

CESTY CHEMIE

**od atomu v molekule
k nanotechnologiím**

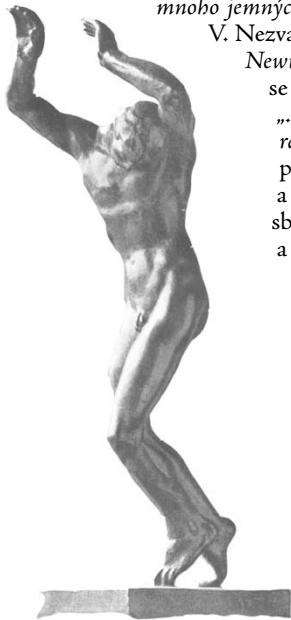
Milan Kratochvíl

Vysoké učení technické v Brně
– Nakladatelství VUTIUM
2009

devším je rozumové. Předmětem vnímání vnějšího světa jsou nejen vnější objekty, ale i stavy vlastní mysli. V tom je na tom lépe umělec. Ovšemže ne jedině a vždy.

Platon to v Apologii svého učitele Sokrata řekl trefně: „*Básníci vidí a postřehnou kolem sebe mnoho jemných stránek věcí, ale nerozumějí tomu, co vidí.*“ Někdy se strefí přímo, třeba

V. Nezval na gravitační zákon („*Mnoho jablek spadlo na nos Zeměkoule, ale jenom Newton uměl těžít ze své boule.*“), někdy zůstanou u podobenství – to třeba když se Shakespeare veršem vloženým do úst Prubíkoví (ve hře *Jak se vám líbí*) „...a tak od minuty k minutě zrajeme a zrajeme, a tak od hodiny k hodině chát-ráme a chát-ráme...“ otrěl o druhou větu termodynamiky, která vyjadřuje představu jednosměrného vývoje mnoha dějů, jejich spění k růstu entropie a dosažení rovnováhy. Ti odvážní z básníků (vybral jsem Johna Updika ze sbírky *Midpoints and Other Poems*) si dovedou hrát s chemickými pojmy a představami:



Jen učebnice ideální jsou a snad těž nebe, však tuhý stav, ten není dokonalejší ani zpodobit. V tom rozpukaném, dislokaci plněm světě kolem tebe nestechiometrické dominují krystaly. Atomy zbloudilé, kde sednou, kazí řád, bez cíle putují podivné díry – excitony, a látky chemické díky volným vazbám napořád se kazí či zas katalyzují: v povrchu zlomy pro epitaxiální růst skýtají adsorptivní zóny.

John Updike, 1968

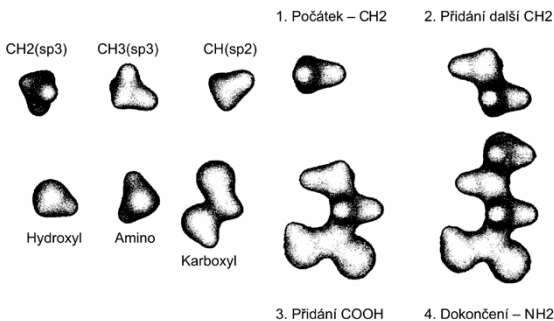
Sochařovo umění – vybavte si třeba Štursova Raněného – zachycuje komplexitu pohybu, složitou souhru svalů v mrtvém materiálu bronzu postupným skládáním celku, od skici a modelu, skeletu z drátu k výsledné kompozici.

Chemik překlenuje propast mezi komplexitou studovaného objektu či jevu a porozuměním jeho entity tím, že vytváří a skládá vhodné modely, které vystihují znaky objektu v jeho celistvosti. Jak to napsal Federico Fellini v *Letters francaises*: „*Najdu kousiček sochy,*

■ Molekulové lego pro výpočty rozložení elektronových hustot v molekulách: ukázka fragmentů a jejich skládání do modelu molekuly β -alaninu.

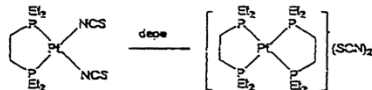
mám dojem, že existují ještě další zlomky, a tak hledám, pak lepím a znovu hledám ...“ Jak zmíněný program LEGO vytváří obraz elektronových hustot například v molekule β -alaninu z prefabrikovaných fragmentů:

A díky možnosti matematického vyjádření fenoménu podobnosti dospěla chemie k teorii atomu v molekule: molekula je souborem atomů, každý z nich nese množinu charakteristických vlastností, určující informaci je elektronová hustota a atomy jsou ve vyšších strukturálních celcích pospojovány sítí vazeb ...hledám = měřím, počítám, ...lepím = Lewisovy elektronové páry a s nimi spjaté modely geometrie a reaktivity mají své vyjádření v topologii Laplaceovy elektronové distri-

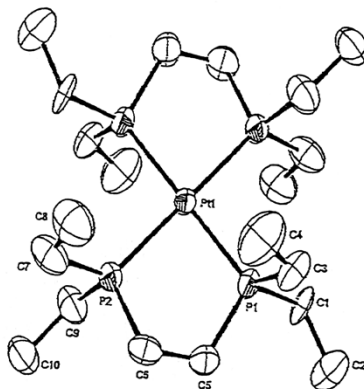


buce, ...a znovu hledám = pro energeticky nejvýhodnější geometrii struktury přechodového stavu na ploše potenciální energie vypočítám indexy reaktivit, abych se dozvěděl, co mohu od systému čekat.

Diderot v Prospektu encyklopedie: „Chemie je napodobitelka a sokyně přírody: její předmět je skoro tak rozsáhlý jako předmět přírody samé. Odvážil bych se téměř říci, že tento díl fyziky je mezi jiným tím, čím je básnictví mezi ostatními druhy písemnictví.“



Uvažme v parafrázi Hoffmannova eseje, co považujeme za umění: symbolické vyjádření nebo lidské tvoření, kterými se člověk snaží vystihnout z komplexity celku přírody nebo pocitů, emocí, některé aspekty podstaty těchto světů. Umění zprostředkovává pomocí symbolů informace a chce vyvolat, vzbudit určitý pocit u diváka, posluchače hudby, čtenáře

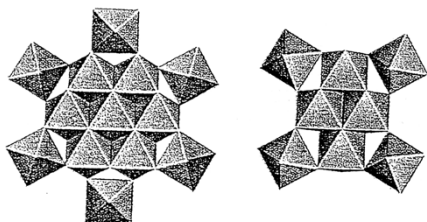


Je zajímavé, že těchto pět pravidelných mnohostěnů znali již starořeční matematici počátkem 4. století p. n. l. Řecký filozof Platon jich dokonce používal k objasňování svého učení o podstatě hmotného světa tím, že krychli, osmistěn, čtyřstěn a dvacetistěn považoval za představitele čtyř základních živlů. Těmi byly podle jeho učení země, vzduch, oheň a voda; dvanáctistěn pak za představitele jsoucna – všeho, co existuje.

Pohled na strukturální vzorec vyvolá v chemikovi pocity ne nepodobné zážitku z poslechu Haydnova klavírního tria (toto napsal Hoffmann). Kdybychom měli říct, proč je ta mo-

lekula krásná, obdivuhodná, asi nás napadne její dokonalá symetrie. V ní se zrcadlí Platonův ideál geometrických útvarů.

Vědci v hudbě vypracovali nauku o harmonii na základě číselných poměrů zvukových vln,



■ Struktura molybdátového aniontového klasteru $[H_4Mo_{43}O_{112}((OCH_2)_3CR)_7]^{4-}$ centrální jednotkou $\{Mo\}_{12}$ v polyedrickém znázornění s oktaedry $\{MoO_6\}$. Jde o polyoxometalát velkého klasteru; ty se uplatňují jako magnety v nanoměřítku.

nehledě k dalším, velmi dokonale vyhodnoceným naukám o kompozici, kontrapunku a hudebních formách. Melodie se line a skladba zapůsobí svými kontrapunk-

ty. To jsou znaky komplexity.

(Možná můžeme zmínit postřeh, že mnoho matematiků, fyziků, chemiků, biologů, lékařů má zálibu v aktivním muzicírování: „bylo v tom však něco krásného co drtí odvaha a radost z života i smrti“ zpíváno z Nezvalem. A o profesoru Emilu Votočkovy se vědělo, že ve svých šedesátí letech začal studovat kompozici: umění a věda, věda a umění...). Při tomto divertimentu ještě něco na okraj. Když můj známý fyzikální chemik (bylo to před mnoha lety) se při některém zasedání nudil, kreslil si ornamenty. Vzpomínám na něho, kdykoli vidím

elementární částice. Koexistenci pojmu částice a pojmu pole (dualismus) se podařilo ozřejmit použitím důmyslných matematických postupů v kvantové mechanice. Z kvantové mechaniky a několika základních empiricky určených vlastností elektronů, protonů a neutronů lze odvodit celou chemii. Řešení některých výpočtů souvisejících s dualismem částice – pole vedlo k zavedení metody komplementarity. Z úspěšnosti této metody vychází pak filozofie komplementarity: syntéza protikladů zajišťuje nutné a trvalé napětí v našem světě (píše More). Z toho těží samozřejmě také kvantová chemie.

Následující stránky vás povedou – pokud budete mít chuť a zájem jimi prolístat – metodou majáků časem, v němž se vybrušovalo lidské myšlení, zpřesňovalo přemýšlení o světě a postavení lidstva v něm;

- + časem, ve kterém mimořádní jedinci přešli od spekulací k experimentům, k počítání, k měření, ke konstruování;

- + časem, v němž své představy o světě a (po)city ti, kdo k tomu byli nadáni, vyjadřovali slovem, tóny, barvou, dlátem, a jiní operacemi s čísly a instrumentálními prostředky;

- + časem, v jehož stopách zanechaných filozofy, geografy a mořeplavci, matematiky, astronomy, fantasty, fyziky, konstruktéry, alchymisty, biology a lékaři, umělci, ale také dobyvateli a poraženými, jsem se vynasnažil vystihnout místo chemie.

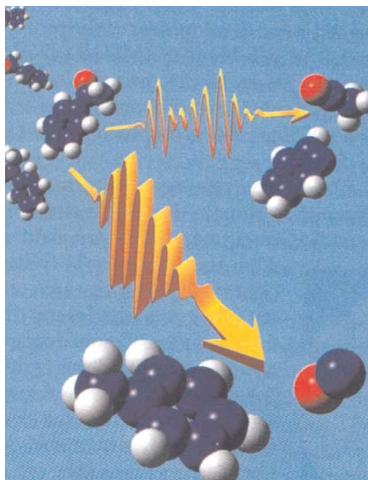
Především půjdeme po stopách, jejichž otisky v prachu věků a v médiích posledních let zanechali odbojná svobodní duchové a nesmlouvavé, palčivé autority. Je to vlastně nápad Einsteinův chápat fyzikální a chemické poznání historicky. Vždyť věda je charakterizována úsilím o stále lepší, dokonalejší, přesnější pochopení skutečností. Tím je především nacházení a formulování nových, stále abstraktnějších principů a teorií, které obsáhnou širší obor fakt.

„Je povinností vědeckých pracovníků, dnes víc než kdykoliv v minulosti, přemýšlet o své disciplíně v kontextu celé moderní kultury, aby ji obohatili nejen poznáním významným technicky, ale také idejemi ze své vědy, o kterých se domnívají, že jsou důležité pro lidstvo.“
Jacques Monod, 1970

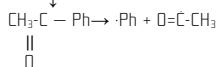
Otázka: „Čím začínáte syntézy takových sloučenin, jako je třeba vitamin B₁₂?“
Woodward: „Myšlením.“



Auguste Rodin (1840–1917): Myšlitel



■ Prvním příkladem metody Quantum Control je výsledek interakce acetofenonu (vlevo nahoře) s intenzivními modifikovanými laserovými pulsy: jedním (horním) pulsem je štěpena zvolená vazba mezi fenylem a karbonylovým uhlíkem.

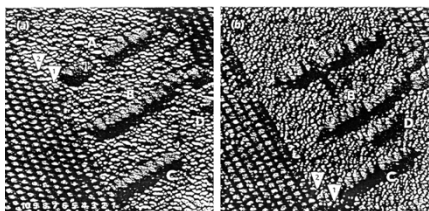


Haldane napsal: *„Vesmír je nejen podivnější, než si myslíme, on je dokonce podivnější, než si vůbec dovedeme představit,“* a s tím jistě bude každý racionalista souhlasit... Není to úžasné „vidět“ průběh chemické reakce, vedené dokonce přesně na homolýzu předurčené vazby?

A Heisenberg: *„Co pozorujeme, není příroda sama o sobě, ale příroda vystavená našim prostředkům pozorování a našim metodám dotazování.“* Tento často citovaný výrok velkého zasvěcence fyziky hraje do noty filozofům, kteří uvádějí v pochybnost mož-

nost poznání světa (to je v lepším případě skepticisus), nebo agnostikům, kteří popírají, že by bylo možné dosáhnout spolehlivého poznání. Myslíte si to také?

Co byste soudili o této námitce: Naše prostředky pozorování jsou stále dokonalejší, rafinovanější, objektivní, ale jsou zacíleny stále na tu přírodu samu o sobě. Demokritos anticipoval představu starých Řeků o atomární stavbě hmoty. Přírodní filozofové dospěli k hypotéze o stavebních blocích, které se skládají v látky. Před nějakými pěti sty lety se stal nástrojem přírodovědců optický mikroskop a oni už viděli víc, elektronovým mikroskopem (kolem roku 1950) uviděli objekty v nanometrové velikosti. Padesát let poté iontový mikroskop (Field ion microscope) přiblížil lidskému oku obrazy jednotlivých atomů. Zobrazovacím tunelovým mikroskopem (STM) a AFM (Atomic force microscopy) bylo možno analyzovat materiály, transmisní elektronovou mikroskopií (TEM) bylo už možné zobrazovat jednotlivé atomy, a dokonalého rozlišení bylo dosaženo E. W. Millerem a K. Bahadurem z Pensylvánské státní univerzity technikou FIM (Field ion microscopy), (1956). S postupně zdokonalovanými prostředky vidí každý to, co Miller a Bahadur – atomy. Je to příroda sama o sobě?



■ Zobrazení STM oxydehydrogenace amoniaku při 300 K a tlaku $2,7 \times 10^{-7}$ Pa. Řádky -Cu-O- (1) a (2) mizí při posunutí obrazu (a) k (b), který je sejmut o 615 s později.



■ SEM (Scanning electron micrograph) zobrazení krystalů aspirinu [A. Cavanagh, D. McCarthy, 2006] vás nepochybně nadchne krásou skrytou našemu zraku.

V příkladech reakcí, jejichž autoři se inspirovali dávným, ale stále platným podobenstvím, nebylo zapotřebí vnější síly nebo důmyslného aranžmá, aby úspěšně proběhly naplánované reakce. Systému je ona vlastnost (chcete-li, třeba tao) vlastní.

■ V taoistické dialektice spolu soupeří dva principy, jin a jang: každá věc je trochu jin a trochu jang. Někdy převládá jin (ale kotouček v jeho poli je jang, jindy (v jiném systému, v jiném člověku) je více toho jangu (ale také v jeho políčku najdeme aspoň něco jinu...).

Jsou filozofové, kteří považují exaktní řád a absolutní dokonalost za výtvar lidského rozumu, skoro přání, podobně jako nekonečno nebo algebru. Příroda prý něco takového nezná a nepotřebuje, ale neodmítá naše snahy a úsilí přibližovat se k nedosažitelnými ideálu. Setkáte se i s názory, že věda o nepořádku (po staletích, kdy převažovaly vědy o řádu) by mohla v budoucnu vyvolat revoluční změnu ve světónázoru myšlení lidstva (nechybí srovnání s okamžikem, kdy Koperník vypudil člověka ze středu Vesmíru: svět se už neotáčí kolem nás a věda člověka stále umenšuje v jeho velikášství).

Opět nacházíme návaznost na předchozí vývojová stadia lidstva – s „nepořádkem“ začali umělci. Vzpomeňme Césana, Picassa, Braquea. Část hlavy namaloval Picasso en face, část z profilu, končetiny deformovali, oddělovali od trupu – a vyvolali zděšení pořádkumilovných. Nové myšlenky jsou vždy odmítány. Jenže někteří, pravda ojedinělí, vědci je připouštěli i za cenu neporozumění. (To byl i osud zmíněného Edwarda Lorenze, matematika, který zavedl počítače do meteorologie: meteorologové jeho rovnicím nerozuměli a matematici netčili časopisy o počasí...).

Uvolněnost a neuspořádanost, které byly v polovině minulého století doménou výtvarného umění (ale vznikla i Hábova čtvrttónová hudba), se dostávají do vědy jako nový prvek, který dráždí představivost a naznačuje možnosti zaplnění mezer v jistotách.



Když se před šedesáti lety setkala chemie s kvantovou mechanikou, začala se ztotožňovat s jejím postulátem o tom, že přesnost, s níž má být stanovena energie systému, může být zásadně ovlivněna dobou potřebnou k měření. Nyní se chemie setkává s novou disciplínou, která se opírá o představu, že chování některých systémů nelze dopředu předvídat a přitom ani není významné, jak přesně byly jejich původní stavy stanoveny.

Chemici intuitivně předpokládají, že makroskopický uzavřený systém se uspořádává do stabilního ustáleného stavu, zatímco infinitesimální fluktuace z tohoto stavu vyhasínají. Jsou překvapeni, když zjistí, že dva bezvýrazně, jen infinitesimálně rozdílné stavy makroskopického systému se rozcházejí, divergují do té míry, až se jejich chování výrazně, kvalitativně liší.

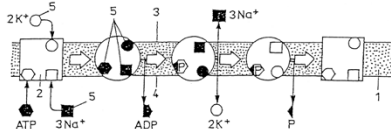
Chemie začala poprvé uvažovat o zmíněném **deterministickém chaosu** v roce 1977 nad oscilační reakcí Bělousova a Žabotinského. Olsen a Degne prokázali chaotické chování u enzymově katalyzované oxidace redukovaného nikotinamid adeninnukleotidu. V chemii se chaos projevuje v systémech, které oscilují v koncentraci, potenciálu nebo jiném parametru. Může se jevit jako stav nepravidelných, nepředpověditelných oscilací v reakci podléhající periodické

držené pohromadě především kovalentními vazbami, částečně doplněnými iontovými vazbami. K mezimolekulárním nekovalentním interakcím poskytují svá donorní a akceptorní reakční centra.

Předpokládá se, že i přenos informace mezi buňkami zprostředkovávají transmembránové bílkoviny. Víte o aniontových kanálech pro výměny Cl^- a HCO_3^- aniontů mezi krevní plasmou a cytoplasmou erytrocytů. Máte znalost o iontových pumpách, v nichž ATPázy transportují ionty H^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- , a jejich funkci naznačuje schéma

Přenesme se ze živé přírody do chemických laboratoří zabývajících se nanosystémy. To jsou

■ Primární je aktivní přenos iontů Na^+ , K^+ , kde fosforylace přenašeče [2] vede k navázání a přesunu iontů [5] přes biomembránu. □ lipidových dvojvrstvách se ví, že jsou organizovanými soubory molekul, stabilizovanými množstvím nekovalentních vazeb.



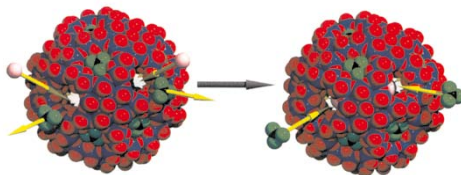
i dimenze světa buněk. Miller (2003) sestavil umělé buňky s uzavíratelnými póry, kterými mohou dovnitř vcházet Ca^{2+} ionty, a které se poté zavrou. To imituje funkce kanálů v membránách biologických buněk. Müllerovy „buňky“ jsou sférické polyoxomolybdatové nanoklasy, každá buňka má 20 Mo_9O_9 pórů vázaných nekovalentně na protonovanou močovinu, která funguje jako vrátný. Velký počet iontů Ca^{2+} v sousedství nebo na povrchu silně nabitých kapslí snižuje elektrochemický gradient na membráně. Jako v živé buňce.

Gronin (2006) považuje toto vykročení od struktur v nanodimenzích k jejich funkcím za otevření dveří do nových oblastí chemie. Simulace fungování kalciových kanálů ve fyziologických procesech může přispět k vysvětlení patologických procesů. A nikdo neupřije těmto samosdružujícím se nanokapslím i jejich estetický rozměr. Krása v chemii...

„Život, jak jej známe, závisí na pumpování protonů přes membrány.“

Wilkström, 2006.

Celek lze rozložit na části, jak to dělá soudobá chemická



■ Prostorové znázornění nanostruktury $[[\text{Mo}][\text{Mo}_5\text{O}_{21}][\text{H}_2\text{O}_5]_{12}[\text{Mo}_2\text{O}_4[\text{SO}_4]_{30}]_{30}]^{7-2}$ a zjednodušený úděl Ca^{2+} iontů na pórech kapsle.

metodologie, ovšem s vědomím, že tím jeho funkce jako sehraného orchestru zaniká. Celek je přece víc než součet jednotlivců (říkají holisté). Ovšem cesta poznání složitějšího vede přece jen přes „chemii jedné molekuly“ (Meger 1993). A setkáváme se s novým fenoménem: na pozadí studia té „chemie jedné molekuly“ se rozvíjí koncepce **chemického kolektivismu**, která nás má přiblížit k propracování teorie samosdružování interagujících ion-

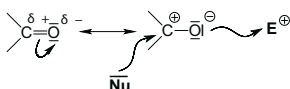
tů, atomů, molekul, supramolekul, peptidů, buněk, a tak k poznávání a porozumění chování velkých a složitých agregátů. Studium chemických reakcí v kavitách, micelách, bublinách, filmech, laminátech, mikroemulzích a makromolekulách předpokládá zásadní změnu dosud platné filozofie: přechod od „chemie“, kterou vyznáváme a praktikujeme už samým zájmem chemických strukturálních vzorců jedné molekuly v chemických rovnicích, ke komplexnímu seskupením (až 10^4 molekul a většího počtu reaktantů než, jako dosud, dvou či tří). Takové procesy ovšem nejsou realizovány stochastickými modely. (Připomeneme si, že sto-

R	pK _a	E/S _N (exp)	E/S _N (vyp)
NO ₂	7,63	0,20	0,10
COCH ₃	9,21	0,30	0,41
Br	10,50	0,52	0,66
H	11,28	0,86	0,82
CH ₃	11,67	0,93	0,89
OCH ₃	11,52	0,94	0,87

■ Korelace poměru E/S_N a pK_a hodnot reakcí 2-[4-nitrofenyl]bromidu se 4-substituovanýmifenoláty

A.: Můžeme. Dost jim napoví například obrázek formaldehydu a legenda k němu.

Predikce povahy atomu uhlíku jako elektrofilu a atomu kyslíku jako donoru elektronů, tj. báze případně nukleofilu, se jednoznačně kryje s intuitivním oceněním. Charakteristická reakční centra všech karbonylových sloučenin a jejich možné interakce jsou



A pokusme se shrnout, co jsme chtěli vyjádřit: Byl otevřen nový tah v prostoru chemických reakcí a tak se stalo samozřejmým hledání prostředků, jak jej využívat, zdokonalovat, nacházet další parametry reaktivity. Mohli bychom převzít z *J. Phys. Chem.* 2005 ukázkou – ne vyvození, ale využití dalšího nového duálního deskriptoru nukleofilicity a elektrofilicity, Morrelem vedeného jako funkce $\Delta f(r)$.

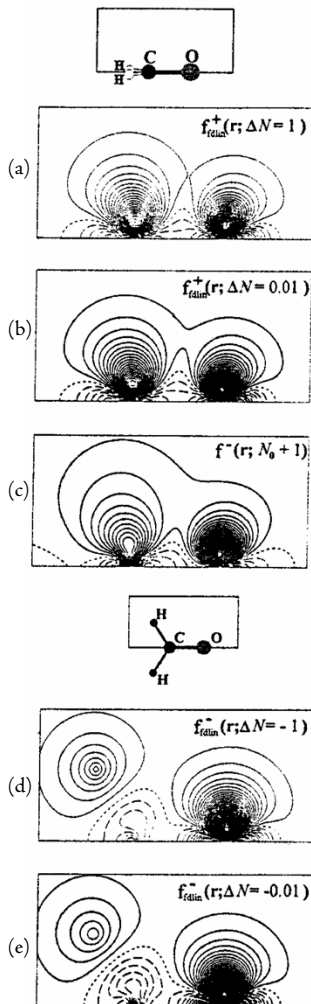
B.: V tom sdělení je několik příkladů aplikací, a myslím, že příklad řešení aromatické elektrofilní substituce derivátů benzenu, hodnotící vliv substituentů na polohy v jádře s patřičnou reaktivitou k elektrofilům, necháte do tématu o substitučních efektech.

A.: Snad jsme přesvědčili čtenáře o tom, že tvrzení, že teorie DFT revolučním způsobem změnila chemii a postrčila vývoj kvantové chemie (napsali to Geerlings, DeProft a Langenaecker v *Chem. Revs.* 2003), vůbec není přehnané. A ještě něco: čtenář se může oprávněně ptát, jestli jsme úlohu kooperace HSAB, FO a DFT a zejména Fukuiho funkce nepřecenili. Jak bychom mu odpověděli?

■ Nejdříve uvedu legendu k obrázku. Znázorňuje lineární projekci výsledného nukleofilního rozdílu FF formaldehydu a výsledného elektrofilního rozdílu: Pro [a] je přesun počtu elektronů $\Delta N = 1$, pro [b] je $\Delta N = 0,01$; [c] uvádí elektrofilní diferenciál FF pro molekulový anion; [d] a [e] jsou lineární projekce výsledného elektrofilního rozdílu FF.

A.: Souvislost Fukuiho funkce s funkcí měkčnosti $s(r) = f(r)S$ byla už uvedena, a také to, jaké jsou představy v teorii DFT o globálních a lokálních tvrdostech/měkkostech.

B.: Vybavil jsem si větu W. E. J. Jenckse o tom, že jedno vyobrazení vydá za tisíc slov. Jedním takovým vyobrazením bychom mohli čtenářům přiblížit i FF.



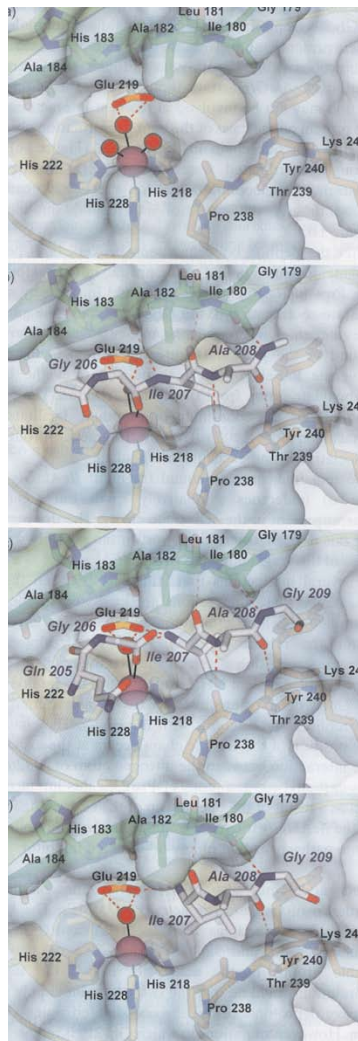
Na logice reakčních mechanismů je konstruován například Jørgensenův program CAMEO (Computer-Assisted Mechanistic Evaluation of Organic Reactions), využitelný k vyvozování průběhu reakcí a jejich produktů ze zadaných eduktů. Také program PEGAS (Program for Efficient Generation of Accessible Synthesis), nabízející náměty modelů reakčních mechanismů na základě konverzí valenčních stavů atomů, je vhodnou nápovědou pro experimentátora studujícího mechanismy reakcí. Široké uplatnění výpočetních metod ovšem posunulo také studium modelování reakčních mechanismů na obdivuhodnou úroveň, a to i v oblasti chemické biologie.

Příkladem za mnohé může být zpracování „momentních snímků“ z enzymologie peptidáz uplatňujících se ve skupině proteinů, maticových metaloproteináz (MPP) se zinkem v aktivním místě katalytického centra (Bertini 2006). MPP jsou třídou mimobuněčných peptidáz, které se podílejí na mnoha různých aktivitách remodelujících tkáň a zprostředkujících mezibuněčné signály. S jejich misfunkcí se setkává lékař u mnoha patologických procesů, od revmatické artritidy po metastázy zhoubného bujení.

Bez zabíhání do podrobností okomentují čtyři nasnímkované sekvence mechanismu enzymové reakce:

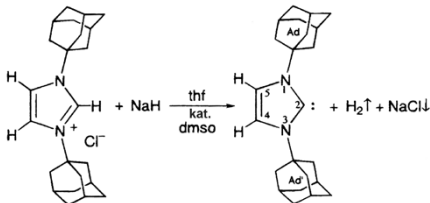
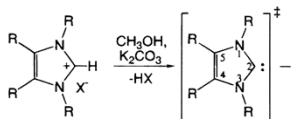
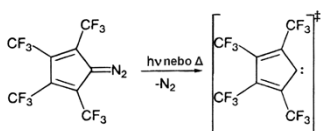
- V neinhibovaném enzymu je koordinována molekula vody silnou H-vazbou na *Glu 219*. V průběhu katalýzy z ní přechází proton na tento *Glu 219* a pochopitelně nukleofilická vzniklého OH^- vzroste.
- Vstupující substrát váže Zn na karboxyl *Gly 206* a otevírá sérii stabilizačních interakcí s proteinem jeho koncovou sekvencí *IleAlaGly*. Hydroxidový anion nukleofilním útokem karboxylu *Gly 206* vytvoří intermediátní *gem*-diol.
- Po zániku peptidické vazby fragment *IleAlaGly* na proteinu a fragment *ProGluGly* je přes karboxyl *Gly 206* koordinován jednou vazbou na Zn centrum.
- Na fragmentu *IleAlaGly* dochází k poměrně malému, ale významnému přesmyku v kavitě aktivního centra. Po uvolnění *ProGluGly* štěpí rostoucí repulze mezi Zn^{2+} iontem a vznikajícím NH_3^+ vede ke vstupu *Ile* hlouběji do kavity a k její hydrofobní interakci s kavitou. Ke změně v uložení postranního řetězce *Ile* dochází na úkor interakce mezi N-atomem *Ala 208* a karboxylovým kyslíkem *Pro 238*, a to v důsledku otevření kavity. Model naznačuje také závislost katalytické aktivity MMP na pH systému.

Pokud jde o elementární kroky sledované v uvedeném systému, jejich princip jsme si zopakovali na str. 209 – odpovídá jim mechanismus Ad_N na $\text{C}=\text{O}$, a *PT*. K uvedení této ukázky mám důvod: jakkoliv je poznání reakčního mechanismu každé reakce chemikovým Mount Everestem, ve výchozí pozici si opakuje „Experimentální data jsou skutečnost. Reakční mechanismus je teorie, kterou z těchto skutečností vyvozujeme“ (Lowry, Richardson). A cílem experimentátorů je přispět k optimální volbě mezi



Připomeňme si ještě, že atom uhlíku se dvěma ne vazebnými elektrony je ve valenčním stavu karbenů $-\text{C}-$, $> \text{C}=\text{C}$ ylidenů, $\text{O}=\text{C}$ oxidu uhelnatého a $-\text{N}=\text{C}$ isokyanidů. Tedy nacházíme, co se sobě podobá...

Ve formě cyklopropenylidenu, jak jste už četli, se karben vyskytuje v mezihvězdném prostoru. Připravit jej v pozemských podmínkách se nezdálo být chemikům schůdné, ovšem o získání stabilních karbenů se snažili, a docela úspěšně, od roku 1970 (Wanzlick, Arduengo a mnoho dalších). Předpokladem stabilizace cyklopropenylidenu bylo a je splnění dvou podmínek: jednak přítomnost dvou účinných EWG substituentů na karbenovém uhlíku a jednak sterická náročnost těchto substituentů. V předeslaném hodnocení karbenů jste si zopakovali, že jde o nukleofilní karbeny. A uvedu několik typů stabilních karbenů a cest k nim.

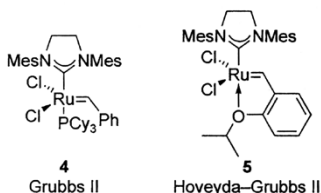


Derivát cyklopropenylidenu se dvěma diisopropylaminovými substituenty připravil Bertrand (2006). Látka snáší zahřívání (t. t. má 109°C s náznamem rozkladu). Mohl by to být krok k syntézám dalších variací sloučenin, jež bloudí vesmírem, v pozemských podmínkách, a třeba i krok k porozumění možnostem jejich vzniku tam.

■ Můžete si prohlédnout ukázkou elektronové hustoty $\rho(r)$ v rovině molekuly 1,3,4,5-tetramethyl-2-ylidenu: Jsou uvedeny σ -vazby kruhu a k methylům, je zřetelný volný pár karbenového uhlíku.



Sloučeniny, jako jsou karbeny a jejich analoga Si (silyleny), Ge (germanyleny), Sn (stanyleny) se dočkaly masivního studia včetně výpočtů reaktivity. Karbeny však nezůstaly dlouho jen teoretickými kuriozitami. Jak ty, které se tvoří při reakcích *in situ*, tak zejména ty upravené pro komerční balení. Dá se říct, že v tomto případě nemusíme mluvit o artefaktech navozených základním výzkumem. Tento výzkum je cílený k praktickému využití.



(Ring-Opening Metathesis Polymerization) také při získávání velkých makrocyclů. Ty aplikace Grubbsových katalyzátorů jsou velice široké, kromě zmíněné metathese olefinů si uved-