

Syntéza a vlastnosti ornithopteranu – nového člena rodiny porkanů

Jiří Patočka¹ a František Liška²

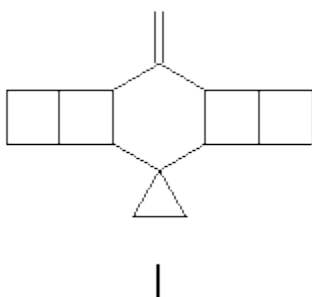
Autoři a instituce

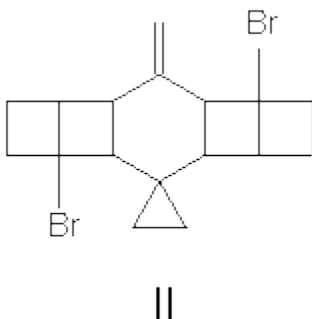
¹ Fakulta vojenského zdravotnictví Univerzity obrany, Hradec Králové a Zdravotně sociální fakulta Jihočeské univerzity, České Budějovice

² Pedagogická fakulta UK Praha a Vysoká škola chemicko-technologická Praha

Úvod

Chemie porkanů dnes zahrnuje řadu neobvyklých struktur, z nichž mnohé připomínají dětské obrázky, jiné zase složité geometrické obrazce a některé nemají žádnou zjevnou podobu. Světová rada porkanové chemie (WCPC) zvažuje zařazení celé skupiny porkanů do oblasti tzv. „suspicious chemistry“, což však někteří členové výboru považují za znevážení tohoto seriózního oboru organické chemie. Někteří uznávaní chemici dokonce označují chemii porkanů jako „preposterous chemistry“. Naším cílem není rozhodovat tento spor, ale na příkladu jedné molekuly ukázat, jaké nečekané objevy lze v této oblasti učinit a jaké možnosti přinášejí moderní chemické metody. Molekulou, o které hovoříme, je hexacyklický nenasycený uhlovodík sumárního vzorce $C_{17}H_{22}$, nazvaný ornithopteran (I), chemicky 10-methylidenspiro{cyklopropan-1,3'-pentacyklo[10.2.0.0^{5,8}0^{4,9}0^{2,11}]tetradekan}, zajímavá látka s neméně zajímavými fyzikálními a chemickými vlastnostmi.



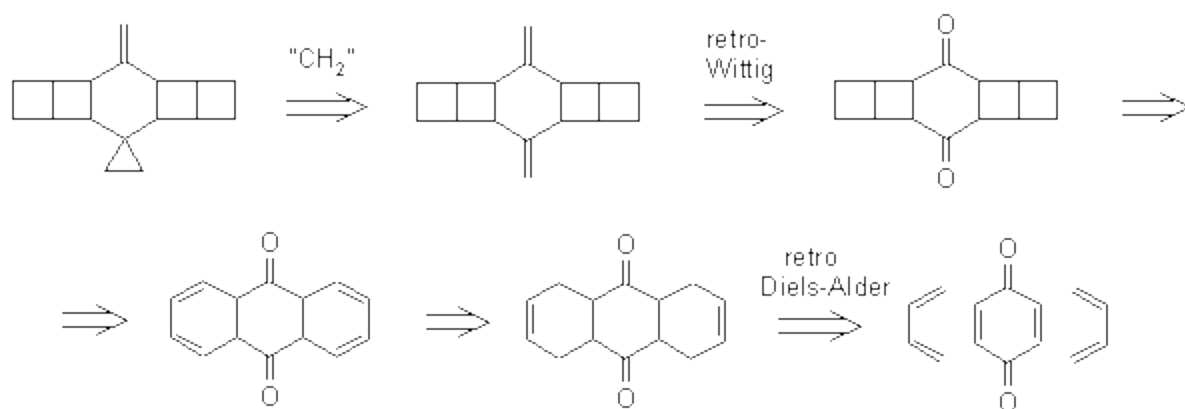


Retrosyntéza

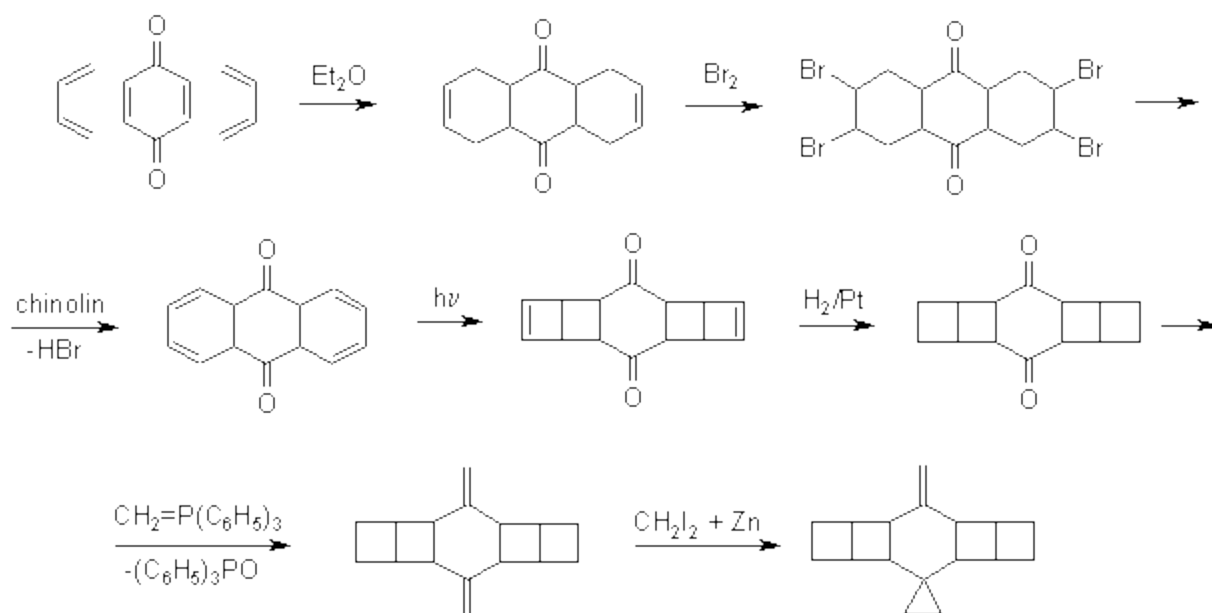
Retrosyntéza ornithopteranu představuje nejzásadnější přínos naší práce. Vzhledem k její hodnotě jsme se rozhodli obrátit na právní poradnu Světové rady porkanové chemie s dotazem, jak nejlépe ochránit naše duševní vlastnictví a průmyslová práva, od jejichž prodeje jsme očekávali v brzké budoucnosti nemalé zisky. Na doporučení poradny jsme přes podatelnu na Hlavním nádraží v Praze podali okolkovanou žádost o přiznání tzv. Evropského patentu s rozhodnutím, že pokud nebude tato žádost příznivě vyřízena, nebudeme poskytovat vědychtivé odborné veřejnosti žádné bližší informace. Byli jsme smířeni s tím, že proces nebude rychlý, ale poslední vývoj událostí v oblasti jednotné evropské ochrany inovací a vynálezů naznačuje, že bychom se toho také nemuseli dožít². Několik let to budou nejprve diskutovat úředníci v Bruselu. Poté, co se dohodnou na kompromisním a téměř nikomu nevyhovujícím řešení, ujme se toho Praha a vypracuje několik pozměňujících návrhů, které budou striktně odmítnuty. Za příznivých podmínek se může nový zákon připravovat ještě celé desetiletí. Tato neradostná perspektiva nás natolik zasáhla, že jsme se rozhodli nic neutajovat a naši retroanalýzu zveřejnit. Uvědomujeme si, že naše jednání je v rozporu se současnými národními trendy – tj. utajovat vše, co se utajit dá, a zejména utajovat to, co se utajit nedá. Představa, že bychom utajované neutajili, tajemství by se zmocnil někdo jiný a publikoval ho pod svým jménem, je pro nás prostě nesnesitelná.

Zde je tedy náš původně utajovaný, ale nakonec zveřejněný návrh na retroanalýzu ornithopteranu a z něj vycházející návrh na jeho syntézu, která je zatím ve stadiu příprav na sepsání návrhu grantového projektu.

Analýza:



Syntéza:



Náš návrh vychází z retrosyntetické analýzy, která využívá symetrii cílové molekuly. Antitézou se dostáváme ke snadno dostupným výchozím látkám – buta-1,3-dienu a 1,4-benzochinonu. Syntetická cesta je tvořena převážně jednoduchými a mnohokrát ověřenými reakcemi, což vede k očekávání, že získání grantu nebude spojeno s žádnými komplikacemi.

Alternativní návrh syntézy vychází z anthracenu. Tento postup rovněž prochází přes stejné intermediáty, konkrétně pentacyklo[10.2.0.0^{5,8}.0^{4,9}.0^{2,11}]tetradekan-3,10-dion, avšak má řadu nevýhod. Jedná se o vícestupňovou cestu, která vede k produktu homo-ornithopteran – molekule sice schopné "letu," ovšem bezhlavého. Tato varianta není vhodná pro cílenou

organickou syntézu. Podle dostupných informací se příslušná demethylace dosud nezdařila.

Z těchto důvodů jsme se rozhodli ověřit právě tento postup, a zpřístupnit tak široké chemické veřejnosti zajímavou molekulu vhodnou ke hraní i ušlechtilé zábavě. Syntézu je navíc možné různě modifikovat volbou vhodných surovin. Například, pokud nechceme utrácet za levný anthracen, můžeme koupit drahý antracit a izolovat jej komplikovaně. Pokud není k dispozici hydrazin, lze využít aminoskupinu (NH_2) z dostupné aminokyseliny, překopírovat ji přes pauzovací papír a následně oba zrcadlově symetrické antipody spojit pevným lepidlem. Zbytek aminokyseliny lze následně použít k syntéze dalších zajímavých látek.

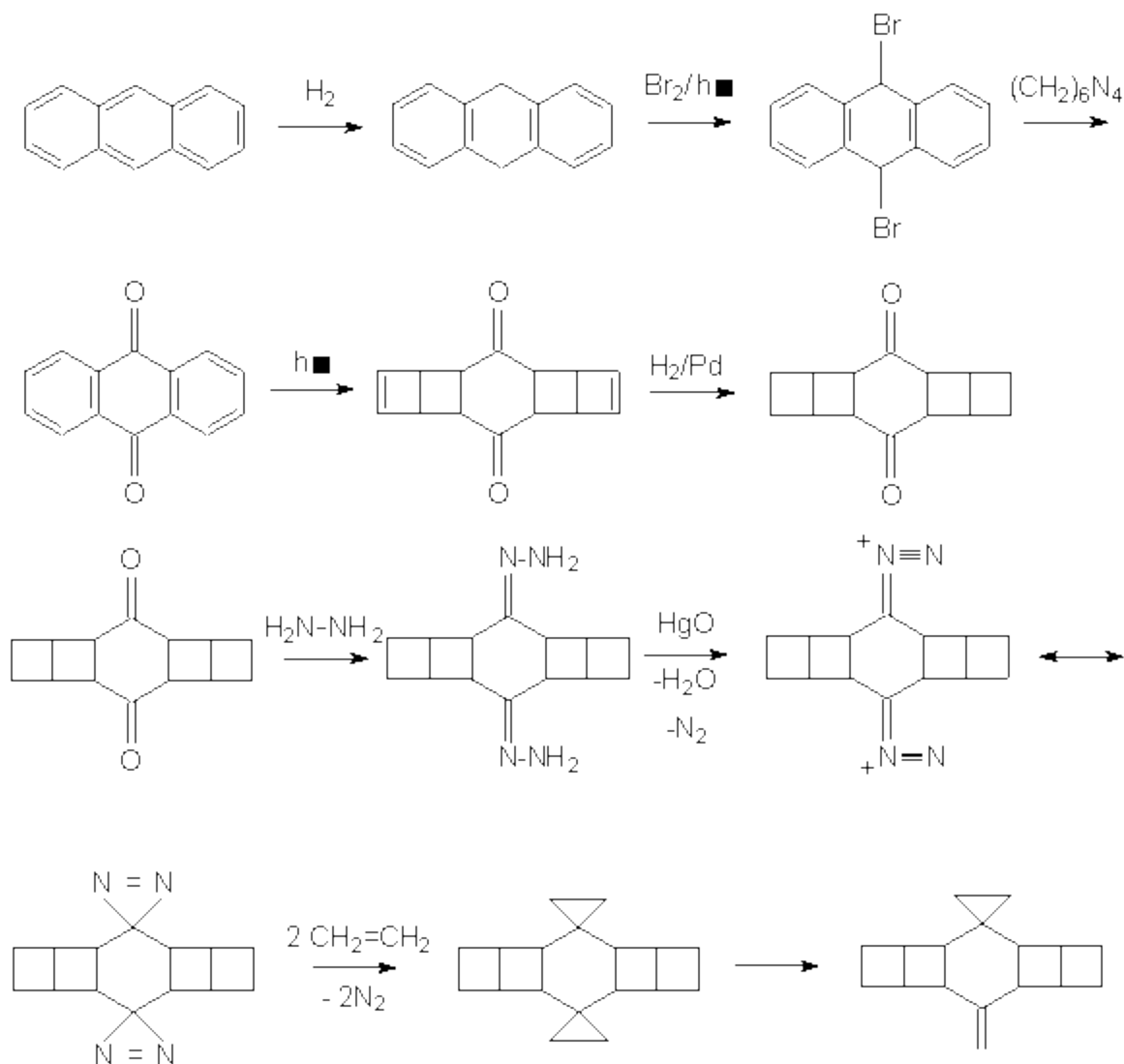
Opravdová syntéza

Protože antracit nebyl několik let k dostání na Uhelných skladech a nabízené náhrady volně loženého hnědého uhlí byly samý prach a kámen

(<http://www.znojman.cz/usz/cenik/volne.htm>), zvolili jsme jako výchozí surovinu snadno dostupný anthracen. Tato látka je zařazena na seznam nebezpečných odpadů (http://www.legis.state.wi.us/rsb/code/nr/nr605_app_iii.pdf), a možnost její přeměny na něco neškodného nám připadala vhodnější než ji jednoduše vyhodit.

Z anthracenu jsme potom sledem reakcí uvedených v dalším schématu získali konečný produkt s celkovým výtěžkem 6,7 %. Zbytky nezreagovaného anthracenu v nevábně páchnoucí reakční směsi jsme analyzovali pomocí GC/MS (<http://www.sigmaaldrich.com/Graphics/Supelco/objects/7700/7631.pdf>), a teprve když jsme se ujistili, že jeho množství je skutečně velmi malé, vylili jsme obsah reakční nádoby do kanálu. Po přepočtu ceny anthracenu (průměrná cena na světových trzích je kolem 6 € za 1 kg) a zahrnutí všech režijních i soukromých nákladů jsme vypočítali cenu 1456,67 Kč za 1 g ornithopteranu (čistota >99 %, obsah nečistot max. do 50 %). K této ceně je nutné připočítat daň z přidané hodnoty ve výši 19 % pro maloobtěratele.

* Maloobtěratelům neprodáváme



Vlastnosti

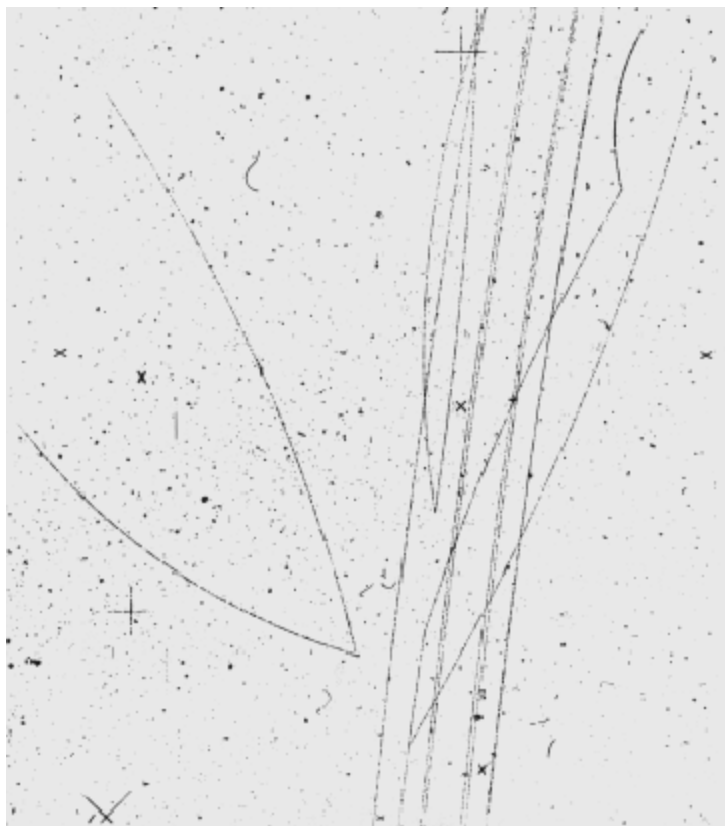
Ornithopteran je bílá krystalická látka, nerozpustná ve vodě, ale dobře rozpustná v organických rozpouštědlech. V úvodu jsme se zmínili o jeho zajímavých fyzikálních a chemických vlastnostech. V čem je tedy jeho molekula zajímavá? Je známo, že molekuly nejsou klidové útvary, že chvíli neposedí, že stále vibrují, rotují a přesouvají se z místa na místo aby mohly vytvářet různé rotační, vibrační, červené, fialové a jiné spektra³.

Ale to, co provádí ornithopteran, je přespříliš. Jeho translační reaktivita je mnohem vyšší než by odpovídalo jeho molekulárnímu vzorci ($C_{17}H_{22}$) a molekulové hmotnosti (226,36). Při této molekulové hmotnosti by se dalo očekávat, že půjde o usedlou molekulu, ale opak je pravdou. Látka již při 32 °C sublimuje, tedy při nižší teplotě než kafr ($C_{10}H_{16}O$, mol. hm. 152,24). Tato nízká hodnota sublimačního bodu je zřejmě důvodem, proč se prof. G.A.

Dalzoumovi z Nigeru ⁴ dlouho nedařilo tuto látku připravit, přestože prý postupoval přesně podle našeho návodu. Protože průměrná roční teplota v Niamey za posledních deset let je 43,6 °C ⁵, nelze se divit, že reakční nádobka po skončení experimentu byla vždycky prázdná. Profesor Dalzoum nás jeden čas dokonce podezříval, že jsme si ornithopteran jen vymysleli. Teprve syntéza provedená v chladírně místních jatek vedla k úspěchu, ale než se podařilo místní taxi-službě přemístit lahvičku s produktem z jatek na Univerzitu, byla opět prázdná. Šetřením na policejní stanici v Niamey-Blabloo se nepotvrdilo podezření, že s lahvičkou někdo neoprávněně manipuloval a prof. Dalzoum musel žalobu na neznámého pachatele stáhnout.

Sublimaci ornithopteranu provází ještě několik dalších zajímavostí. Při pozorování ve Wilsonově mlžné komoře jsme zjistili, že jeho molekuly se pohybují mnohem větší rychlostí, než by odpovídalo rychlosti Brownova pohybu při dané teplotě. Naměřený difuzní koeficient při teplotě 323 K měl hodnotu $6,076 \pm 0,023 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ (průměr ze 14,5 měření), což je asi 260krát vyšší hodnota, než by odpovídala rychlosti způsobené difuzí a také trajektorie dráhy jeho molekul jevila značné odchylky od bezhlavého pohybu Brownových částic. Dráhy byly buď přímočaré, nebo se jen lehce ohýbaly s koeficientem zakřivení menším než $0,6 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$ při hladině významnosti $p < 0,0808$.

Podobné výsledky byly zaznamenány i při sledování jednotlivých molekul ornithopteranu v roztoku tetrahydrofuranu (Sigma-Aldrich, spectrophotometric grade, inhibitor free, CAS 109-99-9) v bublinkové komoře⁶ (First Private Genuine Science and Progressive High Technology Second Hand, Prague). Difuzní koeficient v tomto prostředí měl hodnotu $4,3809 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ (323 K, pouze jedno měření) a trajektorie molekul ornithopteranu je zřejmá z Obr. 1.



Obr. 1. Dráhy molekul ornithopteranu v bublinkové komoře naplněné tetrahydrofuranem (323 K).

Záhadou zůstává podivné rozdvojení dráhy letu některých molekul, které si vysvětlujeme tak, že některé molekuly ornithopteranu letí spolu, držíce se za ruce, ale pak se pustí a letí už každá sama. Podobné dráhy ornithopteranu jsme viděli ve Wilsonově mlžné komoře. Alespoň se tak domníváme: ve většině případů byla totiž mlha v komoře tak silná, že molekuly ornithopteranu v ní bloudily a bloudily, až se zcela ztratily. Rádi bychom některý z experimentů s Wilsonovou komorou také dokumentovali přiloženým obrázkem, ale na fotografiích kromě mlhy nebylo nic vidět.

Molekula ornithopteranu se obvykle pohybuje po přímé, jen lehce zakřivené dráze. Rozdvojení drah je pravděpodobně způsobeno tím, že molekuly někdy létají ve dvojicích, pak se ale pustí a dále už letí samostatně. Opačný jev nebyl pozorován.

Mechanická reaktivita

Protože ornithopteran při svém divokém letu nevstupuje do žádné chemické reakce ani v podobě par, ani v roztoku, je jasné, že nemůže energii pro svůj pohyb získávat chemickou reakcí. **Proč tedy ornithopteran tak neúnavně poletuje a kde na to bere energii?**

Jediným rozumným vysvětlením první části otázky je, že jej to baví. Je ovšem nutno zdůraznit, že zvláštní tvar jeho molekuly, připomínající pravěkého ptáka (který mu dal i jméno), jeho létání vlastně umožňuje. Nebýt této šťastné náhody, nemohl by létat, i kdyby jej to bavilo sebevíc. Dva postranní cyklobutenové kruhy umístěné na obou stranách molekuly ornithopteranu mohou vykonávat kmitavý pohyb podle vazeb mezi uhlíky C3-C4 a C8-C9, připomínající pohyb ptačích křídel.

Někdy ovšem ornithopteran zaujímá prostorovou konformaci, při níž má obě křídla pokroucená, asi takto:

A potom nejen že nelétá, ale je celý schlíplý a chová se podivně. Měli jsme takový pocit, že tuto pozici zaujme tehdy, není-li při svých leteckých výkonech dostatečně chválen. Neměli jsme však dosud čas tuto domněnku ověřit.

Tříuhlíkový spirocyklus v ocasní části molekuly ornithopteranu, otočený oproti rovině šestičlenného prostředního kruhu o 90 stupňů, funguje jako kormidlo, udržující letící molekulu v přímém směru. Methylenová skupina na uhlíku 12 vyvažuje celkovou hmotnost ornithopteranu a udržuje těžiště jeho molekuly v pozici vhodné pro let. Dostatečným důkazem těchto úvah je fakt, že nahradíme-li jeden nebo oba vodíky v methylenové skupině těžším atomem, např. chlorem či bromem, je molekula „těžká na hlavu“ a její let se mění v krkolomný pád.

Energetické zdroje pohybu

Zbývá ale ještě vysvětlit druhou část otázky, tj. kde molekula ornithopteranu bere energii pro svůj let? Jak už to často bývá, ta nejnepravděpodobnější varianta bývá často pravdivá. U ornithopteranu se opět potvrdilo, jak podivuhodné skutečnosti před námi příroda tají. Molekula ornithopteranu si opatřuje energii tak, že ji krade svému okolí. Jde tedy o děj protientropický, tedy velmi nepravděpodobný a proto v nereálném světě porkanů zcela reálný. Krade-li ornithopteran energii potřebnou k pohybu svému okolí, musí se teplota média, v němž poletuje, snižovat. Tato naše teorie byla potvrzena brilantním experimentem, při němž byl roztok ornithopteranu v CCl_3Br umístěn do termosky opatřené teploměrem a skrytou kamerou. Jak plyne ze zápisu z laboratorního deníku (Porkany, II-2001d, str. 124): „Teplota se z původních 28 °C spontánně snižovala a při dosažení hodnoty 15,4 °C, tj. 36 min po zahájení experimentu, se začala látka z roztoku vylučovat v podobě drobných hexagonálních krystalů.“ Zhruba na této hodnotě se teplota zastavila a již se dále nesnižovala. Převedením volně poletujících molekul ornithopteranu v roztoku do pevné fáze se jejich pohyb zastavil a odběr energie z media byl přerušen. Změna vnitřní energie byla vypočtena jako $\Delta S = -1560 \text{ kJ/mol}$.

Protože

$$\Delta H = \Delta S + p\Delta V$$

a protože

$$p\Delta V = \Delta nRT = W$$

bylo již snadné vypočítat reakční teplo (entalpii) reakce jako součet standardních slučovacích tepel produktů vynásobených jejich koeficienty, od kterých jsme odečetli součet standardních slučovacích tepel reaktantů vynásobených jejich koeficienty. Výsledky měření a odpovídající výpočty budou předmětem samostatné práce ⁷, která vhodně navýší počet našich publikací a pomůže reakreditovat klíčové obory našich škol. Současně se tím připravujeme na podání žádosti o akreditaci nového samostatného vědního oboru – chemie porkanu – jehož garanty bychom se rádi stali za předpokladu, že to bude spojeno s doživotní rentou.

Mechanismus čerpání energie z okolí

Dlouho jsme si ovšem lámali hlavu, jaký je mechanismus čerpání energie z okolí, vedoucí k postupnému snižování teploty média, v němž se molekuly ornithopteranu pohybují. Problém byl kupodivu vyřešen vnučkou jednoho z nás. Když uviděla zvětšený obrázek molekuly ornithopteranu, ptala se, proč má ten ptáček vpředu trubičku. Vysvětlení, že nejde o trubičku, ale schematicky nakreslenou dvojnou vazbu, ovšem nepochopila a sveřepě trvala na tom, že tou trubičkou bumbá jako brčkem. Ve zcela zoufalé situaci jsme provedli hydrogenaci molekuly ornithopteranu vodíkem na Rheneyově niklu a nestačili se divit. Se zánikem dvojné vazby nejen že ornithopteran přestal poletovat, ale přes naši veškerou péči ztrácel chuť k životu a jeho zdravotní stav se horšil a horšil a během několika hodin nám posel, tedy přesněji řečeno přeměnil se v cosi nedefinovatelného, co už ornithopteran nepřipomínalo ani náhodou.

Zabránění poletování ornithopteranu

Možnosti omezení pohyblivosti

Lze ornithopteranu zabránit, aby poletoval?

Neúnavnému poletování ornithopteranu lze zabránit několika způsoby. Pokud pomineme možnost ochlazení reakční směsi a převedení ornithopteranu do krystalické formy, nabízí se ještě další řešení – vhodná substituce v molekule ornithopteranu. Za zcela „nelétavou“ molekulu lze například považovat dibromornithopteran (II).

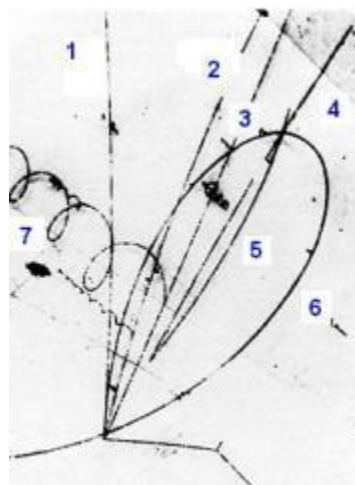
Podvaz křídla

Další možností, jak zcela omezit nebo dokonce znehybnit molekulu ornithopteranu, je postup, který jsme pracovně nazvali „podvaz křídla“ (wing ligature; pinion ligature). Tento

zásah může být jednostranný (pravostranný, III, nebo levostranný, IV) nebo také oboustranný (V). Chování takto upravených molekul lze dobře sledovat v bublinkové komoře (Obr. 2).

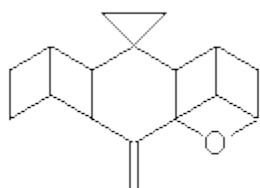
Pohyb molekuly v bublinkové komoře

Molekula ornithopteranu se zpravidla pohybuje po přímé, jen lehce zakřivené dráze (dráhy 1 až 5). Ve výjimečných případech se pouze krátce proletí a vrací se zpět na místo startu (dráha 6). Při tzv. „jednostranném podvazu křídla“ jde molekula do vývrtky (pravotočivá spirála smrti) a mimo zorné pole kamery havaruje (dráha 7).

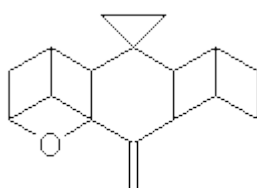


Obr. 2 Dráhy molekul ornithopteranu v bublinkové komoře naplněné tetrahydrofuranem. Všechna měření probíhala za teploty 323 K a při podmračené obloze.

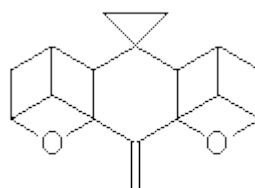
- **Dráhy 1 až 5:** Tyto dráhy odpovídají běžnému pohybu molekuly ornithopteranu v komoře.
- **Dráha 6:** Tato atypická dráha představuje situaci, kdy se molekula ornithopteranu po krátkém proletu vrací zpět na místo startu. Může to být dáno tím, že je molekula unavená nebo se něčeho poleká.
- **Dráha 7:** Záznam letu molekuly látky IV, tedy ornithopteranu s tzv. „pravostranným podvazem křídla“.



III



IV



V

Užitečnost a potenciální dopady molekuly ornithopteranu

Užitečnost molekuly ornithopteranu

Jinými slovy, je nějak užitečná? Domníváme se, že užitečná je už tím, že vůbec existuje. Je fascinující, že chemická substance může vykazovat tak neobvyklé chování – není to okouzující?

Praktické využití v chemii

Molekula ornithopteranu má významný potenciál v oblasti kinetiky chemických reakcí a enantioselektivních syntéz. V konformaci křídel $\wedge$ by měla létat vzhůru, což by mohlo napomáhat reakčním složkám překonat tranzitní stav bez nutnosti snižování aktivační energie, jak se děje při aplikaci katalyzátorů.

U reakcí s reaktivními intermediáty by umožnila měkký přechod z tranzitního stavu do příslušného minima na křivce potenciální energie, pokud by obě křídla byla v konformaci V. Pokud budou křídla v konformaci střídavě $\wedge$ V, je možné, že při letu z tranzitního stavu střemhlav dolů bude molekula rotovat kolem své osy a sloučeniny s helikální strukturou budou vznikat v enantioselektivní formě.

Možné negativní dopady

Další otázkou zůstává, zda by ornithopteran nemohl nějak škodit. Představte si, že vypuštěním většího množství molekul ornithopteranu, které začnou okamžitě vysávat energii z okolí a tím jej ochlazovat, lze zásadně ovlivnit místní klima. Vzhledem k tomu, že Země se v poslední době otepluje⁸, což je vnímáno jako negativní jev, nemuselo by to způsobit žádnou větší katastrofu. Nikdo nebude pravděpodobně připravovat ornithopteran v takovém množství, aby to mohlo ovlivnit ochlazení celé Země či vesmíru. Tepelná smrt vesmíru je zřejmě stejně nevyhnutelná, a tak by případné urychlení tohoto procesu pouze uspíšilo jeho zánik.

Odborně zneužitá literatura

¹ Pro srovnání viz: <http://www.5z.com/cchs/porkany/Porkany%20II.htm>

² Dlouholeté dohadování členských zemí EU o jednotné evropské ochraně inovací a vynálezů naši žádost velmi komplikuje.

³ Waiser K.: Organická chemie I. Univerzita Karlova v Praze, Nakladatelství Karolinum, Praha 1999, s. 135. ISBN 80-7184-874-3.

⁴ Université de Niamey, Faculté des Lettres, Département de Sociologie BP 418, Niamey, Niger

⁵ CLIVAR VACS Variability of the African Climate System.
<http://www.clivar.org/organization/africa/vacs.htm>

⁶ <http://www.ep.ph.bham.ac.uk/user/watkins/seeweb/BubbleChamber.htm>

⁷ Liška F, Patočka J. Preposterous and nonsensical aviation of ornithopteran molecule in the bubble chamber with liquid tetrahydrofurane and its significancy for down-to-date organic chemistry of 21th century. In preparation.

⁸ Hecht E. Global warming - Earth's ancient heat wave gives a taste of things to come. New Scientist 176 (2372): 21-21, 2002.

Kontakty

Prof. RNDr. Jiří Patočka, DrSc, DrSc(WC), jednatel WCPC pro oblast Hradec Králové, Olomouc a Kábul

Prof. Ing. František Liška, CSc., prezident názvoslovné komise WCPC

E-Mail: Frantisek.Liska@vscht.cz