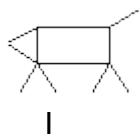


Má porkanová chemie ještě nějakou budoucnost?

Porkan: Historie a význam v organické chemii

Pozoruhodný skelet porkanu (1,1,2,2,3-pentamethylbicyklo-[2,1,0]-pentan) (I) byl v minulosti pravidelnou součástí lidové kultury. Jeho strukturní vzorce zdobily početné zdi městských domů i venkovských usedlostí naší země, často v blízkosti strukturních vzorců cyklobutanu. Tyto vzorce bývaly malované obvykle s nezvykle deformovanými vazebnými úhly.



Skelet porkanu se stal předmětem zájmu moderní chemie až v šedesátých letech tohoto století¹. Celé generace chemiků chodily kolem těchto zdánlivě naivních malůvek nevšímavě a nikoho z nich nenapadlo, jak geniálně jednoduchou a přitom pozoruhodně rozporuplnou chemickou strukturu tento piktogram skrývá.

Jeho původ se ztrácí někde v šerém středověku a je pravděpodobně úzce spjat s kabalou a především alchymii.

Alchymistické dědictví a symbolika porkanu

Porkan a jeho výskyt v okolí Prahy

Nezvykle vysoký počet symbolů porkanu v blízkém okolí Prahy odpovídá historickému významu tohoto regionu, kde za vlády Císaře Rudolfa II. působily největší alchymistické osobnosti své doby. Alchymisté jsou dnes vnímáni především jako hledači elixíru mládí a kamene mudrců, který měl umožnit proměnu obyčejných kovů ve zlato. Avšak lze se ptát, zda jejich zájem nesměřoval k něčemu hlubšímu – k dobře střeženému tajemství, které se skrývalo za jejich tajuplnými znaky. Definitivní odpověď na tuto otázku už nejspíše nezískáme.

Umělecký a vědecký význam

Moderní doba věnuje pouze minimální pozornost středověkému umění a ještě méně středověké vědě. Je však možné, že schematicky znázorněný skelet porkanu představuje zároveň umělecký i vědecký projev tehdejší společnosti.

Zánik studijního materiálu

Studijního materiálu rychle ubývá – stará městská zástavba mizí a je nahrazována moderními sídlišti. To málo, co přežilo do současnosti, je systematicky překrýváno vrstvami současných avantgardních uměleckých směrů, jako jsou například sgrafitti. Odstraňování těchto vrstev a restaurace původních kreseb je dnes velkým problémem, který bude v budoucnu ještě narůstat.

Nejednoznačnost interpretace

I při úspěšné rekonstrukci zůstávají výsledky nejisté a výklad kreseb z hlubokých vrstev omítek nejednoznačný, což lze pozorovat například u rekonstruované znojenské románské baziliky svaté Kateřiny.

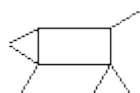
Reflexe a současné výzvy porkanové chemie

Nezvratnost ztráty historických symbolů

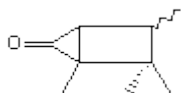
Musíme se smířit s tím, že mnoho znaků minulosti nenávratně zmizelo a nebudou již nikdy odhaleny. Skutečnost, že symbol porkanu byl časem pochopen, je vlastně velká výhra a můžeme jen doufat, že nebude nikdy zapomenut. Zamysleli jste se však někdy nad tím, jakým směrem by se byla ubírala organická chemie, kdyby slavný Kekule věnoval svou pozornost porkanu namísto benzenu?

Stagnace oboru porkanové chemie

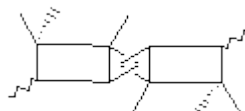
Byli to chemici, často ovšem maskovaní za nastrčené persony, kteří položili základ porkanové chemie. Je škoda, že tento původně nadějný obor v poslední době stagnuje. Je však nutno přiznat, že mnohé důvody této stagnace mají objektivní charakter. Porkan totiž byl a stále je problematickou strukturou. Největší slabinou v jeho struktuře je bezesporu existence druhého methyly v pozici 1, kde se předpokládalo, že tento uhlík je pětivazný. Našli se mnozí, kteří existenci pětivazného uhlíku v molekule porkanu vehementně obhajovali, ale podíváme-li se na věc střízlivými očima, musíme si přiznat, že i uhlík C1 v porkanu je jen čtyřvazný, že porkan ve své publikované formě (**I**) neexistuje a to, co za porkan vydávali, byl vlastně norporkan (**II**). Chápu, že autoři navržené struktury porkanu se tak trochu styděli, že by jejich pýcha mohla kulhat na jednu nohu, ale teorie s pětivazným uhlíkem kulhá na obě nohy. Pozdější práce šesti mladých autorů, známých jako „černá šestka“², správně odhadla, že oxo-derivát porkanu, izolovaný z rostlinného materiálu blíže nespecifikovaného původu, je ve skutečnosti norporkan-5-on (**III**), ale kardinálně se zmýlila v určení struktury norporkakatenanu (**IV**). Na první pohled je evidentní, že takto dva můstkem propojené norporkany nemohou tvořit stabilní sloučeninu. Ostatně o tom svědčí i autory naměřená hodnota = +0.00001. Pokud molekulová hmotnost norporkakatenanu skutečně odpovídá zdvojené molekule, je mnohem pravděpodobnější, že jde o addukt tvořený jednou molekulou (+)-norporkanu a jednou molekulou (–)-norporkanu, takže výsledná optická otáčivost je přes evidentní chirální strukturu této látky nulová.



II



III

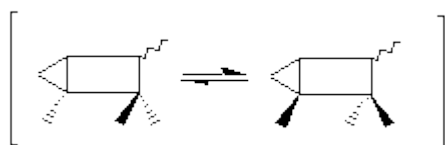


IV

Konstrukce norporkanu a jeho konfigurace

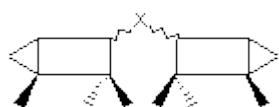
Pohled na strukturu **III** navozuje otázku, jak je to vlastně s absolutní konfigurací norporkanu. Předpokládáme-li, že struktura je schopna aktivního pohybu (což u takto

mimořádné struktury předpokládat lze), nikoliv jen pasivní difúze, je mnohem pravděpodobnější, že skutečná struktura norporkanu je nejlépe vyjádřena mesomerním vzorcem (V).



V

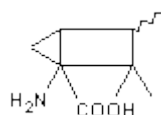
Domníváme se, že omezit aktivní pohyb molekuly by bylo možné spojením dvou norporkanů způsobem "tail to tail" (VI), což považujeme za méně dramatické než uzavírání porkanu do různých klecí, jako jsou například fullereny.



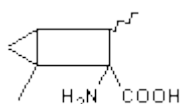
VI

Skeptický pohled na existenci porkaninu

Z důvodů uvedených výše je silně zpochybněna i existence aminokyseliny nazvané autory³ porkanin (VII). Pokud autoři tuto aminokyselinu opravdu připravili, což není jisté, bude mít spíše strukturu (VIII). Ta by totiž odpovídala námi připravené látce, ale identitu obou látek se nám nepodařilo dosud prokázat. Autoři totiž tají, stejně jako my, fyzikálně-chemické vlastnosti látky a její vzorek pro vzájemné srovnání nám nebyli ochotni poskytnout ani výměnou za sadu skleněnek.



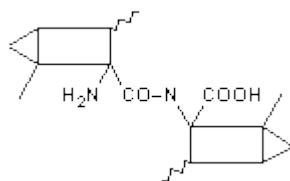
VII



VIII

Pokus o syntézu nové aminokyseliny a peptidů

Nicméně existenci aminokyseliny VIII, kterou jsme nazvali porcín a pro niž navrhujeme třípísmennou zkratku Por, jsme připravili v množství dostatečném pro další experimenty, které hodláme zahájit okamžitě, jakmile se nám podaří přesvědčit některou z grantových agentur o vážnosti našich úmyslů a serióznosti naší práce. Předpokládáme, že tato nekódovaná aminokyselina by se mohla stát cenným stavebním prvkem v řadě syntetických peptidů zajímavých vlastností. Pro začátek bychom se rádi pokusili alespoň o přípravu jednoduchého dipeptidu Por-Por (IX).



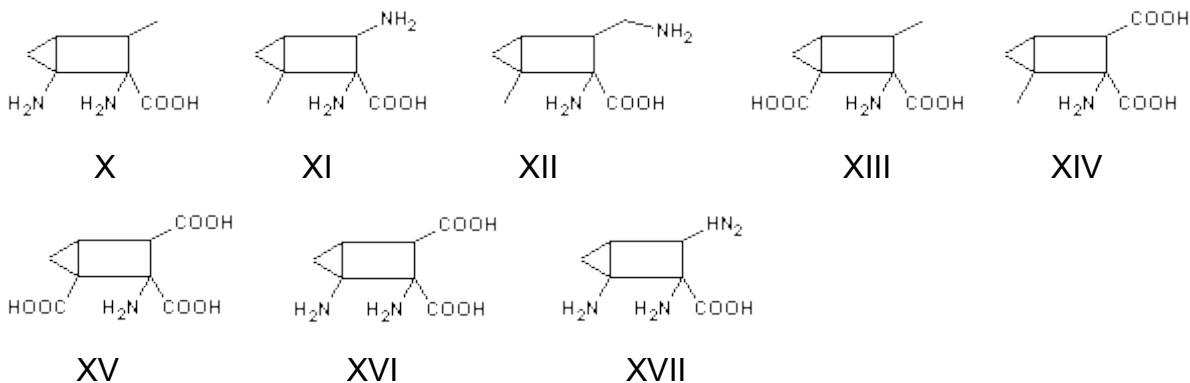
IX

Je nám ovšem jasné, že syntéza i toho nejjednoduššího peptidu nebude snadná. Již příprava samotného porkanu je pěkná "prasárna" a není divu, že látka byla často označována hanlivým názvem prasanin. Připravit porcín pro nás také nebylo snadné a je tudíž evidentní, že připravit dipeptid **IX** bude dvojnásobná odporná práce. (WCPC – Světová rada porkanové chemie odhaduje takový odpor na 6.023×10^{23} , *pozn. red.*) Jsme však odhodláni překonat náš odpor k jakékoliv práci, bude-li tato náležitým způsobem oceněna. V souvislosti s novou skupinou porkanových peptidů se netajíme svými ambicemi postupně připravit lineární pentapeptid Por-Por-Por-Por-Por eventuálně decapeptid Por-Por-Por-Por-Por-Por-Por-Por-Por-Por, pro něj jsme již předem patentovali chráněné názvy Fivebabypigs a Tenbabypigs. Rádi bychom připravili i peptidy, v nichž porcín by byl jen jednou z aminokyselin. Jistě není nutno zdůrazňovat, jak zajímavé peptidy by bylo možno připravit a jak neočekávané farmakologické vlastnosti by mohly získat některé již známé biologicky aktivní peptidy, u nichž bychom vyměnili některou z aminokyselin za porcín. Příkladů se nabízí celá řada. Tak například substituce jedné nebo více aminokyselin v C-koncovém oktapeptidu cholecystokininu (CCK-8) porcínem by mohla zásadním způsobem změnit účinek této látky na řízení procesu příjmu potravy. Podobná úprava v molekulách vasopressinu a oxytocinu by jistě vedla i k modifikaci jejich hormonálních aktivit. (Takové peptidy řadí WCPC do zvláštní skupiny vasoprasy, *pozn. red.*) Modifikace GH-RH porcínem by tak jistě nezůstala bez odezvy.

Možnosti porkanových peptidů a budoucnost porkanové chemie

Nové směry v syntéze porkanových aminokyselin

Tím ovšem možnosti porkanových peptidů ani zdaleka nekončí. Již dříve jsme vyslovili myšlenku⁴, že v chemii porkanových peptidů vidíme velkou budoucnost a ani dnes ji nemáme v úmyslu měnit. Porkanovský skelet nabízí další možnosti v přípravě aminokyselin. Mohly by to být například bazické aminokyseliny s větším počtem aminoskupin (**X**, **XI**, **XII**), stejně jako kyselé aminokyseliny s větším počtem karboxylových skupin (**XIII**, **XIV**, **XV**). Je také komplikovaná molekula nabízející látky **XVI** a **XVII**. Je zřejmé, že obohacení chemie peptidů o takové množství nových aminokyselin by způsobilo úplnou revoluci v tomto již tak bouřlivě se rozvíjejícím oboru.



Možná rizika a opatrnost v rozvoji oboru

Je tu ovšem i možnost masivního zahlcení systému, což by naopak paradoxně vedlo k jeho ochromení. To bychom si neradi vzali na svědomí, svět už je tak dost v krizi a krize mezi peptidáři by bylo to poslední, co bychom si přáli. Proto jsme na řadu našich dalších nápadů uvalili embargo a nehodláme je zatím publikovat. I to, s čím přicházíme, abychom chemii peptidů rozšířili do oblasti porkanových peptidů, představuje obrovskou intelektuální zátěž. Vždyť jen vytvoření vhodných názvů nově navržených aminokyselin porkanové řady bude jistě námětem pro řadu habilitačních a možná i profesorských prací. Očekáváme rovněž, že nárůst prací si vyžádá postupný vznik řady nových specializovaných časopisů, např. *European Journal of Porkane Peptides*, *Porkane Chemistry International Journal*, *Chemistry, Biochemistry, Pharmacology and Toxicology of Porkanes and Other Freak Structures*.

Budoucnost porkanové chemie

Domníváme se, že předložený materiál jednoznačně odpovídá na otázku položenou v názvu práce. Porkanová chemie budoucnost má, dokonce obrovskou, ale bude potřebné, aby se jejímu pěstování věnovalo větší množství chemiků než dosud. To je také hlavní důvod, který nás vedl k sepsání tohoto článku. Již my, kolegové, jsme se měli možnost opakovaně přesvědčit, že poměrně velká část naší chemické veřejnosti, a to zdaleka ne jen ta začínající, o porkanu nikdy neslyšela a porkanová chemie je pro ně nic neříkající pojem. Není se ostatně čemu divit, protože její propagaci ze strany zakladatelů porkanové chemie je věnována zcela nedostatečná pozornost. Tito koryfejové porkanové chemie se bohužel spokojili jen s nastíněním jejich základů, podle našeho mínění dosti ledabyle, a o další osud této zajímavé oblasti chemie se již nestarali. Jestliže jsme se tedy odhodlali k napsání článku na podporu chemie porkanů, je tomu tak proto, že nečinnost v této oblasti nás nemůže nechat lhostejnými. Byli bychom potěšeni, kdyby článek vzbudil, zejména mezi mladou generací chemiků, zvýšený zájem o porkany a kdyby se této zajímavé skupině látek věnovalo co nejvíce lidí.

Stanovisko WCPC

(WCPC – Světová rada porkanové chemie odmítá stanovisko posledního odstavce jako neodůvodněné a zvažuje podání trestního oznámení k mezinárodnímu soudu v Haagu. Sama hodnotí svoji práci jako velmi kvalitní a je s ní navýsost spokojena. Objektivně to lze posoudit množstvím medailí, které si členové WC PC navzájem udělili; k 12/2 1999 jich bylo přesně 37). Celou radu mrzí, že zásadní programové prohlášení rady⁵, které bylo doporučeno k přijetí IUPACem, zůstalo poněkud ve stínu předchozích informací. To se ale stává nejen v chemii (*pozn. red.*).

LITERATURA

1. Porco A.A., Maladetto B.B.: Porcane - believe it or not. *Atti. Taliani* 39, 151 (1956).

2. Black A., Černý B., Fekete C., Nero D., Noir E., Schwarz F. Isolation of Several Toxic Compounds from the Tyburn Tree. The book of abstract of the 3rd Conference of Young Scientists of Organic and Bio-organic Chemistry, Special Section. p. 7. Bechyně 1984.
3. Havlas Z., Kovář T., Zahradník R.: FCOH in a calculated form. J. Am. Chem. Soc. 107, 7243 (1985).
4. Patočka J.: Praktické pokyny pro peptidáře. Chem. Listy 92, 50 (1999).
5. Lebl M., Drašar P., Koroniak H., Milecki J., Ikomov O. C.: Nejnovější poznatky v chemii porkanových sloučenin. Chem. Listy 79, 410 (1985).