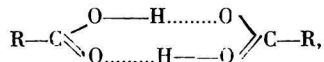


1. B. Stehlik, Chem. listy 41, 66 (1947), Collection 12, 204 (1947), Collection 12, 204 (1947). — 2: V: Kellö, Chem. zvesti 1, 205 (1947), Collection 12, 510 (1947). — 3. A. Tkáč, Chem. listy 42 (1948).

Intramolekulový vodíkový mostík v pyrokatechíne a hydrochinone

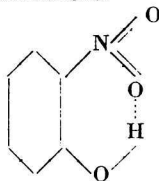
BLAHOŠLAV STEHLÍK

Vodíkovým mostíkom¹⁾ sa nazýva spojenie dvoch atomov atomom vodíkovým. Kvantová mechanika nepripúšťa však dvojmocnosť vodíka, preto môže byť vodík viazaný párom spoločných elektrónov iba k jedinému atomu, zatiaľ čo vedľajšiu väzbu k druhému atomu možno označiť len ako prítahovanie dipólov. Vodíkovým mostikom intermolekulovým, t. j. pôsobiacim medzi dvoma molekulami, sa vysvetľuje napr. štruktúra dimérov karbových kyselín



ktoré jestvujú alebo v stave plynnom, alebo rozpustené v benzéne, sirouhlíku alebo inom nepolárnom rozpúšťadle. V polárnych rozpúšťadlách, ako je alkohol, éter, aceton alebo voda, sú odasociované na monomernú formu tým, že vodíkové mostíky tvoria s nimi rozpúšťadlo. Látky, v ktorých sú intermolekulové vodíkové mostíky slabšie, napr. voda alebo alkohol, polymerizujú iba v kondenzovanom stave, zatiaľ čo v plynnom sú monomérne.

Intramolekulovým vodíkovým mostikom sa spájajú dva atomy v tej istej molekule. Tvoria sa tak cheláty*) s kruhmi najčastejšie šesťčlennými alebo i päťčlennými. Takouto väzbou sa vysvetľuje napr. ortoefekt u derivátov fenolu, obsahujúcich kyslíkaté substituenty (ako —CHO, —COOR alebo —NO₂), t. j. nápadná odlišnosť vlastností ortoderivátov od vlastností izomérov meta a para. Tak ortonitrofenol



sa líši od druhých dvoch izomérov menšou rozpustnosťou vo vode, pretože jeho hydroxylový vodík stratil schopnosť tvoriť vodíkové mostíky s rozpúšťadlom, a väčšou tekavosťou, pretože v kondenzovanom stave netvorí intermolekulové vodíkové mostíky. Izomér para



i meta má tekavosť menšiu, pretože pri jeho vyparovaní sa spotrebuje istá energia na prerušenie vedľajších väzieb.

Vodíkové mostíky sa dokazujú obyčajne analýzou infračerveného absorpčného spektra. Hydroxylová skupina sa prejavuje charakteristickým pásmom s určitou dĺžkou vlny, ktorá súvisí s tým, že absorbovaná svetelná energia sa

*) Gréc. chélé = rak. Dve vetve molekuly sa spolu chytia ako klepetá raka.

premeňuje iba v určitých kvantách na energiu vzájomného kmitania jadier obidvoch atomov. Význam tohto pásu potvrdzuje jeho citlivosť na substitúciu vodíka deutériom. Keď sa hydroxylová väzba oslabí dipólovým účinkom druhého atomu vo vodíkovom mostíku, zmenší sa kmitopočet vodíkoveho jadra a absorpčný pás hydroxyly vo spektre sa posunie smerom k väčším dĺžkam vlny.

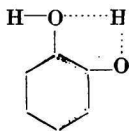
V pevných látkach sa vodíkový mostík dokazuje röntgenospektrometrickou analýzou kryštálovej štruktúry. Z mapy, ktorá znázorňuje vypočítané priestorové rozdelenie elektrónov v kryštale, prezradzuje sa vodíkový mostík tým, že elektrónové obaly obidvoch ťažších atomov sú deformované na tvar, ktorý je charakteristický pre väzbu. Atom vodíka, ktorého poloha sa nedá zistiť, pôsobí na obidva ťažšie atomy tak, že ich vzdialenosť je menšia ako normálne, t. j. keď medzi nimi niet príťažlivej sily.

Vedľa týchto složitých metód vyniká svojou jednoduchosťou meranie osmózy. Molekulové slúčeniny indikované trstinovou blanou sa dajú vo smysle pravidla V. Kellöho²⁾ vysvetliť dipólovým účinkom medzi kyslíkom jednomocného alkoholu, éteru alebo acetonu na vodík druhej látky, čiže tvorením intermolekulových vodíkových mostíkov. Na počítaní týchto mostíkov spočíva princíp metódy, ktorá bola vyskúšaná na nitrofenoloch.³⁾ U izomérov meta a para, ktoré sú vo vodnom roztoku odasociované, aduje sa k hydroxylovému vodíku 1 jednomocný alkohol podobne ako u fenolu. Naproti tomu ortonitrofenol s jednomocnými alkoholmi nereaguje. To dosvedčuje, že jeho hydroxylový vodík stratil svoju normálnu funkciu zatvorením do chelátového kruhu.

Dihydroxybenzény.

J. M. Robertson⁴⁾ zistil röntgenospektrometricky, že v kryštale rezorcínu sú molekuly pospájané vodíkovými mostíkmi. Vo vodnom roztoku, kde sa tieto intermolekulové sily prerušia, tvoria sa molekulové slúčeniny. Ako indikuje trstinová blana, reaguje rezorcín s metanolom alebo etanolom v pomere 1 : 4 a s propanolom alebo butanolom v pomere 1 : 2. Pomer 1 : 3 sa nevyskytuje. Párny počet adovaných alkoholov sa dá vysvetliť tak, že rezorcín má dva rovnocenné hydroxylové vodíky, ktoré koordinujú alebo po dvoch nižších alkoholoch, alebo po jednom vyššom.

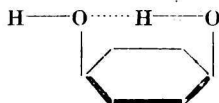
M. M. Davies⁵⁾ našiel u pyrokatechínu v infračervenom svetle dva absorpčné pásy patriace hydroxylovým skupinám. Jeden z nich zodpovedá normálnej hydroxylovej skupine, zatiaľ čo druhý nasvedčuje tomu, že kmitočet hydroxylového vodíka je zmenšený vytvorením chelátového kruhu. Pyrokatechín má teda túto štruktúru:



Trstinová blana indikuje molekulovú slúčeninu pyrokatechínu s metanolom v pomere 1 : 3 a s butanolom 1 : 2. Nepárny počet alkoholov v prvom prípade ukazuje, že hydroxylové vodíky pyrokatechínu nie sú si rovnocenné. Obidva slučovacie pomery sa dajú vysvetliť tak, že iba jednému hydroxyly zostala schopnosť koordinovať alkoholy, zato však vo zvýšenom počte, totiž 3 me-

tanoly alebo dva butanoly. Druhý hydroxyl stratil túto schopnosť zatvorením do chelátového kruhu.

Prekvapujúci je pokus s hydrochinonom, ktorý sa cho-
vá tak isto ako pyrokatechín. Aduje 3 metanoly alebo 2 butanoly.
To možno vyložiť iba vodíkovým mostíkom:



Zatiaľ čo u pyrokatechínu je chelátový kruh päťčlenný, môžeme rozmery chelátového usporiadania v hydrochinone prirovnať ku kruhu šesťčlennému, keď uvážime, že vzdialenosť uhlíkov v polohe para je dvojnásobkom dvoch uhlíkov spolu viazaných.

V zatvorení jedného hydroxylu do chelátového kruhu u pyrokatechínu a hydrochinonu možno vidieť niektoré podobnosti týchto dvoch látok a ich odlišnosť od rezorcínu, napr. väčšiu tekovosť, ktorá sa prejavuje sublimáciou, menšiu rozpustnosť alebo i redukčnú schopnosť.

Pokusná časť.

Diagramy znázorňujúce závislosť rýchlosti osmózy trstinovou blanou na složení miešanky dihydroxybenzenu s jednomocným alkoholom majú tvar oblúkov, ktoré sa ostro pretínajú. Molárne koncentrácie roztokov, ich objemový pomer zodpovedajúci priesečníku oblúkov a počet molekúl alkoholu x prichádzajúcich na jednu molekulu dihydroxybenzenu uvádza tabuľka.

A	m	B	m	A:B	X
metanol	1/2	rezorcín	1/5	8:5	4
etanol	1	„	1/2	2:1	4
propanol	1/2	„	1/2	2:1	2
butanol	1/2	„	1/5	4:5	2
metanol	1/2	pyrokatechín	1/5	6:5	3
butanol	1/5	„	1/5	2:1	2
metanol	1/2	hydrochinon	1/2	3:1	3
butanol	1/2	„	1/2	2:1	2

Súhrn.

Zo složenia trstinovou blanou indikovaných molekulových slúčenín dihydroxybenzenov s jednomocnými alkoholmi sa usudzuje na intramolekulový vodíkový mostík v pyrokatechine a hydrochinone.

Summary.

Intramolecular hydrogen bridge in the pyrocatechine and the hydroquinone. Molecular compounds of dihydroxybenzenes with

monohydric alcohols have been found by the osmotic method using a rush membrane. From these a conclusion to the intramolecular hydrogen bridge in pyrocatechine and hydroquinone have been drawn.

*Ústav fyzikálnej chémie
Slovenskej vysokej školy technickej
v Bratislave.*

Literatúra.

1. Súhrnný referát podávajú: H. Hoyer, Z. Elektroch. **49**, 97 (1943), G. Briedleb, R. Brill a R. Mecke, *ibid.* **50**, 35, 47, 57 (1944). — 2. V. Kellö, Chem. zvesti **1**, 205 (1947), Collection **12**, 510 (1947). — 3. B. Stehlik, Chem. listy **42** (1948). — 4. J. M. Robertson, Proc. Roy. Soc. A **157**, 79 (1936). — 5. M. M. Davies, Trans. Farad. Soc. **34**, 1427 (1938).

Niekoľko poznámok k príprave kyseliny adipovej

EUDOVIT KRASNEC

Kyselina adipová je dnes jedna z najdôležitejších základných látok pre výrobu plastických hmôt polyamidového typu. Pripravuje sa mnohými spôsobmi, z ktorých najznámejší a najrozšírenejší je oxydácia cyklohexanolu rôznymi oxydačnými činidlami. Potrebný cyklohexanol (technický názov „hexalin“) sa po továrensky vyrába katalytickou hydrogenáciou fenolu.

Oxydácia cyklohexanolu prevádza sa obvykle primerane zriedenou kys. dusičnou alebo manganistanom draselným v alkalickom prostredí (Na_2CO_3). Pre technickú prax nezdá sa oxydácia na mokrej ceste veľmi výhodnou. Robia sa preto pokusy oxydovať cyklohexanol vzdušným kyslíkom v plynnej fáze za prítomnosti katalyzátorov. Výsledky týchto pokusov nie sú však dostatočne známe, prípadne sú ešte tajomstvom rôznych podnikov. Pre laboratórnu potrebu používa sa výhradne oxydácia na mokrej ceste. Najúžívanejší spôsob je oxydácia kys. dusičnou primeranej koncentrácie. Pri práci s manganistanom draselným bývajú síce výťažky vyššie, avšak musí sa pracovať s veľkými objemami, čo je pre prípravu v laboratórnom meradle nevýhodné a nepríjemné.

Pri oxydácii kys. dusičnou pracuje sa obvykle podľa spôsobu patentovaného firmou Deutsche Hydrierwerke A. G. za použitia metavanadičnanu amónneho ako katalyzátora. Bez katalyzátora dochádza často k explozívne mu priebehu reakcie, hlavne pri nedostatočnom miešaní. Pokusmi uvedenými v tejto práci sa ukázalo že možno oxydáciu kys. dusičnou upraviť tak, že prebieha bezpečne, rýchle a výťažky sú vyššie než aké literatúra doteraz