

Feeding - nový typ isomerisace v porkanové řadě

Jiří Patočka

Katedra toxikologie, Vojenská lékařská akademie, 500 01 Hradec Králové

E-mail: patocka@pmfhk.cz

Nově probuzený zájem o porkanovou chemii, který je evidentně výsledkem dvou nedávno publikovaných studií^{1,2}, přinesl již řadu povzbudivých výsledků na několika pracovištích, včetně našeho. Původně měly tyto výzkumy zůstat utajeny před zvědavou chemickou veřejností do té doby, než budou posouzeny všechny aspekty jejich patento-právní ochrany, které měly zaručit autorům přednostní práva na jejich využívání a sladký život na vavřínech. Avšak po zveřejnění seznamu podniků, zařazených *Vládní komisí pro stěží udržitelný rozvoj českého průmyslu*, do tzv. revitalizačního programu, byly tyto záměry přehodnoceny a Světová rada porkanové chemie (WCPC) milostivě svolila, uvolnit některé méně závažné výsledky pro tisk již nyní. To je i případ námi nově objevené isomerisační reakce, tzv. feedingu, jež je předmětem tohoto sdělení.

Jedna ze základních molekul porkanové chemie, norporkan (*I*), látka sumárního vzorce C_9H_{16} , která je poměrně snadno dostupná i v méně bohatých laboratořích (Na poprvé se však příprava nikdy nepovede. Na podruhé také ne.), podléhá totiž za určitých podmínek isomerisaci, reakci při níž vzniká řada prostorových isomerů norporkanu. Provedení isomerisace je jednoduché. Nejlépe reakce probíhá, rozpustíme-li půl mázu (asi 6 molů) norporkanu ve 2,5 litrech okurkového láku v láhvi, chlazené z vnějšku rozdrceným (cenzurováno WCPC). Reakci značně urychlíme, umístíme-li nádobu do mikrovlnné trouby značky (cenzurováno WCPC) s příkonem 1200 W. Výsledkem je řada isomerů stejného sumárního vzorce (C_9H_{16}), kdy dochází k postupnému rozšiřování původně pětičlenného kruhu norporkanu až na kruh devítičlenný (Schema 1). Neméně dramatické změny je možno pozorovat také ve spektrech blízké i vzdálené ultravioletové oblasti. S narůstáním velikosti kruhu narůstá i masturbance a to až do hodnot, které ohrožují levnější typy spektrofotometrů zničením.

Schema 1

Na Schematu 1 je dobře vidět průběh isomerizace. Norporkan (*I*) v první fázi poskytuje isonorporkan (*II*) a ten pak postupně nabývá na objemu a přechází v 1,2,4-trimethylcyklohexen-5 (*III*), 1,2-dimethylcyklohepten-6 (*IV*), methylcyklookten-4 (*V*) a posléze v cyklononen (*VI*). Pro tento způsob isomerisace navrhuje název feeding. Při dostatečně dlouhých reakčních časech je cyklononen jediným produktem. Ovšem pouze tehdy, probíhá-li reakce v úplné tmě. Provádí-li se reakce při denním světle či dostatečně silném umělém osvětlení, alespoň 100 W žárovce značky (cenzurováno WCPC), dochází k fotodimeraci látky *V* na 3,11-dimethyl-tricyklo[6,6,0,0]hexadekan, tzv. 3,11-dimethylokularan (*VII*) (Schema 2). Jakmile spatří molekula látky *V* jinou molekulu stejného druhu, je k ní přitahována takovou silou, že jejich setkání a následnému spojení je jen velmi obtížné zabránit. Molekuly látky *V* jsou velice

družné a vytvářejí spolu trvalé páry. Probíhá-li však reakce ve tmě, tzn. tak, aby na sebe molekuly neviděly, nebo ve velmi zředěných roztocích, kdy pravděpodobnost jejich náhodného setkání je malá, reakce se velmi zpomalí. Zpomalení bylo pozorováno i v silně zakalených roztocích, s viditelností jen několik centimetrů. Jejich čich je zřejmě špatně vyvinutý, takže po čichu se molekuly nenajdou. Jde o názorný příklad toho, jak je děj ovlivňován skutečností, zda probíhá ve dne či v noci a jak dramatické změny lze někdy dosáhnout zcela jednoduše tím, že si na věc pořádně posvítíme.

Schema 2

Zdárný průběh reakce je ovšem závislý na vyvážené kombinaci chlazení a ohřívání reakční směsi a pokud toto nezvládneme, hrozí nebezpečí overfeedingu. V takovém případě dojde k disrupci devítičlenného kruhu látky *VI*, za vzniku alifatické sloučeniny. Podobně jako se řetěz trhá v místě nejslabšího, většinou zrezivělého či jinak narušeného článku, také cyklononen (*VI*) se přetrhne v místě jednoduché vazby, nikoliv dvojnásobně pevné vazby dvojně. Poněvadž v reakční směsi byly nalezeny všechny čtyři možné isomery nonenu, je zřejmé, že zrezivělá může být kterákoliv z jednoduchých vazeb látky *VI*. Provádíme-li však reakci v nadmořské výšce kolem 25 km, ozon přítomný v ozonosféře vytvoří v místě dvojně vazby lehce výbušný ozonid. Pokud však zaprší, není nutno se výbuchu obávat. V takovém případě se ovšem nejslabším článkem řetězu stává naopak vazba dvojná a na jejím místě dochází k otevření devítičlenného kruhu a přší zředěná kyselina 1,9-nonan-dikarboxylová. Je neškodná, ale ochranáři stejně budou protestovat a Ministerstvo životního prostředí vám napaří pokutu. Experiment je ovšem názorným příkladem nebezpečnosti ozonu. Je evidentní, že ozon je nebezpečnější než koroze, protože narušuje i dvojnou vazbu, u níž si rez ani neškrtně. Tyto experimenty poněkud zpochybňují užitečnost ozonu a význam ozonové vrstvy pro trvale udržitelný život na Zemi, nicméně není naším cílem zabývat se těmito obecně filosofickými problémy. Z těchto důvodů rovněž nedoporučujeme zařadit pokus do praktických cvičení studentů gymnázií, ani chemických průmyslovek, přestože svou didaktickou hodnotou by si to plně zasloužil.

V první fázi isomerizace norporkanu (*I*) vzniká vedle isonorporkanu (*II*) jako vedlejší produkt ještě malé množství spironorporkanu (*VIII*) s nepatrnou příměsí labilního dinorallodoganu (*IX*). (Schema 3). Látky *VII* a *IX* jsou nicméně také prostorovými isomery látky *I*.

Schema 3

Při běžném vyhodnocování spekter látek *II* a *III* pomocí krejčovského metru se zdálo, že látky jsou homogenní, ale při zlepšení rozlišovací schopnosti pomocí "šuplery" bylo možno z jemné struktury spekter odvodit přítomnost dalších dvou isomerů norporkanu, a to allonorporkanu (*X*) a 1,2-dimethyl-4-methylen-cyklohexenu-5 (*XI*).

Norporkan se svým sumárním vzorcem C_9H_{16} , podobně jako všechny námi popsané isomery, patří do skupiny látek obecného vzorce C_nH_{2n-2} podobně jako alkeny, což již samo o sobě vysvětluje řadu jeho pozoruhodných vlastností. Zejména jeho nenasatnost či přímo nenasatnou žravost, která nakonec skončí jeho přežráním (overfeeding), prasknutím cyklické struktury v nejslabším místě a přechodem na alifatický derivát.

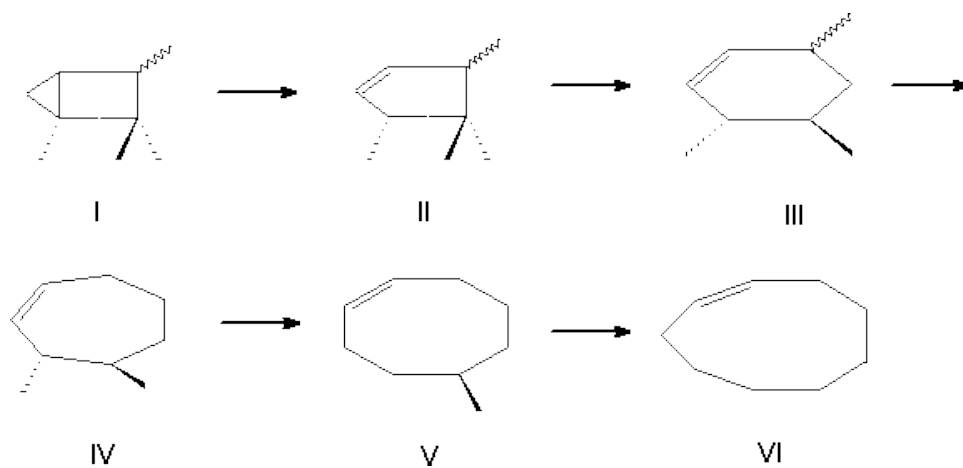
Doufáme pevně, že objev feedingu v porkanové řadě bude přínosem i pro jiné oblasti organické

chemie. Věříme také ve velký ohlas tohoto článku, podobně jako tomu bylo v případě naší minulé práce ¹, což snad konečně přiměje WCPC ke zrušení embarga na naše další objevy v chemii porkanů a otevře nám tak cestu k získání některé z prestižních cen České společnosti chemické. Taková pocta by jistě přesvědčila některou z grantových agentur, aby nám věnovala část svých finančních prostředků na další užitečné výzkumy. Předběžně pracujeme na přípravě projektu, jehož cílem by bylo studovat reakci, která by byla opakem feedingu u norporkanu. Pracovně jsme tuto reakci nazvali tunneling a očekáváme, že vzbudí zájem nejen mezi chemiky. Domníváme se, že pochopení pro náš projekt bychom mohli nalézt spíše na Ministerstvu průmyslu a obchodu než u Grantové agentury České republiky, s níž ovšem jinak máme jen ty nejlepší zkušenosti.

Literatura

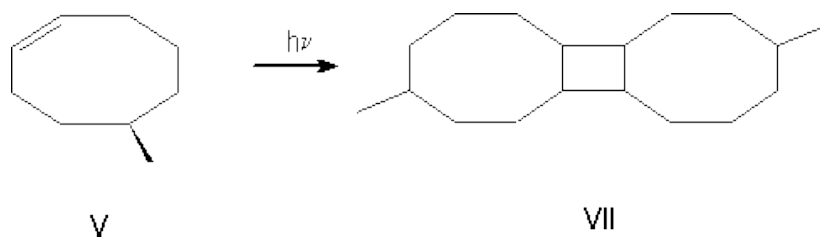
1. Patočka J.: Má porkanová chemie ještě nějakou budoucnost? Chem. Listy 93, 268 (1999).
 - <http://www.5z.com/cchs/porkany/pork990201.html>
 - <http://www.uochb.cas.cz/Bulletin/bulletin302/bulletin302.html>
2. Drašar P., Hocek M.: Stručný nástin pokroku v porkanovém badatelství. Chem. Listy 93, 270 (1999).

Prof. RNDr. Jiří Patočka, DrSc.,
Katedra toxikologie,
Vojenská lékařská akademie,
500 01 Hradec Králové,
Czech Republic
E-mail: patocka@pmfhk.cz



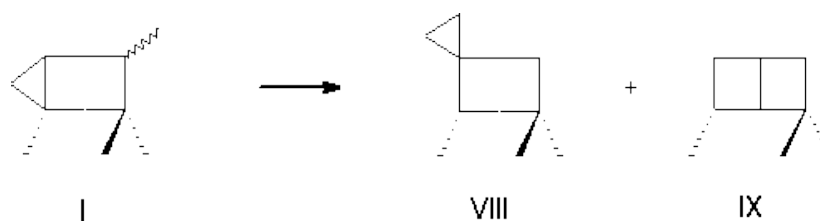
Schema I.

Postupná isomerisace spojená s rozšiřováním kruhu (feeding) u norporkanu (*I*) na isonorporkan (*II*), 1,2,4-trimethylcyklohexen-5 (*III*), 1,2-dimethylcyklohepten-6 (*IV*), methylcyklookten-4 (*V*) a posléze v cyklononen (*VI*).



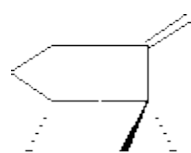
Schema 2.

Fotodimerace methylcyklooktenu-2 (*V*) na 3,11-dimethyl-tricyklo[6,6,0,0]hexadekan (*VII*).

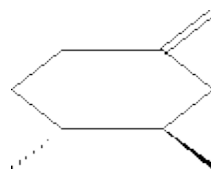


Schema 3.

Vznik vedlejších produktů isomerisace norporkanu (*I*), spironorporkanu (*VIII*) a dinorallodoganu (*IX*).



X



XI