

Strukturovaný přehled pokroku v porkanovém bádání

Podle poznámek z konferencí a výzkumných zpráv WCPC

Úvod

Jiří Patočka

Stručné shrnutí pokroku v porkanovém bádání

Stručné shrnutí pokroku v porkanovém bádání

Světová rada porkanové chemie (WCPC) se rozhodla přispět k rozvoji lidského poznání publikováním zásadních objevů na poli porkanové chemie, které zazněly na dvou posledních dětských konferencích^{1,2}. Rozhodla se nazývat i tuto oblast (bezesporu) vědy bádáním, jsa si vědoma zásadní role Rudolfa II. pro pokrok věd vůbec, který uložil svým vědcům (tehdy považovaným za alchymisty): „... bádějte, bádějte!“ položiv tím základní kámen (ne-li obelisk) bádání současnému. WCPC pak dlouhodobě rozpracovává tento odkaz do konkrétních podmínek³.

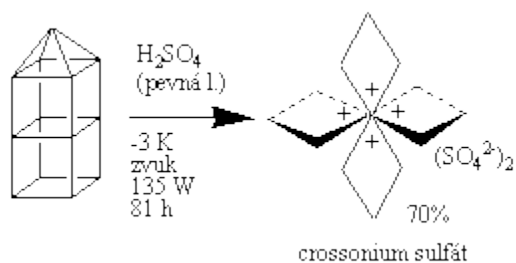
Zásadní objevy a pilotní studie

K zásadním objevům patřily všechny práce, které na obou konferencích zazněly. WCPC⁴, jako doplnění pilotní studie³, která je v zjednodušené podobě i na Internetu ve formě slide-show⁵, z nich vybrala několik příspěvků, které vyhodnotila jako bádání esenciální a ty předkládá odborné veřejnosti.

Nové a pokrokové struktury porkanové chemie

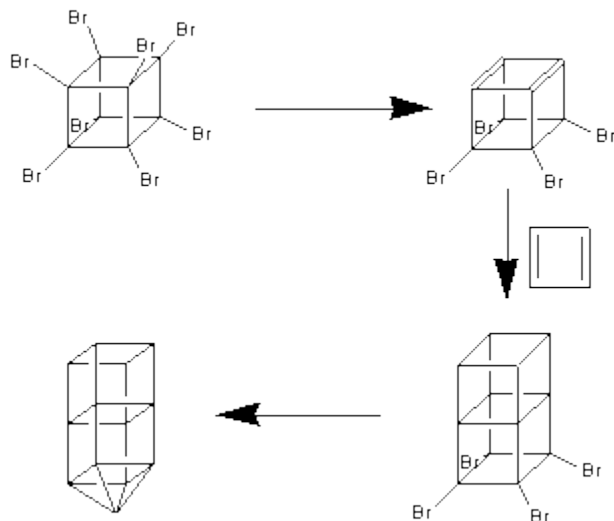
Některé příspěvky jako například Sebastiánův přesmyk patří právem do chemie porkanů, ale právem by patřil i do chemie domanů či křičanů. WCPC rozhodla, že bude všechny tyto nové a pokrokové struktury právem všeobjímat do chemie porkanové. Dále rozhodla, že je to tak správně. Twofloorhousan tak podlehl právě při pouze určitém zvuku přesmyku na crossoniovou sůl. Zvukem byl jeden z opusů J. S. Bacha. Pozoruhodné je, že lze korelovat s velkou významností vzrůstající číslo opusu Bachova díla se vzrůstajícím výtěžkem crossoniové soli. Významné je i zjištění, že jiní skladatelé neměli pro tuto reakci náležitou energii pro překonání Arrheniovské bariéry vzniku intermediátu. Reakce byla sledována pomocí tzv. velmi dalekého (až dálnokamčatského), a to pravděpodobně protonového NMR (Ultra Für Enemär). Twofloorhousan vykazoval vcelku konsolidované spektrum se širokým

singletem kolem 2.46 (d), kdežto pitoreskní crossonium široký multiplet kolem 50 (d) s $W = 100$ Hz a poměrně hezký singlet u 1248 (d).



Syntéza Twofloorhousanu

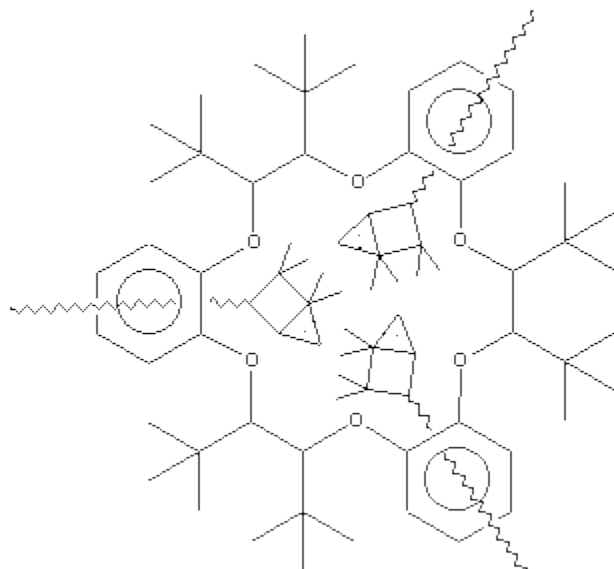
Twofloorhousan byl připraven hezoučkou reakcí z kubanu. Kuban byl bromován ve všech rohových pozicích a poté podroben z jedné strany fotolytické debromaci. Zajímavé je, že skutečně ta strana perbromokubanu, která byla ve stínu, si podržela všechny své bromy, zatímco na straně přivrácené zdroji UV světla (230 nm) došlo k dehydrohalogenaci za vzniku jednostranného tetrabromokubadienu, jenž reakcí s cyklobutadienem poskytne roofless tetrabromotwofloorhousan opět fotokondenzací za laboratorní teploty. Tetrabromoderivát již reaguje vcelku snadno s tetrabromomethanem za refluxu na chloridu paladnatém při 18 K během 365 dnů. V akceptovatelném výtěžku 100,05 % poskytne žádaný twofloorhousan.



Struktura kalix[3]aren triporkarotaxanocasanu

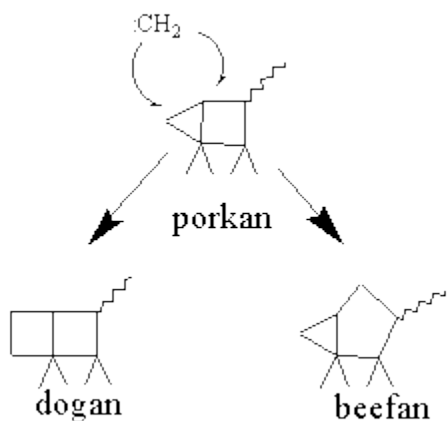
Vcelku zajímavá se ukázala struktura kalix[3]aren triporkarotaxanocasanu, který vyniká inkluzí, kdy dlouhý ocas porkaocasanu je vtipně zasunut do kruhového otvoru v benzenovém jádru tak, že tvoří suprastrukturu, schopnou výrazně komplexovat vše, co je

porkofilní (cholesterol, testosteron, 3-keto-D¹⁶-androstan (chcen), ale i bukvice a podobné).



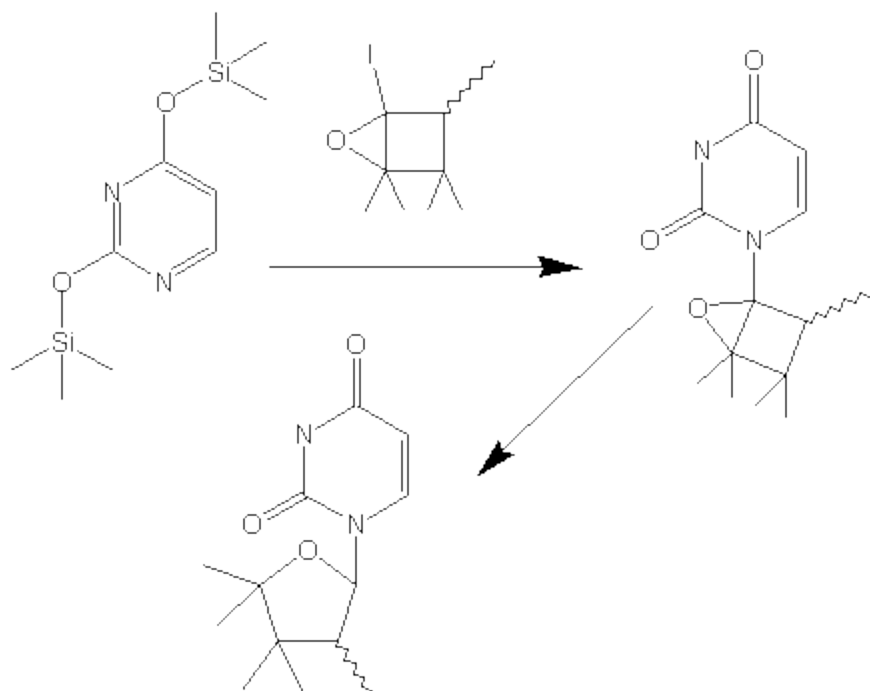
Základní linie porkanové chemie a dichotomie reakcí

Chvályhodné je, že byla rozvíjena i bádání v základní linii porkanové chemie. Roztomilým způsobem byla studována dichotomie reakce karbenu s vlastním porkanem, přičemž insercí uhlíku do šumíkového subsystému vznikal dogan a insercí do hřbetní části beefan.



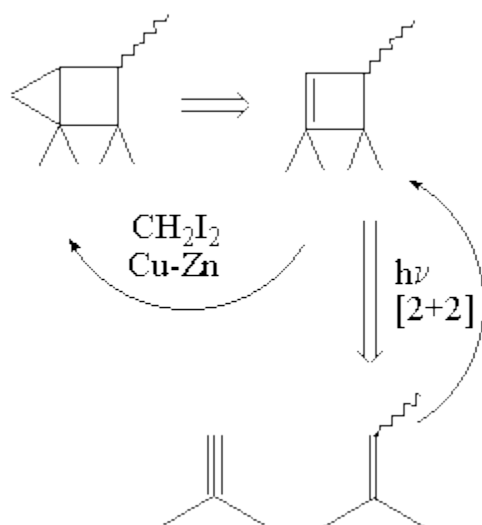
Ovarový oxidovaný porkan a deriváty

Ovarový oxidovaný porkan byl dále v ušní šumíkové části jodován N-jodo sukcinimidem, který byl kondenzován s bis-trimethylsilyluracilem za vzniku derivátu N-1-(ušo-3-oxaporkan-5-yl)uracilu, nového představitele N-porkosidů. N-porkosid byl fotolyticky přeměněn na cílový porkydin, nový typ (bezpochyby *anti*-HIV aktivní) analogu nukleosidu.



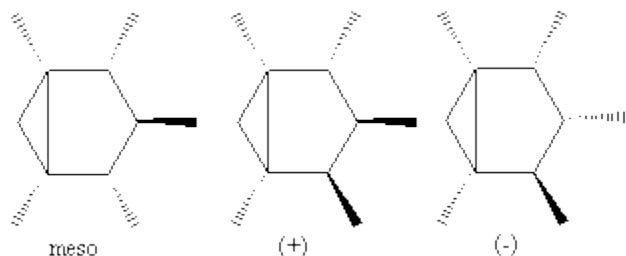
Kanonická učení o porkanech

V kolokviích a v podvýborech byla široce diskutována základní kanonická učení o porkanech a jejich chemických a fyzikálních vlastnostech. Opět byla verifikována studie, kdy byla existence vlastního porkanu prokázána spektrometricky při zero field NMR, kdy skutečně nebyl zaznamenán žádný signál. Toto zjištění bylo plně potvrzeno i CNAO (Complete Neglect of All Orbitals) kalkulací provedenou programem VS-Sparčan i totální syntézou porkanu.

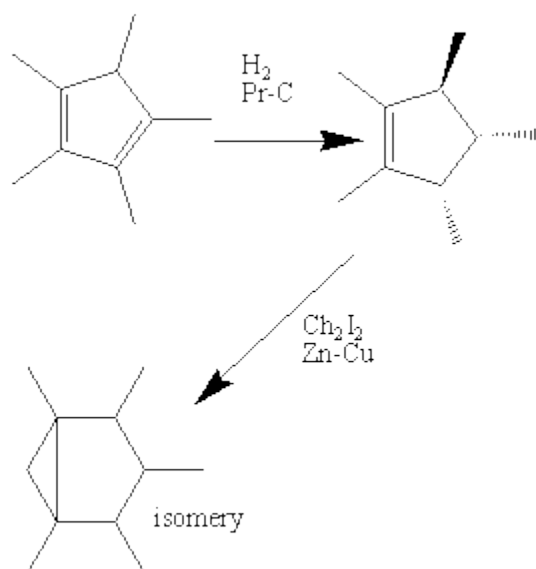


Nové typy porkanů – pseudoporkany a topview porkany

Popsány byly i zcela nové typy porkanů, které můžeme označit jako topview porkany ze skupiny tzv. pseudoporkanů (Y-porkany, pozor na zdánlivou konfúzi psí-porkanů s dogany).



Mezi základními typy topview porkanů byly popsány *meso*-izomer, který byl popsán jako „normální“, izomer (+) se zvednutou nožičkou a (-) se zvednutou nožičkou a ocasem dolů. Retrosyntetická úvaha vedla k návrhu syntézy topview porkanů. Oba optické izomery získané štěpením mesosloučeniny v (S)-ethanolu byly charakterizovány pomocí optické rotace, přičemž izomer (+) byl charakterizován specifickou rotací o 2 až 80° menší než izomer (-).

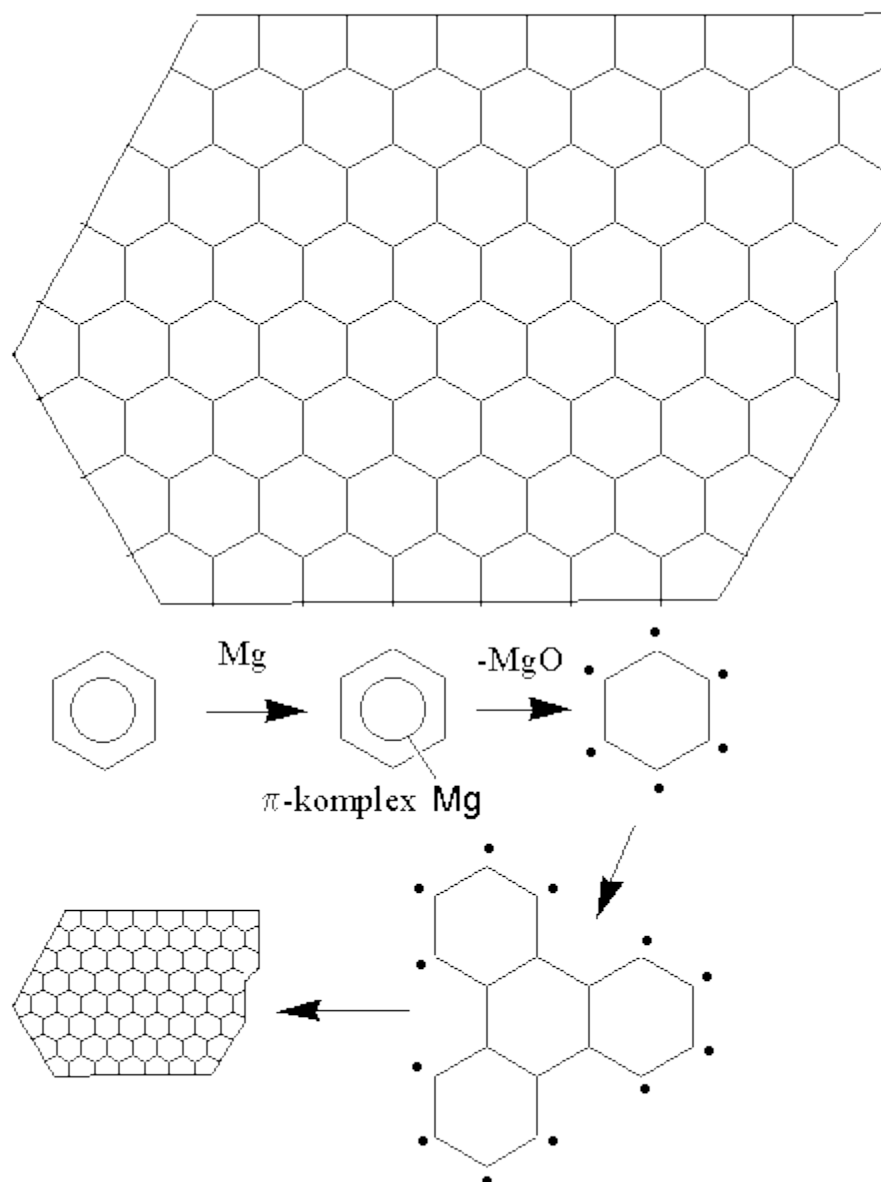


Vyskočilova syntéza beehivelenu

Zajímavá byla i tzv. Vyskočilova syntéza beehivelenu [bi:-haj-vi:-li:n], která reprezentuje iregulární formu totálního uhlovodíku na rozdíl od regulární, reprezentované např. fullereny a fotbally.

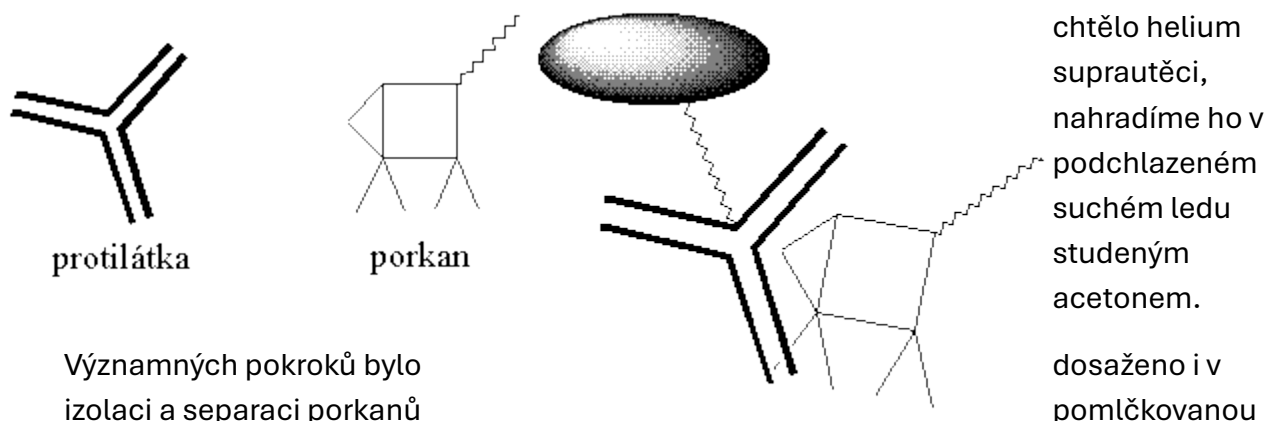
Syntéza beehivelenu vychází z benzenu, přičemž vysoce, ale vysoce aktivovaný hořčík originálním postupem napadá kolečko v molekule benzenu, jako by to byl kyslík, a odštěpuje se jako MgO, vytváří se cyklohexylový hexaradikál, který na kovovém hořčíku

sítově-polykondenzuje na křížený produkt. Velikost fragmentu závisí na teplotě, přičemž plástev ve velikosti větší než 0 mm lze získat pouze při teplotách nad absolutní nulou. Pokud je pod absolutní nulou (absolutně mrzne), nedá se nic dělat. Protonové NMR spektrum vykazuje dva zřetelné signály multiplet u 2,68 (d) pro vodíky beehivelenu a singlet u 7,26 (d) pro zbytkový chloroform v deuteriochloroformu, použitým jako rozpouštědlo. Vyskočil navrhl i pozoruhodný reakční mechanismus.



Novátorské metody a separace porkanů

Byla půvabně rozpracována i potřebná novátorská metodika práce za absolutního mrazu. Pokud máme v nádobce kapalně helium o teplotě +4 K a ochladíme je suchým ledem, vznikne (absolutní) mrazící směs, ve které můžeme provádět, co je potřeba. Pokud by

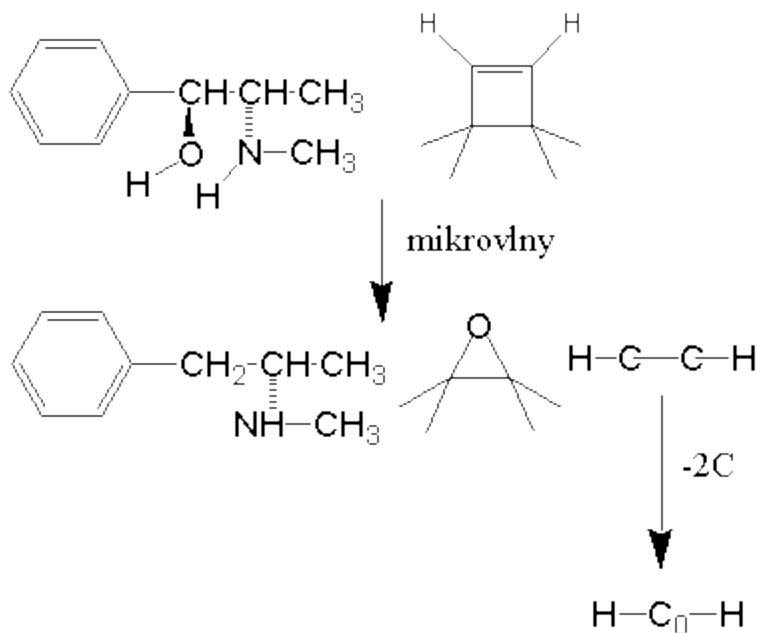
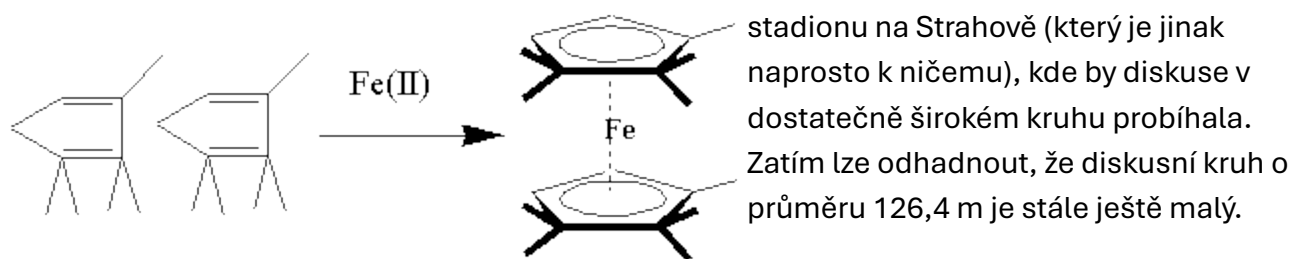


Významných pokroků bylo izolaci a separaci porkanů metodou zvanou ZAC-MS (zinc acid chromatography) nebo též Zn-HCl-LC-MS. Metoda spočívá v aplikaci směsi na kolonu Zn, její eluci 35% HCl a měření vzdálenosti dopadu částic, která je přímo úměrná m/z , popřípadě v tzv. „time-of-flight“ variantě času průletu částic a jiných úlomků určitým místem v prostoru. Bohužel, vzhledem k občasné dezintegraci experimentátorů je metoda dosti lidsky náročná.

Moderní je metoda používaná při dělení vazeb protilátka-porkan. Protilátka ve své klasické podobě odpovídá svým tvarem přímo šumíkoidní části porkanové molekuly, takže lze předpokládat vznik velmi silného komplexu. Takový komplex se skutečně podařilo prokázat s tím, že jeho sílu charakterizoval fakt, že jej bylo možno rozložit pouze za použití rozpouštědel o významné iontové síle jako například pravého piva (použití amerických budvajzrů a jiných pseudopiv vyloučeno, protože jejich pivovitost nedosahuje ani $3,028 \times 10^{-16}$ braníků a to je velmi malá jednotka).

Příprava porkanocenů a diskuse WCPC

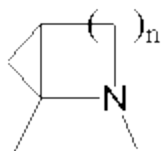
Zaujala vcelku i příprava porkanocenů, u kterých bohužel došlo k porušení šumíkové části molekuly. Do porkanové chemie je tudíž zařazujeme jenom okrajově. WCPC na toto téma otevřelo celosvětovou kruhovou diskusi s tím, že již vytypovalo budovu sportovního



Neobvyklé struktury a nové homologické řady

Právem může být porkanová chemie hrdá i na to, že přispívá k zásadnímu probádání tak neobvyklých struktur, že to obtížně chápe i WCPC. Každý si snadno představí homologickou řadu

uhlovodíků o $\text{C}_n\text{H}_{(2n+2)}$, nicméně málokoho zatím napadlo zamyslet se nad uhlovodíkem C_0H_2 . Tento uhlovodík, který asi patří k nejjednodušším, lze i syntetizovat. Zajímavá syntéza vychází z cyklobutenu.



Skutečná struktura byla potvrzena i elementární analýzou pro C_6H_2 vypočteno C 0,00 %, H 100,00 %, nalezeno C 0,02 %, H 99,85 %. Pregnantní je i potvrzení struktury pomocí H i C NMR spekter. Zajímavé a pro praxi přínosné bylo i zjištění studia trojrozměrné struktury molekuly C_6H_2 . Celková energie molekuly totiž naprosto nezávisí na volbě vazebného úhlu H-C_o-H, lépe řečeno, žádná závislost ze změřených hodnot nešla vyčíst, neboť tyto hodnoty pouze mírně oscilovaly kolem průměrné hodnoty energie v intervalu cca 16,3 až 18,22 kJ.

Závěr

Závěrem lze říci, že plodné diskuze kolem ještě plodnějších témat nemůže než přinést významné výsledky, a to jak na poli teoretickém, tak na poli praktickém. WCPC věří, že rukavice takto hozené do prostoru mezi chemickou veřejností bude náležitým způsobem zdvižena. Jisté náznaky o váhavé účasti široké chemické veřejnosti již jsou. Příkladem může být například nesmělá syntéza Söderberga a Hegeduse, směřující cíleně do chemie azaporkanů a jejich hovězích homologů.

Věříme, že nezůstane jen u nesmělých pokusů.

LITERATURA

1. Xth Conference on Organic Chemistry and Biochemistry of Young Scientists, Liblice Castle, June 15-20, 1998.
2. IXth Conference on Organic Chemistry and Biochemistry of Young Scientists, Liblice Castle, October 9-13, 1995.
3. Lebl M., Drašar P., Koroniak H., Milecki J., Ikonov O.C.: Nejnovější poznatky v chemii porkanových sloučenin, Chem. Listy 79, 410 (1985).
4. WCPC pracovala (pokud to slovo lze vůbec použít) ve složení Lebl Michal (předseda a zakladatel, USA/CZ), Drašar Pavel (tajemník a zapisovatel, CZ), Koroniak Henryk (USA/PL), Milecki Jan (PL), Ikomov Ognian C. (BUL), Clewlow Paul [Ahoj Holky] Jonathan (U.K.), a Hogan [Těpic] Fiona (USA/IR).
5. Lebl M. jr.: <http://www.5z.com/cchs/porkany/>.

