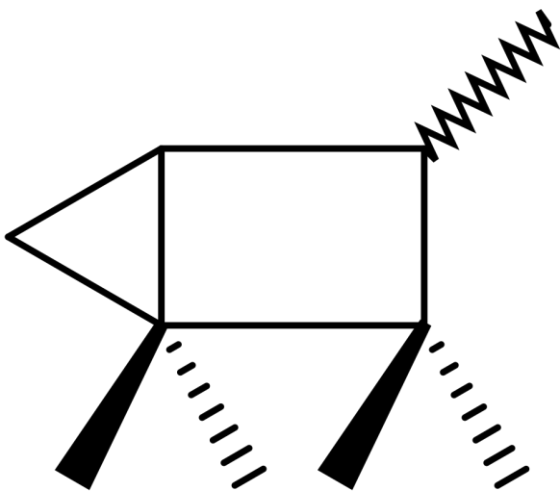


O chemii 1,1,2,2,3-pentamethylbicyklo [2,1,0]pentanu



Vydáno u příležitosti 41. výročí publikace zásadní
a převratné publikace publikované ve světově
uznávaném periodiku Chemické Listy

NEJNOVĚJŠÍ POZNATKY V CHEMII PORKANOVÝCH SLOUČENIN

MICHAL LEBL, PAVEL DRAŠAR, HENRYK KORONIAK, JAN MILECKI
a OGNIAN C. IKONOMOV

Evropská rada porkanové chemie, Flemingovo nám. 2, 166 10 Praha 6

Došlo dne 1. IV. 1985

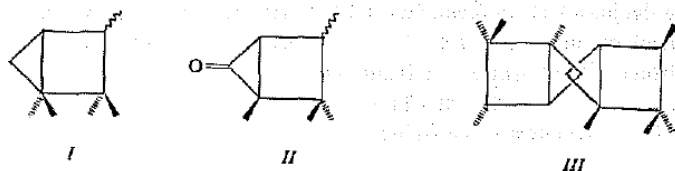
Věnováno památce českého badatele Járy da Cimrmana, průkopníka nepochybně i porkanové chemie

I když se to může zdát absurdní, není zcela vyloučeno, že i dnes se může najít chemik, který dosud neslyšel o chemii porkanů. Tento speciální obor organické a bioorganické chemie není totiž dosud dostatečně obsírně zahrnut v běžně dostupných učebnicích, přestože na poli výzkumu porkanových sloučenin pracuje dnes velmi intenzivně řada světových laboratoří. Názorně se to ukázalo například na konferenci o organické a bioorganické chemii mladých vědeckých pracovníků konané loni v létě v Bechyni, kde prakticky každý participant (některý možná neúmyslně) prokázal, že se více nebo méně problematikou porkanů zabývá. V literatuře lze zmínky o porkanoidních sloučeninách nalézt pouze sporadicky, zřejmě v důsledku přísného utajení veškerého výzkumu, nebo proto, že dosažené výsledky jsou natolik nekla-sické, že žádný časopis je není ochoten uveřejnit*.

První zmínku o porkanu (*I*), základní sloučenině, od které je veškeré další zlehčování chemie odvozeno, lze nalézt v italské práci¹ z roku 1956. Byla v ní popsána izolace porkodiolu (1,1,2,2,3-pentamethylbicyklo[2,1,0]pentan-3,5-diolu) z nezmýdlnitelného podílu vepřového sádla. Název této bicyklické sloučeniny byl zřejmě zvolen na základě použité výchozí suroviny, i když nelze vyloučit jinou genezi — prvý z italských autorů má až nápadně vhodné příjmení. Jisté váhání nad uvěřitelností struktury *I* s pětivazným uhlíkem se odráží například i v tom, že látku *I* nelze dosud nalézt v Chemical Abstracts (což však může také svědčit o časovém skluzu, který tento časopis má). Na druhé straně je potěšitelné, že česká literatura má v referování o porkanu světovou prioritu, neboť poprvé již v roce 1957 přetiskla italskou práci prakticky v plné šíři². Znovu byla tato práce přetištěna v jazykových mutacích v roce 1984³. Existence nepřírozně působícího pětivazného uhlíku byla v poslední době

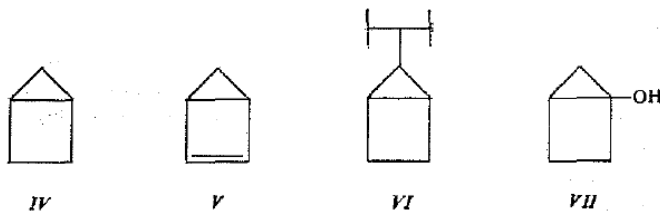
* Na tomto místě chtějí autoři vyjádřit svá blahopřání redakci Chemických listů; přínos lidstvu vůbec a vědě zvláště, ke kterému rozhodnutím o publikaci tohoto stručného přehledu o porkanové chemii přispěla, ocení teprve daleká budoucnost.

vysvětlena⁴ přítomnosti sousedního uhlíku trojvazného (kterážto skutečnost byla téměř třicet let přehlížena) působícího na sousední pětivazný tzv. kompenzačním efektem, takže v průměru jde tedy opět o čtyřvazné uhlíky.



Ze zcela jiného materiálu – londýnských šibenic (Tyburn Tree) – byl izolován norporkanon (II) a dimerní forma norporkanu – norporkakatenan (III)⁵. Autoři bohužel nepřihlédli k dříve publikované práci¹ a látku (II) nazývají porkanonem. Vzhledem k chybějícímu přednímu methylu je tato látka evidentně norporkanonem. Na tomto místě je třeba se zastavit u nomenklatury porkanových látek. Tyto látky jsou charakterizovány kondenzací tříčlenného-O (ovarový) a čtyřčlenného-Š (šunkový) kruhu a pěti methylovými skupinami – dvě přední, dvě zadní a jedna ocasní, u níž dosud nebyla určena absolutní konfigurace*. Molekula obsahuje dva uhlíky zvláště náchylné k chemickým přeměnám – jsou to uhlíky Č (na tzv. čumáku molekuly) a Ř (uhlík, na nějž je připojen ocasní methyl). (Naše snaha o uznání této nomenklatury komisí IUPAC-IUB naráží dosud na nepochopitelné nepochopení.) Z práce⁵ není zcela jasné, čím se liší apoporkanon, epiporkanon, neoporkanon a epineoapoporkanon od norporkanonu (II), ale autoři slibují, že tato otázka bude diskutována. Snad tedy v budoucnosti.

Biosyntéza katenanové⁷ dimerní formy norporkanu (III) byla objasněna⁵ pomocí experimentů užívajících mevalonovou kyselinu značenou pomocí ¹⁷C a ¹⁹C. U norporkakatenanu (III) byla objevena nová forma axiální chirality, tzv. katenanová chiralita⁵.



* Podle soukromého sdělení prof. McKocovského byla konfigurace ocasního methylu stanovena v Pekařově (Baker) laboratoři Cornellovy university. Konfigurace však závisí na experimentálních podmínkách a stáří biologického materiálu – lze zde citovat závěrečnou zprávu amerických kolegů: "... sometimes it's up, sometimes it's down ..."

Při pokusu o izolaci porkanových derivátů z různých druhů stavebního dřeva byly získány⁸ demetylované analogy porkanu casanol (*IV*), housen (*V*) a jejich TV analog (*VI*). Pro jejich izolaci byla použita chromatografie na čajových listcích [mobilní fázi byla vroucí voda (Aqua potabilis, puriss.)], která byla monitorována pomocí HPLC na dvojnásobně obrácené fázi (CLPH-DRP)⁹. Analog *VI* byl studován kvantově chemickými metodami, zvláště pak pomocí metody CNAO (Complete Neglect of All Orbitals)¹⁰. O syntézu derivátů tohoto typu se pokusila skupina polských chemiků. Jako výchozí látka pro řadu syntéz v oboru porkanů měl být připraven casanol *VII*. Syntetické schéma (schéma 1) využívá ethylen jako podlahový synthon

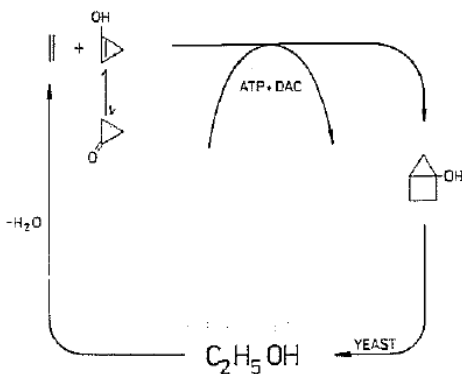


Schéma 1

a cyklopropen-1-ol jako střešní synthon. Adice typu 2 + 2 byla uskutečněna pomocí enzymu Dielsovy-Alderovy cyklasy (DAC). Použitý enzym však obsahoval bohužel jisté množství kvasnic, což způsobilo transformaci připraveného casanolu na ethanol. Naštěstí bylo možno dehydratací vzniklého ethanolu získat další množství výchozího podlahového synthonu ethylenu a vrátit jej do reakce. Reakční produkt byl ze směsi izolován pomocí nově vyvinuté chromatografické techniky RRHPC (Radio Reverse Hook Phase Chromatography). Tato metoda je založena na neobyčejných vlastnostech lemně mletých dubových sudů – použitých jako stacionární fáze – a Protivínského ježáku – požitého jako mobilní fáze – nicméně ani tato neobyčejná média nevedla k dělení, pokud nebylo na kolonu aplikováno elektromagnetické pole o vysoké frekvenci. Vysvětlení jedinečných vlastností použité techniky spočívá v tom (schéma 2), že povrch stacionární fáze je pokryt propylenovými jednotkami (háčky-hooks), které je možno pomocí radiofrekvence orientovat stejným směrem. Tato jednotná

orientace extrémně zvyšuje afinitu stacionární fáze k látkám se čtyřčlenným kruhem, kterým může methylová skupina proniknout. (Pokud by ovšem chromatografie byla

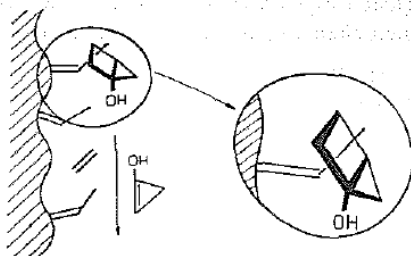
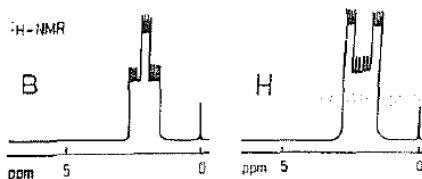


Schéma 2

prováděna opačným směrem, kolona by neměla afinitu vůbec žádnou.) Chromatografií byly získány dva izomerní produkty, nikoliv však očekávaný casanol VII. Pomocí NMR spekter (viz obr. 1) byla určena jejich struktura jako dimery VIII a IX

Obr. 1. ^1H NMR spektra isomerních dimerů housenu VIII a IX (B — Bechyně-liké spectrum, H — Hluboká-liké spectrum).



vznikající z nestálého *iso*-housenu (vzniklého dehydratací příliš silnou — 12° — mobilní fází při chromatografii) (schéma 3).

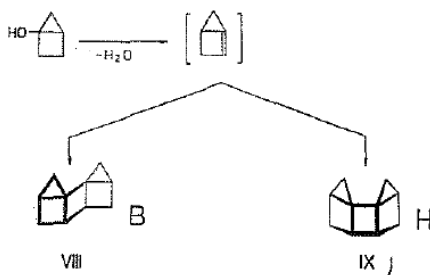
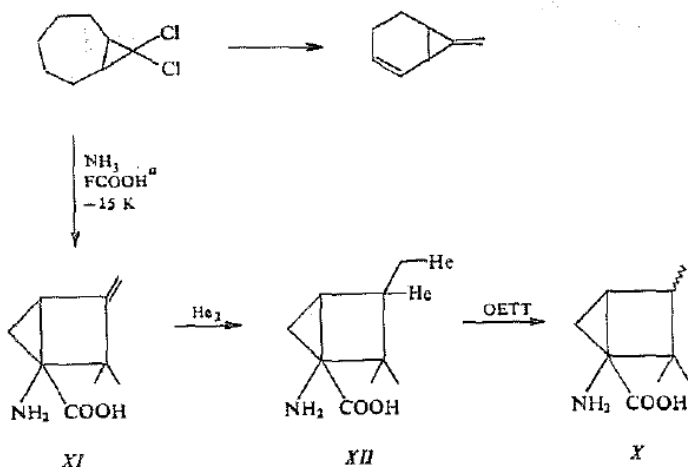


Schéma 3

Tak jak se zájem biochemiků v poslední době opět obrátil od dřeva k vepřovému, byly z mozku prasat izolovány látky indukující tzv. pig-like behaviour (PLB), tedy česky „chování se jako prase“. (Tento typ chování se někdy bohužel zaměňuje s tzv. bovine-like behaviour (BLB), což vede ke zmatkům v původní literatuře z oborů humanitních věd.) Jako účinná složka byla charakterizována⁴ aminokyselina porkanin (*X*), jejíž konfiguraci na asymetrickém α -uhlíku bude možno stanovit až po dosa-



^a Jen vypočteno.

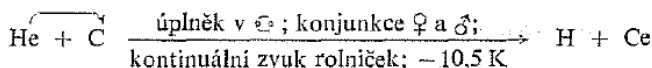
Schéma 4

žení dohody o nomenklatuře konfigurací na pětivazném uhlíku. Nicméně v racemické formě byla tato aminokyselina syntetizována (viz. schéma 4). Všechny stupně této syntézy jsou klíčové, a proto se o nich letmo zmíníme podrobněji. Bicycklická výchozí látka přechází termickou dehydrohalogenací na bicycklický dien¹². Z tohoto faktu bylo jasné, že při dostatečně snížené teplotě tohoto přesmyku a dodání vhodného zdroje dusíku a karboxylu musí vznikat látka *XI*. Nicméně pro úspěšné zvládnutí této reakce bylo nutno použít teploty -15 K , což nebylo experimentálně nejjednodušší. Jako nejvýhodnější zdroj karboxylu se osvědčila kyselina fluoromravenčí, která však díky své nestabilitě musela být použita jen jako vypočtená (ve formě jemně mletého disku s daty výpočtu metodou CNAO). Získaná nenasyčená aminokyselina *XI* byla poté heliována a syntéza byla dokončena přesmykem dle Drašara (viz dále). Peptidy obsahující tuto aminokyselinu připravené syntézou na pevné plynné fázi (jako nosič byl použit krystalický polymerní argon) byly testovány v různých biologických testech^{13,14}. Velmi silná indukce PLB aktivity byla ověřena na chovancích mateřských, zvláštěních i vysokých škol¹³.

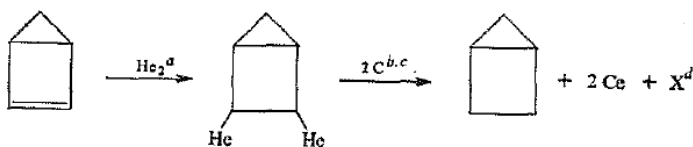
Jeden z připravených analogů byl s velkým úspěchem vyzkoušen bulharskými vědci¹⁴, kteří se zabývali vlivem alkoholu na poruchy paměti a modulaci tohoto vlivu pomocí analogů vasopressinu. Důvodem tohoto výzkumu byl požadavek praxe, vycházející ze zjištění, že řada lidí trpí u svého pracovního stolu díky stressu způsobenému psychologickým tlakem šéfa a část z nich užívá alkohol k prevenci infarktu myokardu. Přitom však chtějí vydávat dobrý pracovní výkon, což požívání alkoholu přinejmenším znesnadňuje. Na skupině zdravých dobrovolníků byl studován vliv porkaninového analogu vasopressinu a bylo zjištěno, že tato látka umožňuje konzumaci alkoholu, a tudíž psychickou relaxaci bez jinak nevyhnutelně doprovodných poruch paměti.

Zmínujeme-li se zde o biologických aktivitách porkanových sloučenin, nelze z historického hlediska opominout objevný referát Šimka¹⁵ zabývající se Cimrmanovou universální medicinou (CUM), která vzhledem ke svým biologickým účinkům téměř jistě obsahovala deriváty porkanu.

Vraťme se nyní k jednomu z nejvýznamnějších objevů, právem řazeného do chemie porkanů, kterým je tzv. Drašarův přesnyk¹⁶ – transmutace přenosem jednoho elektronu (one electron transfer transmutation, OETT). Princip reakce nejlépe vysvitá z následující rovnice:



Jak je vidět, úspěch reakce závisí na přesném dodržení reakčních podmínek (největším problémem je zvuk rolniček, neboť tuto čistou chemikálii nedodává ani Lachema n. p.). Autor rovněž upozorňuje na důležitost použití vhodné gumové ochrany v důsledku možnosti úniku přenášených horkých částic. OETT byla poprvé vyzkoušena při transformaci housenu na casan (viz schéma 5).



^a Na povrchu metalického lawrencia.

^b Čerstvě vytěžené uhlí nebo alespoň rašelina.

^c Podmínky běžné při OETT (viz výše).

^d Řada dalších produktů.

Schéma 5

Tato syntéza ověřila, že nedochází k intramolekulárnímu OETT, což je na jedné straně škoda (snadná dostupnost organocerových sloučenin), na druhé straně štěstí (snadná dostupnost ceru pro průmysl kamínků, do zapalovačů). Prvním praktickým

využitím OETT byla však již dříve zmiňovaná příprava porkinu, která však byla komplikována tím, že diheliumporkin *XII* obsahuje neekvivalentní atomy helia. Tzv. ocasní helium neposkytuje při OETT elektron pro intermolekulární reakci, ale poskytuje elektron do kruhu O, ve kterém pak narušením kompenzační interakce mezi trojvazným a pětivazným uhlíkem dochází ke vzniku anion-radikálu (viz schéma 6). Tento intermediát je nutno pro úspěšné završení reakce zkladnit a deradikalizovat (tzv. zkorumpovat), což se s použitím ředitelských fondů podařilo.

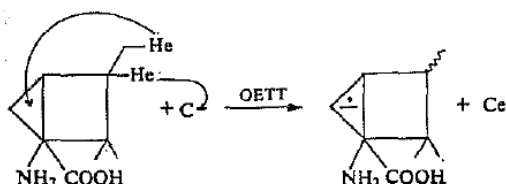


Schéma 6

Většina výše uvedených prací byla přednesena na speciální noční sekci konferenci o organické a bioorganické chemii mladých vědeckých pracovníků v Bechyni v roce 1980 a 1984.

Rozsah tohoto článku nedovoluje referovat o všech přednesených příspěvcích¹⁶⁻²¹. Jsme však přesvědčeni, že prezentovaný přehled byl pro čtenáře dostatečně vyčerpávající. Další rozmach chemie a biochemie porkanů je zaručen, neboť záštitou této sféry výzkumu se stala Evropská rada pro porkanovou chemii (ECPC) založená v Bechyni roku 1984. V současné době se připravuje ustavení světové rady (WCPC). Vydávání specializovaného časopisu rady (W. C. Journal) brání již jen nedostatek toaletního papíru.

Literatura

1. Porco A. A., Maladetto B. B.: Porcane — believ it or not. *Atti italiani* 39, 151 (1956).
2. -ut: Nový typ přírodní látky, *Chemie* 9, 459 (1957).
3. -ut v knize: *The Book of Abstracts of the Third Conference of Young Scientists on Organic and Bioorganic Chemistry*, Bechyně, 1984 (V. Pouzar and P. Drašar, Eds.). Special section, str. 7.
4. Lebl M.: New Type of Vasopressin Analogues Based on Unexpected Amino Acids. Diskusní příspěvek, Bechyně 1984.
5. Black A., Černý B., Fekete C., Nero D., Noir E., and Schwarz F.: Isolation of Several Exotic Compounds from the Tyburn Tree, citace 3, str. 2.
6. -ut: Diskusní příspěvek k práci cit. 5., citace 3, str. 4.

7. -ut -ut: O katenanu, zástupci nového typu sloučenin a jeho synthese. Chem. Listy 49, č. 13 (sířvestr 1955), 8 (1955).
8. Domek A., House B., Casa C., Domik D.: Isolation, Identification, and Study of Some Derivatives of Bicyclo[0,1,2]pentane from Wood, citace 3, str. 4.
9. Lebl M.: Imaginogens — Compounds Proposed by da Cimrman and Isolated from Tybur-naceae Plants by Double Reversed HPLC, Diskusni příspěvek, Bechyně 1980.
10. Maloň P.: CD and CNAO Study of Porkanes; Who Will Pay for it?, Diskusni příspěvek, Bechyně 1980.
11. Koroniak H., Milecki J.: Synthesis and Structure of Some Nor-porkane Derivatives, W. C. Journal, v tisku.
12. Koroniak H., Dolbier W. R.: Synthesis and Thermal Behaviour of Spiro(bicyclo/4.1.0/hept-2-ene-7,1'-cyclopropane), citace 3, regular section str. 76.
13. Slaninová J.: Pig-like Behaviour Inducing and Inhibiting Compounds; Newest Failures. Diskusni příspěvek, Bechyně, 1984.
14. Ikonomov-Shishev O. C.: Interaction of a New Vasopressin (AVP) Analogue — 12 porkane AVP — with the Circadian Effect of Alcohol on Memory in Healthy Volunteers — New Possibility to Drink at Work Without Memory Deficit, W. C. Journal, v tisku.
15. Šimek P.: Bude odhaleno tajemství CUM?, Chemické listy 74, 413 (1980).
16. Drařar P.: New Discoveries in Advanced Pig Chemistry: One Electron Transfer Transmutation (My Own Rearrangement), Diskusni příspěvek, Bechyně 1984.
17. Macek T.: Use of My Experiences in the Field of Biological and Biotechnological Experiments of the Advanced Type, Diskusni příspěvek, Bechyně 1984.
18. Havlas Z., Kovář J.: How to Calculate Almost Anything, Diskusni příspěvek, Bechyně 1984.
19. Elbert T.: Highly Sensitive (>0.1 ppm) RIA Kit for Determination of Meat in Minced Meat, Diskusni příspěvek, Bechyně 1984.
20. Copocon C. O.: Porkanes. NMR Study With Zero Field Instrument, Diskusni příspěvek, Bechyně 1984.
21. Pop L.: New Type of Sex! Attractants Based on Porkane Skeleton and Pig Chemistry, Diskusni příspěvek, Bechyně 1984.

M. Lebl, P. Drařar, H. Koroniak, J. Milecki and O. C. Ikonomov (*European Council of Porkane Chemistry, Flemingovo nám. 2, 166 10 Prague 6*): **The Recent Results in Porkane Chemistry**

Practically all papers dealing with the chemistry and biochemistry of porkanes (derivatives of 1,1,2,2,3-pentamethylbicyclo[2,1,0]pentane) are reviewed in detail. This review clearly shows that some people are ready to joke about everything.

Strukturovaný přehled pokroku v porkanovém bádání

Podle poznámek z konferencí a výzkumných zpráv WCPC

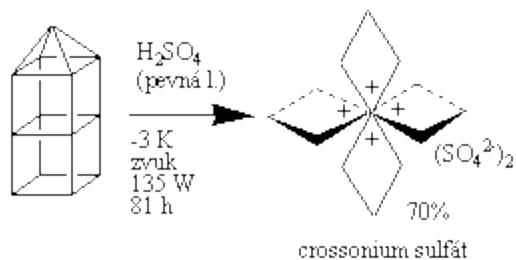
Úvod

Pavel Drašar a Michal Hocek

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.

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.

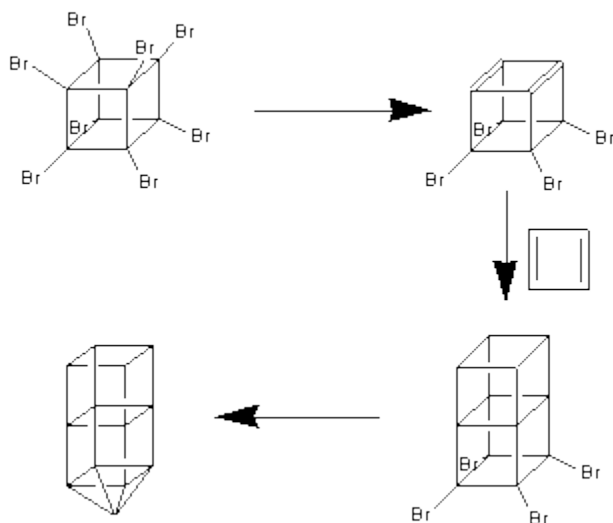
Některé příspěvky jako například Sebastiánův přesmyk patří právem do chemie porkanů, ale právem by patřil i do chemie domanů či křičanů. WCPC rozhodla, že bude všechny tyto nové a pokrokové struktury právem všeobjímat do chemie porkanové. Dále rozhodla, že je to tak správně. Twofloorhousan tak podlehl 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

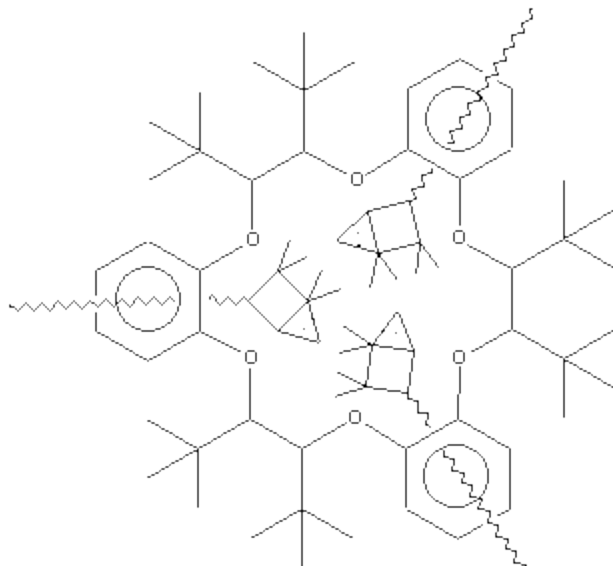
Twofloorhousan byl připraven hezoučkou reakcí z kubanu. Kuban byl bromován ve všech rohových pozicích a poté podroben z jedné strany fotolytické debromaci. Zajímavé je, že skutečně ta strana perbromokubanu, která byla ve stínu, si podržela všechny své bromy, zatímco na straně přivrácené zdroji UV světla (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 % poskytnete žádaný twofloorhousan.



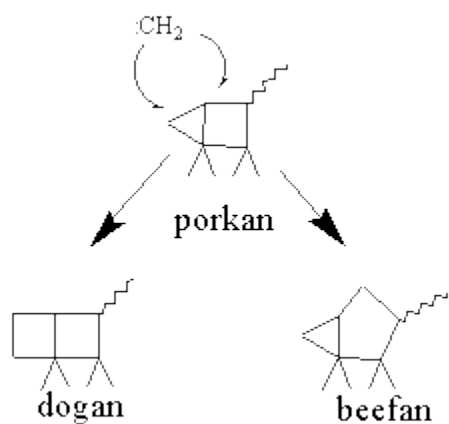
Struktura kalix[3]aren triporkarotaxanocasanu

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).



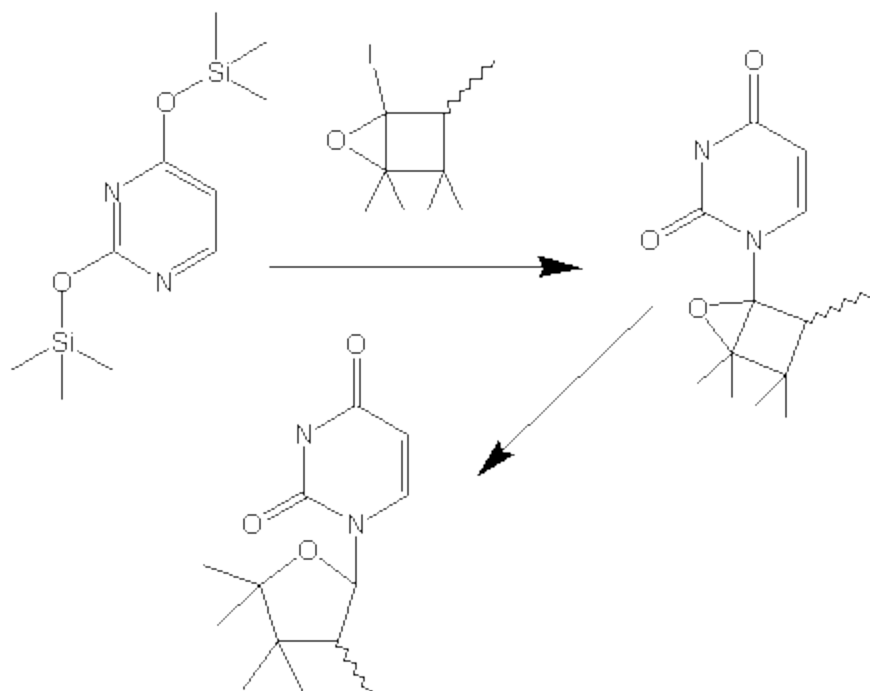
Základní linie porkanové chemie a dichotomie reakcí

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.



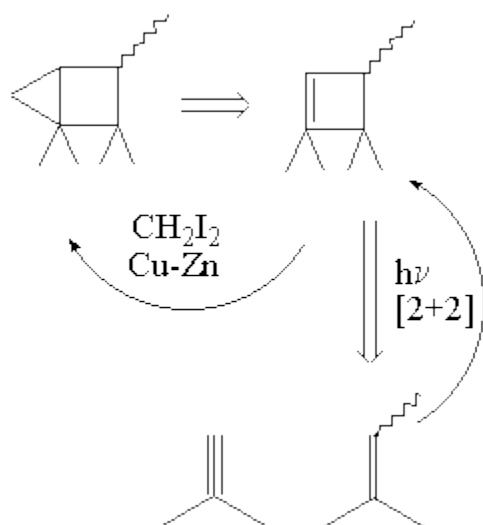
Ovarový oxidovaný porkan a deriváty

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.



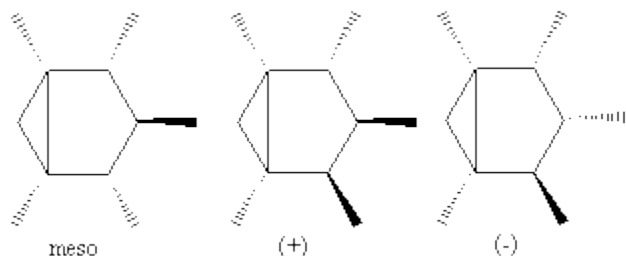
Kanonická učení o porkanech

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.

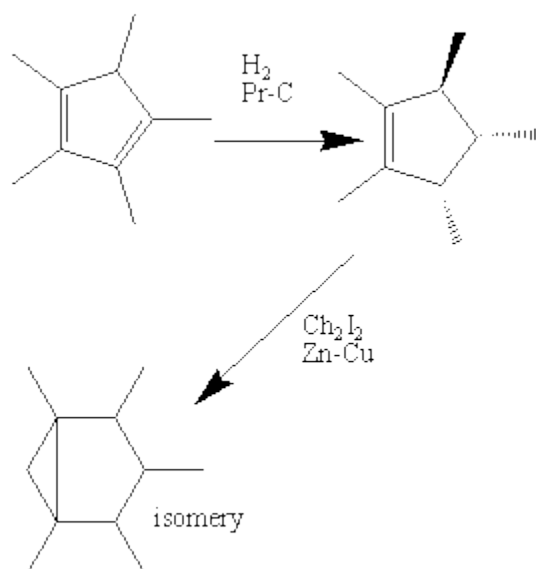


Nové typy porkanů – pseudoporkany a topview porkany

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 (-).

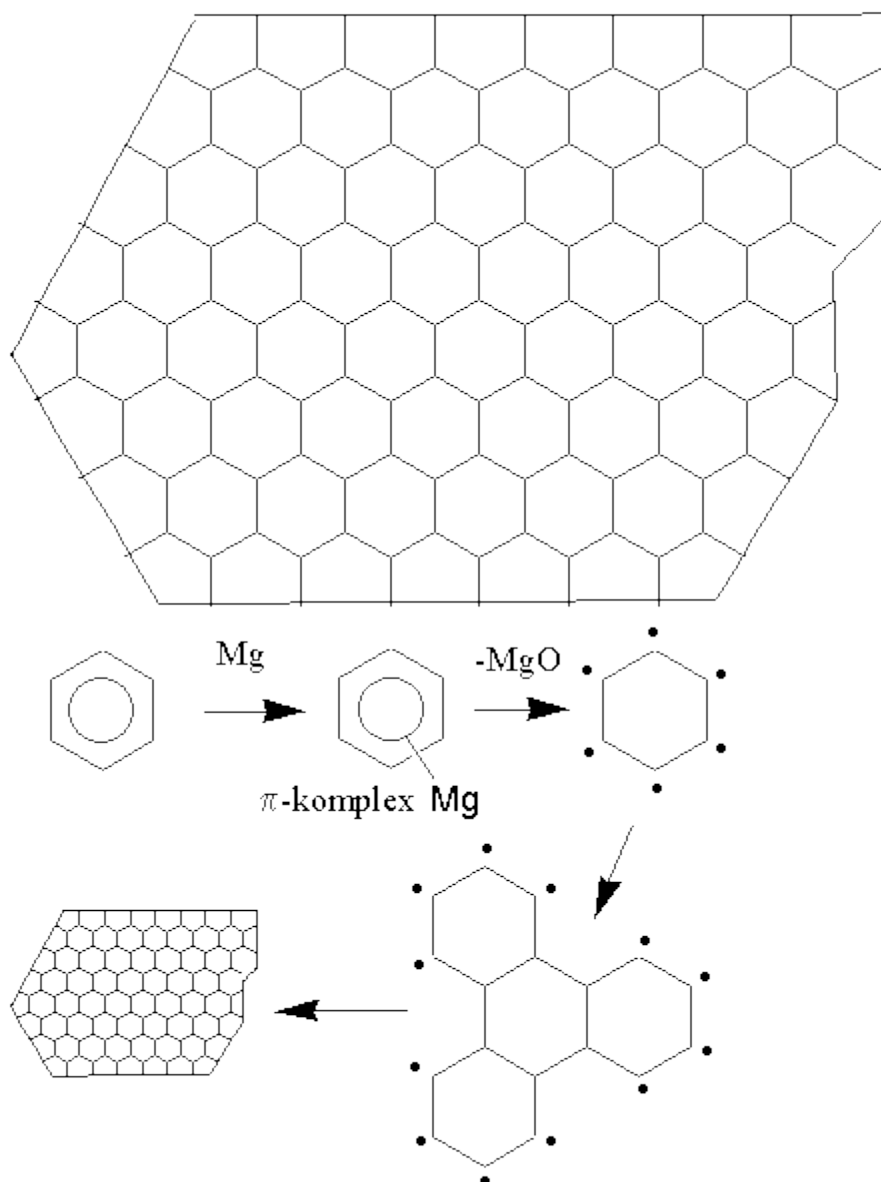


Vyskočilova syntéza beehivelenu

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 fotballeny.

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.

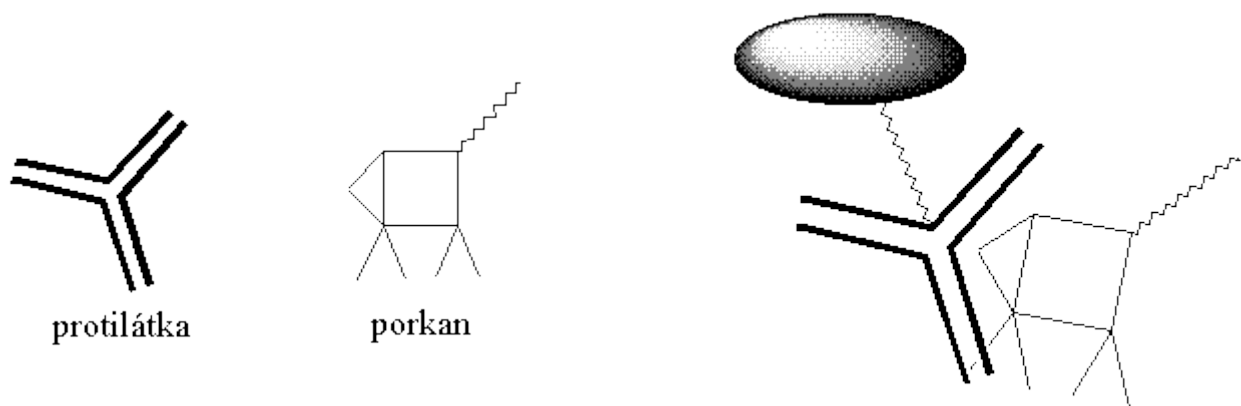


Novátorské metody a separace porkanů

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

chtělo helium supratěci, nahradíme ho v podchlazeném suchém ledu studeným acetonem.

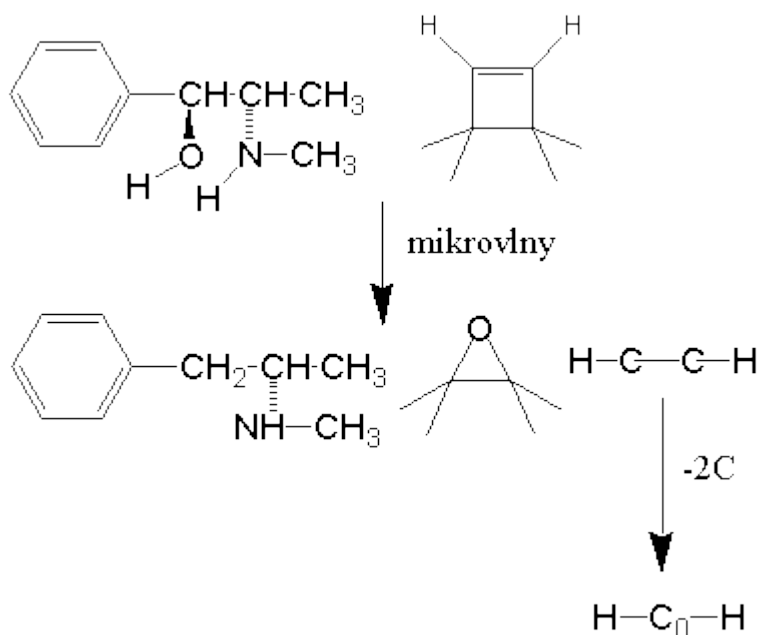
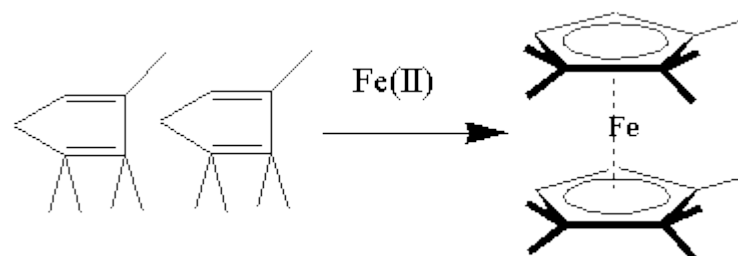
Významných pokroků bylo dosaženo i v izolaci a separaci porkanů pomlčkovanou metodou zvanou ZAC-MS (zinc acid chromatography) nebo též Zn-HCl-LC-MS. Metoda spočívá v aplikaci směsi na kolonu Zn, její eluci 35% HCl a měření vzdálenosti dopadu částic, která je přímo úměrná m/z , popřípadě v tzv. „time-of-flight“ variantě času průletu částic a jiných úloleků 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 stadionu na Strahově (který je jinak naprosto k ničemu), kde by diskuse v dostatečně širokém kruhu probíhala. Zatím lze odhadnout, že diskusní kruh o průměru 126,4 m je stále ještě malý.



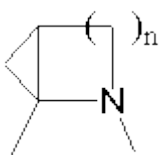
Neobvyklé struktury a nové homologické řady

Právem může být porokanová 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_0H_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_0H_2 . Celková energie molekuly totiž naprosto nezávisí na volbě vazebného úhlu $\text{H-C}_0\text{-H}$, 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 vážavé 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.

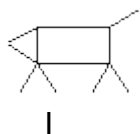
LITERATURA

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.: <https://www.kvinzo.com/cchs/porkany/>.

Má porkanová chemie ještě nějakou budoucnost?

Jiří Patočka

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 alchymíí.

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.

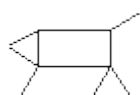
Reflexe a současné výzvy porkanové chemie

Nezvratnost ztráty historických symbolů

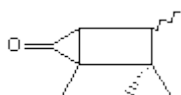
Musíme se smířit s tím, že mnoho znaků minulosti nenávratně zmizelo a nebudou již nikdy odhaleny. Skutečnost, že symbol porkanu byl časem pochopen, je vlastně velká výhra a můžeme jen doufat, že nebude nikdy zapomenut. Zamysleli jste se však někdy nad tím, jakým směrem by se byla ubírala organická chemie,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

Stagnace oboru porkanové chemie

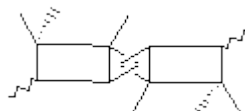
Byli to chemici, často ovšem maskovaní za nastrčené osoby, kteří položili základ porkanové chemie. Je škoda, že tento původně nadějný obor v poslední době stagnuje. Je však nutno přiznat, že mnohé důvody této stagnace mají objektivní charakter. Porkan totiž byl a stále je problematickou strukturou. Největší 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

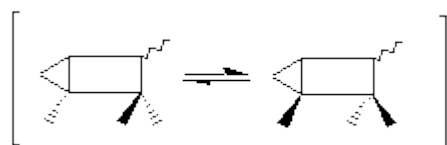


IV

Konstrukce norporkanu a jeho konfigurace

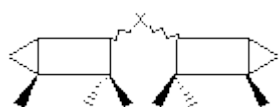
Pohled na strukturu **III** navozuje otázku, jak je to vlastně s absolutní konfigurací norporkanu. Předpokládáme-li, že struktura je schopna aktivního pohybu (což u takto

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



V

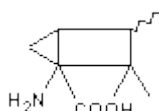
Domníváme se, že omezit aktivní pohyb molekuly by bylo možné spojením dvou norporkanů způsobem "tail to tail" (VI), což považujeme za méně dramatické než uzavírání porkanu do různých klecí, jako jsou například fullereny.



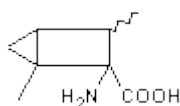
VI

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.



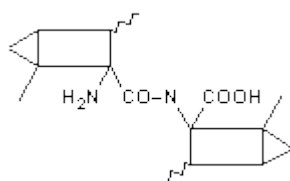
VII



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).



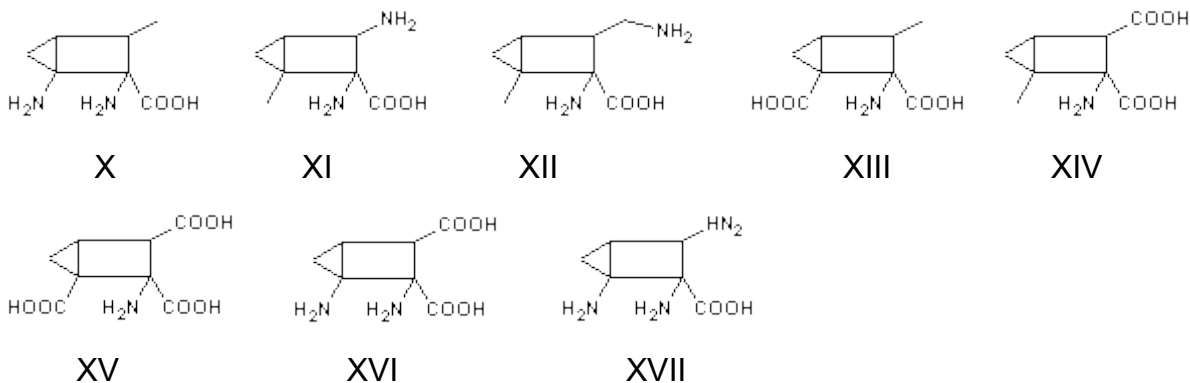
IX

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 dekapeptid Por-Por-Por-Por-Por-Por-Por-Por-Por, pro něž 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 koryfeje 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 pórkanových sloučenin. Chem. Listy 79, 410 (1985).

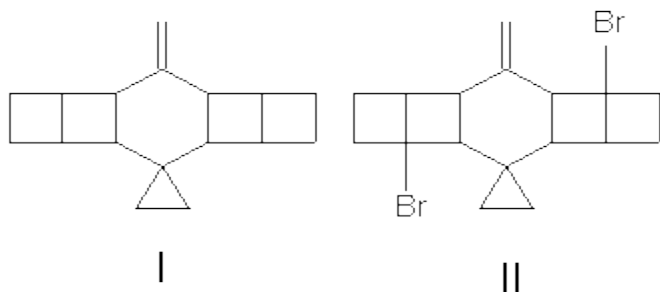
Syntéza a vlastnosti ornithopteranu – nového člena rodiny porkanů

Jiří Patočka¹ a František Liška²

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

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 přináší 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.

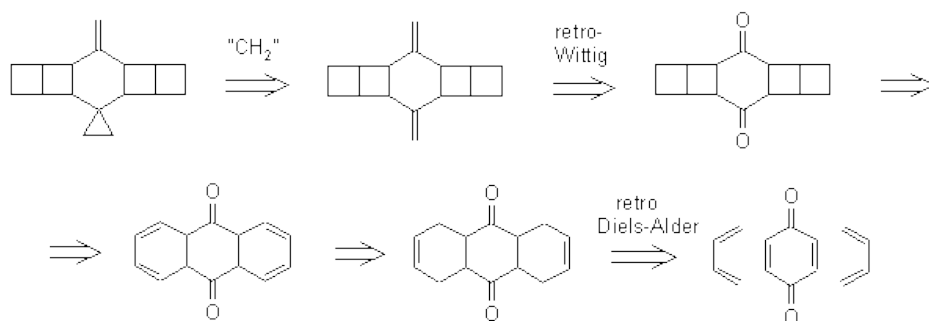
Retrosyntéza

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.

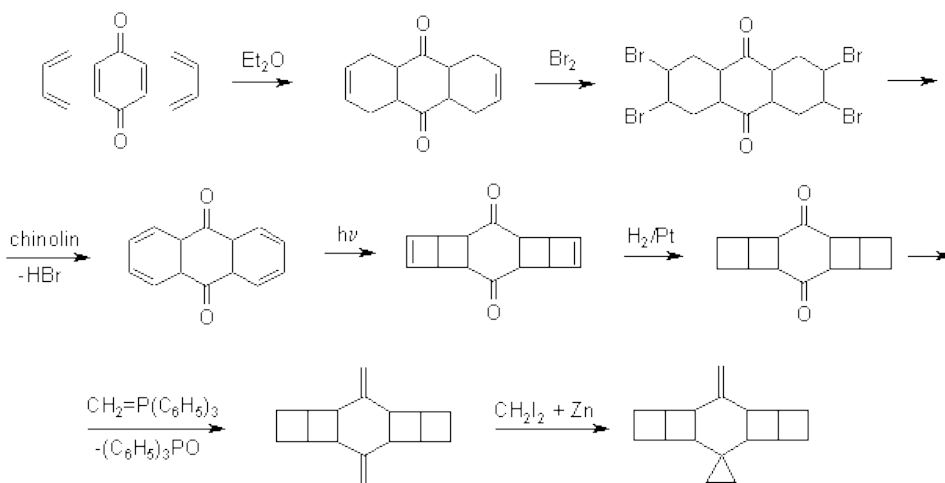
Několik let to budou nejprve diskutovat úředníci v Bruselu. Poté, co se dohodnou na kompromisním a téměř nikomu nevyhovujícím řešení, ujme se toho Praha a vypracuje několik pozměňujících návrhů, které budou striktně odmítnuty. Za příznivých podmínek se může nový zákon připravovat ještě celé desetiletí. 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.

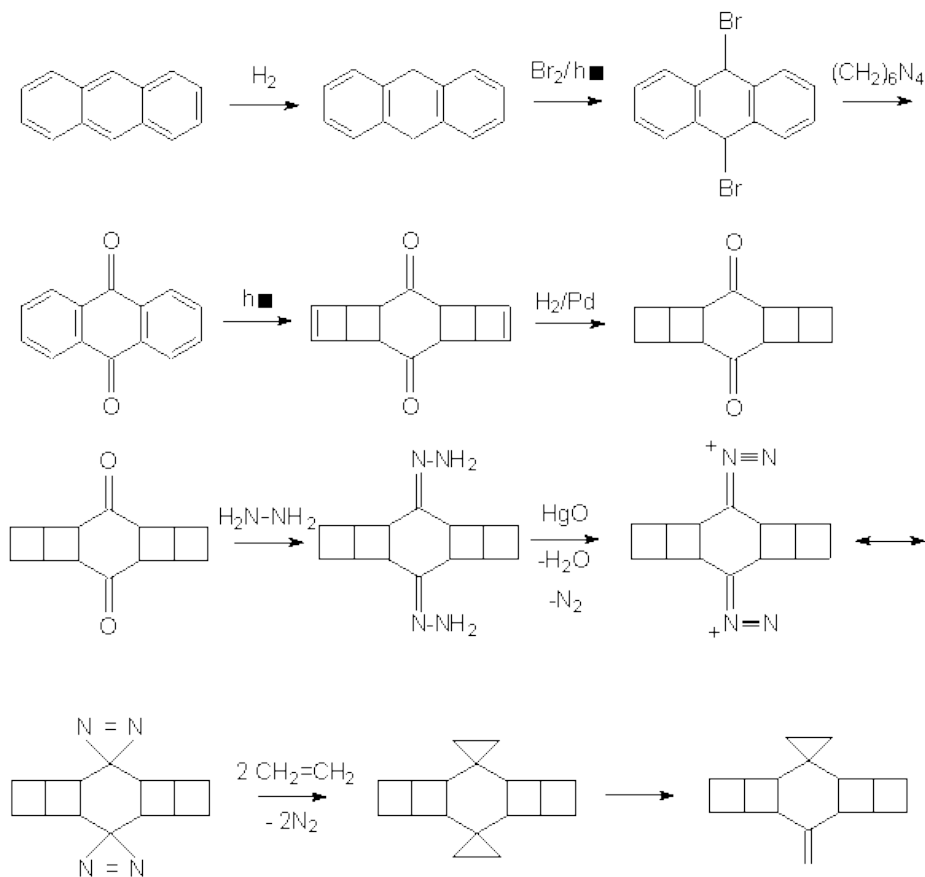
Z těchto důvodů jsme se rozhodli ověřit právě tento postup, a zpřístupnit tak široké chemické veřejnosti zajímavou molekulu vhodnou ke hraní i ušlechtilé zábavě. Syntézu je navíc možné různě modifikovat volbou vhodných surovin. Například, pokud nechceme utrácet za levný anthracen, můžeme koupit drahý antracit a izolovat jej komplikovaně. Pokud není k dispozici hydrazin, lze využít aminoskupinu (NH₂) 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.sigmaldrich.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 vypočetli 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 malooběratele.

* Malooběratelům neprodáváme



Vlastnosti

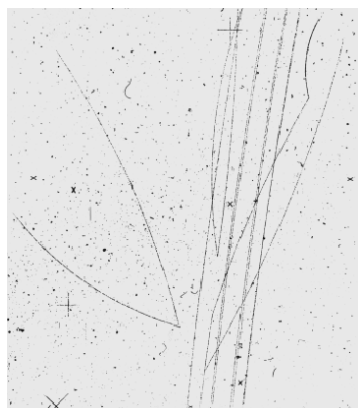
Ornithopteran je bílá krystalická látka, nerozpustná ve vodě, ale dobře rozpustná v organických rozpouštědlech. V úvodu jsme se zmínili o jeho zajímavých fyzikálních a chemických vlastnostech. V čem je tedy jeho molekula zajímavá? Je známo, že molekuly nejsou klidové útvary, že chvíli neposedí, že stále 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 ($\text{C}_{17}\text{H}_{22}$) 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 $32\text{ }^\circ\text{C}$ sublimuje, tedy při nižší teplotě než kafr ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, mol. hm. 152,24). Tato nízká hodnota sublimačního bodu je zřejmě důvodem, proč se prof. G.A. Dalzoumovi z Nigeru⁴ dlouho nedařilo tuto látku připravit, přestože prý postupoval přesně podle našeho návodu. Protože průměrná roční teplota v Niamey za posledních deset let je $43,6\text{ }^\circ\text{C}$ 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

podánilo 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 $DS = -1560 \text{ kJ/mol}$.

Protože $DH = DS + pDV$ a protože $pDV = DnRT = W$

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 dvojně 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.

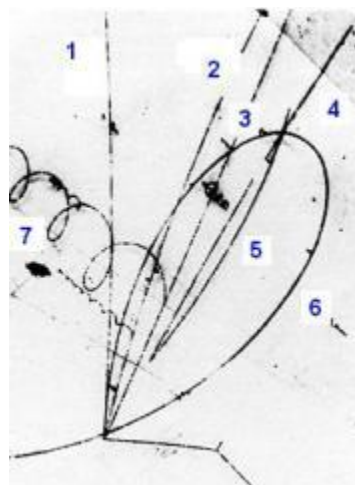
Lze ornithopteranu zabránit, aby poletoval?

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).

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).

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).

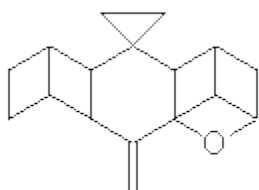


Obr. 2 Dráhy molekul ornithopteranu v bublinkové komoře naplněné tetrahydrofuranem. Všechna měření probíhala za teploty 323 K a při podmračené obloze.

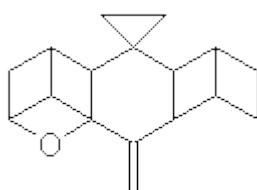
Dráhy 1 až 5: Tyto dráhy odpovídají běžnému pohybu molekuly ornithopteranu v komoře.

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.

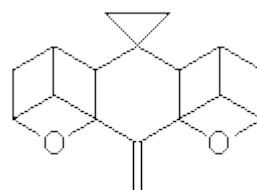
Dráha 7: Záznam letu molekuly látky IV, tedy ornithopteranu s tzv. „pravostranným podvazem křídla“.



III



IV



V

Užitečnost 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 okouzlující?

Praktické využití v chemii

Molekula ornithopteranu má významný potenciál v oblasti kinetiky chemických reakcí a enantioselektivních syntéz. V konformaci křídel ^ 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

Feeding – nový typ isomerizace v porkanové řadě

Úvod

Jiří Patočka

Katedra toxikologie, Vojenská lékařská akademie, 500 01 Hradec Králové

E-mail: patocka@pmfhk.cz

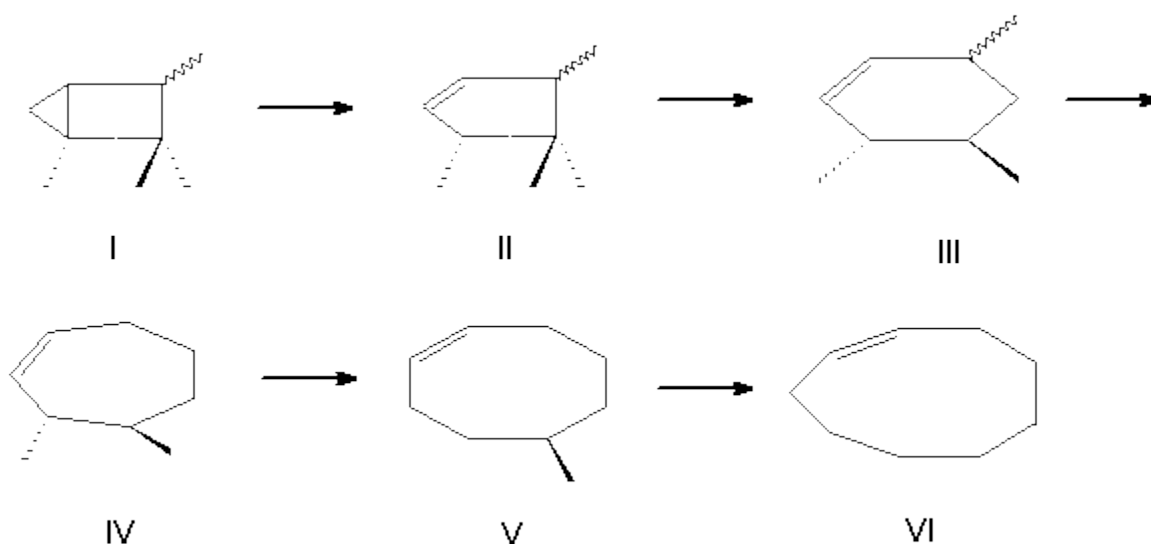
Obnovený zájem o porkanovou chemii

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 doby, než budou posouzeny všechny aspekty jejich patento-právní ochrany, která měla zaručit autorům přednostní práva na využívání výsledků. Po zveřejnění seznamu podniků zařazených do tzv. revitalizačního programu byly tyto záměry přehodnoceny a Světová rada porkanové chemie (WCPC) svolila uvolnit některé výsledky pro tisk již nyní. To je i případ námi nově objevené isomerizační reakce, tzv. feedingu, která je předmětem tohoto sdělení.

Průběh isomerizace norporkanu

Jedna ze základních molekul porkanové chemie, norporkan (*I*), látka sumárního vzorce C_9H_{16} , je poměrně snadno dostupná i v méně bohatých laboratořích (na poprvé se však příprava nikdy nepovede, na podruhé také ne). Norporkan podléhá za určitých podmínek isomerizaci, při níž vzniká řada prostorových isomerů. Provedení isomerizace je jednoduché – nejlépe probíhá, rozpustíme-li půl mólu (asi 6 molů) norporkanu ve 2,5 litrech okurkového laku v lahvi chlazené zvenčí rozdrceným (cenzurováno WCPC). Reakci lze urychlit umístěním nádoby do mikrovlnné trouby (cenzurováno WCPC) s příkonem 1200 W. Výsledkem je řada isomerů stejného sumárního vzorce (C_9H_{16}), přičemž dochází k postupnému rozšiřování původně pětičlenného kruhu norporkanu až na kruh devítičlenný (viz Schema 1). Změny lze pozorovat také ve spektrech v blízké a vzdálené ultrafialové oblasti. S narůstající velikostí kruhu roste i absorpance, což může vést až ke zničení

levnějších typů spektrofotometrů.



Mechanismus isomerizace a ovlivnění podmínkami

Na Schematu 1 je znázorněn průběh isomerizace. Norporkan (I) poskytuje nejprve isonorporkan (II), který dále přechází na 1,2,4-trimethylcyklohexen-5 (III), 1,2-dimethylcyklohepten-6 (IV), methylcyklookten-4 (V) a nakonec na cyklononen (VI). Tomuto způsobu isomerizace navrhuje název feeding. Při dostatečně dlouhých reakčních časech je cyklononen jediným produktem, ale pouze pokud reakce probíhá ve tmě. Pokud se reakce provádí při denním světle či silném umělém osvětlení (alespoň 100W žárovka, cenzurováno WCPC), dochází k fotodimeraci látky V na 3,11-dimethyltricyclo[6,6,0,0]hexadekan, tzv. 3,11-dimethylokularan (VII, viz Schema 2). Molekuly V jsou silně přitahovány a obtížně se jejich spojení zabrání. Pokud však reakce probíhá ve tmě nebo ve velmi zředěných roztocích, pravděpodobnost setkání molekul je malá a reakce se zpomaluje. Totéž platí i pro silně zakalené roztoky. Jde o ukázkou toho, jak výrazně může průběh reakce ovlivnit světlo.

Nebezpečí overfeedingu a role ozonu

Zdárný průběh reakce závisí na správné kombinaci chlazení a ohřevu reakční směsi. Pokud je tento proces nezvládnutý, hrozí nebezpečí overfeedingu. V tomto případě dochází k disrupci devítičlenného kruhu látky VI za vzniku alifatických sloučenin. Stejně jako se řetěz přetrhne v nejslabším článku, cyklononen (VI) se rozpadne v místě jednoduché vazby, nikoliv dvojně. Protože v reakční směsi byly nalezeny všechny čtyři možné isomery nonenu, je zřejmé, že ke štěpení může dojít v kterékoliv jednoduché vazbě. Pokud se reakce provádí ve vysoké nadmořské výšce (~25 km), přítomný ozon vytvoří v místě dvojně vazby ozonid a výsledkem je kyselina 1,9-nonan-dikarboxylová. Tento experiment ukazuje nebezpečnost

ozonu, který dokáže narušit i dvojnou vazbu, jež je jinak stabilní vůči korozi. Z těchto důvodů experiment nedoporučujeme zařadit do praktických cvičení studentů.

Vedlejší produkty a další isomery

V první fázi isomerizace norporkanu (*I*) vzniká kromě isonorporkanu (*II*) také malé množství spironorporkanu (*VIII*) a nepatrné množství labilního dinorallodoganu (*IX*, viz Schema 3). Látky *VII* a *IX* jsou prostorovými isomery látky *I*.

Při běžném vyhodnocování spekter látek *II* a *III* se zdálo, že jsou homogenní, ale podrobnější analýza odhalila přítomnost dalších dvou isomerů norporkanu – allonorporkanu (*X*) a 1,2-dimethyl-4-methylen-cyklohexenu-5 (*XI*).

Souvislost s vlastnostmi norporkanu

Norporkan se sumárním vzorcem C_9H_{16} , stejně jako jeho isomery, patří do skupiny látek s obecným vzorcem C_nH_{2n-2} , podobně jako alkeny. To vysvětluje jeho nenasycenost a reaktivitu, která v některých případech vede až k roztržení cyklické struktury (overfeeding) a přechodu na alifatické deriváty.

Závěr a výhled

Doufáme, že objev feedingu v porkanové řadě bude přínosem i pro další oblasti organické chemie. Věříme ve velký ohlas tohoto článku, podobně jako tomu bylo u naší předchozí práce¹. To by mohlo vést i ke zrušení embarga WCPC na další objevy v chemii porkanů a otevřít cestu k získání prestižních ocenění. Předběžně připravujeme projekt na studium reakce, která by byla opakem feedingu u norporkanu, pracovně nazvanou tunneling.

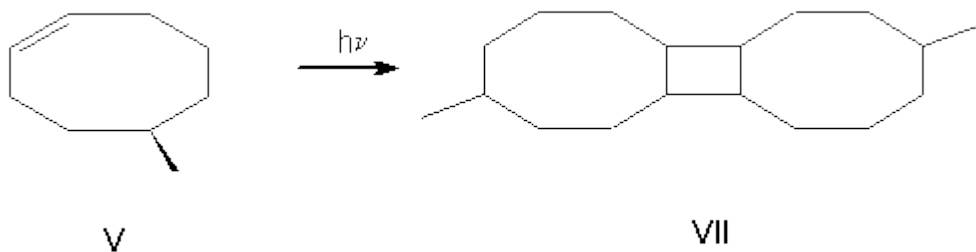
Literatura

1. Patočka J.: Má porkanová chemie ještě nějakou budoucnost? Chem. Listy 93, 268 (1999).
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

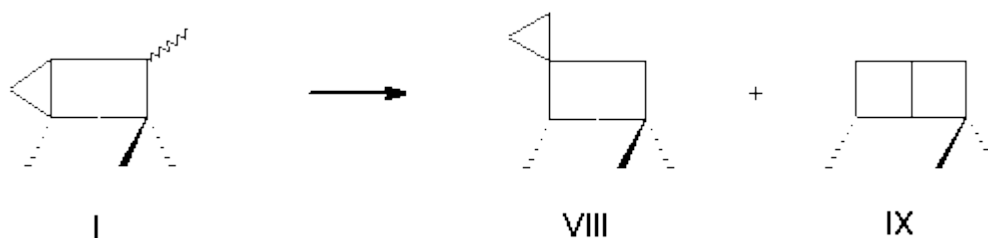
Schema I.

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*).



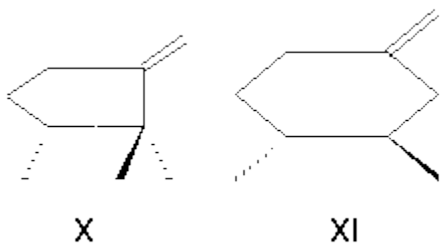
Schema 2.

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*).



Tunneling: Neobvyklé chování porkanu

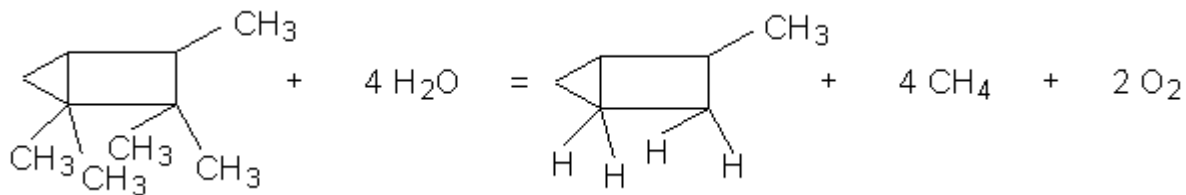
Jiří Patočka

Úvod do jevu tunnelingu u porkanu

V poslední studii věnované tzv. feedingu v porkanové řadě¹ jsme se zmínili o tom, že u porkanu byl pozorován nový chemický jev, předběžně nazvaný **tunneling**². Poznámka o tunnelingu vyvolala neobvyklý zájem lidí, a to i těch, u nichž bychom to nikdy nečekali. Patrně jsme v nich vzbudili neopodstatněnou naději, že tento jev by se dal využít i v praktickém životě a byli jsme zavaleni množstvím dotazů, jak celá věc funguje³. Protože vyřizování e-mailů, telefonátů i klasické korespondence nás stálo velké množství času i finančních prostředků⁴, rozhodli jsme se celou věc publikovat a zabránit tak různým spekulacím. Činíme tak ovšem neradi, protože experimenty nejsou ještě zcela dokončeny a zůstává řada nevyjasněných otázek.

Experimentální pozorování

Celá věc souvisí s tak jednoduchou záležitostí, jako je rozpouštění porkanu ve vodě. Vypsali jsme toto neobyčejně inspirativní téma jako námět doktorské disertační práce, ale když se už po dva roky k řešení tohoto problému nikdo nepřihlásil, pustili jsme se do toho sami. Vzhledem k předpokládané vysoké lipofilitě porkanu⁵ jsme očekávali, že se ve vodě vůbec rozpouštět nebude. Již první pokusy nás vyvedly z omylu. Stačilo jen trochu zahřát a porkan se nejen začal rozpouštět, ale dokonce při tom začal uvolňovat jakýsi plyn⁶. Domnívali jsme se, že jde o oxid uhličitý, ale jaké bylo naše překvapení, když jsme zjistili, že vznikající plyn hoří ba dokonce třaská! Později jsme jej identifikovali jako směs methanu a kyslíku⁷. Po skončení reakce (vyšumění) zůstávala na dně nádoby lehce našedlá, trochu mazlavá, trochu páchnoucí a ve vodě nerozpustná hmota, jejíž elementární analýza (35 % C a 65 % H) vedla k sumárnímu vzorci C_3H_5 , ale hmotová spektroskopie odhalila, že mol. hmotnost této substance je 82,0, což odpovídá sumárnímu vzorci C_6H_{10} . Pomocí PPIC-MALDI-TOF (Pace for Pace Identification Cabal with Matrix Assisted Laser Desorption/Ionisation- Time of Flight Mass Spectrometry)⁸ byla látka identifikována jako 2-methyl-bicyklo-[1,0,2]-pentan. Pak již bylo snadné sestavit reakční rovnici, při níž jedna molekula porkanu reaguje se 4 molekulami vody za vzniku uhlovodíku C_6H_{10} a uvolnění 4 molekul methanu a 2 molekul kyslíku.



Bilance a záhada ztraceného vodíku

Vyhodnocení reakce a bilanční rovnice

Když jsme provedli celkovou bilanci této reakce, dostali jsme následující rovnici/nerovnici:



Problém chybějícího atomu vodíku

A ať jsme počítali jak počítali⁹, na pravé straně rovnice nám pořád chyběl jeden atom vodíku. Na levé straně jich bylo 27, na pravé jen 26! Něco tak nicotně malého jako je atom vodíku se může jistě snadno přehlédnout a zprvu jsme proto byli klidní a chovali se bezstarostně. Když jsme jej však ani po velmi usilovném a dlouhotrvajícím hledání nenašli, začaly nás obcházet mrákoty. Nešlo o to, že by nás snad někdo obviňoval z nedostatečné bdělosti či ostražitosti. Konec konců, ten atom nebyl nikde v evidenci a jeho ztrátu by neodhalila žádná inventurní komise a možná ani pracovníci NKÚ¹⁰. Jenže celá chemie od dob Lavoisiera¹¹ je založena na principu, že kolik atomů do reakce vstoupí, tolik atomů zase musí z reakce vystoupit. To je prostě nezpochybnitelné paradigma. Tedy až donedávna bylo. Takže co teď? S Lavoisierem jsme nechtěli polemizovat, jistě by se to neobešlo bez mezinárodního skandálu.

Pokus o vysvětlení mechanismu reakce

Začali jsme proto studovat detailní mechanismus této reakce, abychom se dopátrali pravdy či alespoň polopravdy. Z polohy methylu v látce sumárního vzorce C₆H₁₀ bylo zřejmé, že ocasní methyl porkanu v poloze 3 zůstává zachován, takže 4 molekuly methanu musí mít původ v methylech z poloh 1,1 a 2,2, které tvoří jeho 4 nožičky. Pomocí fluorescenčních lihových popisovačů¹² jsme označili jednotlivé methyly¹³ v pořadí barev od předu dozadu: červená, modrá, zelená a žlutá. Pak už bylo celkem snadné zjistit, že v průběhu reakce se methyly oddělují od skeletu porkanu v pořadí: levá přední, pravá zadní, pravá přední a levá zadní, svůj elektronový deficit si doplní protonem, který seberou molekulám vody a než se tyto z takového šoku vzpamatují, vytvoří 4 molekuly methanu. Voda zbavená svých protonů se chvíli bezradně rozhlíží, kde by sehnala jiné, ale když nemůže žádné najít, přemění se na molekulární kyslík. Je to pravděpodobně zkratkovité jednání, ale zcela pochopitelné. Voda

je na své protony již tak zvyklá, že si bez nich nedokáže svou existenci ani představit a je proto z jejich ztráty zcela zoufalá. Nemůže-li si obstarat náhradní, předvede svůj parádní kousek a změní se na kyslík, protože jako plyn má větší šanci uniknout z tak nevládného a nebezpečného prostředí, jako je reakční směs, v níž se ztrácí protony.

Závěr a pojmenování jevu tunneling

Musíme ovšem přiznat, že ani po důkladné analýze našich dat si nedovedeme představit, kam se ten zatracený atom vodíku mohl podít. Nemíníme se sice jen tak lehce vzdát, ale pomalu již ztrácíme naději, že jej ještě někdy uvidíme. Ztrátu vodíku jsme pracovníčně nazvali **tunneling** a je nasnadě, že toto označení nebylo vybráno nahodile. Připomnělo nám totiž situaci v některých českých bankách, ze kterých také velmi záhadným způsobem mizí peníze, aniž by se dalo vypátrat, jak je to možné a už vůbec ne, kam se poděly. Při studiu reakce porkanu s vodou jsme se ocitli v analogické situaci. Nezpochybňujeme ani zákon o zachování hmoty, ani nechceme vyvíjet nátlak na poslance, aby interpelovali za jeho novelizaci, ale připouštíme, že občas se nějaká maličkost ztratit může a že u tak nicotné věci jako je atom vodíku, jehož finanční hodnotu je navíc jen velmi obtížné vyčíslit, není tímto ohrožena ani bezpečnost státu, ani jeho ekonomická stabilita. Pevně věříme, že výsledků našeho výzkumu nezneužije nikdo k tomu, aby zpochybnil vstup naší země do Evropské unie. Nechceme tu věc dále rozmazávat. Třeba jsme se přece jen přepočítali a nic nechybí, ale pokud byly naše výpočty správné a jeden atom vodíku se přece jen ztratil, neutrpěl tím vlastně nikdo žádnou škodu¹⁴. Sami jsme ztrátu vodíku nikde nehlásili a není nejmenší důvod celou věc prošetřovat, jak ve své nemístné poznámce, že bez vůle Boží ani vlas s hlavy nepadne, naznačil páter Čeněk T., když se jeden z našich laborantů k němu přišel vyzpovídat¹⁵. Ztráta atomu vodíku nás sice nikterak neznepokojuje, ale upřímně nás mrzí. Proto se obracíme na chemickou veřejnost s prosbou. Kdyby někomu nějaký atom vodíku přebýval a neměl pro něj momentálně žádné uplatnění, byli bychom vděční za jeho věnování či alespoň zapůjčení.

Poznámky a zneužitá literatura

Odborné a technické poznámky

- **Feeding – nový typ isomerizace v porkanové řadě.** Patočka J. je autorem této práce, která se zabývá novým typem isomerizace v porkanové řadě.
<http://www.5z.com/cchs/porkany/Porkany%20II.htm>
- Záměrně byl použit anglický termín, aby nový pojem v chemii mohl snadněji proniknout do světové literatury.

- Velmi seriózní zájem o problematiku projevil pan SBC. Bořivoj Koukal-Vykoukal, jeden z prvních absolventů bakalářského studia na Soukromé vysoké škole pro praní špinavých peněz (SVŠPPŠP), zřízené při čistírně odpadních vod v nejmenovaném krajském městě. Titul SBC., tajný bakalář, byl zaveden poté, co škola neprošla akreditačním řízením a byla nucena přejít do ilegality. Akreditace údajně neproběhla kvůli absenci návaznosti na magisterská studia ostatních vysokých škol, zejména ekonomických fakult a Vojenské a Policejní akademie ve smyslu Boloňské deklarace <http://europa.eu.int/comm/education/socrates/erasmus/bologna.pdf>. Školy tohoto typu existovaly už dříve a titul tajný rada poskytoval absolventům dobré společenské postavení. V dnešním globalizovaném světě lze rychle a levně získat jakýkoli titul objednááním na internetové adrese <http://www.zmailer.org/mhalist/2002/msg00048.html>.
- Někteří zájemci byli natolik slušní, že přiložili i poštovní známku nebo odpovědní obálku s adresou. Pan Z. Prouza z Lanškrouna dokonce zaslal v dopise 50 Kč bankovku a žádal telegrafickou odpověď, ale zapomněl uvést zpáteční adresu. Padesátikoruna již není k dispozici.
- Ke kvalifikovanému odhadu velikosti rozdělovacího koeficientu byla použita nová statistická metoda: Na 50 papírových lístků velikosti A7 byly napsány číslice od 1 do 50, lístky vloženy do černých, neprůhledných obálek a promíchány, následně vloženy do černého cylindru. V zatemněné místnosti byly dvěma náhodně vybranými spolupracovníky, jimž byly zavázány oči, vylosovány dvě obálky. Ty pod kontrolou ředitele a právníka byly vloženy do papírové krabice od bot, převázány sisalovým provázkem a zapečetěny, uloženy do chladničky opatřené visacím zámkem. Po týdenním temperování byl zámek rozlomen, krabice vyndána z chladničky, pečete rozlomeny a obálky vyjmuty. Číslo byla přečtena ředitelem a zaslána na matematicko-statistické oddělení k výpočtu aritmetického průměru. Hodnota byla hlasováním prohlášena za úředně ověřenou velikost rozdělovacího koeficientu pro porkan: 3,5 resp. 5,0. Na jednom lístku byla jednička a na druhém šestka, takže $(1 + 6)/2 = 3,5$, ale po otočení lístku o 180° vznikla devítka, tedy $(1 + 9)/2 = 5$. Pro méně zdatné matematiky viz Lipková, L – Petrák, J.: Základy elementárnej aritmetiky. Prešov: Essox, 2001. Toto technické nedopatření způsobí, že velikost rozdělovacího koeficientu pro porkan bude dlouho uváděna v chemické literatuře dvěma čísly. Pravděpodobnost, že někdo experiment zopakuje, je vzhledem ke snižujícímu se počtu experimentálně pracujících chemiků malá. Omlouváme se pracovníkům Solubility Data Inspection, EDS Beilstein http://www.stub.uni-frankfurt.de/beilstein/xfcm/xfcmhtml/eds_b_so.htm za komplikace, které jim tímto způsobujeme.

- Tento jednoduchý experiment dosud není v literatuře popsán, pravděpodobně proto, že nikdo před námi nevyrobil tak velké množství porkanu, aby jej mohl sypat do vody.
- Podali jsme již přihlášku vynálezu na lampu podobnou karbidové, kde místo karbidu vápníku by byly tablety ze slisovaného porkanu. Máme jisté problémy s byrokraty na Oddělení bezpečnosti práce Ministerstva práce a sociálních věcí ČR.
- Cabal J., Kuča K.: Identification of 2-methyl-bicyclo-[1,0,2]-pentane jako produkt reakce porkanu s vodou. Rychlá studie bez následků mezi sekáním trávy a opravou vodovodního potrubí. Dosud nepublikované výsledky.
- Výpočty byly prováděny na kapesní kalkulačce, na prstech i na účtu laskavě zapůjčeném Oddělením pro podporu rozvoje drobného podnikání Ministerstva pro místní rozvoj ČR.
- Nejvyšší kontrolní úřad České republiky.
- Antoine Laurent Lavoisier (1743-1794), francouzský chemik, zakladatel moderní chemie. Formuloval zákon o zachování hmoty, objevil kyslík a vyvrátil flogistonovou teorii.
- Centropen, OHP Marker - 0003056.
- Metoda fluorescenční sondy.
- Podobně jako neutrpěl žádnou škodu vojín Josef Švejk, když mu někdo v kupé druhé třídy rychlíku Praha – České Budějovice odcizil kufr patřící nadporučíku Lukášovi. Na dotaz nadřízeného, co bylo v kufru, Švejk odpověděl: „V celém tom kufru bylo jen zrcadlo z pokoje a železný věšák z předsíně, takže jsme vlastně neutrpěli žádné ztráty, poněvadž zrcadlo i věšák patřily panu domácímu.“ Viz: Hašek J., Osudy dobrého vojáka Švejka. Československý spisovatel, Praha 1980, s. 272–273.
- Srovnávat ztrátu atomu vodíku se ztrátou vlasu je nesmyslné. Lidský vlas obsahuje v průměru 10^{18} atomů vodíku, a navíc jen o něco méně atomů uhlíku, kyslíku, dusíku a dokonce i síry, takže jeho finanční hodnota je ve srovnání s atomem vodíku neporovnatelná.

Kontakt

Prof. RNDr. Jiří Patočka, DrSc, DrSc(WC)

jednatel WCPC pro oblast Hradec Králové.

E-mail: patocka@pmfhk.cz

Znal Jára Cimrman porkan?

Jiří Patočka

Je tato otázka vůbec legitimní? Existují nějaké důkazy, které by mohly o její oprávněnosti přesvědčit i ty, kdož nejsou zrovna Cimrmanovými fanoušky? I když uvážíme genialitu tohoto zapomenutého a znovu objeveného českého génia z přelomu 19. a 20. století (narozen ve Vídni, pravděpodobně v letech 1853 – 1859), a připomeneme si všechny jeho objevy a vynálezy, jistě se neubráníme dojmu, že spojení Cimrman-porkan je poněkud násilné. Jistě, Cimrman určitě znal grafickou podobu porkanu, kterou bylo možno v Cimrmanově době nalézt na zdech a plotech měst i vesniček, jistě mnohem častěji než dnes. Uvědomoval si však resp. je vůbec teoreticky možné, aby si uvědomoval, že pod symbolem roztomilého prasátka (možná kabalistickou značkou) se skrývá chemická struktura neobyčejně zajímavé organické sloučeniny, 1,1,2,2,3-pentamethylbicyklo-[2,1,0]-pentanu? Je velmi pravděpodobné, že Cimrman znal Kékuleho představu o chemické struktuře benzenu (ty pochází z roku 1865), ale v zachovaných dokumentech není nic co by svědčilo o tom, že by jej to nějak zajímalo. Je proto velmi pravděpodobné, že si "pravý význam" schematického symbolu prasátka Cimrman neuvědomoval. Nenašly se o tom důkazy ani v ledabyly vedeném deníku Járy Cimrmana, ani v pečlivě vedených denících jeho dobrého přítele, profesora Alberta Einsteina, s kterým se po dobu jeho působení na pražské německé technice velmi často scházel v malé místnůstce ve Viničné 7, Praha 2 (Viz ¹) a pomáhal mu zde při sestavování rovnic obecné teorie relativity. Rozhodně neexistují žádné důkazy o tom, že by Cimrman či Einstein měli o existenci porkanu jako chemické substance jakékoliv povědomí.

Kde a kdy se tedy tato myšlenka objevila? Na jejím počátku stojí více méně (spíše méně než více) anonymní skupina českých chemiků, soustředěných v místní pobočce České společnosti chemické (ČSCH) ² v Tusconu ³, z nichž mnozí pracují v oblasti chemie porkanů nebo jsou alespoň jejich příznivci. Něco jako důkaz je možno nalézt na webové stránce této pobočky (<http://www.5z.com/cchs>) ⁴. V horní části stránky jsou vedle sebe dvě ikony, z nichž jedna nese název „Cimrman“ a druhá „Porkany“. Klikneme-li levým tlačítkem myši na ikonu „Porkany“, objeví se text s množstvím informací o této zajímavé skupině chemických látek. Klikneme-li však na ikonu „Cimrman“, objeví se jen několik obecných poznámek o osobě tohoto českého velikána a dost! Ani slovo o tom, že by mohl existovat nějaký vztah mezi Cimrmanem a porkany a přesto leží obě ikony těsně vedle sebe. Jasný důkaz toho, že tvůrci www stránek se tohoto odvážného spojení sami zalekli a v hledání odpovědi na tak provokativní otázku již dále nepokračovali nebo celou věc před veřejností záměrně utajili.

Podívejme se ale, co mohlo přivést autory webových stránek na myšlenku, že Jára Cimrman mohl znát porkan. V podstatě existují pouze dvě indície, které by mohly při troše fantazie naznačit, že takové spojení je vůbec možné. Obě indície se nachází

v deníku Járy Cimrmana, nalezeném ve stropním prostoru jeho domku v Liptákově, ale poněvadž tento je v současné době součástí soukromé a neveřejné sbírky⁵, lze jejich pravost jen obtížně ověřit. Prvá indície se snad nachází na straně 58 výše zmíněného deníku a byla napsána v době, kdy Cimrman cestoval právě po Itálii a po vzoru Schliemana⁶ psal svůj deník vždy v jazyce země, kterou projížděl⁷. Na uvedené straně, jejíž horní část je odtržena a chybí proto datum, je dobře čitelná věta: *O porco dio, madona mia*. Usuzovat však na spojení mezi Cimrmanem a porkanem na základě této věty je až příliš odvážné. Tento výraz spíše svědčí o tom, že ten den se Cimrman dostal nečekaně do situace, v níž nemohl okamžitě použít ani svůj břitký intelekt, ani osvědčit svou fyzickou sportem trénovaného těla a tak ulevil svým napjatým nervům touto větou, kterou pochytil někde na předměstí Milána, kde studoval místní zvyky proletariátu, zejména kde a jak tráví svůj volný čas.

Druhá indície se údajně nachází na straně 228a výše uvedeného deníku⁸ a z kontextu vyplývá, že byla napsána necelý měsíc před Vánocemi⁹. Celá strana 228a je psána tzv. inkoustovou tužkou¹⁰ a vlivem vlhka je natolik poškozená, že je téměř nečitelná¹¹. Inkriminovanou větu, kterou lze považovat za další důkaz toho, že Cimrman znal porkan, lze s trochou nadsázky přečíst takto: *Dnes jsem nitroval porkan*. Jestliže je tato věta pravdivá, musel ovšem Cimrman znát porkan jako chemickou substanci a musel jej mít také k dispozici v nějakém množství větším než malém. To dá rozum, jinak by jej nemohl nitrovat¹²! Tento fakt nevyvrací ani jiný výklad čtení inkriminované věty: *Dnes jsem titroval porkan*. Také k této činnosti je nutné mít porkan jako chemickou látku, ale k titraci by mohlo stačit i množství menší než malé. Představit si titraci¹³ porkanu je však velmi obtížné. Někteří chemici vůbec popírají, že by šlo porkan titrovat, jiní to sice připouští, ale považují to vůči porkanu za neférové jednání. Ať už tedy Cimrman porkan titroval či nitroval, musel jej mít jako chemickou entitu!! Kde ji však Cimrman vzal? V drogerii ani v lékárně se nedala koupit a nenabízely ji ani katalogy předních firem vyrábějících chemikálie. Ostatně, porkan nenajdete v nabídce chemických katalogů ani dnes. Kde jej tedy vzal? Zavrhneme-li nesmyslnou domněnku ufologů, že mu jej poslali Mimoszemšťané¹⁴, mohl jej jedině vyrobit nebo si jej dát vyrobit. Pro tento fakt však neexistují žádné důkazy ani v Cimrmanově pozůstalosti ani v jiných pramenech. Našel se však záznam o tom, že si Cimrman objednal u Vídeňské firmy Vanecek und Sohnes 2 kg „konzentrierte Salpetersäure“ (koncentrované kyseliny dusičné)! A kyselina dusičná je přece nutná pro přípravu nitrační směsi¹⁵, potřebné k nitraci! Nejásejme však předčasně. Cimrman mohl potřebovat kyselinu dusičnou na přípravu lučavky královské¹⁶, pro své pokusy s přeměnou zlata na méně ušlechtilé kovy¹⁷. Pro tento fakt by svědčil i nález kusu jemnězrnného plochého kamene o velikosti asi 8 x 10 cm v Cimrmanově vojenském kufru¹⁸, považovaný původně většinou odborníků za brousek na broušení břitvy. Ale jen do té doby, než to jeden z nich vyzkoušel a takto nabroušenou břitvou se chtěl oholit. Mohl by to ovšem být „prubířský kámen“, lydit¹⁹! V tom případě by nebyla Cimrmanem objednaná kyselina dusičná určena ani k nitraci, ani titraci, ale k rozlišení méně ušlechtilých kovů od kovů ušlechtilých a měla tudíž sloužit jako součást indikátoru úspěšnosti

jeho práce na díle, které mu v případě úspěchu mohlo zajistit téměř nesmrtelnost. Nikoliv však peníze, protože přeměna zlata na méně ušlechtilé kovy byla již dříve mnoha odborníky vyhodnocena jako ekonomicky nezajímavá a ani dnes na podnikání v tomto oboru nelze čerpat státní dotace.

Vraťme se ale ještě jednou k možnosti, že Cimetrman opravdu porkan nitroval. Podle soudobých znalostí je nitrace porkanu tzv. přímou nitrací, tedy působením nitrační směsi velmi obtížná, ale ne nemožná. To ovšem Cimetrman ve své době nemohl vědět. Proč se tedy o nitraci porkanu pokoušel (ze zápisu v deníku sice víme, že Cimetrman porkan nitroval, nevíme však zda se mu to povedlo a zda nitrovanou látku skutečně připravil) a co tímto nebezpečným a rozhodně ne levným experimentem sledoval? Bohužel nevíme a můžeme jen spekulovat. Cimetrman ovšem mohl vědět, že nitrací benzenu nitrační směsí byl již dříve připraven nitrobenzen, který nejen že díky své vůni nahradil v potravinářském průmyslu drahou hořkomandlovou silicí (pokud se toxicity týče, dokonce ji předčil), ale který lze také pomocí zinkového prachu redukovat a přeměnit jej na neméně užitečný anilin, vynikající surovinu pro přípravu syntetických, tzv. anilinových barev. Německá firma Badische Anilin und Soda-Fabrik (BASF) na tomto triku pěkně zbohatla! Mohl také vědět, že lze nitrovat i jiné chemické substance, např. glycerin a že produkt nitrace, nitroglycerin, lze využít nejen k přípravě dynamitu, ale i bezdýmého střelného prachu, bez nějž by se jen obtížně vedly všechny ty války. Určitě se mu také doneslo, že objevitel dynamitu, švédský průmyslník Alfréd Nobel (1833-1896) si na tomto vynálezu pěkně namastil kapsu. Co nemohl vědět je fakt, že výnosy z Nobelem založených továren dodnes umožňují mnoha vědcům věnovat se náročnému koníčku zvanému věda. Pro možnost toho, že Cimetrman opravdu mohl nitroval porkan svědčí i fakt, že tuto chemickou reakci prováděl v zimním období, tedy za poměrně chladného počasí, kdy je nitrace bezpečnější. Pravděpodobně tedy věděl, že nitrace je exergonickou chemickou reakcí při níž se uvolňuje značné množství tepla a to je nutno odvádět, nejlépe chlazením. Vznikající nitro-produkty jsou totiž velmi výbušné a k výbuchu je možné je snadno přimět právě zvýšením teploty. O tom by mohli vyprávět všichni přeživší účastníci mnoha havárií v různých chemických továrnách na celém světě! Platí to ostatně nejen pro nitroglycerin, ale také pro trinitrofenol, trinitrotoluen, pentrit, semtex a kdo ví, jak se všechny ty výbušniny jmenují. Pokud je tohle vše pravda, je nasnadě že Cimetrman očekával, že nitrací porkanu získá produkt, který by mohl být užitečný. Pak tedy sledoval utilitární cíle. Kde však bral Cimetrman jistotu, že nitrovaný porkan k něčemu bude? A jestliže tuto jistotu neměl, proč jako předmět nitrace volil drahou a i v dnešní době obtížně dostupnou sloučeninu? Proč nezvolil levnější a dostupnější chemikálii? Vždyť nitrovat lze téměř vše, např. i bramborový nebo kukuřičný škrob ²⁰.

Nebo je všechno jinak a Cimetrman prováděl badatelský výzkum? Není bez zajímavosti, že nitrace porkanu dodnes nebyla v chemické literatuře popsána a tudíž, že od dob Cimetrmanových tuto jednoduchou chemickou reakci nikdo jiný nezopakoval. Není to divné? Co když Cimetrmanova genialita odhalila, že produktem nitrace porkanu může být látka mimořádných vlastností, která by posunula možnosti lidstva o velký kus vpřed. Nebo Cimetrman pochopil, že produkt nitrace

porkanu vede k ďábelské sloučenině, která by mohla naopak lidstvo zcela eradikovat z planety Země? Pro tuto myšlenku by zase svědčilo dokonalé utajení výsledků tohoto neobvyklého experimentu. Zůstává příliš mnoho nezodpovězených otázek.

Domnívám se, že v celé záležitosti kolem porkanu a Cimrmana panuje zbytečné nedorozumění pramenící z faktu, že v této kauze jsou pouhé domněnky až příliš často vydávány za fakta. Jsem přesvědčen, že Cimrman nikdy žádný porkan nevlastnil, nikdy o něm ani neslyšel, natož aby jej nitroval či titroval. Jsem si téměř jist, že větu na straně 228a je nutno číst takto: „Dnes jsem porážel prase“. Tato činnost by odpovídala jak ročnímu období, tak způsobu zásobování vesnického obyvatelstva masem v té době, chudé na supermarkety. A také povaze Cimrmana, který přes veškeré znaky pronikavého intelektu si zachoval přirozený „selský rozum“ a smysl pro realitu. Dovedu si představit Cimrmana porážejícího čuníka s lákavou představou jitřniček a ještě teplého ovaru, nedovedu si jej ale představit, jak nalévá nitrační směs na něco co vypadá jako naftalin a třese se při tom vzrušením, jak to dopadne. Možná si znepřátelím mnohého cimrmanologa, ale mým představám o Cimrmanovi mnohem více imponuje bodrý vesničan, než potřeštěný experimentátor.

Poznámky pod čarou:

¹ *Dnes zde má svou pracovnu prof. RNDr. Anna Strunecká, DrSc.*

² *Dobrovolné sdružení profesionálních i amatérských milovníků chemie, kteří za svou anomálii ještě navíc platí členské příspěvky, za což se jim dostává několika pochybných výhod.*

³ *Město v americkém státě Arizona, v němž žije početná menšina českých chemiků.*

⁴ *Tzv. „home page“, čili domácí stránka, způsob propagace osobních i skupinových zájmů pomocí sítě Internet.*

⁵ *Tato skutečnost je předmětem ostré kritiky cimrmanologů, ale jejich opakovaná snaha o zařazení skromných artefaktů připomínajících jednoho z našich největších myslitelů do kulturního dědictví národa se nesetkává s pochopením Ministerstva kultury, ani s pochopením byrokratů v komisi UNESCO pro ochranu světových kulturních památek.*

⁶ *Johann Ludwig Heinrich Julius Schlieman (1898-1906), německý vědec a podnikatel, amatérský archeolog a objevitel Tróje.*

⁷ *Někteří cimrmanologové, zastánci tzv. „tvdého jádra“ věří, že Cimrman jako objevitel „absolutního verše“ a „absolutního divadla“ mluvil i „absolutní pravdu“ a domnívají se, že tento způsob vedení poznámek převzal Schlieman od Cimrmana.*

⁸ *Tato část deníků je hlavní zbraní nepřátel Cimrmana. Ti tvrdí, že byla do deníku vložena dodatečně někým jiným a považují ji za jasný podvrh.*

⁹ *Tedy někdy koncem listopadu nebo začátkem prosince.*

¹⁰ *Dnes již nepoužívané psací nářadí, podobné tužce, v němž místo tuhy obsahující práškový grafit bylo použito fialového, jedovatého anilinového barviva, tzv. methylové violeti. Tužku bylo nutno před použitím navlhčit jazykem, což zanechalo*

na jazyku jasně patrnou fialovou skvrnu. Ta sloužila ve školách učitelům k nedůstojné kontrole žáků, proto bylo její používání na školách zakázáno výnosem Ministerstva školství č. MŠ13A/568/342-89/223e. Stačilo totiž, aby učitel nechal žáky vypláznout jazyk a hned měl dokonalý přehled o tom, který z nich píše a který se věnuje jiné, převážně mimoškolní a tudíž školními stanovami přísně zakázané činnosti. Nevýhodou inkoustové tužky bylo, že dokumenty psané tímto instrumentem nesnášely namočení ve vodě, čehož žáci často zneužívali. Bylo však obtížné je potrestat, protože se vymlouvali, že iniciativně prováděli chemické pokusy s dělením methylenové violeti tzv. papírovou chromatografií, ve snaze zlepšit si známku z chemie. Učitelé chemie byli proto mezi ostatními členy učitelského sboru neoblíbeni, což přetrvává až do dnešních dob.

¹¹ Existuje proto několik výkladů, co tato stránka obsahuje. Zastánci Cimrmana ovšem tvrdí, že strana 228a není žádným podvrhem, nýbrž pravým a nefalšovaným okumentem, který napsal sám Cimrman. Jako důkaz uvádí fakt, že další část deníku, jehož závěrečná část se ovšem nedochovala, je naopak psána velmi kvalitním a trvanlivým inkoustem, vyrobeným z plodnic houby hnojníku inkoustového (*Coprinus tramentarius*), jehož mikroskopicky drobné černé spory zalezou při psaní do pórovité struktury papíru tak dokonale, že je nelze odstranit ani gumou, ani zmizíkem. Cimrman prý si uvědomil nespolehlivost inkoustové tužky a papíru jako média pro dlouhodobé uchování psaných informací a ve snaze sjednat nápravu, vymyslel tento bioinkoust, který je dalším dokladem mistrovsky geniality.

¹² Chemický postup, při němž je do molekuly organické sloučeniny zaváděna nitro skupina (NO_2).

¹³ Analytický postup, při němž se stanovuje množství kyseliny (nebo zásady) v roztoku tak, že se neutralizuje (v případě kyseliny kalibrovaným roztokem louhu, v případě zásady kalibrovaným roztokem kyseliny) a to tak dlouho, až se dosáhne vzájemného vysycení (neutralizace), což může pohlídat acido-bazický indikátor, pH-metr apod. Z tzv. spotřeby, objemu kalibrovaného roztoku louhu nebo kyseliny, je pak možno pro laika poměrně složitými výpočty stanovit množství analytu. Zásadně je nutno titrovat navzájem pouze a výhradně zředěné roztoky těchto substancí, nikoliv koncentrované látky. Neutralizace, tedy chemická reakce která při smísení zásady a kyseliny probíhá, má za následek nejen vznik soli a vody, ale také uvolnění značného množství energie v podobě tepla (tzv. exergonická reakce), které uvede směs do varu, vzkypí a popálí a poleptá experimentátora. Ostatně ani samotná příprava zředěných roztoků louhů a kyselin není zcela bezpečná jako ostatně celá chemie. Při smísení těchto látek s vodou (za předpokladu, že připravujeme vodné roztoky, ale titrace je v zásadě možné provádět i v nevodném prostředí) se rovněž uvolňuje teplo (tzv. rozpouštěcí) a výsledkem může být nepříjemný pracovní úraz. Proto lijeme zásadně koncentrovanou kyselinu do vody a to za stálého míchání event. chlazení, nikdy naopak! Pregnantně je to vyjádřeno v románu Zdeňka Jirotky "Saturnin" větou: lít vodu do kyseliny je blbost!

¹⁴ Myšlenka o mimozemském původu porkanového skeletu se také objevila (viz Patočka J.: Má porkanová chemie ještě nějakou budoucnost? Chem Listy 93, 268-270, 1999).

¹⁵ Směs kyseliny dusičné a koncentrované kyseliny sírové.

¹⁶ Směs kyseliny dusičné a kyseliny chlorovodíkové. Rozpouští, zejména za tepla, i různé ušlechtilé kovy, s výjimkou zlata.

¹⁷ Záznamy o těchto Cimrmanových pokusech byly bohužel nenávratně ztraceny při požáru kůlny v Liptákově v Jizerských horách, posledním bezpečně zjištěném místě Cimrmanova pobytu (1914).

¹⁸ Truhla s pozůstalostí byla objevena Dr. E. Hedvábným v Liptákově 25. 2. 1966. Ve skutečnosti se jednalo o Cimrmanův vojenský kufr, do něž ukládal cenné dokumenty a různé artefakty, z nichž část se však již zřejmě nenávratně ztratila. Krátce po publikování nálezu byl totiž ohořelý a značně poničený vojenský kufr zabaven pracovníky Okresní vojenské správy v Liberci pod záminkou, že bude předán pracovníkům Vojenského muzea v Praze. V knize příjmů této instituce však o tom neexistuje žádný záznam.

¹⁹ Též bulžník či rohovec, křemičitý minerál, tzv. prubířský kámen, pomocí něhož se určuje pravost zlata. Kámen se ztratil spolu s kufrem.

²⁰ Úspěšná nitrace kukuřičného škrobu jako součásti dámském pudru je detailně popsána v díle K. Čapka "Kratit".

Prof. RNDr. Jiří Patočka, DrSc, DrSc(WC),
jednatel WCPC pro oblast Hradec Králové.
E-mail:patocka@pmfhk.cz

**Kompletní přehled všech publikovaných pojednání o Porkanech lze nalézt na
<https://www.kvinzo.com/cchs/porkany>**

