uvádzame adamantán, uhľovodík so vzorcom $C_{10}H_{16}$, ktorý je úplne neohybný, má najvyššiu symetriu (grupa T_d) a bod topenia takmer 270°C . Na porovnanie uvádzame ešte *n*-dekán ($C_{10}H_{22}$), ktorý je veľmi ohybný, a topí sa pri -30°C ; naftalén ($C_{10}H_8$) je tiež neohybný, má však menšiu symetriu a topí sa pri 80°C (*tab. 7*).

Bod topenia predstavuje veličinu určitej dôležitosti pri zlúčeninách s nízkou relatívnou molekulovou hmotnosťou (atómová váha) (viaže sa naň i rozpustnosť; látka, topiaca sa pri vysokej teplote, je všeobecne málo rozpustná), ale v chémii makromolekúl nadobúda osobitný význam. Videli sme, ako podmieňuje elastické vlastnosti kaučuku, vieme, že ak chceme získať kvalitné textilné vlákno, bod topenia musí byť radšej vyšší než je

VZŤAH MEDZI MOLEKULOVOU ŠTRUKTÚROU A BODOM TOPENIA

Tabuľka 7

	<p>$C_{10}H_{18}$ <i>cis-dekalin</i></p>	<p>−43 °C</p>
	<p>$C_{10}H_{18}$ <i>trans-dekalin</i></p>	<p>−30 °C</p>
	<p>$C_{10}H_{16}$ adamantán</p>	<p>+268 °C</p>
	<p>C_8H_{10} <i>orto-xylén</i></p>	<p>−25 °C</p>
	<p>C_8H_{10} <i>meta-xylén</i></p>	<p>−47 °C</p>
	<p>C_8H_{10} <i>para-xylén</i></p>	<p>+13 °C</p>

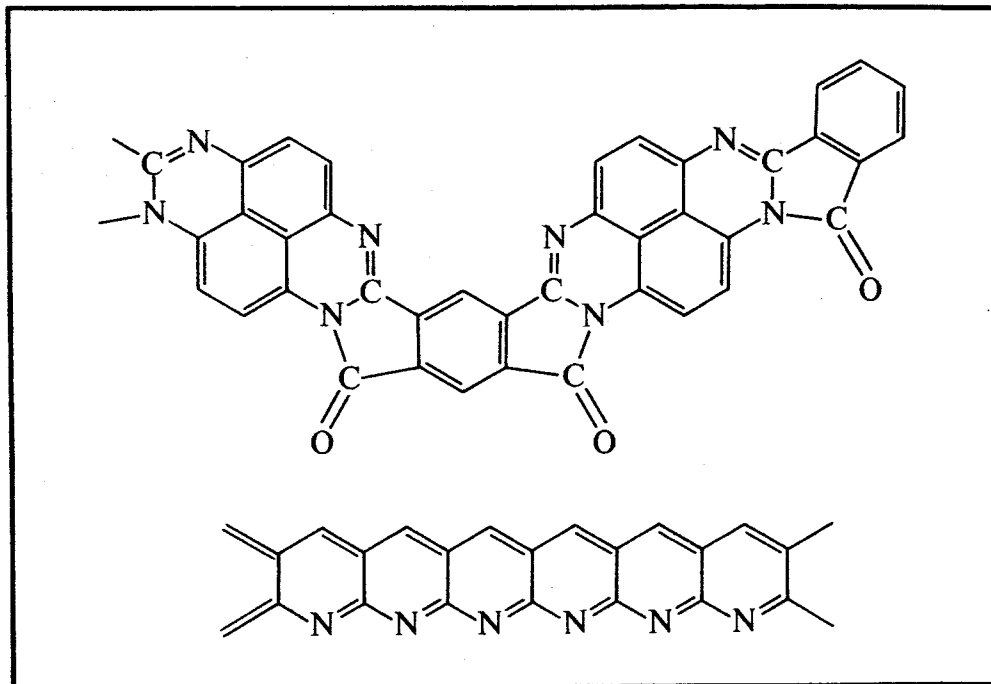
bod varu vody alebo v niektorých prípadoch než je normálna teplota žehličky. Polypropylén alebo Meraklon (bod topenia 176 °C) a Nylon 66 (264 °C) majú z tohto hľadiska mnohé prednosti pred vláknami, topiacimi sa pri nižších teplotách, ktoré sa skracujú, keď sa ponoria do láhu, a priamo sa rozplynú, keď sa omylom žehlia.

V súčasnosti je veľká tendencia skúmať polyméry, ktoré odolávajú vysokej teplote, vyvolaná kozmickými pretekmi a výskumným programom NASA. Podmienky života v kozmických lodiach a ešte viac v mimozemskom priestore sú extrémne drsné; vieme, že kolísanie teploty na mesačnom povrchu medzi dňom a nocou je v medziach asi 400 °C, že teplota vysoko stúpa i v kozmickej kabíne, pri jej vstupe do atmosféry. Preto treba hľadať nové materiály, ktoré odolávajú v širokom rozsahu, a majú najmä vysoké body topenia a rozkladu. Trend vo výskume, orientovaný týmto smerom, trvá dosiaľ, a bol vyvolaný úvahami, ktoré sme prv urobili; polyméry odolné vysokej teplote sa prevažne skladajú z reťazcov veľmi neohybných, tvorených postupnosťou kruhov a v niektorých prípadoch mnohonásobnými reťazcami (tzv. stupňovité polyméry), ako vidieť na *obr. 107*.

Keď sa vrátíme k príkladu, ktorý je bližší stereochémii, zdá sa byť zaujímavé skúmať vlastnosti enantiomorfných zlúčenín a ich zmesi v dejoch topenia. Sám pojem teploty neobsahuje nič z pojmu disymetria (keďže sa vždy spája s myšlienkou neusporiadanosti a tým štatistickej kompenzácie medzi javmi zrkadlenia); preto nevidíme, ako sa môže líšiť topenie antipódu D od antipódu L. Z toho dôvodu enantiomorfné zlúčeniny D a L majú rovnaký bod topenia. Rozklad kryštálu D a vytvorenie kvapalnej fázy D predstavuje jav dokonale zrkadlový (a preto izoenergetický) k antipódu L.

To isté nemôžeme povedať vo všeobecnosti o topení racemickej zmesi, ktorá obsahuje rovnaké množstvá molekúl D a L (*obr. 108*). Z tohto hľadiska musíme rozlíšiť tri rozličné prípady, závislé od tvaru a symetrie molekúl a kryštálov. Môže sa napr. stať, že D a L majú tvar prakticky súhlasný, a že jedna molekula môže nahradiť druhú v kryštálovej mriežke; v takom prípade zmesi D a L v akomkoľvek pomere majú ten istý kryštalický tvar a bod topenia rovnaký alebo veľmi blízky bodu topenia čistých zložiek; hovorí sa vtedy o miešaných kryštáloch. Naopak, ak D a L majú tvar značne odlišný, musíme osobitne skúmať prípad, v ktorom agregát D — L je stabilnejší alebo menej stabilný, než agregát D — D (alebo L — L). V prvom prípade súčasná prítomnosť D a L v tej istej kryštálovej bunke je príčinou prítomnosti kryštalografických prvkov symetrie typu zrkadlového stredu alebo rovín symetrie (naopak, dve molekuly toho istého znamienka môžu byť navzájom viazané len osou rotácie alebo translácie). Rozličným prvkom symetrie zodpovedá rozličná priestorová grupa, a preto rozličný typ kryštálu; agregát sa teda chápe akoby bol zložený z molekúl D a L v rovnakých množstvách, má kryštalizovať inak než čisté antipódy a má mať iný bod topenia (vyšší alebo nižší). Inými slovami racemát (kryštál, ktorý obsahuje molekuly D i L) predstavuje osobitný diastereoizomér, odlišný od DD a LL.

Naopak, keď hypotetický kryštál DL je menej stabilný než zmes kryštálov

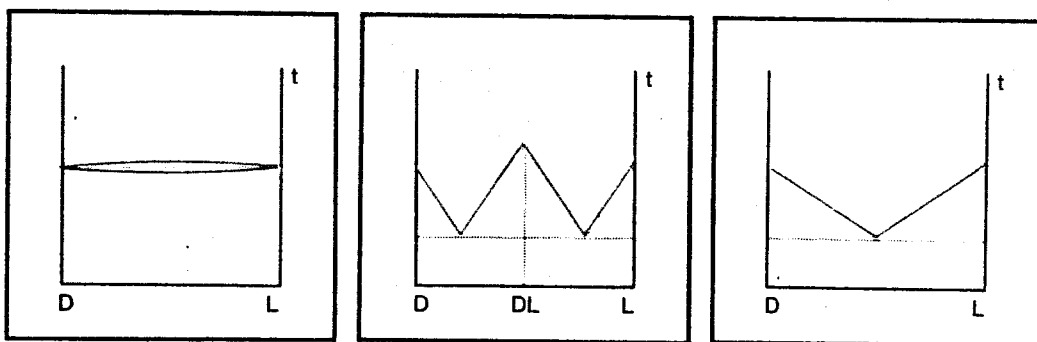


Obr. 107. Dva polyméry odolné proti vysokej teplote. Prvý sa získa polykondenzáciou tetraamínu s kyselinou tetrakarboxylovou, druhý cyklizáciou a aromatizáciou polyméru už prv pripraveného, polyakrylonitrilu. Obidva majú neohybnú polycyklickú štruktúru. Ich teplota topenia vysoko prevyšuje 400 °C.

DD a LL, netvorí sa viac racemát, ale eutektická zmes s nízkym bodom topenia, ktorá obsahuje dve kryštalické enantiomorfné formy. Môžeme sa pýtať, prečo je tu bod topenia nižší vzhľadom na antipódy, kde sú kryštály vždy len typu DD a LL. Už na začiatku sme povedali, že pri procesoch topenia musíme brať do úvahy stav kryštalický, ako aj kvapalnú. Topenie jednotlivého kryštálu typu DD je celkom iné, keď sa kvapalná fáza skladá len z molekúl D, ako keď sa skladá z molekúl D a L. V dôsledku konfiguračnej neusporiadanosti, v druhom prípade kvapalná fáza je stabilnejšia než v prvom (má zvýšenú entropiu neusporiadaným zmiešaním foriem D a L), a preto bod topenia je nižší.

ÚČINOK LIEKOV

Javy diastereoizomérie musíme vziať do úvahy i pri výklade biologických a farmakologických vlastností optických stereoizomérov. Nesporne je tento faktor opačného charakteru než proces topenia, ktorý sme práve skúmali, i keď pohľad na faktory, riadiace topenie kryštálov, nám umožnil vidieť dôsledky stereoizomérie z iného hľadiska ako práve chemického (v tom zmysle, že väzba medzi dvoma „partnermi“ nie je nevyhnutná). Navyše nesmieme zabúdať, že kryštalický stav predstavuje vyššie organi-

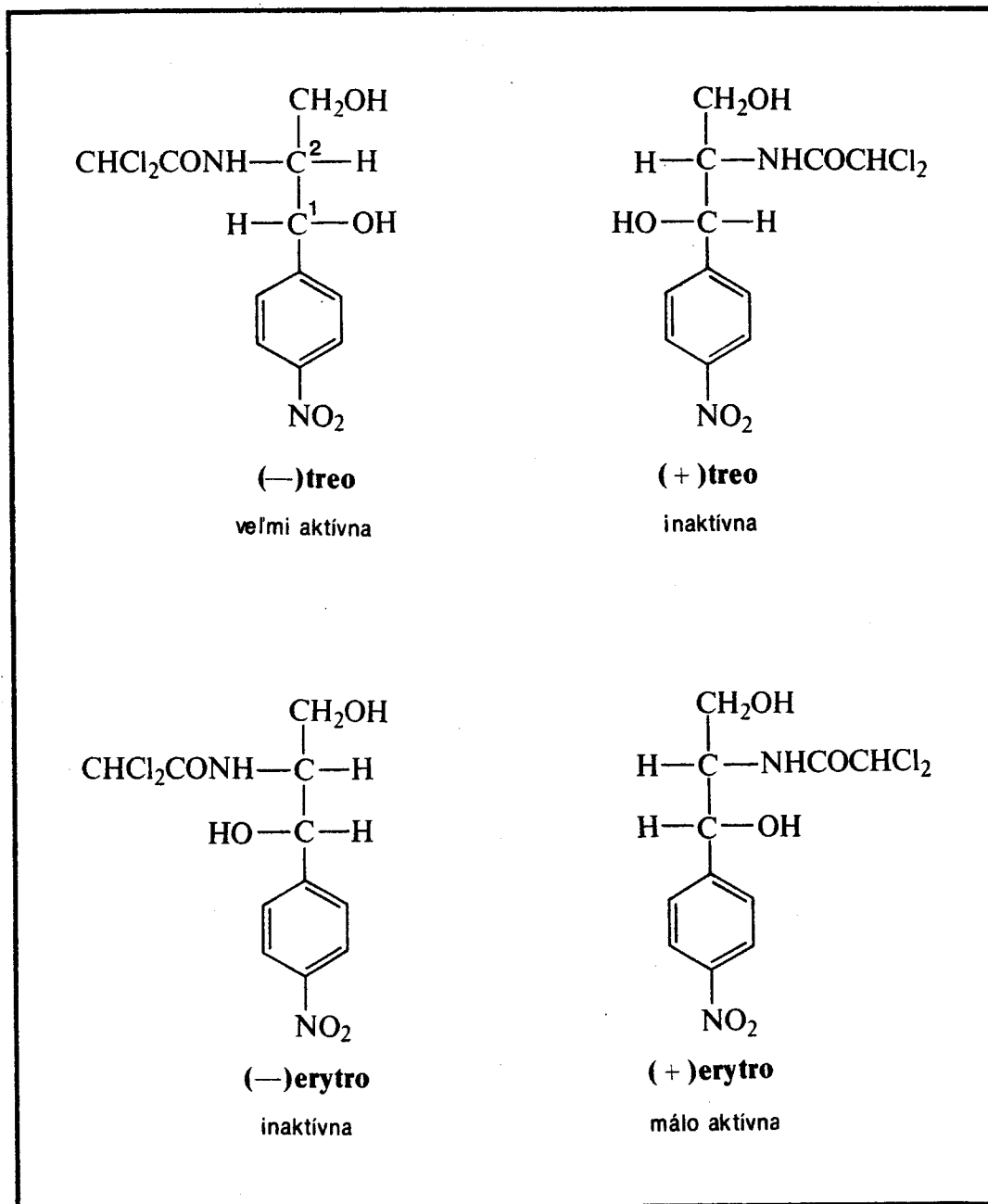


Obr. 108. Diagram topenia zmesí antipódov. Vľavo je bod topenia prakticky konštantný v celom rozsahu zloženia (má usporiadanie miešaných kryštálov); stredný graf patrí racemátu, ktorého kryštály sú zložené z rovnakého počtu molekúl pravých a ľavých; graf vpravo patrí eutektickej zmesi, ktorá sa topí pri nízkej teplote.

zovanú a usporiadanú nebiologickú hmotu a ako taký má veľa analógií s najzložitejšími systémami v žijúcich organizmoch.

Jedna zo základných úvah pre pochopenie biologických javov je táto: Živá hmota sa skladá z molekúl väčšinou disymetrických a z dvoch možných antipódov je zvyčajne prítomný len jeden. Z toho vyplýva, že mnohé biochemické reakcie sú silne ovplyvňované stereochemickými faktormi a mimoriadny účinok budú mať dva antipódy určitého činidla. S cieľom lepšie objasniť túto okolnosť, použijeme niektoré predstavy. Osoba, ktorá by pracovala rovnako dobre s obidvoma rukami, nemala by nijaké ťažkosti pri hádzaní lopty pravou alebo ľavou rukou. Lopta nie je disymetrický predmet, ale naopak, vysoko symetrický a jej vzťah je rovnaký tak k pravej, ako aj k ľavej ruke. Avšak, ak dve osoby stoja proti sebe, nie je už jedno, či sa lopta hodí pravou alebo ľavou rukou. Sú dobre známe ťažkosti, s ktorými sa stretá tenista, keď jeho súper je ľavák; svoju ofenzívnu a defenzívnu techniku musí úplne zmeniť, pretože situácia, ktorej musí čeliť, je odlišná od obvyklej. To je pomerne jednoduchý príklad na diastereoizomériu; pomocou známej predstavy ruky a rukavice môžeme si všimnúť i kvantitatívnu stránku; vzťah medzi rukou a rukavicou bude tým zreteľnejší, čím primeranejšia bude veľkosť rukavice k veľkosti ruky. Preto nie sú nenormálne isté vyskytujúce sa paradoxy, napr. že *dextro*-asparagín alebo *dextro*-glukóza sú sladké, ale ich antipódy *laevo*- nie sú sladké. Ľudský organizmus je skutočne bytosť silne disymetrická a s veľkou pravdepodobnosťou sú také, na molekulovej úrovni, i zakončenia chuťových kalíškov. Môžeme túto úvahu abstraktne rozšíriť a predpokladať, že antipódy *laevo* by boli sladké pre nášho enantiomorfného človeka, ktorý by sa skladal z aminokyselín D a cukrov L a pochádzal by z nejakej hypotetickej planéty, na ktorej by život mal zrkadlový tvar vzhľadom na pozemský.

Antipódy s veľmi veľkým rozdielom vo vlastnostiach sa môžu prakticky využiť v účinku liečiv. Mnohé látky farmakologicky účinné majú jeden alebo viac asymetrických atómov, a preto môžu jestvovať v rozličných stereoizomérnych formách. V oblasti terapie a priemyselnej produkcie je



Obr. 109. Iba jeden zo štyroch stereoizomérov chloramfenikolu je farmakologicky veľmi aktívny, druhý má pomerne znížený účinok a ostatné dva sú inaktívne. Dve aktívne zlúčeniny majú rovnakú konfiguráciu na asymetrickom atóme 1, ale majú opačné optické znamienko.

veľmi dôležitý problém dosiahnuť, aby taký stereoizomér mal väčšiu aktivitu a aby bol pozitívny. Dôvod preto je zrejмый; ak jeden z antipódov má účinok jasne negatívny, je nevyhnutné odstrániť ho z farmaceutického preparátu, čo je všeobecne dosť ťažké a drahé.

Vplyv priestorovej konfigurácie na farmakologické vlastnosti dobre vidieť na chloramfenikole, známom antibiotiku (*obr. 109*). Chloramfenikol má dva asymetrické uhľíky, a preto sa vyskytuje v štyroch stereoizomérnych formách, združených v dvoch antipódnych dvojiciach, označo-

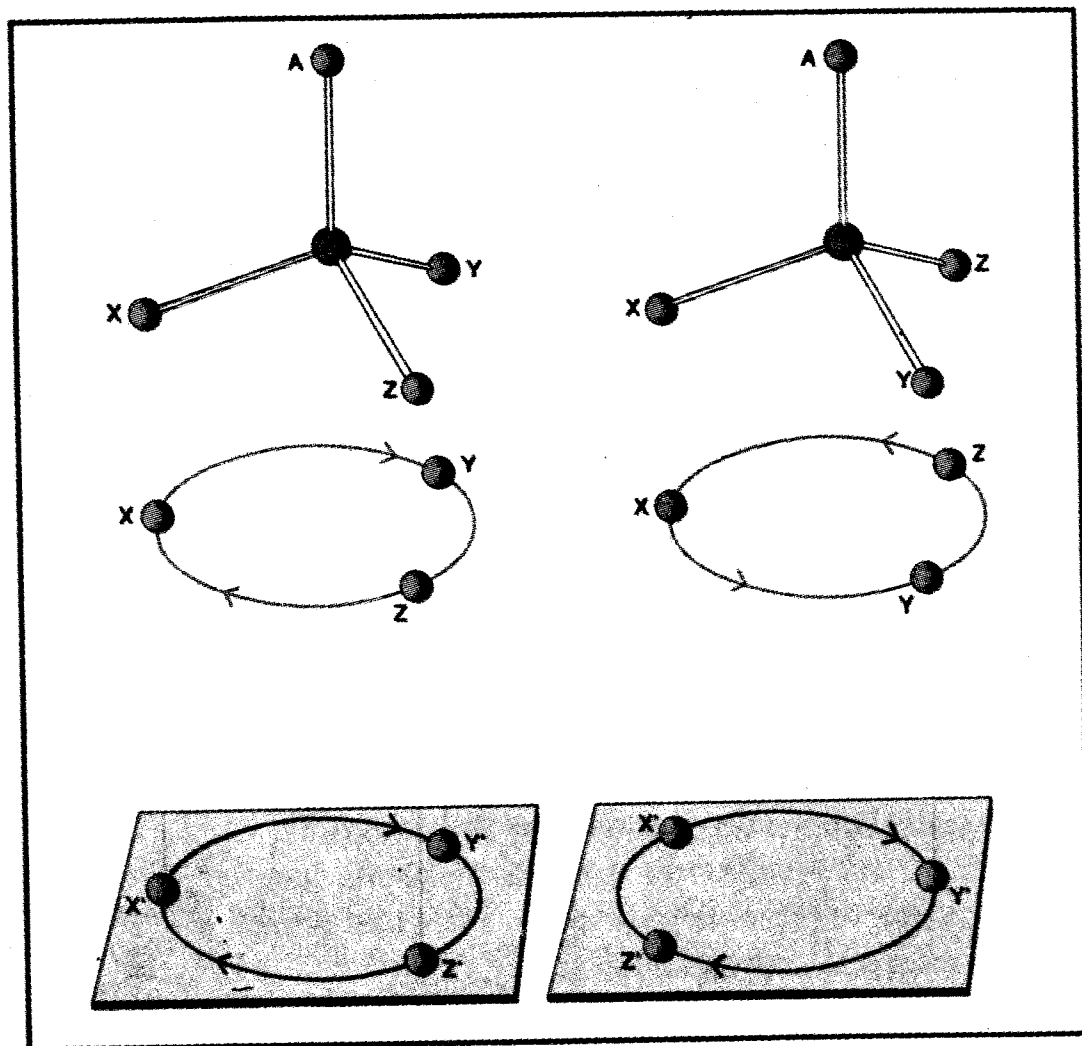
vaných *erythro-* a *treo-*¹⁾. Zo štyroch izomérov je (—)*treo-* účinným antibakteriálnym prostriedkom a antibakteriálny účinok má aj (+)*erythro-* izomér, ale úplne neúčinné sú izoméry (+)*treo-* a (—)*erythro-*. Z týchto pozorovaní nám vychádzajú dva poznatky: 1. je výrazný rozdiel vo vlastnostiach antipódov (+)*treo-* (—)*treo-* a (+)*erythro-* (—)*erythro-*, 2. pozitívny efekt sa prejaví v prítomnosti dvoch rozličných stereoizomérov. Štruktúrny výskum ukazuje, že izoméry (—)*treo-* a (+)*treo-* majú tú istú konfiguráciu na jednom z dvoch asymetrických uhlíkov, a to na atóme označenom číslom 1, z toho sa usudzuje, že zvláštne priestorové rozloženie okolo tohto atómu má dôležitejšiu funkciu než okolo druhého. Zmena konfigurácie na atóme 1 je spojená s úplným zmiznutím farmakologickej aktivity, pričom zmena konfigurácie na atóme 2 znižuje túto aktivitu 50 až 100-krát, ale úplne ju nezruší²⁾.

Pokus o vysvetlenie farmakologických vlastností optických stereoizomérov je spojený s teóriou troch bodov, inak veľmi šťastnou teóriou, i keď často podrobenou dosť prísnej kritike. Teória dotyku v troch bodoch medzi prijímateľom a liekom sa zakladá na poznatku, že ak sa dve antipóдне molekuly dotýkajú tromi bodmi plochy (ako stôl s tromi nohami), opisujú navzájom opačné obrazce. V jednoduchom prípade jedného asymetrického uhlíka, tri dotykové body tvoria substituenty *x*, *y* a *z*, ktoré nasledujú v smere pohybu hodinových ručičiek, a pri antipóde proti smeru pohybu. Podľa hypotézy, ak i prijímateľ je asymetrický a substituenty *x'*, *y'* a *z'* sú komplementárne, nastáva úplné prekrytie, ale pri antipódoch sa dotyk uskutoční len v dvoch bodoch (*obr. 110*). V experimentálnej oblasti túto hypotézu podporuje fakt, že molekuly liečiv sú často polyfunkčné, t. j. majú viac než jeden atóm alebo skupinu atómov, schopnú reagovať alebo koordinovať sa s vhodnými atómami, prípadne skupinami atómov prijímateľa. Navyše trojnásobné koordinovanie pevne púta jednu molekulu na druhú, kým dotyk v dvoch bodoch alebo len v jednom, dovoľuje vibračné a rotačné pohyby, ktoré znižujú účinnosť vzťahu. To je presný alebo prinajmenšom pravdepodobný výklad a je prijateľný ako hypotéza mechanizmu účinku liekov. Naopak, teória troch bodov stráca svoj význam, keď chceme rozšíriť jej platnosť a považujeme ju za apriórne pravidlo biochemického a všeobecne stereochemického prejavu.

Z hľadiska logiky je jediné všeobecné pravidlo, a to také, ktoré sa zakladá na symetrii zlúčenín a ich vzťahoch. Ak sú tieto vzťahy rovnaké alebo antipóдне (alebo ak sa líšia len v zmysle vektorovom, a nie skalárnom), deje, ktoré sa na ne viažu, sú izoenergetické, a naopak, ak sú rozličné

¹⁾ *Erythro-* a *treo-* sú všeobecné názvy, ktorými možno rozlíšiť diastereoizoméry s dvoma asymetrickými uhlíkmi.

²⁾ Z hľadiska fyzikálno-chemického je zaujímavé, že znamienko optickej aktivity v izoméroch chloramfenikolu naopak, závisí prevažne od konfigurácie na atóme 2.



Obr. 110. Teória troch bodov predvída, že len jeden z antipódov sa kombinuje s asymetrickým prijímateľom (vľavo). Druhý antipód sa môže dotýkať prijímateľa najviac dvoma bodmi. I keď v niektorých osobitných prípadoch je táto teória užitočná, nemá všeobecnú platnosť.

(i v skalárnom, numerickom zmysle), a najmä ak sú diastereoizoméne, energie základných a prechodných stavov sa líšia, a tým sa líšia i v chemickom prejave. Zrejme táto úvaha je čisto teoretická a nehovorí nič o tom, ako sa javy diastereoizomérie v skutočnosti prejavujú. Úvahy o symetrii nám iba hovoria, že pravá ruka sa prispôsobuje pravej rukavici iným spôsobom než ľavá ruka, ale môžeme sa presvedčiť iba pokusne, ako presne sa prsty do nej navliekajú bez toho, aby sa stratila možnosť pohybu a tiež bez toho, aby bola príliš veľká voľnosť. Len na tejto úrovni, ako hypotézu mimoriadne citlivú na overenie a prekonanie, možno udržať teóriu troch bodov a tiež ukázať jej veľký úžitok.

Iný príklad, dostatočne názorný na vyjadrenie vzťahu medzi prijímateľom a liekom, predstavuje kľúč a zámok. Najväčšia biologická aktivita sa prejavuje vtedy, keď molekula lieku má tvar adekvátny štruktúre prijímateľa v mieste účinku. Tu nevystupuje otázka dvoch alebo troch bodov, ale

všeobecnej vzájomnej polohy tak, aby interakcia medzi nimi bola najpriaznivejšia. Ak je to tak, a ak nie sú dôvody proti takému tvrdeniu, t. j. že prijímateľ a liek sú v komplementárnom vzťahu, máme experimentálny nástroj na skúmanie štruktúry biologicky aktívnych centier. Systematický pohľad na farmakologické vlastnosti zlúčenín so štruktúrou postupne zmenenou nám umožňuje identifikovať podstatné charakteristiky štruktúry prijímateľa. Uskutočnilo sa štúdium druhu v rade analgetík prírodných (ako morfín) a syntetických. Zo vzťahu medzi analgetickým účinkom a tvarom molekuly sa dospelo k pomerne pravdepodobnej hypotéze o štruktúre citlivého centra na týchto liekoch. Poznanie týchto štruktúrnych prvkov umožnilo projektovať nové molekuly so silnou analgetickou schopnosťou.

ENZÝMOVÉ REAKCIE

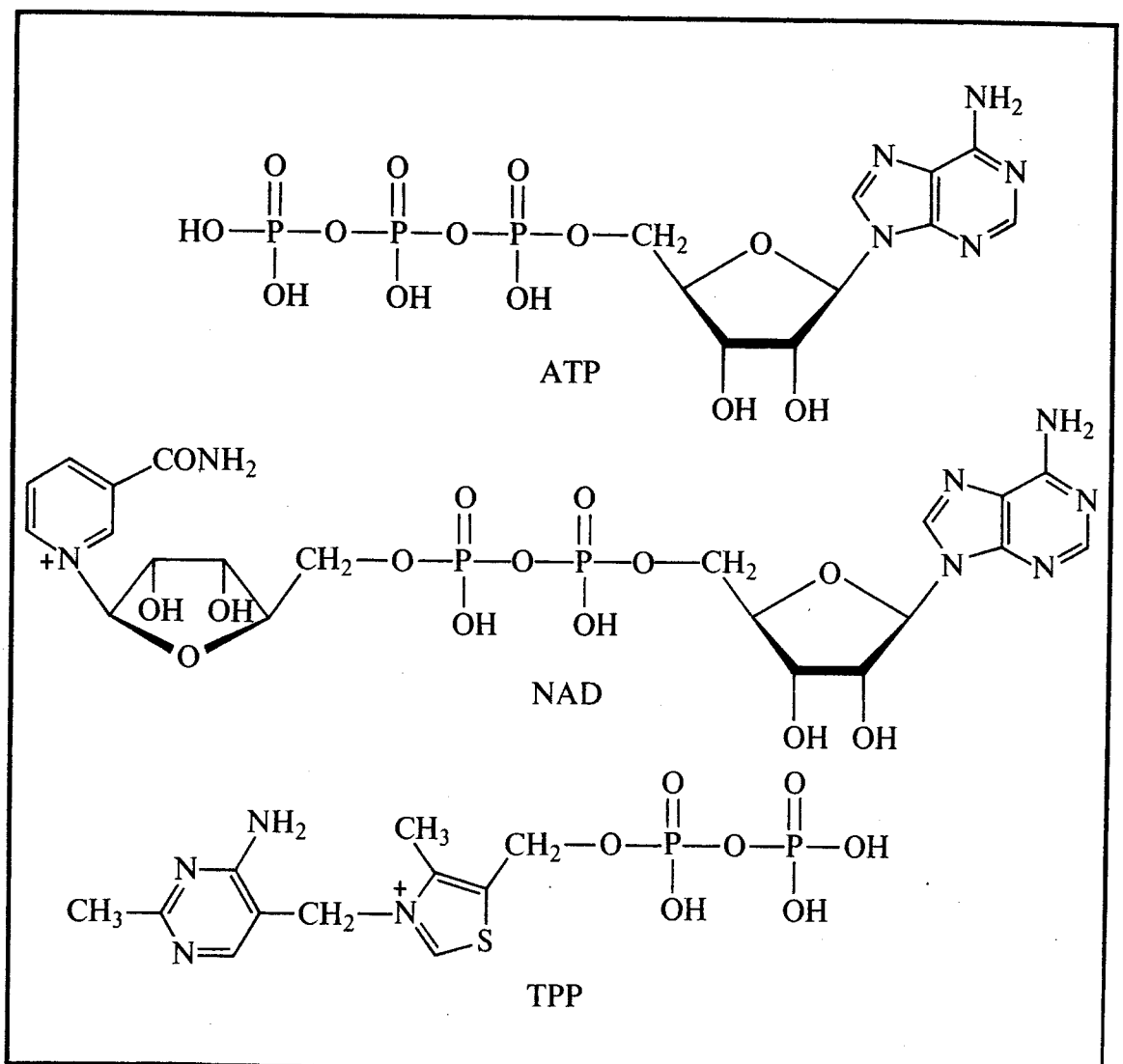
Veľká časť diskusie o liekoch sa môže rozšíriť na iné aspekty biologickej chémie, a to najmä na účinok enzýmov. Enzýmy sú katalyzátory, ktoré sa uplatňujú v živých organizmoch a často majú najvyššiu aktivitu v porovnaní s normálnymi katalyzátormi, používanými v syntetickej chémii. Vysvetlenie tejto skutočnosti sa dá vytušiť. V laboratórnej praxi alebo v priemysle možnosť voľby reakčných podmienok je dosť voľná, a príliš pomalé deje sa môžu zrýchliť zvýšením teploty, tlaku a koncentrácie činidiel alebo zmenou rozpúšťadla, kým v živých organizmoch sa musia uskutočňovať v ohraničených podmienkach pri 37 °C alebo i pri nižšej teplote, vo vodnom roztoku pri pH prakticky nemeniteľnom, pri atmosferickom tlaku a koncentráciách často veľmi malých. Je preto logické, že príroda vo svojom evolučnom procese vytvorila katalyzátory extrémne účinné pre rýchly priebeh v smere životných reakcií.

Princíp, na ktorom sa zakladá účinok enzýmov, je v znížení aktivačnej energie reakcií, ktoré sa uskutočňujú pod ich vplyvom; zníženie je tým väčšie, čím zložitejší je prechodný komplex vo vnútri aktívneho centra, a nadovšetko, keď sa môžu vytvoriť chemické väzby rozličného typu medzi katalyzátorom a substrátom. Zníženie energie má za následok vzrast rýchlosti (zníženie o 1 kcal/mol zodpovedá približne 5-násobnému zvýšeniu rýchlosti reakcie, ktorá sa uskutočňuje pri obvyčajnej teplote). Vplyv zložitosti molekulového systému môžeme pozorovať, keď skúmame aktivitu železa na rozklad peroxidu vodíka. Aktivita sa zvýši desaťmiliárdnásobne, ak namiesto jednoduchých iónov železa, ktoré vzniknú rozpustením solí železa vo vode, použijeme katalázu, a to enzým, ktorý obsahuje koordinačnú zlúčeninu železa (feroporfyrín podobný hemu hemoglobínu) viazanú na proteín.

Z chemického hľadiska sa enzýmy skladajú z proteínových (apoenzýmy) molekúl, ktoré sa kombinujú s inými neproteínovými molekulami, nazývanými koenzýmami. Prechodný stav enzýmovej reakcie sa formuluje ako komplex medzi enzýmom, koenzýmom a substrátom (molekulou, ktorá

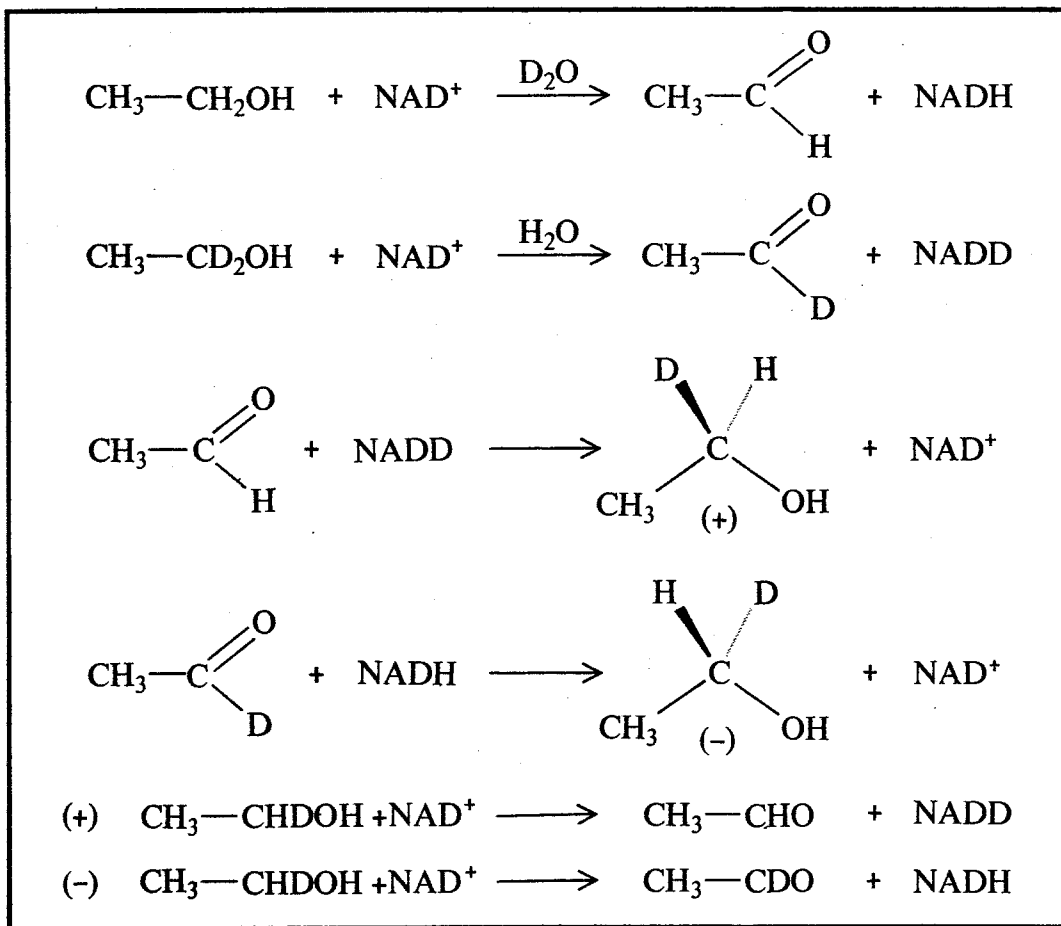
má reagovať). Reakcia v skutočnosti prebieha medzi koenzýmami a substrátom, ale prítomnosť enzýmov napomáha priebehu reakcie tým, že znižuje energetický obsah prechodného stavu vytváraním slabých väzieb s činidlami.

Koenzýmami sú často nukleotidy, zložené z cukru, z jednej fosforečnej skupiny a z jednej alebo viacerých báz tak, ako prvky reťazca nukleových kyselín a označujú sa skratkami: ATP znamená adenzíntrifosfát, ADP adenzínidifosfát, NAD nikotínamidoadeníninukleotid (nikotínamid je vitamín PP alebo tzv. antipelargický faktor) (*obr. 111*). Koenzýmy, i keď nemajú nukleotidickú štruktúru, všeobecne obsahujú fosforečné skupiny, ako napr. TPP (tyamínpyrofosfát), ktorý je fosforečným derivátom vitamínu B₁. Na základe poznatkov o štruktúre koenzýmov môžeme pochopiť niektoré základné prvky biochemických reakcií, ako napr. význam fosforu a jeho derivátov a úlohu niekoľkých vitamínov.



Obr. 111. Vzorce niekoľkých najdôležitejších koenzýmov; zľava doprava: adenzíntrifosfát (ATP), nikotínamidoadeníninukleotid (NAD) a tyamínpyrofosfát (TPP).

Štúdium enzýmov má mimoriadny význam z hľadiska technicko-priemyslového. Farmaceutický a potravinársky priemysel v širokej miere využíva enzýmové procesy na fermentáciu. Stačí, keď si spomenieme na alkoholickú fermentáciu; tá najlepšie ukazuje mimoriadny ekonomický význam týchto procesov. A v tejto oblasti možno očakávať ešte väčší vývoj v ďalekej budúcnosti. Jedným z problémov, ktoré nám robia starosti, je nedostatok proteínov na využívanie vo veľkom meradle, tak ako sa využívajú iné prírodné látky (napr. tie, ktoré sú v mori). Jedným z riešení, ktoré môžeme predvídať, je lacná enzýmová produkcia aminokyselín a proteínov na výživu dobytka, a to z ropy, amoniaku a vzduchu. Niektoré procesy sa už dostali na potrebnú úroveň a zloženie synteticky pripravených produktov je veľmi podobné zloženiu prírodných proteínov.



Obr. 112. Niektoré stereochemické aspekty enzýmových reakcií možno usmerňovať v oxidačnoredukčnom deji, ktorý uskutočnil Westheimer na etylalkohole. 1. Oxidácia alkoholu v ťažkej vode; deutérium nevstupuje do produktu. 2. Oxidácia deuterovaného alkoholu; tvorí sa deuterovaný aldehyd a redukovaný deuterovaný koenzým. 3. Redukcia nedeuterovaného aldehydu deuterovaným koenzýmom; získa sa monodeuterovaný pozitívny alkohol. 4. Redukcia deuterovaného aldehydu nedeuterovaným koenzýmom. Získa sa monodeuterovaný negatívny alkohol. 5. Oxidácia pozitívneho deuterovaného alkoholu; získa sa nedeuterovaný aldehyd. 6. Oxidácia negatívneho deuterovaného alkoholu; získa sa deuterovaný aldehyd. Koenzým pôsobí úplne stereospecificky, t. j. uvoľňuje alebo prijíma atóm vodíka (alebo deutéria) vždy v tej istej polohe.

Mnohé enzýmy a koenzýmy dnes už dodáva obchod v kryštalickom stave a s vysokou čistotou; pomocou nich možno reprodukovať *in vitro*, t. j. za neprítomnosti živých buniek, mnohé reakcie, ktoré prebiehajú v živých organizmoch. Možno tiež uskutočniť mnohé reakcie na substrátoch nebiologických, čím sa značne rozširuje pole chemického enzýmového účinku. Základnou charakteristikou týchto reakcií je ich selektivita; pre rozličné reakcie sú rozličné enzýmy (pre oxidácie, redukcie, hydrolýzu, dekarboxyláciu atď.); často sú enzýmy schopné rozlíšiť medzi substrátmi i vtedy, keď sú chemicky podobné. Napríklad niektoré enzýmy hydrolytické, ktoré regulujú proces rozkladu proteínov — pepsín a chymotrypsín — majú špecifický účinok na stred peptidického reťazca a sú účinnejšie pri trhaní amidickej väzby určitých aminokyselín.

Skutočnosť, že enzýmy sú zložené z proteínov, t. j. že sú asymetrickými molekulami, vysvetľuje i ich sterickú selektivnosť; je možné, ako to urobil už Pasteur, uskutočniť selektívne reakcie na antipóde, pričom druhý zostáva nezmenený. Je to práve táto selektivnosť, okrem iného, ktorá umožňuje overiť si najvyššiu optickú čistotu v živých organizmoch; aminokyselina D alebo cukor L sa z organizmu vylúči, alebo rýchle rozloží a nezúčastňuje sa ako rušivý element pri stavbe biologických makromolekúl. Inokedy selektivnosť sa týka nie antipódov alebo diastereoizomérov. Napríklad maltáza je špecifickým enzýmom pre väzby α -glykozidické, ktoré sú v škrobe, ale nepôsobí na väzby β -celulózy. Naopak, emulzín ľahko hydrolyzuje celulózu, ale neúčinkuje na škrob.

Z mnohých príkladov enzýmových syntéz vyberáme iba jeden z najvýznamnejších z hľadiska stereochemie, a ktorý sa javí najpoučnejším z hľadiska mechanizmu týchto reakcií (*obr. 112*). Enzým dehydrogenáza, ktorý dehydrogenizuje alkohol, katalyzuje reakciu medzi koenzýmom nikotínamidadenín-dinukleotidom (ktorú v jeho oxidovanej forme presnejšie označíme NAD^+) a etylalkoholom, pri ktorej vzniká redukovaná forma koenzýmu (NADH) a acetaldehyd. Ak sa táto reakcia uskutoční v ťažkej vode $\text{D}_2\text{O}^{1)}$, koenzým ani acetaldehyd neobsahujú deutérium. Tento výsledok ukazuje, že voda ako rozpúšťadlo sa nezúčastňuje reakcie. Naopak, ak reaguje koenzým s deuterizovaným etanolom, v polohe 1 v normálnej vode, dostaneme redukovaný koenzým deuterizovaný (ktorý sa nazýva

¹⁾ Ťažká voda je molekula, v ktorej dva atómy normálneho vodíka hmotnosti 1 sú nahradené atómami ťažkého vodíka s hmotnosťou 2, nazývaného deutérium a označuje sa písmenom D. I keď chemická reaktivita ťažkej vody je v podstate rovnaká ako normálnej vody, mnohé fyzikálne vlastnosti, a najmä spektroskopické, sú odlišné. Tieto rozdiely sa prejavujú viac alebo menej i v iných deuterizovaných molekulách, v ktorých jeden alebo viac atómov vodíka je nahradených deutériom a umožňujú určité identifikovanie množstva a polohy týchto atómov. Techniky izotopového značkovania patria v súčasnosti medzi najefektívnejšie prostriedky výskumu štruktúr a chemických mechanizmov.

NADD) a deuterizovaný acetaldehyd. Deuterizovaný koenzým NADD môžeme použiť na redukciu nedeuterizovaného acetaldehydu (všetky tieto reakcie sú ľahko reverzibilné). Etylalkohol, takto získaný, je deuterizovaný a opticky aktívny, so znamienkom (+). Bez ohľadu na malý rozdiel medzi vodíkom a deutériom, substituovaný uhlík typu C_{ABHD} je skutočne asymetrický a v priaznivých prípadoch táto okolnosť, podmieňujúca molekulovú disymetriu, je príčinou merateľnej optickej aktivity. Urobíme ďalší krok; ak hydrogenizujeme s nedeuterizovaným NADH acetaldehyd, ktorý sme predtým dostali, etylalkohol zostáva deuterovaný a opticky aktívny, ale s negatívnou optickou aktivitou. A ešte ďalej dehydrogenizujeme dva antipódne deuterizované alkoholy (+) a (—) s koenzýmom NAD^+ . Z pozitívneho antipódu dostaneme normálny acetaldehyd a z negatívneho deuterizovaný acetaldehyd.

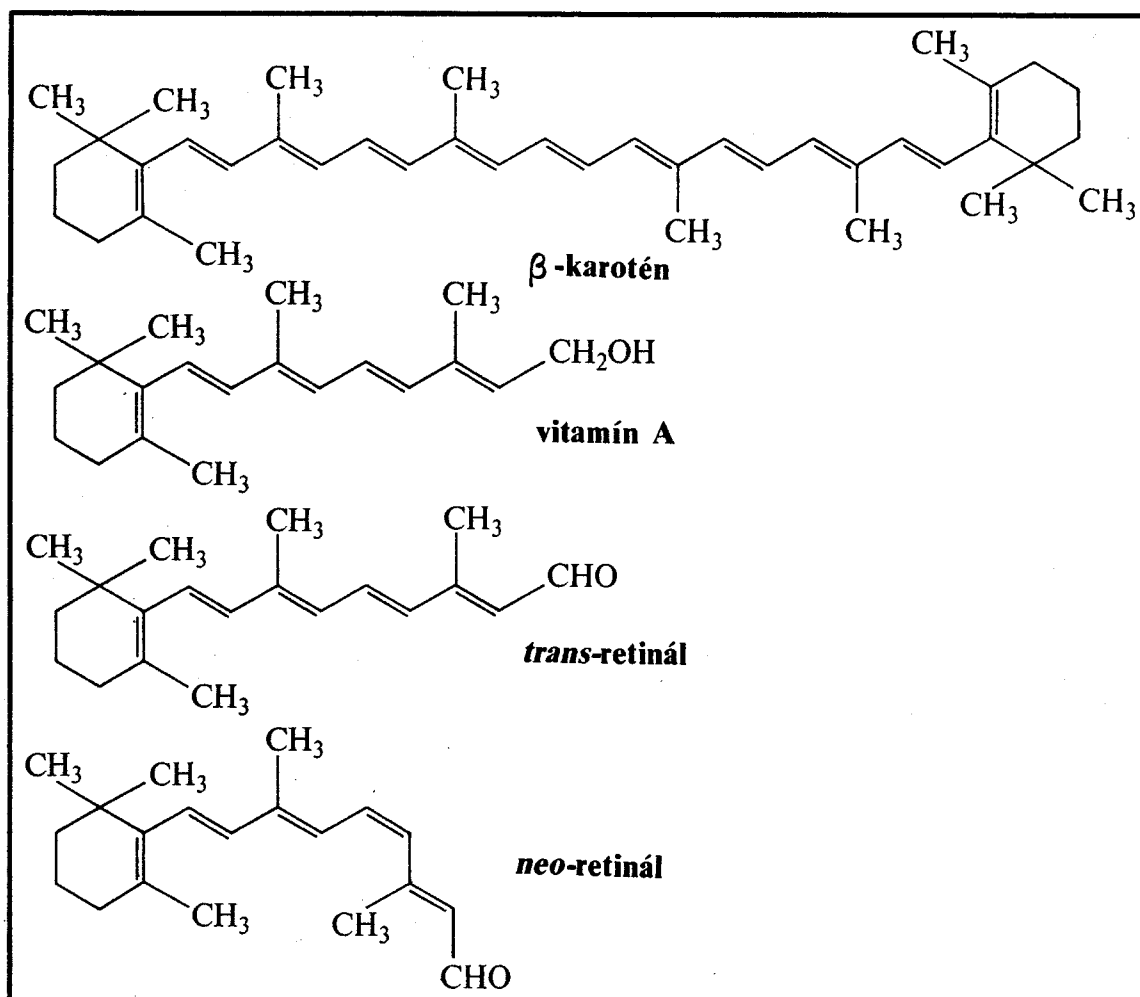
Tento výnimočný stereochemický cyklus, uskutočnený pred viac ako desiatimi rokmi, je sám osebe zdanlivo prekvapujúci a predstavuje jeden z najvýraznejších príkladov chemickej logiky. Pýtame sa, aké dôsledky sú s ním spojené? Zmena poriadku faktorov pri redukcii acetaldehydu (najprv vodík, potom deutérium, alebo naopak), má za následok opačný výsledok; z tohto hľadiska nejestvuje zameniteľná vlastnosť, ktorá by ukázala, že dej je kontrolovaný kineticky, a nie termodynamicky. Jav je identický s tým, ktorý sme opísali v V. kapitole v súvislosti s asymetrickými syntézami, ale s veľkým rozdielom v tom, že stereošpecifickosť je absolútna a dosiahla sa iba nepodstatnými modifikáciami v činidlách (deutérium namiesto vodíka). Pokusy, ktoré sme práve opísali, ukazujú veľmi jasne, že dva atómy vodíka metylénovej skupiny etylalkoholu nie sú ekvivalentné, a že systém enzým-koenzým je schopný ich presne rozlíšiť; iba jeden z týchto atómov sa prenáša zo substrátu na koenzým, alebo naopak. Formálne vysvetlenie týchto javov, ktoré pred mnohými rokmi predstavovali osobitný rébus i pre špecialistov, je jednoduché a priame; vidíme ho v prochiralite alebo v podmienenej asymetrii, o ktorých sme písali v V. kapitole. Dva atómy vodíka v etylalkohole a dve strany acetaldehydu nie sú rovnaké, ale navzájom zrkadlové; asymetrický systém enzým — koenzým vyberá z dvoch možností pre reakciu tú, ktorá je spojená s nižšou aktivačnou energiou. Označkovanie osobitnej polohy deutériom nemení mechanizmus, ale umožňuje vidieť efekt inak nepozorovateľný.

CHEMICKÝ PROCES VIDENIA

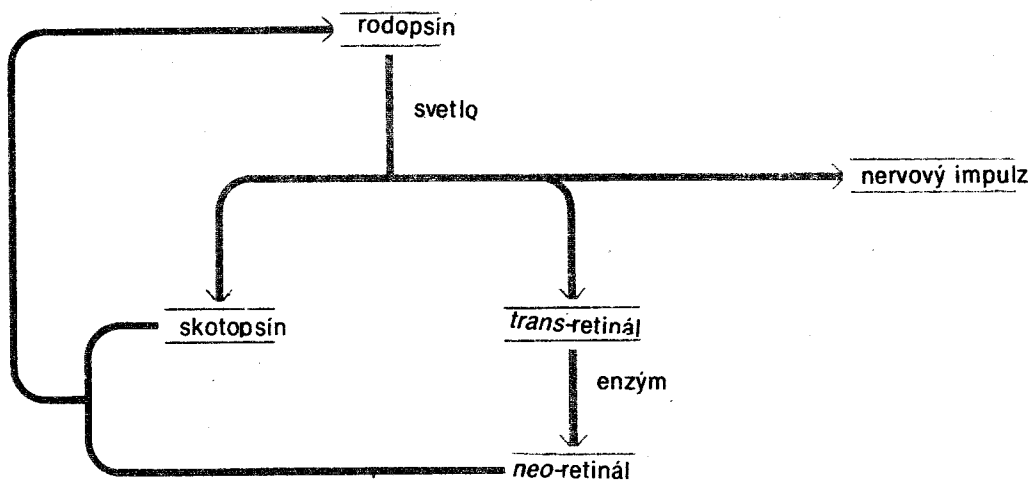
Ak máme uzavrieť tento rýchly a neúplný výklad vzťahov medzi štruktúrou zlúčenín a ich vlastnosťami, zdá sa nám, že už nie je čo pridávať, iba ak hovoriť o jave, na ktorom sa každý čitateľ v tomto okamihu zúčastňuje. Skutočnosť, že môžeme čítať tieto riadky, vidieť typ tlače, obrazy tejto knihy a každú inú vec, možno vysvetliť stereochemicky.

Základom javu videnia je skutočne definovaná chemická reakcia, a to *cis-trans*-izomerizácia alebo dej v podstate stereochemický.

Ľudské oko je citlivé na elektromagnetické kmity vlnovej dĺžky v medziach 4000 až 6000 Å, inak je to interval veľmi úzky vzhľadom na celé elektromagnetické spektrum, ktoré siaha od rádiovlny (dĺžky stoviek metrov) po žiarenie X- a žiarenie γ , ktorých dĺžka vlny je oveľa menšia ako 1 Å. Naopak, oblasť citlivosti oka na intenzitu svetla je veľmi široká; pomer medzi intenzitou svetla hviezdy sotva viditeľnej a intenzitou svetla poludňajšieho slnka sa rovná jednej miliardtine. Taká široká prispôbivosť sa dosahuje dvoma rozličnými typmi fotosenzibilných prvkov, a to pomocou kužeľov (pre intenzívne svetlo) a tyčínok (pre slabé). Tyčinky, ktoré sú početnejšie a citlivé, majú ako aktívny prvok červenú zlúčeninu, tzv. rodopsín. Keď svetlo vnikne do oka, rodopsín sa odfarbí tým, že nastane chemická zmena a opäť sa regeneruje pomerne pomaly (preto sú nočné oslepenia také nebezpečné; oko potrebuje pomerne dlhý moment na prispôbenie sa, aby si zvyklo na obmedzené prijatie svetla).



Obr. 113. Vzorce zlúčenín, s ktorými je spojená chémia videnia. Zhora: β -karotén, vitamín A, *trans*-retinál a *neo*-retinál. Posledné dve zlúčeniny sú stereoizomérmí typu *cis-trans*. Vysoký stupeň nenasýtenosti týchto molekúl spôsobuje, že sú citlivé na elektromagnetické žiarenie vlnovej dĺžky v intervale 4000 až 7000 Å.



Obr. 114. Účinkom svetla sa rodopsín rozštiepi na proteín (skotopsín) a na *trans*-retinál a súčasne vysiela nervový vzruch. *Trans*-retinál sa potom mení na *neo*-retinál, ktorý sa rekombinuje s proteínom, čím vzniká rodopsín. Regenerácia rodopsínu sa uskutočňuje pomerne pomaly, preto v noci intenzívne svetlo spôsobuje oslepenie.

Rodopsín sa skladá z proteínu, tzv. skotopsínu a z prostetickej skupiny, aldehydu silne nenasýteného s veľmi podobnou štruktúrou vitamínu A, t. j. retinálu (obr. 113). So svojou silne nenasýtenou štruktúrou (má 5 dvojitých väzieb $C=C$ a jednu $C=O$) sa retinál ľahko excituje svetelným impulzom; pripomeňme si, že energia, potrebná na fotochemickú excitáciu jednej molekuly, klesá s rastúcim počtom dvojitých väzieb, a že energia žiarenia je nepriamo úmerná vlnovej dĺžke. Môžeme teda povedať, že chemická štruktúra retinálu striktno podmieňuje polohu viditeľného pásu spektra; jednoduchšia zlúčenina, ktorá by bola aktívna a bez iných komplikácií, ako je napr. priehľadnosť kryštálu, posunula by viditeľnú oblasť do ultrafialovej a zložitejšia zlúčenina zase do infračervenej.

Z početných geometrických stereoizomérov retinálu iba izomér *trans-cis-trans-trans*-, t. j. *neo*-retinál sa môže viazať na skotopsin, čím vzniká fotosenzibilný, červený pigment. Ak má nastať svetelná excitácia, *neo*-retinál sa mení úplne na *trans*-izomér, ktorý má žltú farbu, a súčasne sa odtrhne od proteínu; s veľkou pravdepodobnosťou v tejto fáze začína nervový impulz, ktorý ústi v mozgu. Retinál sa súčasne transformuje späť účinkom enzýmu na *neo*-retinál, a tento sa svojím spôsobom rekombinuje so skotopsínom tak, aby sa uzavrel cyklus (obr. 114). Zásľuhu na objasnení chemického procesu videnia má najmä americký biológ GEORGE WALD, ktorý bol odmenený v roku 1967 Nobelovou cenou za medicínu.

Podobný mechanizmus sa pozoroval i pri videní v plnom svetle, ktorý sa uskutočňuje prostredníctvom kužeľov. Menšia citlivosť je v tomto prípade spojená s väčším intervalom viditeľného spektra a s väčšou schopnosťou rozlíšenia tvarov a farieb. Okrem odlišnej morfológie prvkov citlivosti

môžu byť tieto vlastnosti podmienené aj odlišnou štruktúrou proteínu, viazaného na retinál.

Je dobre známe, že vitamín A má priaznivý účinok pri liečení chorôb zraku a je veľmi užitočný pri jazde v noci. Chemický vzťah medzi týmto vitamínom a retinálom je veľmi úzky; je to oxidačno-redukčná dvojica alkohol-aldehyd, akú sme opísali v predchádzajúcej stati, a je regulovaná koenzýmom NAD. Keď sa pokračuje pri výskume chemickej štruktúry, zisťuje sa, že vitamín A je striktné viazaný na karotenoidy žltých farieb, ktoré sa vyskytujú v početných rastlinných druhoch. V istom zmysle môžeme povedať, že i rastliny majú elementárny tvar zraku, tzv. fototropín, t. j. majú schopnosť orientovať sa svetlom. Určité kvety sa otvárajú pod účinkom svetla a zatvárajú v súmraku, slnečnica sa otáča so svojou zlatistou hlavou za slnkom. Tieto pohyby možno pripísať fotosenzibilite karoténu a dejom *cis-trans*-izomerizácie, podobným tým, ktoré sa pozorovali pri retinále.

Reakciu slnečnice na svetelný popud nemožno porovnávať s presnejšou a podrobnejšou reakciou orla, predsa však obidva prejavy sa zakladajú na tej istej reakcii a mechanizmus funguje tak dobre, že to prekážalo evolučným procesom, ak na chemickej úrovni predpokladáme detailné zmeny.

IX

Pôvod optickej aktivity

„Budeme vychádzať z predpokladu, že život nemôže jestvovať a nikdy by nemohol existovať bez molekulovej disymetrie. Ako sa teda môže tvoriť taká disymetria v pôvodnej protoplazme bez pôvodného zásahu života.“¹⁾

„Pokúsím sa rozvinúť tézu, že optická aktivita sa javí ako dôsledok vnútornej štruktúrnej nevyhnutnosti kľúčových molekúl, z ktorých sa skladajú organizmy, a získaných výberom optických antipódov z racemických zmesí.“²⁾

„Vedel som, že ešte treba uvažovať o probléme výkladu pôvodnej asymetrickej syntézy, ktorá je príčinou optickej aktivity chemických látok živej hmoty. Vždy som si myslel, že tento problém nejestvuje na základe hypotézy, že prvé objavenie sa života bol prípad veľmi zriedkavý“³⁾

Uvedenými citáciami sme chceli ukázať veľmi kontrastné názory, aby bolo jasné, ako je neisté a protirečivé tvrdenie o pôvode optickej aktivity na zemi. Nepochybne optická aktivita sa úzko viaže na problém pôvodu, a na tomto poli mnohé domnienky prijímajú vybrané fakty bez predchádzajúcich skúseností, ktoré sa často nedotýkajú celej experimentálnej skutočnosti. Základná predpojatosť väzí vo vnášaní téz vede cudzích, čím sa podporujú alebo aspoň sa verí, že sa vedeckými dôkazmi podporia pozície typicky ideologické.

Ak sa však vylúčia veci, ktoré majú charakter tabu a tiež mytológia, ktoré zastierajú tieto problémy, zisťujeme, aký veľký priestor je k dispozícii

¹⁾ A. P. TERENTJEV a J. I. KLABUNOVSKIJ, v *The origin of Life on the Earth*, materiály kongresu, ktorý sa konal v Moskve v r. 1957, Pergamon Press, 1959, str. 95.

²⁾ GEORGE WALD v „*Annals of the New York Academy of Sciences*“, vol. 69 (r. 1957), str. 358.

³⁾ F. C. FRANK, v „*Biochimica et Biophysica Acta*“, vol. 11. (r. 1953), str. 459.

pre vedecký výskum, i keď nie vždy môžeme použiť bežné techniky experimentálneho výskumu, a to chemického. Problém týchto tvrdení tkvie v ťažkosti získať adekvátne experimentálne dôkazy; ak zemská kôra stuhla približne pred piatimi miliardami rokov a ak prvé formy života vznikli pred menej ako jednou miliardou rokov, čas potrebný na to, aby sa určité procesy vyvinuli v žiadanom smere (v hypotéze, že optická aktivita sa objavila v dobe predbiologickej, ako aj v biologickej) je absolútne neúmerne normálnym časom našich experimentov. Navyše, ak chceme vysvetľovať s prihliadnutím na presné experimentovanie dnešného sveta, je nevyhnutné mať možnosť vylúčiť každý vplyv, ktorý pochádza z najpočetnejších existujúcich opticky aktívnych zlúčenín (jemné vrstvičky vody, atmosferický prach, prítomnosť ľudského činiteľa).

Z týchto dôvodov štúdium je v podstate modelové; navrhne sa vhodný model a má sa overiť jeho platnosť. Stáva sa, že sa odôvodnia i protirečivé hypotézy, o ktorých sme napísali na začiatku kapitoly. V súčasnom stave výskumu nemôžeme a ani nechceme dať odpoveď na otázku „aký je pôvod optickej aktivity na zemi“, ale skôr sa usilujeme objasniť možné (i keď nie reálne) procesy, s ktorými by sa mohla optická aktivita objaviť v istých štádiách historického vývoja zeme. Preto sú hypotézy nevyhnutné, ale musia byť dosť jasné ich hranice; musíme vedieť, pokiaľ má rozhovor význam, a kde zasa začína akademické cvičenie alebo čistá polemika.

Na tomto základe chceme vedieť, ktoré fakty môžeme považovať za isté, ktoré hypotézy môžeme rozumne vylúčiť, a ktoré experimentálne údaje podporujú niektorú z hypotéz.

Skutočnosť, že žijúce druhy sa skladajú z molekúl opticky aktívnych, závisí od zložitosti takých molekúl a od kritéria ekonómie, ktoré môžeme prisúdiť prírode. Čím viac rastie zložitosť molekuly, tým je pravdepodobnejšie, že bude disymetrická, t. j. že nebude mať alternantné osi symetrie, ktoré sú nevyhnutnou podmienkou pre optickú inaktivnosť. Ak osobitne uvažujeme prírodné makromolekuly, jav sa stáva ešte zrejmejším. V oblasti makromolekúl faktory diastereoizomérie a existencia pravidelných disymetrických konformácií (ako skrutkovica) podmieňujú sterický výber celkom nevyhnutne.

Celulóza, ktorá by bola zložená z β -D-glukózy a z β -L-glukózy, kauzálne rozložených, bola by formálne podobná ataktickému polyméru, podstatne sa líšiacemu od izotaktického chemicky, fyzikálne, mechanicky i biologicky a pravdepodobne by nemala nijakú z vlastností, ktoré robia z celulózy jednu zo základných zložiek rastlinných tkanív. Preto sú to štruktúrne dôvody, ktoré určujú, aby živé organizmy boli vytvorené z molekúl presne definovaných i z hľadiska stereochemického.

Problém sa však stavia takto: Prečo teda neexistujú spolu dve celulózy, obidve stericky čisté a vytvorené z β -D-glukózy a z β -L-glukózy? Taký prípad by si žiadal dvojité mechanizmus syntézy; museli by napr. byť dva typy DNA, a to jedna tvorená dextro-dezoxy-ribózou, druhá *laevo*-dezoxyribózou, aby sa syntetizovali dva enantiomorfné proteíny. Metabolické procesy by boli preto extrémne komplikované; čo by robil organizmus

určitého znamienka (alebo časť organizmu určitého znamienka) so substrátmi vhodnými pre jeho enantiomér? Vytvorila by sa duplicita funkcií a reaktívnych centier na všetkých úrovniach molekulovej, bunečnej atď. Skutočne toto všetko neexistuje, aspoň nie vo vyšších organizmoch. Príroda veľmi zjednodušila situáciu, aby sa zvýšila efektívnosť. Avšak ako sa to všetko mohlo stať?

NEBIOLOGICKÉ HYPOTÉZY

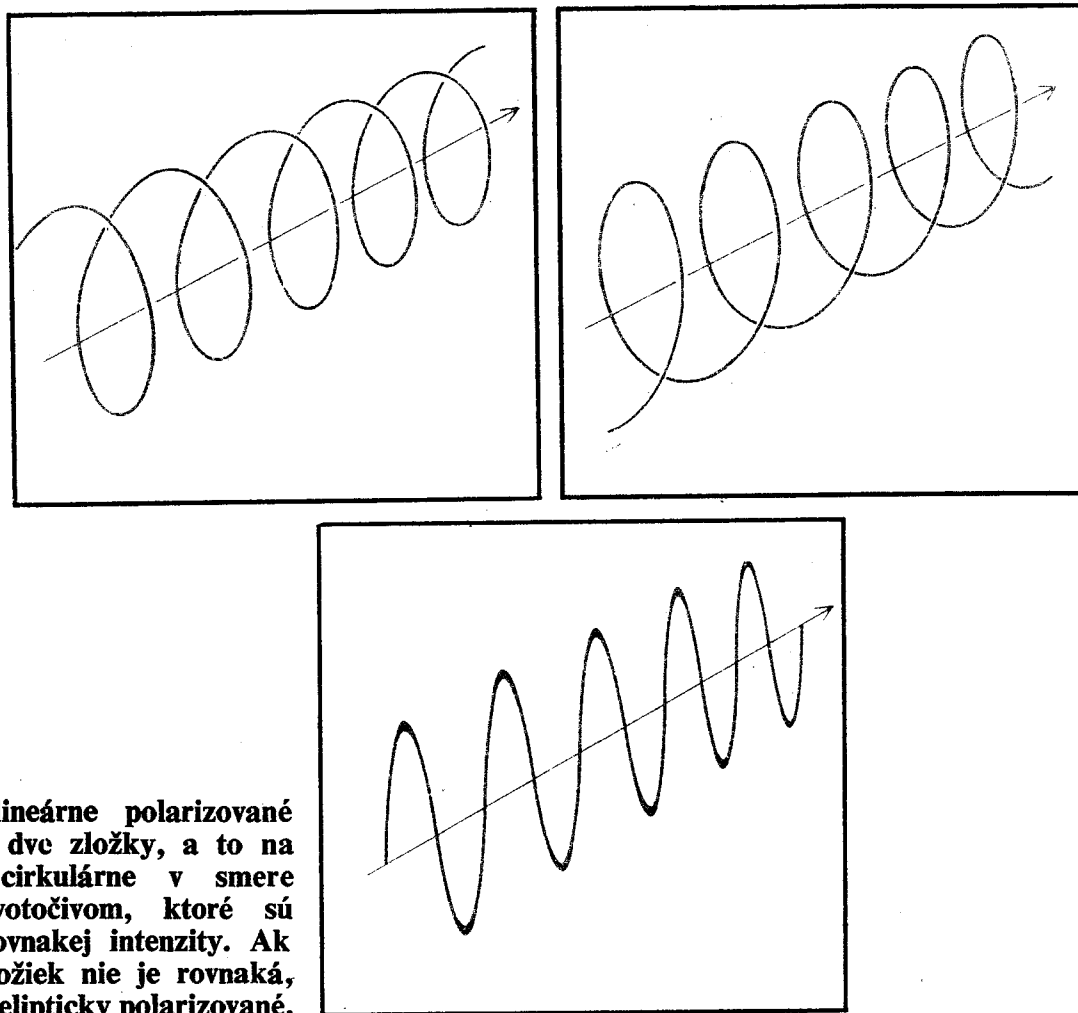
Hypotézy o pôvode optickej aktivity vznikajú na rozličných úrovniach a je ťažké predložiť jednoduchý a logický obraz. Budeme vychádzať podľa nášho názoru zo základnej požiadavky, t. j. že vo vesmíre existuje vnútorná asymetria, ktorá sa uplatní na molekulovej úrovni.

Kritické skúmanie vlastností symetrie fyzikálnych javov uskutočnil PIERRE CURIE už r. 1894. Ukázal napr., že gravitačné pole má prvky zrkadlovej symetrie a v dôsledku toho nemôže vytvárať javy disymetrie. To isté platí pre magnetické pole.

Možnú príčinu asymetrie, naopak, predstavuje svetlo polarizované cirkulárne. Na začiatku tejto knihy sme písali o inom type polarizovaného svetla, a to o svetle, v ktorom sa rovina kmitov elektromagnetickej vlny nemení (svetlo lineárne polarizované). Lineárny striedavý pohyb môžeme previesť na kruhový pohyb — vo fyzike sa bežne používa (mechanický prípad predstavuje premena striedavého pohybu piesta na kruhový pohyb hriadeľa motora na automobile); svetlo lineárne polarizované si môžeme predstaviť ako výslednicu dvoch svetelných lúčov, rovnakej fázy i intenzity, v ktorých rovina polarizácie nie je pevná, ale spojite rotuje, a to raz v smere pravotočivom, druhý raz v ľavotočivom (*obr. 115*).

V cirkulárne polarizovanom svetle, ktoré môžeme získať pomocou sfuďových doštičiek, tzv. štvrtvlnových, elektrický a magnetický vektor opisujú v priestore skrutkovice a charakteristiky symetrie a energie takého žiarenia umožňujú efektívny účinok na molekulové javy. Táto chemická reakcia, t. j. reakcia vyvolaná svetlom, na prochirálnnej alebo racemickej látke, v prítomnosti cirkulárne polarizovaného svetla vhodnej vlnovej dĺžky, môže vyvolať určitú optickú aktivitu. Tento výsledok prvý raz dosiahol WERNER KUHN v r. 1930 a vzápätí ho potvrdili na iných prípadoch viacerí vedci. Taký dej sa často nazýva absolútna asymetrická syntéza. Týmto výrazom chceme vyjadriť, že v reakcii sme nepoužili nijakú disymetrickú chemickú zlúčeninu na indukovanie asymetrie produktu, ale iba fyzikálny faktor (polarizovaný lúč).

Efektívnosť týchto pokusov je tým väčšia, čím efektívnejšie je polarizované rozptýlené a odrazené slnečné svetlo v špeciálnych podmienkach a podľa niektorých starších literárnych údajov prispieva k tomu mierny nadbytok pravotočivej zložky nad ľavotočivou (svetlo je elipticky polarizované). Overenie týchto údajov a primeraná kritika (t. j. že eliptický charakter má prirodzený pôvod — život, a nie je podmienený asymetrickým



Obr. 115. Svetlo lineárne polarizované sa môže rozložiť na dve zložky, a to na svetlo polarizované cirkulárne v smere pravotočivom a ľavotočivom, ktoré sú v rovnakej fáze a rovnakej intenzity. Ak intenzita obidvoch zložiek nie je rovnaká, hovoríme, že svetlo je elipticky polarizované.

charakterom reflexných rovín, a preto i opticky aktívne zlúčeniny sú rozšírené po celej zemi a v mori), zdajú sa byť nevyhnutnými, aby sme s úžitkom mohli prijať túto hypotézu.

Najnovšie LEE a YANG merali inú základnú disymetriu vo svetle v slabých interakciách častíc, kde princíp zachovania parity (jeden zo základných postulátov fyziky) už neplatí. Dôsledkom toho je, ako sa zistilo, že isté β -žiarenie zložené z elektrónov — ako napr. z ^{32}P , sú polarizované a sú to len Bremsstrahlungen¹⁾, ktoré vznikajú zrážkami s inými časticami.

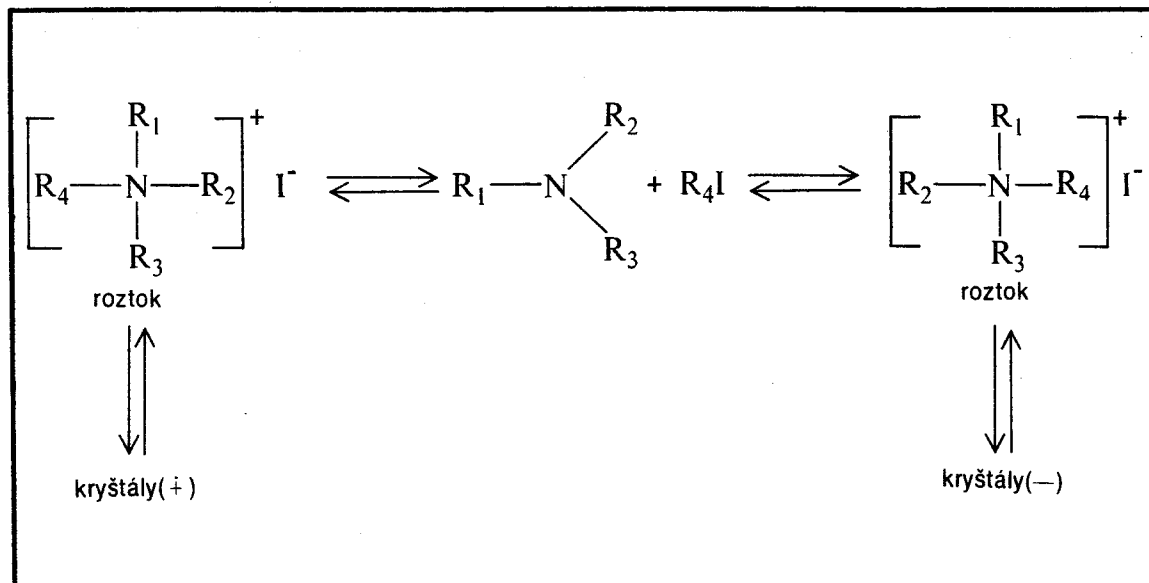
Predsa však cirkulárna polarizácia závisí od energie zbrzdeného žiarenia a dá sa ukázať, že v oblasti energií, vhodných na vyvolanie chemických dejov, eliptickosť je najmenšia, a prakticky zanedbateľná. Ani pokusy, ktoré sa v tomto smere uskutočnili, dosiaľ neposkytli nijaký potvrdzujúci výsledok.

¹⁾ Presnejšie to znamená, že sú to elektromagnetické žiarenia, všeobecne typu γ , ktoré však môžu mať frekvenciu oveľa menšiu.

Prv než dokončíme tento výklad, musíme si položiť otázku, či existujú chemické náznaky prítomnosti základnej asymetrie mimo biologického sveta. Údaje v literatúre o tejto otázke si protirečia; napr. udáva sa, že pravotočivý kremeň je v prírode bohatšie zastúpený než ľavotočivý, ale existencia tejto prevahy je veľmi pochybná. Celkom prekvapuje údaj o istých komplexných soliach, napr. o dodeka-volframátokremičitane štvordrasselnom: $K_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot 18 H_2O$ a o látkach s ním izomorfných, ktoré kryštalizujú z vody hemiedricky (disymetricky). Z dvoch možných foriem vzniká pri samovoľnej kryštalizácii iba pravotočivá, bez toho, že by sa pridružovali vopred vytvorené kryštály. Je to mimoriadne vhodná ukážka prírodnej asymetrie, alebo nedostatočná experimentálna presnosť vzhľadom na nečistoty? Problém je otvorený a zasluguje si odpoveď.

Iný podobný jav skúmal aj Holanďan HAVINGA. Z tetrasubstituovaných amóniových solí, ktoré majú enantiomorfný tvar (štvorväzbový dusík má rovnaké stereochemické vlastnosti ako uhlík), metylalylfenylamóniumjodid, i keď je v roztoku opticky inaktívny, kryštalizuje pomerne dobre v enantiomorfných kryštáloch pravých a ľavých (*obr. 116*). Dva antipódy sú stabilne v tuhom stave, ale nie v roztoku, kde sa pozoruje rýchla zmena konfigurácie. Ak sa nechá séria vzoriek tejto soli kryštalizovať v uzavretých bankách dlhšiu dobu, produkt v prevažnej väčšine prípadov je pozitívny antipód, inokedy racemický, ale nikdy nie negatívny. Pokusy by sa mohli zdať dostatočujúce a závery dosť zrejmé pre menej pozorného výskumného pracovníka; keď sa však pokusy opakovali s väčšou presnosťou v snahe vyhnúť sa akýmkoľvek nečistotám, čím by sa dosiahli celkom odlišné výsledky, a to sa vyskytol rovnaký počet vzoriek negatívnych, ako aj pozitívnych. I keď štatistický súbor nebol príliš veľký (sedem vzoriek), Havingov záver sa zdá byť plne oprávnený; samovoľná kryštalizácia je skutočne asymetrická (vznikali obidva antipódy, a nie iba jeden) a ukazuje možnosť získať bez vonkajších zásahov látky opticky aktívne, i keď vychádzame z inaktívneho materiálu v uzavretom systéme.

Opísané pokusy nás privádzajú k alternatívnej hypotéze o pôvode optickej aktivity, k hypotéze kauzálneho prípadu, ojedinelého alebo oveľa zriedkavejšieho. Je známe, že bežné štatistické zákony platia len v obore veľkých čísiel, a že v zmenšenom súbore fluktuácie stredných hodnôt sa môžu značne odchyliť od celku. V súboroch, bežne používaných v chemickom výskume (každý miligram látky obsahuje miliardu miliárd molekúl), javy sú štatisticky kompenzované a nadbytok nejakej molekuly alebo tisíca molekúl jedného znamienka neruší v normálnych podmienkach kompenzáciu. Avšak, ak rozmery systému drasticky redukuje a reakcia sa uskutoční limitne na jednej molekule, výsledok nemôže byť iný než jedna z dvoch alternatív, t. j. produkt je pravý alebo ľavý. Ak berieme do úvahy, že podobná reakcia je pomerne zriedkavá, a že produkt rýchle dáva podnet k sérii asymetrických reakcií na iných molekulách, alebo že je autokatalyzátorom (katalyzátorom na vytváranie molekúl jemu podobných), vývoj na istých molekulách je v podstate asymetrický. Prípád tohto druhu by sa mohol uskutočniť asymetrickou kryštalizáciou, podobnou tej, ktorú



Obr. 116. Terciárne amíny reagujú s alkyljodidmi, pričom vznikajú kvartérne amóniové soli. Ak sú štyri alkylové skupiny, viazané na dusík, navzájom odlišné, stretáme sa tu s javom enantiomorfizmu, podobného ako pri zlúčeninách uhlíka. V prípade, ktorý študoval Havinga, dva antipódy sa ľahko navzájom premieňajú v roztoku, ale kryštalizujú vo formách opticky čistých. Racemický roztok sa môže zmeniť na jeden alebo druhý antipód podľa podmienok kryštalizácie.

opísal Havinga, a postupnými asymetrickými reakciami, uskutočňujúcimi sa na povrchu kryštálu.

Asymetrické syntézy, alebo rozklady na kryštáloch kremeňa opísali viacerí autori, i keď to boli reakcie len s malými optickými výťažkami. Vieme, že kremeň jestvuje v prírode v dvoch opticky aktívnych formách; ak je v osobitne reaktívnom prostredí prítomný kryštál pravý, mala by sa iniciovať reťaz asymetrických reakcií bez toho, že by vznikol zodpovedajúci antipód.

Je to základná asymetria alebo podmienený prípad; ako sa máme rozhodnúť pre jednu z týchto dvoch hypotéz? Keby sme mali dať zodpoveď, museli by sme pátrať od základu po reálnom výskyte predpokladaných pôvodných príčin asymetrie, alebo mať možnosť skúmať dosť rozsiahly súbor opticky aktívnych zlúčenín, pochádzajúcich z iných planét, ak pripustíme, že formy života, podobné pozemským aspoň na molekulovej úrovni, sú rozšírené v rozličných galaxiách.

BIOLOGICKÉ HYPOTÉZY

GEORG WALD a s ním mnohí iní neuznávajú hypotézy, ktoré sme uviedli. On totiž hovorí, že príčiny optickej aktivity nie organické, alebo presnejšie nie biologické, všetky majú tie isté nedostatky, ktoré spočívajú vo veľmi

úzkych podmienkach reakcií v obmedzenej oblasti pôsobenia, v nízkych výťažkoch a v tendencii poskytnúť iba lokálne a súčasné asymetrie. Je to teda alternatíva dvoch hypotéz, podľa ktorých optická aktivita je buď faktor nevyhnutný pre život, buď je jeho dôsledkom. Ďalej je tu otázka: Patrí jej začiatok do doby predbiologickej alebo až do biologickej?

Dôkazy, ktoré podporujú biologickú hypotézu, sme už z veľkej časti uviedli na začiatku kapitoly, a zakladajú sa na zložitosti a štruktúrnych pravidelnostiach, nachádzajúcich sa v biologických molekulách. Tieto úvahy sa však v podstate zakladajú na kritériách diastereoizomérie, a nie asymetrie v užšom zmysle slova; problém pravého alebo ľavého radu zostáva ešte nerozriešený. Je tu možnosť rozličných interpretácií; voľba sa obmedzí na jediný a kauzálny prípad (posledná hypotéza predchádzajúcej kapitoly na úrovni elementárnych organizmov), alebo sa uskutoční boj v evolučných termínoch medzi dvoma súperiacimi stranami. Druh, ktorý vznikol a má prežiť, kauzálna alebo nejakou formou zvonka (polarizované svetlo?) sa rozšíri po celej zemi; možnosť, že v týchto podmienkach by začal znova druh enantiomorfný a mohol by sa vyvíjať, je celkom nepatrná. Molekuly, z ktorých sa skladá organizmus, sú navzájom spojené radom zložitých vzťahov. Keby napr. molekulové kyseliny boli z rodu D, bola by tým určená syntéza proteínu L. Tieto kyseliny sa hydrolyzujú enzýmami produkujúcimi aminokyseliny radu L. Koenzým ATP, ktorý je prenášačom energie vo väčšine biologických reakcií, obsahuje cukor D, ako východisková DNA. Tým sa vysvetľuje motív vytvorenia systému, ktorý je v úplnom vnútornom súhlase práve tak, ako systém vyšších organizmov. Problémy výživy a asimilácie okrem toho vyžadujú, aby tento súhlas jestvoval aj medzi rozličnými organizmami.

Za experimentálnu podporu týchto téz sa považuje fakt, že niektoré mikroorganizmy, umiestnené pomerne nízko vo filogenetickej stupnici, obsahovali i aminokyseliny D radu. I pri vyšších organizmoch sa stretáme s javmi (napr. prítomnosť enzýmu, špecifického pre ohybný rad), ktoré sa vysvetľujú ako stopy alebo znaky prvotného zápasu.

Môžeme ešte položiť otázku tretieho typu, a to otázku, ktorá sa vysloví iným spôsobom než bola daná odpoveď na predchádzajúce otázky; optická aktivita sa predkladá ako nepredvídaný fakt, majúci od samého začiatku maximálnu hodnotu (v súbore štatisticky významnom) alebo tiež, že sa postupne vyvinula a jednotnú čistotu dosiahla až po mnohých procesoch.

Ak prijmeme, či už na molekulovej alebo na biologickej úrovni hypotézu ojedinelého a veľmi zriedkavého prípadu (napr. najefektívnejšiu asymetrickú syntézu alebo tiež zjednotenie homogénnej skupiny molekúl obdarených vlastnosťou reprodukovať sa, hoci len veľmi primitívnym spôsobom), z ktorého vznikli nejakým spôsobom všetky formy života, prvé riešenie je možné, i keď nie nevyhnutné.

V opačnom prípade musíme hypoteticky predpokladať evolučné procesy chemického a biochemického typu. Vzniká tu problém autokatalytických syntéz, t. j. reakcií, v ktorých produkt alebo niektorý z medziproduktov je pozitívnym katalyzátorom pre tú istú reakciu. Pomocou jedno-

duchých výpočtov počtu pravdepodobností možno ukázať, že procesmi tohto typu, po dostatočnom počte krokov alebo generácií, možno získať prakticky jednotný stericky čistý produkt.

NIEKTORÉ EXPERIMENTÁLNE OVERENIA

Čitateľovi bude iste zrejmé, že sa ťažko dajú robiť závery o tomto probléme. Hodnota experimentov je veľmi často pochybná, a navyše nijaký z nich nie je definitívne dôkazný; skutočne nejestvuje experimentum crucis, ktorý by bol schopný vyvrátiť opozičnú hypotézu. Prv než by sme mohli robiť úsudky, treba skúmať nový experimentálny materiál, čo si môže vyžiadať ešte veľa rokov.

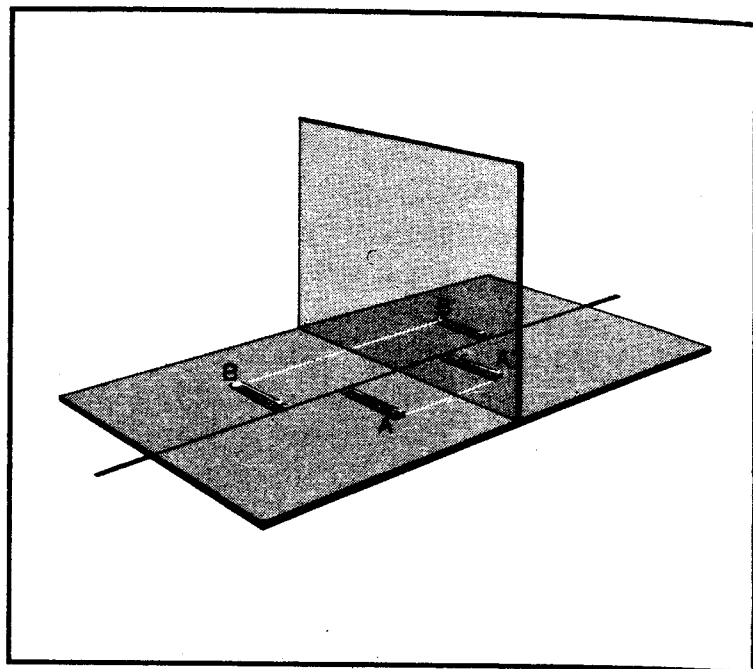
K tomuto problému chceme i my prispieť, i keď v obmedzenej miere vzhľadom na niektoré výsledky, ktoré sme v ostatných rokoch dosiahli v našom laboratóriu. Vopred poznamenávame, že pôvod optickej aktivity nepredstavuje primárny objekt nášho výskumu. Ak to chceme vyjadriť skromnejšie a konkrétnejšie, naša práca sa týka javov asymetrickej indukcie v oblasti makromolekúl. Avšak predsa niektoré údaje, ktoré sme získali, sa môžu použiť na objasnenie časti onoho problému.

Bude treba sa vrátiť k niektorým poznatkom, ktoré sme už osobitne vyzdvihli v predchádzajúcom texte. Procesy stereošpecifickej polymerizácie ukázali, aké sú dôležité javy stereoizomérie v oblasti makromolekúl. Ak vychádzame z propylénu, môžeme dostať dva stereoregulárne polyméry navzájom úplne odlišné (polypropylén izotaktický a syndiotaktický) a celú škálu polymérov s miešanou štruktúrou, t. j. ataktické, ich vlastnosti sú menej zaujímavé. Vlastnosti polyméru silne závisia od jeho sterického čistoty, ktorá v najlepších vzorkách prevyšuje 98 až 99 %.

Napriek veľmi vysokej sterickému čistote, polypropylén nemôže jestvovať v enantiomorfných formách, a preto nemôže byť opticky aktívny. V oblasti polymérov pravidlá týkajúce sa optickej aktivity sa mierne líšia od bežných pravidiel, ktoré sme opísali v IV. kapitole; príčinou tejto odlišnosti je príliš veľká dĺžka reťazca. Polymérny reťazec nekonečnej dĺžky môže jestvovať v enantiomorfných formách iba vtedy, ak vo Fischerovej projekcii nie sú prítomné roviny symetrie, kolmé na reťazec, alebo roviny symetrie s transláciou, v ktorých leží reťazec (*obr. 117*).

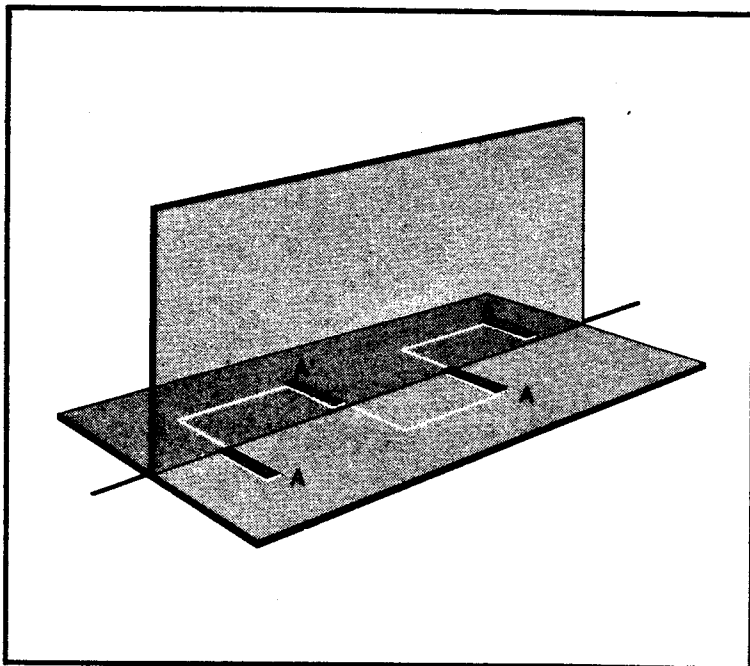
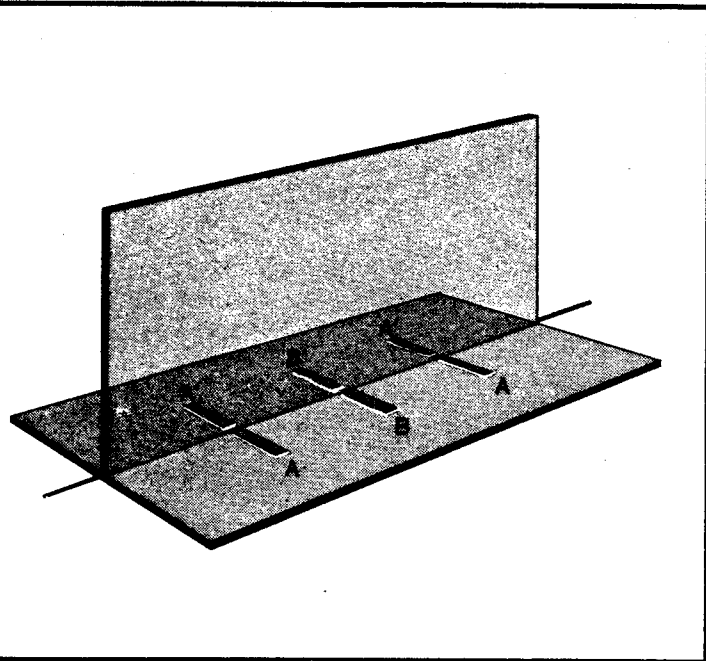
Polymérnych štruktúr, ktoré spĺňajú tieto podmienky a ktoré môžeme získať, keď vychádzame z monomérov nie disymetrických, je pomerne málo; dve z nich sme syntetizovali my v rokoch 1960 a 1961. Proces, i keď je v oboch prípadoch na chemickej úrovni odlišný, sa zakladal na tom istom princípe, použil sa opticky aktívny katalyzátor. Pri javoch diastereoizomérie, ktoré sme niekoľkokrát opísali, jeden z dvoch spôsobov narastania reťazca bol uprednostnený pred druhým a výsledný polymér bol opticky aktívny. V prípade polymerizácie benzofuránu mohli sme ako údaj určitého záujmu ukázať, že asymetrický katalyzátor (komplex, ktorý tvorí chlorid hlinitý a opticky aktívna aminokyselina, fenylalanín) pôsobí na každé

Obr. 117. Okrem prvkov symetrie, ktoré sme opisali v IV. kapitole pre makromolekulové zlúčeniny, musíme uvažovať s rovinami symetrie s transláciou, ktoré charakterizuje jedna operácia reflexie a jedna operácia translácie, pozdĺž osi, ležiacej v rovine. Zľava sú schémy roviny symetrie, kolmej na os polymérneho reťazca, roviny symetrie, v ktorej ležia osi reťazcov a roviny symetrie s transláciou, v ktorej leží os reťazca.



štádium polymerizácie ako matrica, ktorá podmieňuje vstup nového monoméru len v tej istej konfigurácii (*obr. 118*).

Až dosiaľ je všetko v súlade so všeobecnými princípmi, i keď si uvedomujeme, že sa uskutočnila mnohonásobná asymetrická syntéza (mnohokrát stonásobná) na tej istej molekule, čo predstavuje nový fakt, ktorý nemôžeme prehliadnuť. Avšak v niektorých pokusoch, uskutočnených v osobitných podmienkach, sa objavil jav, ktorý sa vôbec neočakával; optická aktivita polyméru narastala s tvorbou polyméru od 0° približne do 80° a potom ďalej sa postupne zmenšovala. Prvá časť javu je zaujímavá, t. j. vzrast aktivity; ako to máme vysvetliť? Z prijateľných hypotéz sa brala do úvahy i hypotéza autokatalytického asymetrického procesu; polymér málo aktívny mohol mať vplyv na asymetriu reakcie, stupňujúc postupne selektivnosť, až sa dosiahla maximálna aktivita. Počítajúc s možnosťou výkladu tohto typu, bolo treba postupovať s najväčšou obozretnosťou; preto sa pripravili polyméry troch typov, a to pravý, ľavý a racemický, ďalej symetrický katalyzátor a tiež taký, ktorý by mal produkovať polymér pravý. Overenia sa začali polymerizáciami v prítomnosti katalyzátora a určitého množstva polyméru prv pripraveného. S katalyzátorom opticky inaktívnym sa dosiahol výsledok, ktorý sa predvídal; produkt bol racemický a polymér prv pripravený nemal nijaký zjavný efekt. Avšak vo vzorkách s asymetrickým katalyzátorom sa objavil nový fakt, vo všetkých troch vzorkách (s polymérom prv pripraveným pravým, ľavým a racemickým) sme ihneď dostali polymér pravý s maximálnou sterickou čistotou. Jeho znamienko jednotne určil asymetrický katalyzátor, ale veľkosť rotačnej schopnosti určite ovplyvnila prítomnosť polyméru prv pripraveného, nezávisle od jeho optického znamienka (*obr. 119*). V kontrolných pokusoch, uskutočnených v tých istých

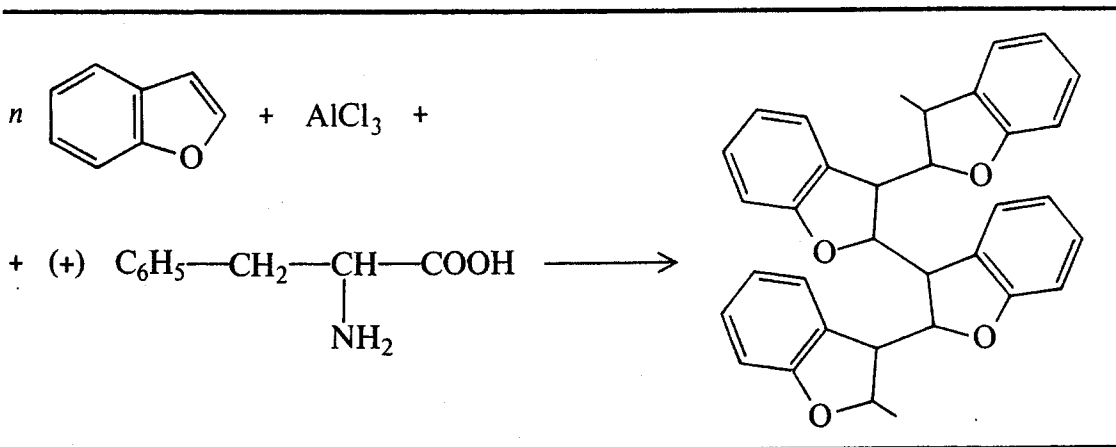


podmienkach, ale bez polyméru prv pripraveného, optická aktivita dosiahla maximálne hodnoty až po tom, keď sa reakciou vytvorilo takmer rovnaké množstvo polyméru, aké sa nachádzalo od začiatku v iných vzorkách.

Okruh javov, ktoré sme práve opísali, významne napovedá myšlienku o autokatalytickom účinku polyméru na mechanizmus reakcie (napr. tým, že sa čiastočne modifikuje štruktúra katalyzátora). Tento autokatalytický účinok nie je však asymetrického typu v pravom zmysle slova (skutočne nezávisí od znamienka polyméru prv pripraveného), ale pôsobí nepriamo tým, že zvýši schopnosť asymetrickej indukcie katalyzátora (*obr. 120*).

Iný výsledok, veľmi dôležitý, sa dosiahol vlastne v ostatnom čase, a v čase, keď sme písali túto kapitolu, nebol ešte publikovaný vo vedeckých časopisoch. Ide tu o celkom iný jav, o jav asymetrickej polymerizácie, ktorá sa dosiahne pôsobením γ -žiarenia na monomér, ktorý je v disymetrickom kryštáli.

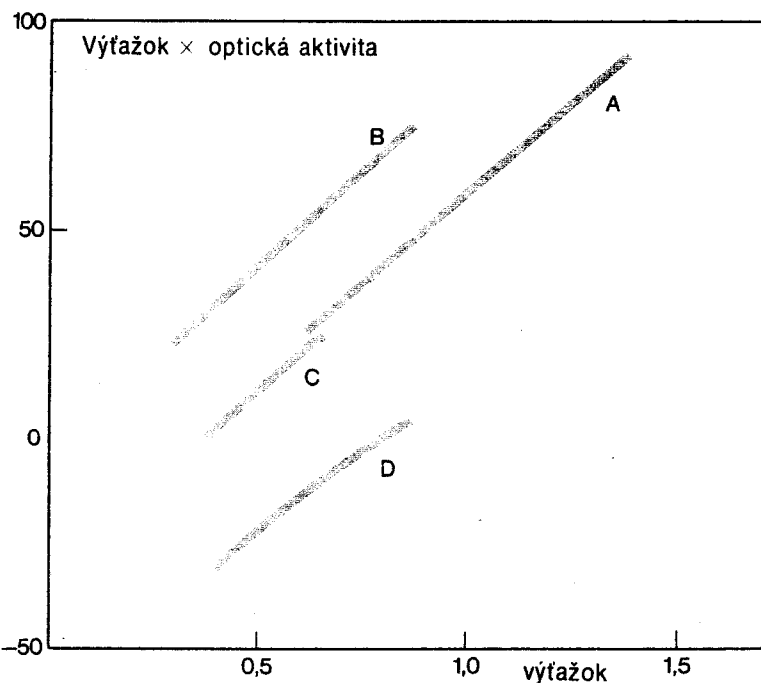
Keď sme hovorili o škrobe, vyzdvihli sme vlastnosti tých zlúčenín, ktoré majú schopnosť uzatvárať alebo hostiť iné molekuly vo vlastnej kryštálovej štruktúre. Jednu z týchto zlúčenín, hosťujúcich iné, sme objavili a skúmali v laboratóriách nášho ústavu. Je to perhydrotrifenylén, polycyklický uhľovodík, ktorý kryštalizuje v hexagonálnej sústave. V kryštáli sú jeho molekuly rozložené tak, že tvoria kanály, ktoré môžu byť vyplnené inými molekulami vhodného tvaru; môžu to byť relatívne natiahnuté a dlhé molekuly a v osobitnom prípade lineárne makromolekuly (napr. polyetylén). Keď sa takáto klatrátová zlúčenina perhydrotrifenylénu a monoméru podrobí účinku γ -žiarenia, kobaltovou bombou, uzavretá zložka sa polymerizuje dokonale stereošpecificky (*obr. 121*). Perhydrotrifenylén má disymetrickú



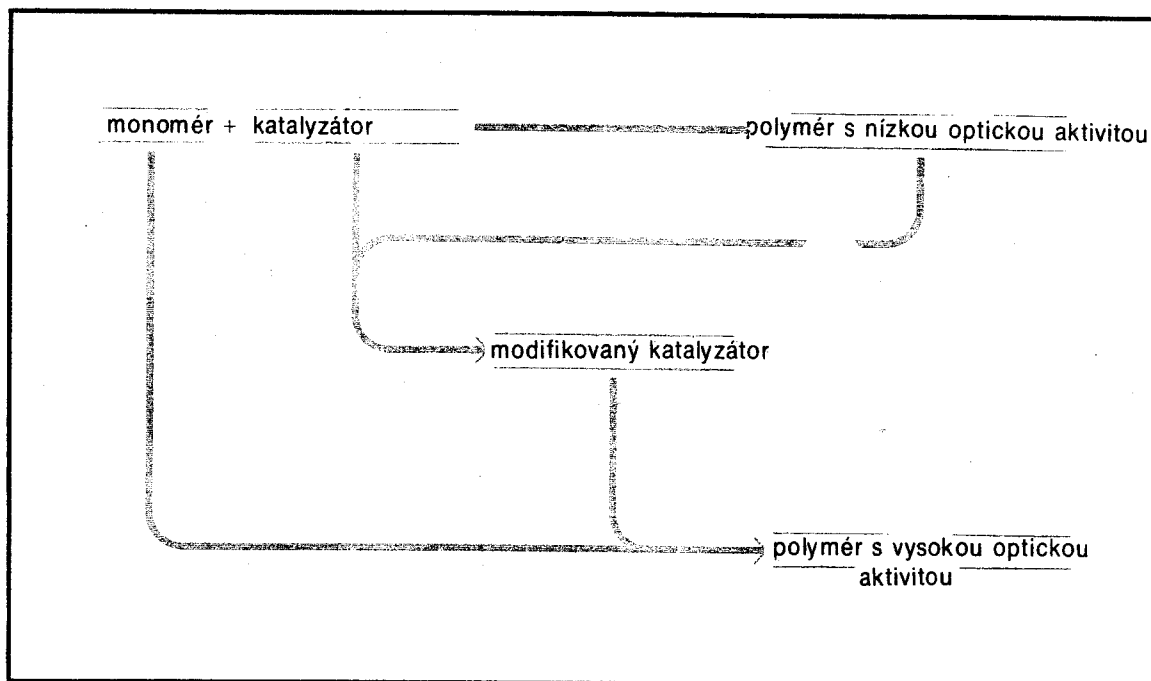
Obr. 118. Asymetrická polymerizácia benzofuránu. Účinkom asymetrického katalyzátora zloženého z chloridu hlinitého a opticky aktívnej aminokyseliny, fenylalanínu, benzofurán sa mení na polymér s vysokou rotačnou schopnosťou.

štruktúru a môže jestvovať v dvoch antipódnych formách (*obr. 48*); rozpúšťa sa pomerne ťažko a skôr disperguje; najnovšie sme to uskutočnili v našom laboratóriu. Pomocou opticky aktívneho produktu sme chceli vyskúšať, či je možná asymetrická syntéza. Dosiahol sa očakávaný výsledok, výsledný polymér bol opticky aktívny.

Veľmi pravdepodobne je to osobitná forma kanála, ktorá podmieňuje asymetrickým spôsobom prechodný stav procesu polymerizácie. Tento spôsob získania opticky aktívnych zlúčenín sa nám zdá mimoriadne



Obr. 119. Jav autokatalýzy pri polymerizácii benzofuránu. Na začiatku polymerizácie optická aktivita polyméru je veľmi nízka a pozoruhodné hodnoty dosiahne, až keď sa vytvorí určité množstvo polyméru. Pokusy, uskutočnené v prítomnosti prv pripraveného polyméru, potvrdzujú hypotézu, že proces polymerizácie je ovplyvňovaný tým istým polymérom. Na diagrame je na os úsečiek nanášaný výťažok polyméru a na os poradníc výsledok (súčin výťažku a optickej aktivity). Hodnota optickej aktivity polyméru je úmerná sklonu krivky. Rovnobežnosť čiar poukazuje na to, že polymér, ktorý sa tvorí, má tú istú optickú otáčavosť vo všetkých prípadoch, nezávisle od optického znamienka polyméru prímiešaného do reakčnej zmesi na začiatku.



Obr. 120. Schéma pravdepodobného účinku polyméru na asymetrickú polymerizáciu. Kým počiatočný katalyzátor má priemerný indukčný účinok, katalyzátor modifikovaný polymérom, ktorý sa vytvoril, má schopnosť indukovať veľmi účinnú asymetriu.

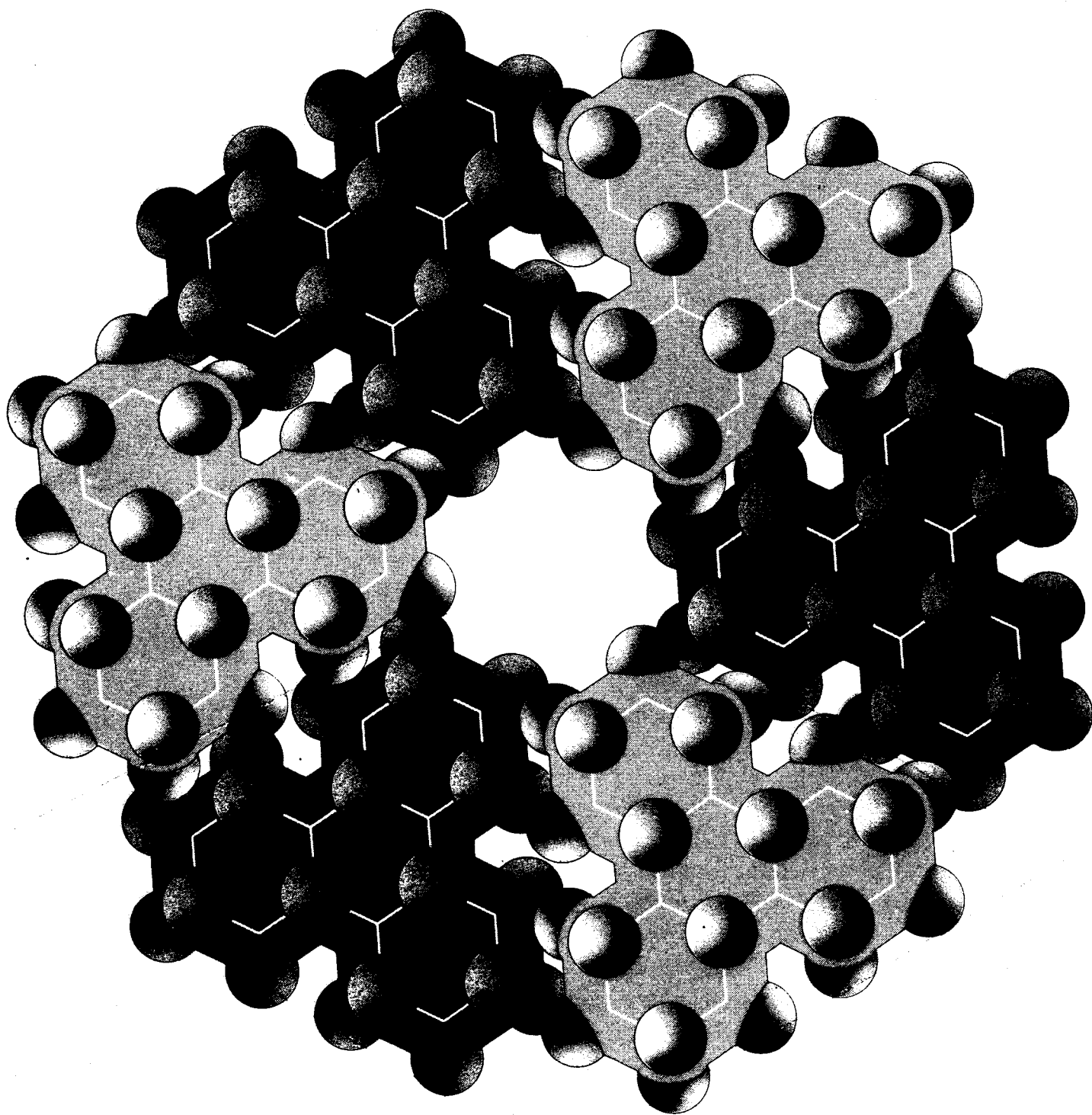
významným, i keď sa tu používajú drastické podmienky a na pohľad málo selektívne.

Čo môžeme povedať o týchto pokusoch, ktoré sa vo svetle prv diskutovaných hypotéz zdajú byť priamo protirečivými. Je to reálne; asymetrická polymerizácia v uzavretom stave poukazuje na možnosť (overenie nie je ľahké) podobných syntéz v hlinke a v iných silikátoch schopných uzatvárať alebo adsorbovať reaktívne molekuly (vždy musí byť v systéme aspoň kauzálna asymetria). Autokatalytický proces benzofuránu sa viac blíži biologickým procesom a zdá sa, do určitej miery, že v živej hmote sa deje to isté (rast, dosiahnutie maxima a potom pokles optickej aktivity). Avšak musíme uvažovať s úplne začiatočným charakterom našich modelov, zložených z uhlíkov a vždy zo zlúčenín veľmi jednoduchých. Neskúmali sme proteíny ani nukleové kyseliny a naše skúsenosti sú preto veľmi vzdialené od reality, sú to akoby modely modelov.

Naše výskumy skôr opäť napovedajú nevyhnutnosť sústrediť pozornosť a štúdium zamerať na oblasť makromolekúl. V tomto zmysle môžeme povedať, že podľa postupu, ktorý sme najnovšie vyvinuli, makromolekulové asymetrické syntézy sa uskutočňujú ľahšie než prv, a to preto, lebo sa tu uplatňuje súčinnosť efekt, podmienený prítomnosťou polymérneho reťazca. Preto sa aj zdajú byť vhodnejšími na vysvetlenie prvotných asymetrických procesov.

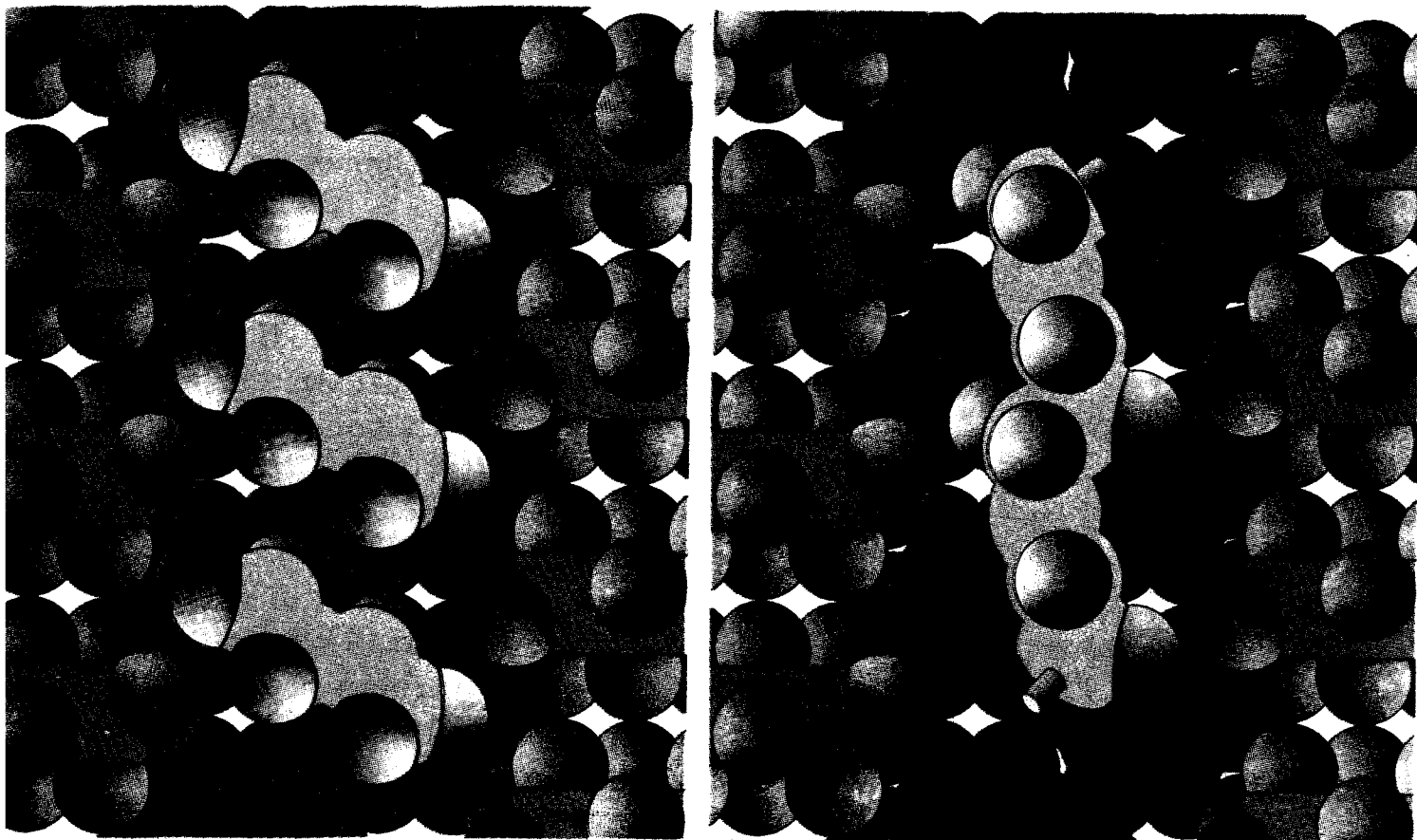
Ako sme uviedli v predchádzajúcej kapitole, živú hmotu tvoria z veľkej časti molekuly vysokej hmotnosti. Z iného hľadiska určité vlastnosti sy-

métrických polymérov, javy súčinnosti a javy autokatalytické, presnosť makromolekulových štruktúr, tie všetky (ako podmienky na tvorenie zložitejších agregátov) stierajú hranice životných procesov. Tu azda môžeme nájsť styčný bod medzi prejavom čisto chemickým a biologickým. Chemik bude mať iste vždy snahu previesť javy na molekulovú úroveň, kým biológ

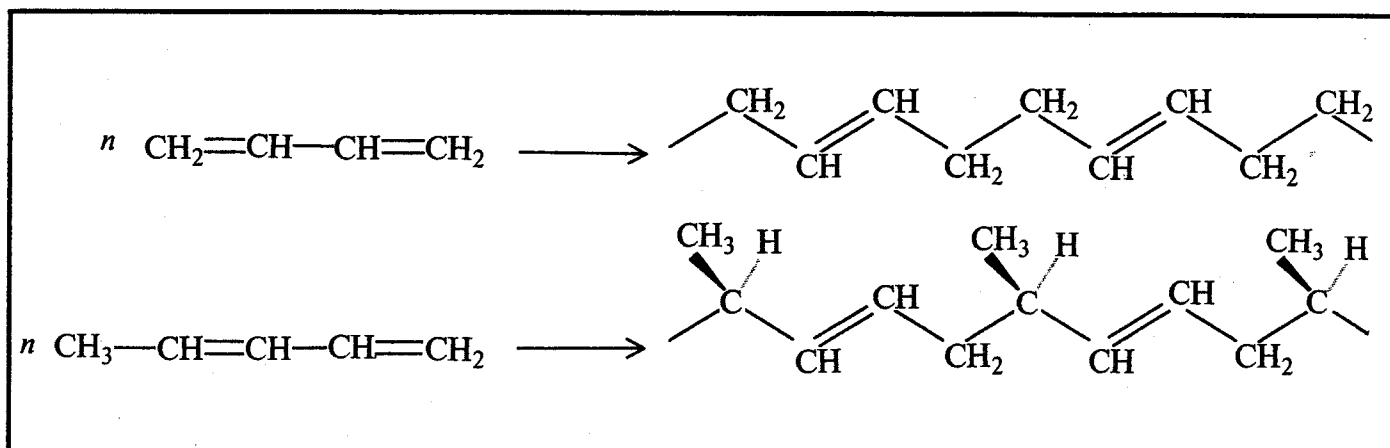


vidí hľadisko viac organizované. Či sa nedá tento kontrast odstrániť? Najmä ak si uvedomujeme, že prvotný žijúci organizmus nebol ničím iným ako makromolekulou mimoriadne šťastnou.

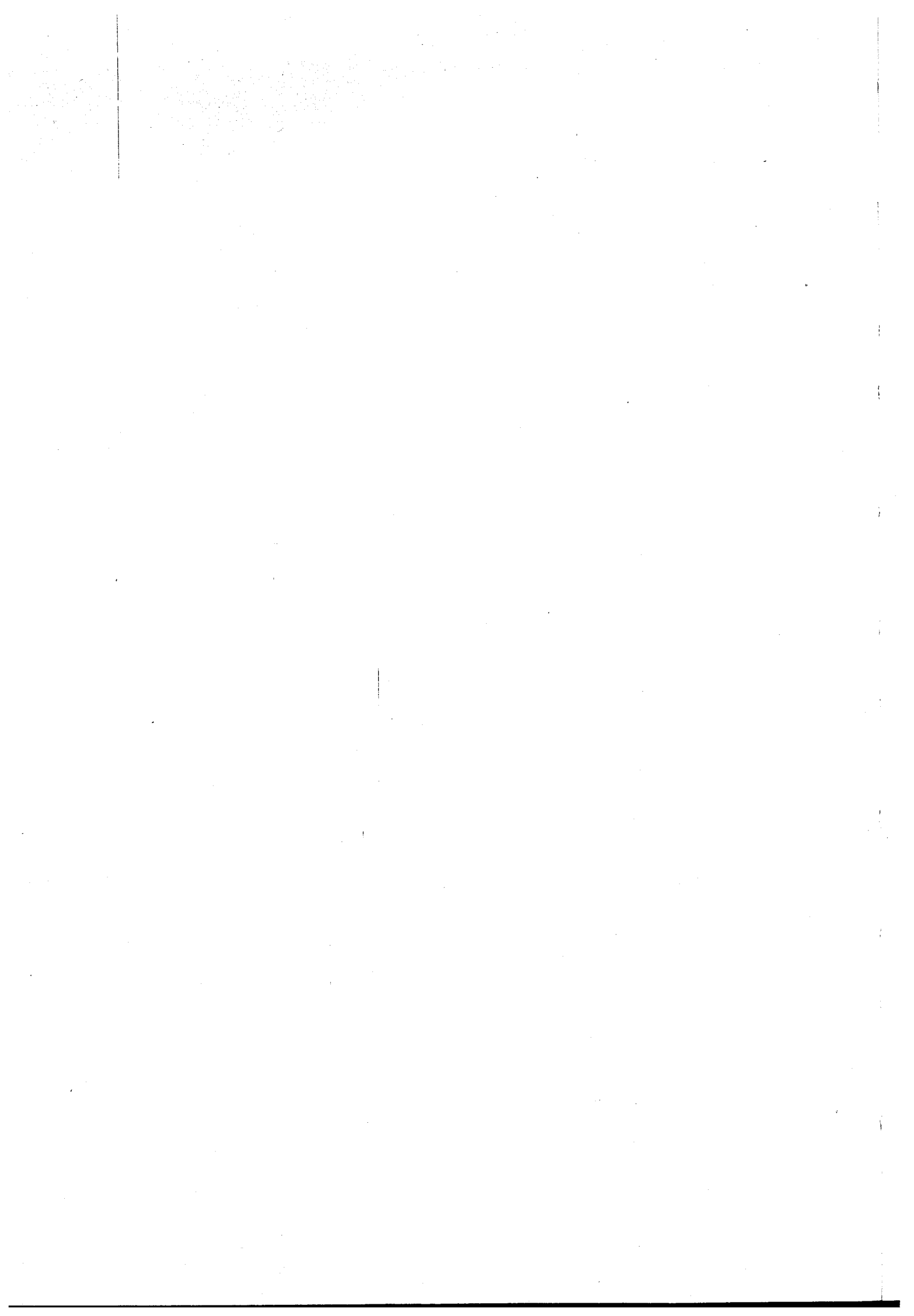
Nepripisujme si zásluhu; nechajme iných kompetentnejších pokračovať v diskusii.



Obr. 121. Vľavo je bunka kryštálu perhydrotrifenylénu. Sú viditeľné rozmery sterického prekážania si molekúl, ako sa to javí na guľôčkových molekulových modeloch. Na častiach bunky kryštálu vidno prázdny priestor, v ktorom sa umiestnia hostujúce molekuly. Hore je klatrátová zlúčenina perhydrotrifenylén-butadiénu. Štruktúra polyméru je 1,4-*trans*. Asymetrická syntéza, opísaná v texte, sa uskutočnila na pentadiéne, ktorého vzorec je dolu. Vzniknutý polymér je izotaktický, typu 1,4-*trans*, a má v každej monomérskej jednotke jeden asymetrický uhlík.



DODATKY



I

Emanuele Paternò a teória tetraedrického uhlíkového atómu

Prvý dokument, v ktorom sa hovorí o tetraedrickom atóme uhlíka, pochádza z roku 1869 a môžeme ho nájsť v „*Giornale di Scienze Naturali ed Economiche*“ (Vol V, str. 115 až 122.). Bol uverejnený v Palerme zásluhou Rady pre zdokonaľovanie pri Kráľovskom technickom ústave. Je to článok Emanuela Paterna „O účinku chloridu fosforečného na chloral“ a pripojená poznámka STANISLAA CANNIZZARA.

Pod vedením Cannizzara, skúmal Paternò, či má uhlík štyri väzby alebo menej, čo bol v tom čase živo diskutovaný problém; jeho odlišné riešenie bolo by potvrdilo alebo vyvrátilo značnú časť organickej štruktúrnej teórie.

Všimnime si, čo hovorí Cannizzaro.¹⁾ „V dimetyle $\text{CH}_3\text{—CH}_3$ sú spolu spojené dva atómy uhlíka; každý z nich viaže tri atómy vodíka. Neverím, že sa nájde chemik (s výnimkou Kolbeho), ktorý by pochyboval, že zvyšky CH_3 navzájom viazané, sú dokonale podobné.

Predsa však vznikla pochybnosť, či tri atómy vodíka, viazané na uhlíkový atóm, sú navzájom podobné, t. j. či sú chemicky rovnaké. Ak sú chemicky rovnaké, potom náhradou jedného atómu vodíka v dimetyle chlóróm musíme dostať len jednu zlúčeninu. Podobne môže vzniknúť len jedna zlúčenina, ak substituujeme piatimi atómami chlóru a ponecháme len jeden atóm vodíka, t. j. môže jestvovať len jeden $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ a jeden C_2HCl_5 . Naopak, keby tri atómy vodíka, viazané na jeden uhlík, neboli navzájom rovnaké, museli by jestvovať tri izoméry zloženia $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ a tri zloženia C_2HCl_5 . Ak pripustíme, že tri izoméry sú rovnaké, čo je nepochybné, z toho vyplýva, že zvyšky CH_3 sú navzájom dokonale podobné.

¹⁾ Tieto pokusy sú vybrané z uvedenej poznámky. Zmenili sme len typografické vyjadrenie chemických vzorcov. Terajší názov dimetylu je etán.

Chemici sa snažili pripustiť podobnosť rozličných atómov vodíka viazaných na jeden atóm uhlíka, avšak predsa niektoré pokusy viedli k mienke, že jestvuje viac izomérov zloženia C_2HCl_5 . V jednej z týchto prác, ktoré predkladám, Paternò ukazuje totožnosť týchto troch zlúčenín, pripravených rozličnými cestami, a tým potvrdzuje ideu podobnosti troch atómov vodíka, viazaných na jeden uhlík.“

Chlóretán C_2H_5Cl a pentachlóretán C_2HCl_5 boli dve základné látky pre tento dôkaz, ale objavovali sa iné fakty, ktoré svedčili proti hypotéze ekvivalentnosti atómov vodíka. Jeden z týchto faktov predstavoval dibrómetán $C_2H_4Br_2$, o ktorom sa hovorilo, že jestvuje v troch rozličných izoméroch. Tento názor bol chybný; existujú iba dva izoméry dibrómetánu a to 1,1-dibrómetán, CH_3-CHBr_2 a 1,2-dibrómetán CH_2Br-CH_2Br . Avšak keď bol postavený problém existencie troch izomérov, bolo treba im prisúdiť adekvátny vzorec. Paternò, aby zachoval princíp rovnakosti štyroch väzieb uhlíka, vysvetľuje štruktúru troch izomérov (on sám pochyboval o ich skutočnej existencii) tetraedrickým rozložením väzieb. Ako je zrejmé z pôvodného obrazu, ktorý uvádzame na str. 18, dva izoméry 1,2-dibrómetánu nie sú ničím iným než dvoma konformérmi alebo konformačnými izomérmi, ktoré dostaneme otočením jedného tetraédra vzhľadom na druhý (kap. III).

Paternov text je skôr podnetný a polemický:

„...jedným zo základných princípov štruktúrnej teórie organických zlúčenín, založenej na atómovom zložení a najmä na poznatku štvormocnosti uhlíka, je, že štyri valencie atómu uhlíka majú identické chemické funkcie; preto nemôže jestvovať viac než jeden metylchlorid, jeden metylalkohol atď. Existenciu izomérov zlúčenín vzorca C_2HCl_5 môžeme vysvetliť iba tak, že sa zriekneme myšlienky ekvivalentnosti štyroch afínit na atóme uhlíka. A pretože tento prípad je jediným dosiaľ známym prípadom, ktorý by odporoval tejto všeobecne prijatej myšlienke, chceme nájsť prijateľné vysvetlenie; môžeme tri izoméry $C_2H_4Br_2$ (za predpokladu, že reálne existujú) ľahko vysvetliť bez toho, že by sme pripustili rozdiel medzi štyrmi afinitami atómu uhlíka (ako verí Butlerov), keď prijmeme predstavu, že štyri valencie atómu tohto prvku smerujú do štyroch vrcholov pravidelného tetraédra. Teda prvá modifikácia by mala dva atómy brómu (alebo inej jednomocnej skupiny) viazané na ten istý atóm uhlíka, kým v dvoch ďalších modifikáciách každý atóm brómu by bol viazaný na iný atóm uhlíka, s rozdielom, že v jednom prípade atómy brómu by boli umiestnené symetricky, v druhom nie. Jasnejšie to vidieť na obrázkoch, kde atómy brómu sú označené písmenami a, b.“

Mali by sme sa pýtať, ako je to možné, že Paternò, vychádzajúc z týchto predpokladov, nedospel k pojmu asymetrického uhlíka skôr než van't Hoff. Nemáme o tom doklady a môžeme sa opierať iba o dohady.

Tetraedrický atóm bol pre Paterna iba vhodnou hypotézou, ktorá mu umožnila zachovať princíp ekvivalentnosti i v prípade, že by jestvovali tri izoméry dibrómetánu, a nie dva, ako to v skutočnosti je; naproti tomu úplne obišiel vzťah medzi touto hypotézou a javmi, študovanými Pasteurom, v súvislosti s optickou aktivitou kyseliny vínnej.

Cannizzaro vo svojej úvodnej poznámke chce upozorniť najmä na význam tejto hypotézy a na možnosť toho, čo dnes nazývame konformačnou analýzou a naznačuje program výskumu v tomto smere. Na nešťastie vtedajšie technické výskumy neumožňovali dosiahnuť pozitívny výsledok; ľahká rotácia okolo väzieb spôsobuje, že iba v niekoľkých prípadoch (a nie pri derivátoch etánu) sú konformačné izoméry stabilné a dajú sa izolovať.

V úvahách začatých v Palerme v r. 1869 sa nepokračovalo; rýchle prekonaná van't Hoffova teória tetraedrického atómu bola príliš jemná a objavila sa priskoro, než aby mohla byť prijatá z hľadiska konformačnej izomérie. Tá bola objavená a experimentálne overená na celkom odlišných základoch a nezávisle.

II

Názvoslovie optických stereoizomérov

Pre každú opticky aktívnu zlúčeninu možno určiť absolútnu konfiguráciu, t. j. priestorové rozloženie substituentov okolo asymetrického centra (často je to asymetrický uhlík). To sa dosiahne chemickými metódami, napr. premenou jednej zlúčeniny na druhú, ktorej konfiguráciu poznáme, reakciami s jednoznačným a známym priebehom, prípadne fyzikálnymi metódami, napr. štúdiom cirkulárneho dichroizmu alebo termickou analýzou. Možnosť dvojznačného výsledku (pravý alebo ľavý) odstránil pokusmi Bijvoet, keď dokázal správnosť priestorového vzorca (+)-glyceraldehydu, ktorý navrhol Fischer.

Môžeme teda pre každý stereoizomér určiť znamienko optickej rotácie (+) alebo (—) (ak pozorujeme v definovaných experimentálnych podmienkach) a typ konfigurácie pomocou konvenčného zobrazenia. V tejto knihe sme všeobecne používali označenie D a L, podľa ktorého všetky zlúčeniny so štruktúrou, ktorá je vo vzťahu k pozitívnemu glyceraldehydu, patria do radu D a ich antipódy do radu L.

Táto konvencia sa ukázala byť veľmi užitočná, pretože sa priamo viaže na experimentálne fakty (v mnohých prípadoch jednotlivé enantioméry sa môžu skutočne previesť na D-glyceraldehyd alebo L-glyceraldehyd), t. j. umožňuje určiť niektoré dobre definované stérické rady medzi prírodnými zlúčeninami (rad D cukrov, rad L aminokyselín). Avšak predsa v niektorých prípadoch táto konvencia vedie k dvojznačným výsledkom, t. j. že sa nedosiahne jednoznačný vzťah medzi substituentmi asymetrického uhlíka glyceraldehydu a príslušnej zlúčeniny. Príklad neadekvátnosti tohto názvoslovía predstavuje kyselina vínna, ktorej pozitívny antipód možno previesť do radu L i radu D (*obr. 122*). Je zrejmé, že tu nejde o dvojznačnosť určenia absolútnej priestorovej štruktúry tejto zlúčeniny, ale iba o rozličnú aplikáciu konvenčných pravidiel názvoslovía.

S cieľom odstrániť tieto ťažkosti najnovšie navrhol nový systém pomeno-

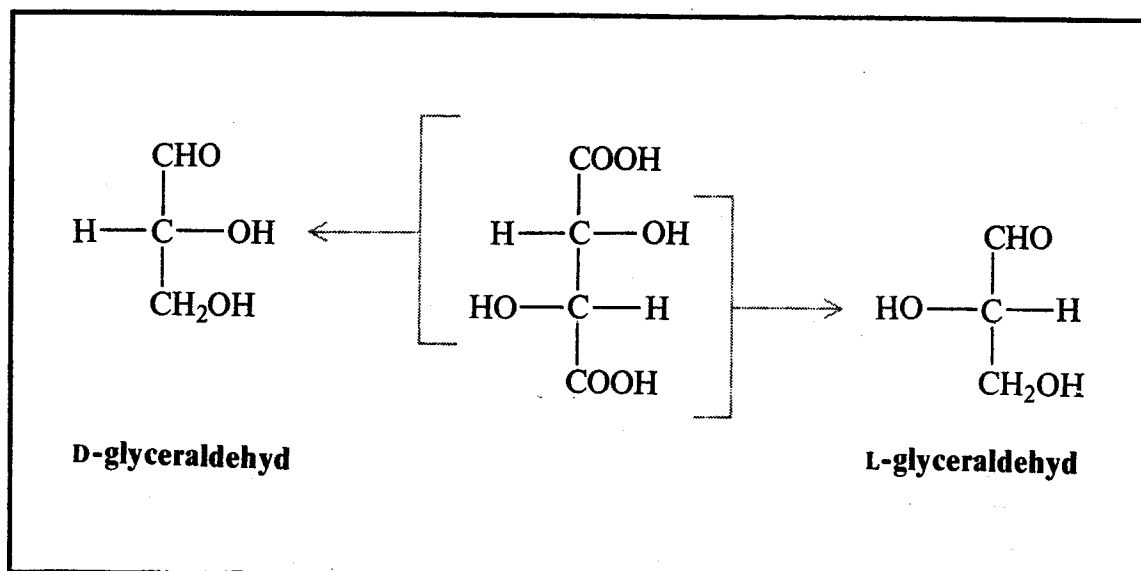
vania stereoizomérov, v ktorom sa nepoužívajú nijaké vzťahy k iným zlúčeninám.

Názvoslovie **RS** alebo CAHNOVO, INGOLDOVO a PRELOGOVO používa jednotné rozloženie substituentov okolo asymetrického atómu. Substituenty sú usporiadané v poradí veľký — stredný — malý — najmenší (G—M—P—H, najmenší substituent veľmi často predstavuje vodík) podľa atómového čísla prvku viazaného na asymetrický atóm. Keď sa viažu na asymetrický atóm dva alebo viac substituentov rovnakým atómom s cieľom rozlíšiť substituent, berie sa do úvahy atómové číslo ďalších atómov substituenta. Napríklad v skupine CH₃ — uhlíkový atóm má atómové číslo (Z) 6 a viaže sa na tri atómy vodíka (Z = 1). V skupine CH₃—CH₂— prvý atóm uhlíka (Z = 6) sa viaže na dva vodíky (Z = 1) a na jeden uhlík (Z = 6), preto v postupnosti predchádza skupinu CH₃—; skupina izopropylóvá (CH₃)₂—CH— predchádza etylovú skupinu CH₃—CH₂—.

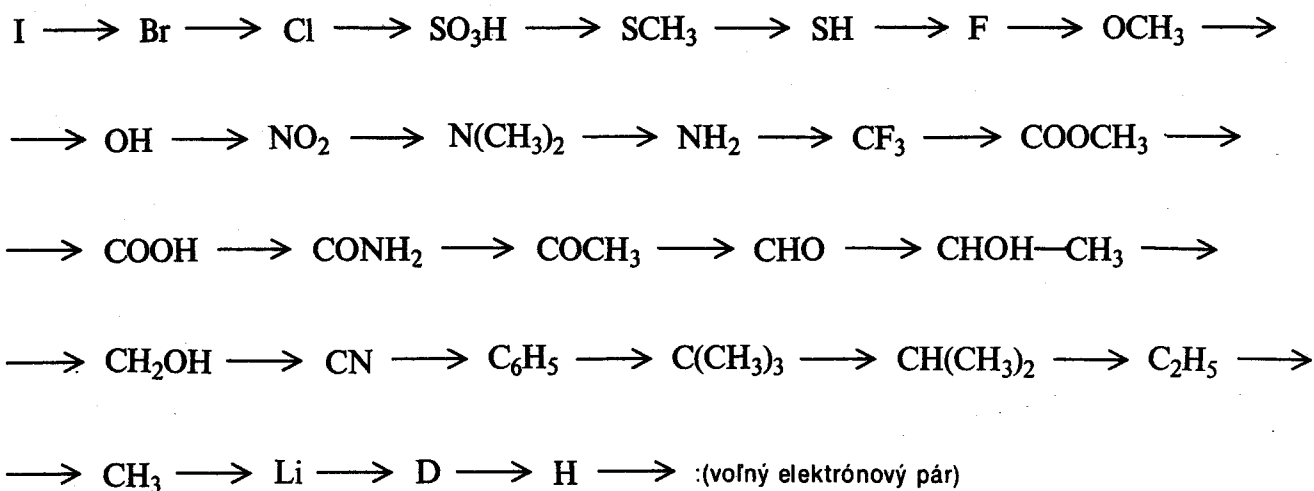
Presnejšie pravidlá prihliadajú i na prítomnosť izotopov (napr. deutérium predchádza vodík), ďalej dvojitych väzieb (*cis*-predchádza *trans*-), substituentov stereoizomérnych (**R** predchádza **S**) a na osobitné prípady.

Na obr. 123 je poriadok postupnosti viacerých substituentov, vybraných z najbežnejších.

Keď sme tak určili postupnosť substituentov, môžeme pristúpiť k určeniu konfigurácie, pričom si všimame smer následnosti G → M → P z opačnej strany, t. j. z tej, na ktorej je substituent H. Takýto asymetrický atóm môžeme vhodne porovnať s volantom automobilu, kde väzba C—H bude predstavovať jeho os a ostatné väzby priečky. Ak si predstavíme rotáciu tak, že G smeruje k M a M k P a pritom opisujeme krivku smerom doprava.

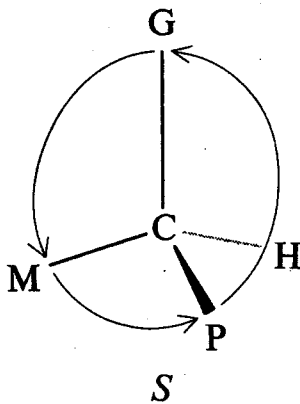
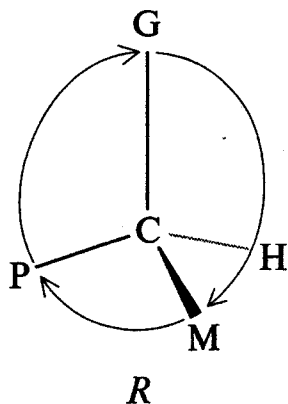


Obr. 122. Pravotočivá kyselina vínna, ktorej vzorec je v strede, bola nazvaná D-vínna alebo aj L-vínna. Podľa použitej metódy možno ju vzťahovať na obidva antipódy glyceraldehydu. Podľa novej nomenklatúry antipód znázornený na obrázku je jednoznačne typu **R, R**.



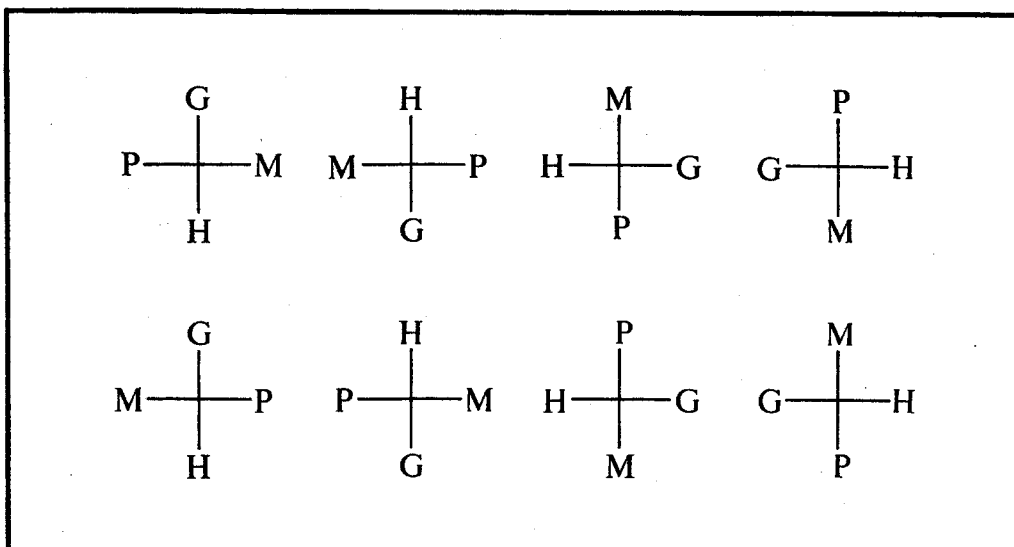
Obr. 123. Priorita niekoľkých najbežnejších substituentov podľa názvoslovia CAHNA, INGOLDA a PRELOGA.

konfiguráciu označíme **R** (podľa latinského slova *rectus* = pravý); ak opisujeme krivku opačne, čiže doľava, konfiguráciu označíme **S** (*sinister* = ľavý) (obr. 124). Prirodzené konfigurácie sa ľahko uskutočnia pomocou trojrozmerných modelov, ale dajú sa ukutočniť jednoducho i pomocou Fischerovej projekcie. Pravidlo, ktoré sme uviedli (ak následnosť $G \rightarrow M \rightarrow P$ má smer pohybu hodinových ručičiek, konfigurácia je **R**), sa priamo aplikuje tak, že substituent H umiestnime v projekcii hore alebo dolu; naopak, konvenciu musíme obrátiť, ak H je na boku. Toto spresnenie sa stane jasným, ak si uvedomíme, že vo Fischerovej projekcii horizontálne väzby smerujú nad rovinu, kým vertikálne smerujú pod rovinu. V dôsledku toho vzorce môžeme otočiť o 180° okolo osi kolmej na rovinu bez toho, aby sa

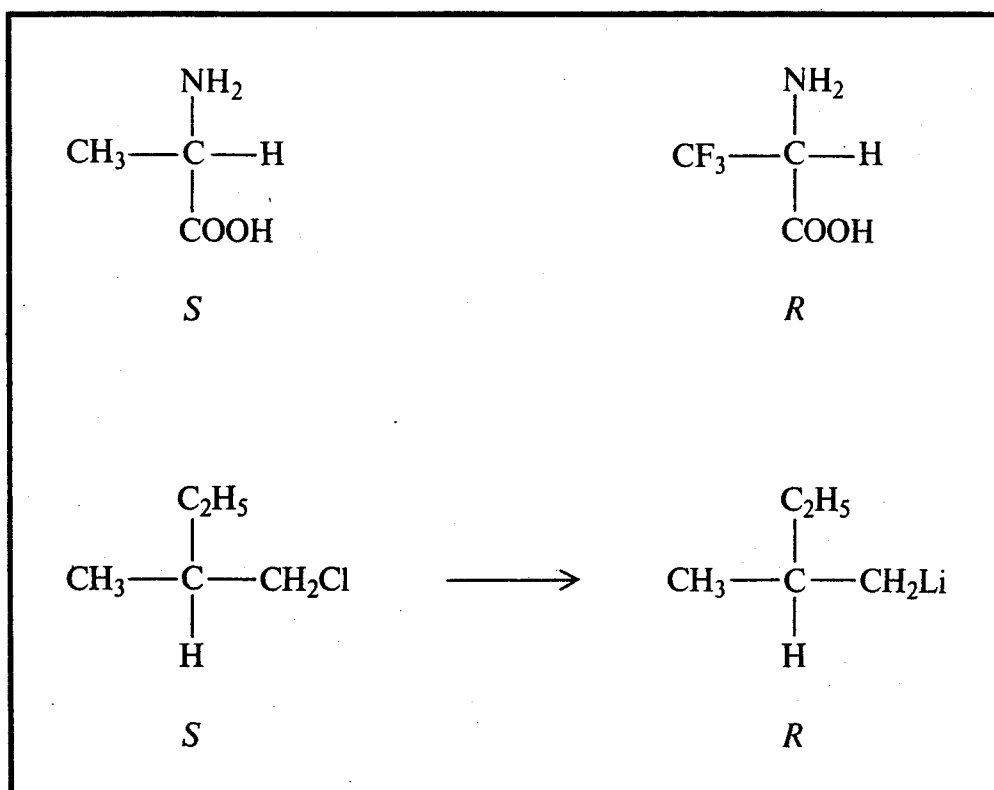


Obr. 124. Spôsob pozorovania tetraedrického atómu a určenie jeho absolútnej konfigurácie.

Obr. 125. Určenie konfigurácie Fischerových projekcií. V hornom riadku je antipód *R*, v dolnom antipód *S*. Prvé dva vzorce v každom riadku majú najmenší substituent (H) hore alebo dolu; preto sa pravidlo aplikuje v jeho normálnej forme (ak následnosť $G \rightarrow M \rightarrow P$ má pravý smer, absolútna konfigurácia je *R*). V posledných vzorcoch, kde H je na boku, pravidlo sa musí obrátiť. Rozličné Fischerove projekcie toho istého antipódu dostaneme dvoma zámenami substituentov.



Obr. 126. Dve aminokyseliny, zobrazené hore, patria do toho istého stérického radu, ale ich označenie je opačné vzhľadom na odlišnú prioritu substituentov. Dolu znázornená reakcia medzi izoamylchloridom (*S*) a lítiom nie je spojená so zmenou konfigurácie asymetrického atómu, ale nová zlúčenina má konfiguráciu *R*. Poriadok substituentov skutočne je: $\text{CH}_2\text{Cl} > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{CH}_2\text{Li} > \text{CH}_3 > \text{H}$.



zmenila konfigurácia. Naopak, otočenie o 90° alebo zámena niektorých dvoch substituentov zmení zlúčeninu na antipód. Prirodzene, ak sú zámene polôh substituentov dve alebo všeobecne párne, nová projekcia je identická s pôvodnou. Na obr. 125 je niekoľko príkladov určenia konfigurácie pomocou Fischerových projekcií.

Názvoslovie CAHNOVO, INGOLDOVO a PRELOGOVO sa dá použiť pri alénoch, spiránoch a iných disymetrických zlúčeninách, ktoré nemajú asymetrické atómy; pretože sa zakladá na topologických úvahách, má všeobecné použitie a je úplne jednoznačné. Avšak i ono má neprekonateľný nedostatok, vhodný pre kritiku.

Označenie konfigurácie (**R** alebo **S**) sa skutočne viaže na usporiadanie substituentov podľa pravidiel čisto formálnych. Podobné zlúčeniny môžu mať rozličné označenia, i keď majú konfigurácie, ktoré sa intuitívne zdajú byť rovnaké; alebo i pri substitučných reakciách môže prísť k zámene označenia bez toho, že by nastala zmena konfigurácie, a naopak (*obr. 126*). Napriek týmto okrajovým ťažkostiam názvoslovie **RS** má výhodu v tom, že celkom jednoznačne určuje konfiguračnú rotáciu (napr. pravo-otočivá kyselina vínna je **R,R**) a umožňuje bezprostredne označiť akýkoľvek stereoizomér, bez toho, že by sa muselo prizerať na vzťahy k iným zlúčeninám.

III

Prvky a grupy symetrie

Prvky symetrie, definované na str. 86 môžeme označiť symbolmi, pre lepšie pochopenie výkladu. Ak sa obmedzíme len na konečné útvary, znakom C_n označíme jednoduché osi rotácie, kde n udáva poriadok osi, ďalej znakom S_n osi rotačno-reflexné, t. j. alternantné, σ (alebo S_1) značí rovinu symetrie, i (alebo S_2) stred symetrie. Symboly σ_h a σ_v označujú, že rovina symetrie je horizontálna alebo vertikálna, ak má predmet takú polohu, že rotačná os s najvyšším poriadkom je vertikálna.

Všetky operácie symetrie, ktoré sa môžu uskutočniť na určitom predmete, tvoria spolu grupu symetrie. Môžeme ihneď povedať, že každá grupa sa vyznačuje osobitným typom symetrie, a keď nám je známa grupa, ku ktorej patrí určité teleso, poznáme tiež priamo všetky vlastnosti symetrie tohto telesa. Pre rozličné grupy použijeme Schoenfliesovo označenie; pre jednoduchosť budeme udávať prvky určitej grupy symetrie, a nie možné operácie.

Hovoríme, že molekulová štruktúra (alebo nejaký útvar) patrí do grupy C_1 , ak nemá prvky symetrie s výnimkou jednoduchej rotačnej osi $C_1 = C_1$; patrí do grupy C_s , ak má jednu rovinu symetrie $C_s = \sigma$ (alebo S_1); patrí do grupy C_i , ak má len stred inverzie alebo symetrie $C_i = i$ (alebo S_2).

Na rozdiel od týchto ostatné grupy majú jednu (a nie jedinú) os rotácie, vyššieho poriadku ako 1. Sú to: grupa S_n (n je párne a vyššie ako 2) s alternantnou osou poriadku n ; grupa C_n (n je väčšie ako 1) s jednoduchou osou rotácie poriadku n ; grupa C_{nv} má os rotácie poriadku n a n rovín symetrie, v ktorých leží os rotácie (σ_v); grupa C_{nh} s osou rotácie poriadku n a s jednou rovinou symetrie, kolmou na os (σ_h).

Tretí typ grúp symetrie, ktorý označujeme písmenom D (skratka slova diedrický), má dva typy osí symetrie; jednu, ktorá sa nazýva hlavná, má vertikálnu polohu a je poriadku n (C_n) a n dvojnásobných osí, kolmých na rovinu. Grupy D_n majú len osi symetrie ($D_n = C_n + nC_2$); grupy D_{nh}

Disymetrické grupy	
C_1 = C_1 (nijaký prvok) ¹⁾	C_1 = ruka
C_n = C_n	C_2 = nožnice
D_n = $C_n + n C_2$	D_3 = trojlistová vrtuľa
Nie disymetrické grupy	
C_s = $\sigma(S_1)$	C_s = lyžička
C_i = $i(S_2)$	C_i = fotografický projektor (systém, predmet, šošovka, obraz)
S_n = S_n (n je párne)	S_n = koleso bicykla
C_{nv} = $C_n + n \sigma_v$	C_{4v} = pyramída
C_{nh} = $C_n + \sigma_h$	$C_{\infty v}$ = kužeľ
D_{nh} = $C_n + n C_2 + \sigma_h + n \sigma_v$	C_{2h} = písmená N, S, Z
D_{nd} = $C_n + n C_2 + n \sigma_d$	D_{6h} = nová šesťhranná ceruzka
T_d = $4C_3 + 3C_2 + 6\sigma$	$D_{\infty h}$ = valec
O_h = $3C_4 + 4C_3 + 6C_2 + 9\sigma$	D_{2d} = tenisová loptička
K_h = všetky možné prvky	T_d = tetraéder
	O_h = kocka
	K_h = guľa

¹⁾ Presnejšie, táto grupa by sa mala nazývať asymetrická.

majú i jednu horizontálnu rovinu symetrie (σ_h) a n vertikálnych rovín symetrie (σ_v); grupy D_{nd} naopak, majú osi a n vertikálnych rovín, označených σ_d (pretože v nich neležia dvojnásobné osi, d znamená diagonálne). Keď sa zvyšuje symetria, grupy majú viac osí vyššieho poriadku ako 2. Z grúp, ktoré viac zaujímajú stereochemiu, uvádzame tetraedrickú grupu T_d , oktaedrickú O_h a naopak sférickú K_h . Posledná má všetky možné prvky symetrie.

Z hľadiska enantiomorfizmu (str. 90) je vhodné rozdeliť grupy symetrie do dvoch tried; jednu tvoria grupy bez zrkadlovej symetrie a druhú grupy so zrkadlovou symetriou. Tieto dve triedy grúp sa líšia prítomnosťou alternantných osí symetrie všetkých poriadkov (S_n a najmä σ a i , rovina a stred symetrie).

V tab. 8 je zoznam najbežnejších grúp, prvkov symetrie, ktoré ich charakterizujú, a niekoľko príkladov mechanických, ktoré sme vybrali spomedzi bežných predmetov.

Na obr. 47 až 49 sú naopak, zobrazené molekulové štruktúry, ktoré patria do rozličných grúp symetrie.

Kniha je určená pre všetkých chemikov v praxi, ako aj pre študujúcich, ktorí si chcú prehĺbiť svoje vedomosti v oblasti stereochemie

Giulio Natta, laureát Nobelovej ceny — Mario Farina

STEREOCHÉMIA ORGANICKÝCH ZLÚČENÍN

MDT 541.63
541.2

Z talianskeho originálu Giulio Natta—Mario Farina: *Stereochimica molecole in 3D*, ktorý vydalo vydavateľstvo Arnoldo Mondadori editore, Milano 1968, preložil doc. RNDr. Jaroslav Leška, CSc.

Vydala ALFA, vydavateľstvo technickej a ekonomickej literatúry, n. p., Hurbanovo nám. 6, Bratislava v októbri 1974, ako svoju 5388. publikáciu

Zodpovedná redaktorka Ing. Viera Vidrová
Technická redaktorka Zora Šinková
Obálku a väzbu navrhol Leodegar Horváth

Vytlačili Východoslovenské tlačiarne, n. p., Švermova ul. 49, Košice, 220 strán, 126 obrázkov, 8 tabuliek, 17,06 AH, 17,45 VH. Pov. SÚKK číslo 1197/I-1973

1. vydanie. Náklad 2000 výtlačkov

302 036

63-049-74 Kčs 26,50

Cena brož. Kčs 25,—

508/21; 826