

Prof. Rudolf Zahradník osmdesátníkem

Dvacátého října oslavil 80. narozeniny český vědec světové proslulosti, prof. Ing. Rudolf Zahradník, DrSc. Jubilant se narodil v roce 1928 v Bratislavě. V roce 1952 absolvoval Vysokou školu chemicko-technologického inženýrství v Praze. Prvním působištěm prof. Zahradníka byl Ústav hygieny práce a chorob z povolání, kde se věnoval studiu vztahů mezi strukturou a biologickou účinností. Jako jeden z prvních u nás se začal zabývat kvantovou chemií. V roce 1961 přešel na Ústav fyzikální chemie ČSAV, kde byl po řadu let vedoucím oddělení aplikované kvantové chemie. Později vedl v tomto ústavu skupinu teorie chemické reaktivity. V roce 1968 se habilitoval na Přírodovědecké fakultě UK v Praze pro obor fyzikální chemie, profesorem se na téže fakultě stal v roce 1992. V letech 1965–1990 byl hostujícím profesorem na jedenácti univerzitách v Evropě. V roce 1990 se stal ředitelem Ústavu fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského AV ČR. V roce 1993 byl zvolen prvním předsedou Akademie věd České republiky a v roce 2001 jejím čestným předsedou. Za svůj přínos vědě a společnosti byl prof. Zahradník vyznamenán mnoha poctami, v roce 1998 převzal z rukou prezidenta ČR Václava Havla Medaili za zásluhy I. stupně.

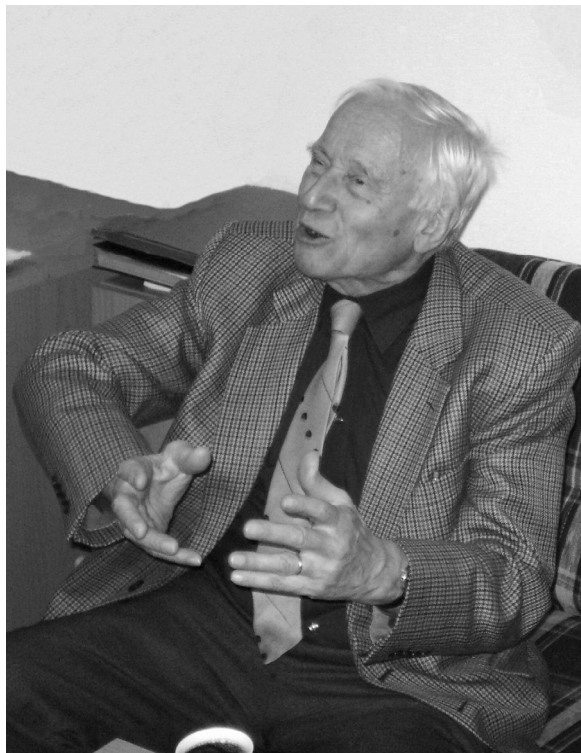
Česká společnost chemická se rozhodla věnovat letošnímu jubileu prof. Zahradníka číslo Chemických listů, které se Vám právě dostává do rukou. Je to v historii časopisu poprvé, kdy je celé číslo věnováno vědecké osobnosti. V databázi Web of Science je uvedeno, že prof. Zahradník uveřejnil v Chemických listech celkem 56 příspěvků, což ho řadí mezi nejlodnější autory tohoto časopisu vůbec. Prof. Zahradník vykonal a koná pro českou chemii a Chemické listy mnoho. Způsobem jemu vlastním strhává v našem elánu a neotřelým slohem, diskuse s ním jsou pro nás stále plné inspirací. Ať ho potěší nejen jemu dedikované číslo, ale i všechna čísla následující!

Jitka Ulrichová a Bohumil Kratochvíl

Rudolf Zahradník: kvantová chemie, česká věda, občanská angažovanost

O Rudolfovi Zahradníkovi bylo už mnoho napsáno zejména u příležitosti jeho životních jubileí. V oslavném životopise bych asi nepřišel s ničím novým a proto uvedu toto speciální číslo Chemických listů několika osobními vzpomínkami.

Rudolfa Zahradníka jsem poznal v roce 1963, kdy jsem chodil na jeho přednášky o kvantové chemii. To byly přednášky úžasné, jiné než mnohých jiných pedagogů Přírodovědecké fakulty UK. Byly to přednášky interaktivní, prezentované s jeho tak charakteristickým zápalem, a hlavně, byly o kvantové chemii, tedy oboru, který byl vlastně téměř na indexu. Ta doba nebyla zas až tak daleko



od časů, kdy kybernetika byla buržoazní pavědou, teorie rezonance se nepřednášela, Lysenkovo učení sice odeznělo, ale o DNA se teprve začínalo přednášet a Heisenbergův princip neurčitosti byl zpochybňován. A proto ten zájem mezi studenty o kvalitní přednášky z kvantové chemie. Také zkouška byla netradiční. V písemné části jsme při řešení příkladů mohli chodit do knihovny a mohli jsme mít k ruce učebnice. Šlo o to najít metodu řešení a už méně o to, jestli se při výpočtu někde udělala chyba.

Později jsem se s Rudolfem Zahradníkem setkával i mimo chemii, protože jsme shodou okolností měli několik společných přátel. A v době, kdy jsem byl redaktorem Chemických listů, byla redakční sekretářkou jeho žena Milena a tak jsme se vidali i prostřednictvím tohoto časopisu.

Nové období v jeho životě nastalo listopadem 1989. Do té doby vědec s politickými problémy se vracel ze zahraničí a všichni, pravděpodobně až na něj, jsme věděli, že bude ředitelem Ústavu fyzikální chemie Akademie věd a spoléhali jsme se na to, že se chopí transformace naší vědy. Vzpomínám si, že jsem před Ústavem organické chemie a biochemie tehdejší ČSAV potkal Petra Čárského, Zahradníkova bývalého studenta, v té době již renomovaného vědce, když s kytkou v ruce ho odjížděl na letiště přivítat a vlastně mu sdělit, co ho čeká.

Snad právě proto, že jsme se blíže znali, mě Rudolf Zahradník oslovil v roce 1993, kdy bylo víceméně jasné, že bude zvolen předsedou Akademie věd, a doporučil mě

Akademickému sněmu ke zvolení do Akademické Rady a později i jako místopředsedu Akademie věd. Byla to doba velkých změn v celé společnosti a samozřejmě i v oblasti vědy. Na Akademii věd se vedly nevybíravé a iracionální útoky, především ze strany odborně slabých výzkumníků, ale i některých politiků a dokonce i renomovaných vědců. V pozadí těchto útoků, které se kupodivu čas od času stále ještě objevují, byla snaha podřítit nejlepší vědecké týmy a osobnosti průměru, případně je přinutit k odchodu z vědy a ušetřené finance si rozdělit. Naštěstí ale v čele Akademie věd stál právě Rudolf Zahradník, který s buldočím úsilím dokázal přesvědčit racionálními argumenty rozhodující lidi, že civilizovaný stát potřebuje vedle kvalitních univerzit i kvalitní instituci neuniverzitního výzkumu. Dnes je to samozřejmě, takové instituce existují ve všech civilizovaných státech, kde se v nich věnují výlučně vědě včetně otevírání nových, zpravidla mezioborových směrů. Ostatně úvahy Jana Evangelisty Purkyně ukazují, že myšlenka na potřebu a vznik Akademie věd v Čechách se formovala už v polovině 19. století.

Rudolf Zahradník se však nevěnoval jen řízení Akademie věd. Jako občan vědomý si přelomové doby často formuloval myšlenky obecné a hlasitě je říkal, někdy k nelibosti politiků. Častěji ale politici jeho argumenty používali – alespoň v tom projevil zdravý rozum.

Za své zásluhy o vědu a o Akademii věd byl Rudolf Zahradník zvolen doživotním čestným předsedou Akademie věd. Ještě než se tak ale stalo, prosadil založení Učené společnosti České republiky. Potřeba této instituce vznikla po tom, kdy byl zrušen institut akademiků a členů korespondentů Akademie věd. Došlo k tomu krátce po politických změnách v roce 1989. Rozhodnutí o tom bylo tehdy obtížné, protože většina akademiků a členů korespondentů byli renomovaní vědci. Bohužel se ale v době normalizace mezi členy Akademie dostaly politické figurky a také lidé sice vědecky vcelku zdatní, ale současně politicky za normalizace příliš angažovaní. Po dlouhých debatách padlo rozhodnutí, že není možné sbor akademiků očistit a že je nutné ho zrušit. Současně ale vznikl problém, protože jsme se stali jedinou zemí s vědeckými ambicemi, která neměla prestižní sbor renomovaných učenců volených v tajné volbě vědeckou komunitou. Řešení bylo nasnadě: obnovit činnost Učené společnosti České republiky, která před válkou existovala, a volit její členy. Na popud Otty Wichterleho a Rudolfa Zahradníka bylo prvních 36 členů jmenováno na Pražském Hradě Prezidentem republiky Václavem Havlem. Od té doby jsou každoročně voleni noví členové striktně na základě jejich vědeckého a morálního renomé. Rudolf Zahradník se stal prvním předsedou Učené společnosti.

Obdivuhodné je to, že se po všech těchto peripetiích vrátil plně ke kvantové chemii a že v Ústavu fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského Akademie věd ČR pilně vědecky pracuje. Je nám k dispozici radou a názorem, ale jenom když je o to požádán. To je, myslím, pro velké osobnosti charakteristické. A tak mi nezbývá než popřát oslavenci mnoho zdraví – o to ostatní nemám starost.

Václav Pačes

Happy birthday, Rudolf!

Facta probant homines.

Profesor Rudolf Zahradník, badatel světové pověsti, skvělý pedagog a zdatný a úspěšný diplomat a organizátor, se letos dožívá svých osmdesátin. Jsem velmi rád, že patřím mezi jeho žáky, kolegy, spoluautory a přátele a je mi velikou ctí, že jsem byl požádán redakcí Chemických listů o Laudatio do tohoto Festschriftu. Není to pro mne snadný úkol, hlavně proto, že po mém odchodu do Kanady, po "bratrské pomoci" v 68. roce, jsem nebyl bezprostředním svědkem jeho nepochybně nesmírně hrdinného chování v době "normalizace" a naše komunikace byly pod "ostře sledovaným" dohledem, který zakazoval i našim někdejšími studentům a spolupracovníkům citovat naše práce. Proto velký časový hiatus v mém příspěvku.

Shodou náhod jsem měl to štěstí poznat Rudolfa Zahradníka ještě co by student na Matematicko-fyzikální fakultě UK v době přípravy mé diplomové práce, týkající se teoretického studia polarografických kinetických proudů, pod vedením Jaroslava Kouteckého. V oné době ještě mnoho chemiků pohlíželo na teorii v duchu otce pozitivismu Augusta Comteho^a jako na dívku, která nepatří do lepší společnosti, takže šéf katedry, Miroslav Kalousek, jakkoli vlivný a benevolentní to člověk, insistoval, že ryze teoretická práce by byla neblahým precedensem. V pohledu zpět to bylo pro mne svým způsobem Boží požehnání, protože jsem tím získal skvělého spoluškolitele, Vladimíra Hanuše – geniálního experimentátora, trpělivého učitele a nedocentelného "vědeckého otce" – a díky mému experimentování jsem se seznámil i s Rudolfem Zahradníkem, tehdy ještě sídlícím v Ústavu hygieny práce a chorob z povolání na Karlově náměstí. Nikdy nezapomenu na moji první návštěvu v jeho laboratoři a na laskavost a velkodušnost, s kterou jsem byl přijat – já prachobyčejný diplomant a on již zasloužilý a uznávaný vědecký pracovník – a kolik času a pomoci mi byl ochoten věnovat. Jenom později jsem poznal, že jsem nebyl žádnou výjimkou a že Rudolf jednal se svými studenty a spolupracovníky jako by patřili k rodinným příslušníkům, tak jak jsem to později zažil na Západě.

Když jsem posléze nastoupil aspiranturu v Ústavu fyzikální chemie, tehdy ještě v Máchově ulici na Královských Vinohradech, a pod vedením Jaroslava Kouteckého se zabýval studiem aplikací kvantové teorie, byl jsem jednoho dne nesmírně potěšen, že Rudolf Zahradník, s kterým jsme již spolupracovali, povede oddělení aplikované kvantové mechaniky. Byl to ovšem především on, kdo přicházel se skvělými nápady a problémy, ke kterým v oné před-computerové éře jsme mohli něco říci. V oné době jsme měli k dispozici pouze mechanické počítačky a pomoc mladých a příličných výpočtářek.

Vřele vzpomínám, jak Rudolf zařídil, že jsme spolu o víkendech mohli používat novou Olivetku na Technice v Dejvicích, kdy jeho zájem a expertýza v sirtých organických látkách nás přivedla ke studiu aromaticity v dibenzothiofenu a benzodithiolyli pomocí jednoduché Hückelovy metody. V zájmu větší produktivity, jeden z nás diktoval a zapisoval potřebná čísla, zatím co druhý je sázel do

počítačky a hlásil výsledky. Únavě jsme předcházeli střídáním obou úloh. Tato značně monotónní mechanická činnost, jejíž celovikendový výsledek provede dnešní PC nebo laptop během pár mikrovteřin, nás ale velice sblížila a netrvalo dlouho, abych důvěrněji poznal skvělou Rudolfovu náтуру a konstatoval resonanci našich filosofických a politických názorů. Později, když jsme již měli možnost používat v nočních směnách monstrózní Ural 1, a později Ural 2, jsme studovali korelaci Hückelova a Pariserova-Parrova-Popleova popisu elektronových spekter p-elektronových systémů.

Rudolf rozhodně přinesl do Ústavu nejen svoji expertýzu a bohaté znalosti, ale pro mne byl neméně významný jeho nebojácný postoj a odvaha nazývat věci pravými jmény. I když dobře věděl, že na sobotních kolektivech v Brdičkově pracovně naslouchá několik uší poplatných režimu, nebál se kritizovat nešvary, které v této “gubernii” – abych použil jeho oblíbeného výrazu – zbytečně ztěžovaly nejen vědeckou práci, ale i každodenní život.

Od roku 1962, kdy se mi podařilo pracovat v Oddělení čisté fyziky (Pure Physics Division) NRCC v Kanadské Ottawě, se naše styky a spolupráce braly rozdílnými cestami. Nicméně jsem nadále s velkou radostí sledoval Rudolfovu velice všestrannou publikační činnost. Vždy jsem obdivoval nápaditost a pestrost problémů studovaných v jeho laboratoři: studium reakční kinetiky, van der Waalsových komplexů, katalytických procesů, spektroskopie všeho druhu jak molekul, tak radikálů, struktury klastrů a jejich interakcí a mnoho dalších. Nejednou jsem si při tom vzpomněl na jednu malou interní konferenci na zámku v Liblicích, někdy na přelomu 50. a 60. let, jejímž jedním z cílů bylo prohloubení spolupráce s organickými chemiky. Při postkonferenčním *Nachsitzung* při sklence vína a obvyklého škádlení mezi zástupci experimentu a teorie, Dr. Josef Rudinger z Šormova ústavu, již tehdy velice renomovaný pionýr v syntéze peptidů, oslovil Dr. Zahradníka zhruba v tomto smyslu: “Pane kolego, vy jste přece velice úspěšný a nadějný organik. Co Vás přivádí na ono teoretické sces-tí?” I když v oné době možnosti aplikace kvantové teorie byly velmi omezené díky, z dnešního pohledu velice primitivní, výpočtové technice, Rudolfova odpověď byla profetická: “Vážený pane kolego, jsem přesvědčen, že v dohledné budoucnosti organický chemik, který se nevyzná alespoň v rudimentech kvantové chemie, si nebude schopen přečíst podstatnou část literatury svého oboru”. Jak prozíravá byla jeho slova! Tak, na příklad, letošní konference WATOC (World Association of Theoretical Organic Chemists) v australském Sydney má na programu takřka 200 plenárních a pozvaných přednášek, nemluvě o stovkách ostatních prezentací a posterů.

Jak jsem již naznačil, naše kontakty s Rudolfem po 68. roce byly velmi handicapovány jak všeobecným politickým

klimatem, tak tehdejším vedením Ústavu. Mně a mojí ženě, díky odsouzení a konfiskaci veškerého majetku, byla zne-možněna návštěva domova, včetně pohřbu členů rodiny, neb jsme kategoricky odmítli posloužit vyzvědačským sna-hám našich zastupitelských úřadů spojených s tak zvaným “vyvázáním”. Proto naše setkání byla omezena na příleži-tostné konference (kanadská konference v Montrealu, workshop na oslavu Michlových 50. narozenin v texaském Austinu, nebo pacifická konference v Honolulu na Hawa-ji). O to více jsme proto uvítali pád komunistické diktatury, která nám umožnila obnovit naše styky. Naše cesty do Pra-hy v 90. letech a návštěva Rudolfa a Mileny Zahradniko-vých ve Waterloo v té době byly pro nás opravdovým svát-kem, jakož i později udělení čestného doktorátu Rudolfovi naší Universitou v roce 2002, malý to příspěvek do jeho dlouhé a vznešené řady vědeckých uznání, poct, medailí, čestných doktorátů, hostujících profesur a členství v prestižních Akademiích a Institutích.

Po pádu starého režimu si Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského nemohl vybrat povolanejšího ředitele a o pár let později rovněž tak Akademie věd ČR. Jeho neposkvrněný charakter za dob minulého režimu, jeho nevyčerpatelná energie, jeho elán a přímo nakažlivý optimismus, stejně jako jeho nekompromisní a zásadní postoj jak ve vědeckých, tak morál-ních hodnotách byl nepochybně rozhodující silou, která byla potřebná k renesanci mezilidských vztahů na vědeckých pra-covištích a tím i vědy samotné. Jemu patří i zásluha za spo-luzaložení Učené společnosti, která krácejíc ve šlépějích Krá-lovské české společnosti, nahradila dřívější neblaze politicky ovlivněný sbor Akademiků.

Na závěr bych jen rád zdůraznil, že Rudolf Zahradník je nejen světově proslulým učencem, jehož práce a mono-grafie zná každý, kdo pracuje v jeho oboru, ale rovněž i zcela jedinečným člověkem, osobou která – jak říkala moje babička – se musí hledat se svíčkou v ruce. Rudolf je nejen zářný “role model” pro mladé i staré adepty vědy, ale rovněž humanista nebývale širokých zájmů a intelektu-ál v tom nejlepší slova smyslu, milovník umění, přírody a vybraných mravů, ale neústupný odpůrce vši vulgarity a pseudovědy, sofistikovaný gourmet ale žádný gourmand, exemplární a graciózní hostitel a vzácný a věčný host; jedním slovem renesanční gentleman, velevzácný člověk v dnešní době konzumerismu a zvrácených hodnot.

Milý Rudolf, dovol mi, abych při příležitosti Tvých osmdesátin projevil svůj vřelý obdiv a uznání Tvých neo-byčejných zásluh o naši vědu a její instituce, a popřál Ti do budoucna ještě mnoho produktivních let v pevném zdra-ví, plných osobního štěstí a spokojenosti, jakož i Tvě odda-né a vždy Tě podporující choti Mileně. Fama semper vivat!
Many happy returns, Rudolf!

Josef Paldus

(*) ... Veškerou snahu použít matematické metody pro studium chemických problémů musíme považovat za hluboce iracio-nální, protivící se jejímu fenomenologickému duchu zavedení matematické analýzy do chemie by způsobilo nedozírné škody a rychlou degeneraci této disciplíny (A. Comte, Cours de Philosophie Positive, 1838; volný překlad).

**K 80. narodeninám
prof. Ing. Rudolfa Zahradníka, Dr.Sc**

Špičkový reprezentant českej vedeckej ako i celospoločenskej kultúry, autor viac ako 350 vedeckých publikácií a 9 monografií z oblasti kvantovej chémie, teórie chemickej reaktivity, molekulových orbitálov, slabých medzimolekulových interakcií a najmä katalýzy, prof. Rudolf Zahradník, je celosvetovo akceptovaný, čoho vyjadrením je aj udelenie viacerých čestných doktorátov rôznymi svetovými univerzitami.

V roku 2002 pri udeľovaní čestného doktorátu na Komenského univerzite v Bratislave vo svojej prednáške na tému: „O smyslu bytí“ konštatuje: „Ač si dovedu vážiť vldnosť, at' príjdu odkudkoli, přátelský stisk ruky v rod-ném městě může jen málo událostí překonat. Odtud moje vděčnost Komenského univerzité. Nebi i Vám za ten výj-iměčný uzlový bod svého života děkuji.“

Teší nás, že tento významný český bádateľ patrí i Bra-tislave, kde sa narodil 20. novembra 1928. Prežil tu sedem rokov a po premiestnení jeho otca (profesionálneho voja-ka) potom ďalšie tri pekné roky v Piešťanoch. Na svoje detstvo veľmi rád spomína, avšak prišiel rok 1938 a nasle-doval odchod rodiny do Prahy. Celú Európu čaká dlhé obdobie dvoch totalít.

Ako koordinátori štátnych výskumných úloh sa s Ru-dolfom stretávame v Prahe, kde do nášho postupne sa rodiaceho priateľského vzťahu vstupujú i naše manželky. Milena pomáha pri spracovávaní vedeckých publikácií a z času na čas nás pozývajú na návštevu do milovanej chatky a záhradky v Županoviciach.

Prajem Ti, milý Rudolf, k Tvojmu významnému život-nému jubileu 80 rokov, veľa dobrého zdravia, radosti z bytia spolu s Tvojou milovanou manželkou a rodinou a denne aspoň jeden úsmev na Vašej tvári.

Ďakujem Ti za venovanie Tvojej publikácie „Za vlá-du rozumu“ (2002) vystihujúcej Tvoje celoživotné úsilie vo svete vedy, politiky a spoločenských vzťahov, podobne aj za Tvoj 245-stranový „Laboratorní denník – Zač sme bojovali“ (2007). Je to akási biblia českej vedeckej histó-rie z pohľadu ČAV ako i riaditeľa Heyrovského ústavu fyzikálnej chémie.

Len pred nedávnom sme dostali spoločný dar: „Stověžatou Prahu na Vltavě“ a Tvoje rodné mesto „Bratislavu na Dunaji“ už nerozdeľujú neprirodzené hranice.

Alexander Tkáč

Angela Merkel und Joachim Sauer

Berlin, Oktober 2008

Lieber Rudolf,

wir gratulieren Dir herzlich zu Deinem 80. Ge-burtstag und wünschen Dir und Deiner Frau Milena viele weitere gesunde gemeinsame Jahre. Deine Verdienste als Wissenschaftler und für die Wissenschaft werden an an-derer Stelle – auch in diesem Heft - gewürdigt. Wir möchten Dir heute für den Enthusiasmus danken, mit dem Du uns – wie viele vor uns und manche nach uns - in der Begeiste-rung für die Quantenchemie bestärkt hast, aber auch für das Beispiel einer unabhängigen Existenz in politisch be-drückenden Zeiten. Das war nicht weniger wichtig als die anregende wissenschaftliche Atmosphäre in Deiner Umge-bung in Prag und die gemeinsam geschriebenen Publikati-onen. Wir erinnern uns mit Dankbarkeit an die zahlreichen Abende und Nachmittage in Eurer Wohnung mit Gleichge-sinnten aus West und Ost. Wir waren uns einig, dass diese Systeme hinter der Mauer nicht auf Dauer bestehen könn-ten, aber auch als Dein 60. Geburtstag mit einer Konfe-renz in der slovakischen Hohen Tatra begangen wurde, wussten wir nicht, dass die Mauer so schnell fallen würde und demokratische Verhältnisse so nahe waren. Wir freuen uns, dass Du die tschechische Wissenschaft noch viele Jahre in verantwortlichen Stellungen fördern konntest, und dass Du bis heute eine unerschöpfliche Quelle anstecken-der Begeisterung geblieben bist.

Herzlichen Dank an Dich und Milena und alles Gute,

Angela + Joachim

Prof. Rudolf Zahradník osmdesátníkem

Dvacátého října oslavil 80. narozeniny český vědec světové proslulosti, prof. Ing. Rudolf Zahradník, DrSc. Jubilant se narodil v roce 1928 v Bratislavě. V roce 1952 absolvoval Vysokou školu chemicko-technologického inženýrství v Praze. Prvním působištěm prof. Zahradníka byl Ústav hygieny práce a chorob z povolání, kde se věnoval studiu vztahů mezi strukturou a biologickou účinností. Jako jeden z prvních u nás se začal zabývat kvantovou chemií. V roce 1961 přešel na Ústav fyzikální chemie ČSAV, kde byl po řadu let vedoucím oddělení aplikované kvantové chemie. Později vedl v tomto ústavu skupinu teorie chemické reaktivity. V roce 1968 se habilitoval na Přírodovědecké fakultě UK v Praze pro obor fyzikální chemie, profesorem se na téže fakultě stal v roce 1992. V letech 1965–1990 byl hostujícím profesorem na jedenácti univerzitách v Evropě. V roce 1990 se stal ředitelem Ústavu fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského AV ČR. V roce 1993 byl zvolen prvním předsedou Akademie věd České republiky a v roce 2001 jejím čestným předsedou. Za svůj přínos vědě a společnosti byl prof. Zahradník vyznamenán mnoha poctami, v roce 1998 převzal z rukou prezidenta ČR Václava Havla Medaili za zásluhy I. stupně.

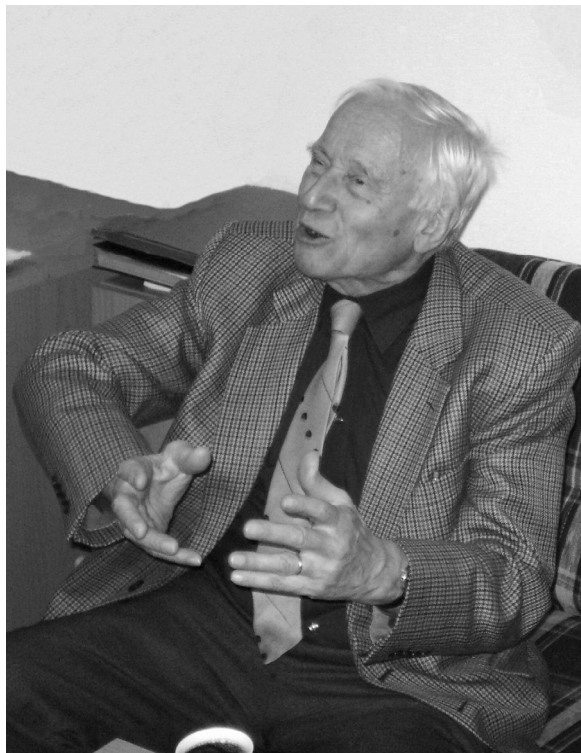
Česká společnost chemická se rozhodla věnovat letošnímu jubileu prof. Zahradníka číslo Chemických listů, které se Vám právě dostává do rukou. Je to v historii časopisu poprvé, kdy je celé číslo věnováno vědecké osobnosti. V databázi Web of Science je uvedeno, že prof. Zahradník uveřejnil v Chemických listech celkem 56 příspěvků, což ho řadí mezi nejlodnější autory tohoto časopisu vůbec. Prof. Zahradník vykonal a koná pro českou chemii a Chemické listy mnoho. Způsobem jemu vlastním strhává v našem elánu a neotřelým slohem, diskuse s ním jsou pro nás stále plné inspirací. Ať ho potěší nejen jemu dedikované číslo, ale i všechna čísla následující!

Jitka Ulrichová a Bohumil Kratochvíl

Rudolf Zahradník: kvantová chemie, česká věda, občanská angažovanost

O Rudolfovi Zahradníkovi bylo už mnoho napsáno zejména u příležitosti jeho životních jubileí. V oslavném životopise bych asi nepřišel s ničím novým a proto uvedu toto speciální číslo Chemických listů několika osobními vzpomínkami.

Rudolfa Zahradníka jsem poznal v roce 1963, kdy jsem chodil na jeho přednášky o kvantové chemii. To byly přednášky úžasné, jiné než mnohých jiných pedagogů Přírodovědecké fakulty UK. Byly to přednášky interaktivní, prezentované s jeho tak charakteristickým zápalem, a hlavně, byly o kvantové chemii, tedy oboru, který byl vlastně téměř na indexu. Ta doba nebyla zas až tak daleko



od časů, kdy kybernetika byla buržoazní pavědou, teorie rezonance se nepřednášela, Lysenkovo učení sice odeznělo, ale o DNA se teprve začínalo přednášet a Heisenbergův princip neurčitosti byl zpochybňován. A proto ten zájem mezi studenty o kvalitní přednášky z kvantové chemie. Také zkouška byla netradiční. V písemné části jsme při řešení příkladů mohli chodit do knihovny a mohli jsme mít k ruce učebnice. Šlo o to najít metodu řešení a už méně o to, jestli se při výpočtu někde udělala chyba.

Později jsem se s Rudolfem Zahradníkem setkával i mimo chemii, protože jsme shodou okolností měli několik společných přátel. A v době, kdy jsem byl redaktorem Chemických listů, byla redakční sekretářkou jeho žena Milena a tak jsme se vidali i prostřednictvím tohoto časopisu.

Nové období v jeho životě nastalo listopadem 1989. Do té doby vědec s politickými problémy se vracel ze zahraničí a všichni, pravděpodobně až na něj, jsme věděli, že bude ředitelem Ústavu fyzikální chemie Akademie věd a spoléhali jsme se na to, že se chopí transformace naší vědy. Vzpomínám si, že jsem před Ústavem organické chemie a biochemie tehdejší ČSAV potkal Petra Čárského, Zahradníkova bývalého studenta, v té době již renomovaného vědce, když s kytkou v ruce ho odjížděl na letiště přivítat a vlastně mu sdělit, co ho čeká.

Snad právě proto, že jsme se blíže znali, mě Rudolf Zahradník oslovil v roce 1993, kdy bylo víceméně jasné, že bude zvolen předsedou Akademie věd, a doporučil mě

Akademickému sněmu ke zvolení do Akademické Rady a později i jako místopředsedu Akademie věd. Byla to doba velkých změn v celé společnosti a samozřejmě i v oblasti vědy. Na Akademii věd se vedly nevybíravé a iracionální útoky, především ze strany odborně slabých výzkumníků, ale i některých politiků a dokonce i renomovaných vědců. V pozadí těchto útoků, které se kupodivu čas od času stále ještě objevují, byla snaha podřítit nejlepší vědecké týmy a osobnosti průměru, případně je přinutit k odchodu z vědy a ušetřené finance si rozdělit. Naštěstí ale v čele Akademie věd stál právě Rudolf Zahradník, který s buldočím úsilím dokázal přesvědčit racionálními argumenty rozhodující lidi, že civilizovaný stát potřebuje vedle kvalitních univerzit i kvalitní instituci neuniverzitního výzkumu. Dnes je to samozřejmě, takové instituce existují ve všech civilizovaných státech, kde se v nich věnují výlučně vědě včetně otevírání nových, zpravidla mezioborových směrů. Ostatně úvahy Jana Evangelisty Purkyně ukazují, že myšlenka na potřebu a vznik Akademie věd v Čechách se formovala už v polovině 19. století.

Rudolf Zahradník se však nevěnoval jen řízení Akademie věd. Jako občan vědomý si přelomové doby často formuloval myšlenky obecné a hlasitě je říkal, někdy k nelibosti politiků. Častěji ale politici jeho argumenty používali – alespoň v tom projevil zdravý rozum.

Za své zásluhy o vědu a o Akademii věd byl Rudolf Zahradník zvolen doživotním čestným předsedou Akademie věd. Ještě než se tak ale stalo, prosadil založení Učené společnosti České republiky. Potřeba této instituce vznikla po tom, kdy byl zrušen institut akademiků a členů korespondentů Akademie věd. Došlo k tomu krátce po politických změnách v roce 1989. Rozhodnutí o tom bylo tehdy obtížné, protože většina akademiků a členů korespondentů byli renomovaní vědci. Bohužel se ale v době normalizace mezi členy Akademie dostaly politické figurky a také lidé sice vědecky vcelku zdatní, ale současně politicky za normalizace příliš angažovaní. Po dlouhých debatách padlo rozhodnutí, že není možné sbor akademiků očistit a že je nutné ho zrušit. Současně ale vznikl problém, protože jsme se stali jedinou zemí s vědeckými ambicemi, která neměla prestižní sbor renomovaných učenců volených v tajné volbě vědeckou komunitou. Řešení bylo nasnadě: obnovit činnost Učené společnosti České republiky, která před válkou existovala, a volit její členy. Na popud Otty Wichterleho a Rudolfa Zahradníka bylo prvních 36 členů jmenováno na Pražském Hradě Prezidentem republiky Václavem Havlem. Od té doby jsou každoročně voleni noví členové striktně na základě jejich vědeckého a morálního renomé. Rudolf Zahradník se stal prvním předsedou Učené společnosti.

Obdivuhodné je to, že se po všech těchto peripetiích vrátil plně ke kvantové chemii a že v Ústavu fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského Akademie věd ČR pilně vědecky pracuje. Je nám k dispozici radou a názorem, ale jenom když je o to požádán. To je, myslím, pro velké osobnosti charakteristické. A tak mi nezbývá než popřát oslavenci mnoho zdraví – o to ostatní nemám starost.

Václav Pačes

Happy birthday, Rudolf!

Facta probant homines.

Profesor Rudolf Zahradník, badatel světové pověsti, skvělý pedagog a zdatný a úspěšný diplomat a organizátor, se letos dožívá svých osmdesátin. Jsem velmi rád, že patřím mezi jeho žáky, kolegy, spoluautory a přátele a je mi velikou ctí, že jsem byl požádán redakcí Chemických listů o Laudatio do tohoto Festschriftu. Není to pro mne snadný úkol, hlavně proto, že po mém odchodu do Kanady, po "bratrské pomoci" v 68. roce, jsem nebyl bezprostředním svědkem jeho nepochybně nesmírně hrdinného chování v době "normalizace" a naše komunikace byly pod "ostře sledovaným" dohledem, který zakazoval i našim někdejšími studentům a spolupracovníkům citovat naše práce. Proto velký časový hiatus v mém příspěvku.

Shodou náhod jsem měl to štěstí poznat Rudolfa Zahradníka ještě co by student na Matematicko-fyzikální fakultě UK v době přípravy mé diplomové práce, týkající se teoretického studia polarografických kinetických proudů, pod vedením Jaroslava Kouteckého. V oné době ještě mnoho chemiků pohlíželo na teorii v duchu otce pozitivismu Augusta Comteho^a jako na dívku, která nepatří do lepší společnosti, takže šéf katedry, Miroslav Kalousek, jakkoli vlivný a benevolentní to člověk, insistoval, že ryze teoretická práce by byla neblahým precedensem. V pohledu zpět to bylo pro mne svým způsobem Boží požehnání, protože jsem tím získal skvělého spoluškolitele, Vladimíra Hanuše – geniálního experimentátora, trpělivého učitele a nedocentelného "vědeckého otce" – a díky mému experimentování jsem se seznámil i s Rudolfem Zahradníkem, tehdy ještě sídlícím v Ústavu hygieny práce a chorob z povolání na Karlově náměstí. Nikdy nezapomenu na moji první návštěvu v jeho laboratoři a na laskavost a velkodušnost, s kterou jsem byl přijat – já prachobyčejný diplomant a on již zasloužilý a uznávaný vědecký pracovník – a kolik času a pomoci mi byl ochoten věnovat. Jenom později jsem poznal, že jsem nebyl žádnou výjimkou a že Rudolf jednal se svými studenty a spolupracovníky jako by patřili k rodinným příslušníkům, tak jak jsem to později zažil na Západě.

Když jsem posléze nastoupil aspiranturu v Ústavu fyzikální chemie, tehdy ještě v Máchově ulici na Královských Vinohradech, a pod vedením Jaroslava Kouteckého se zabýval studiem aplikací kvantové teorie, byl jsem jednoho dne nesmírně potěšen, že Rudolf Zahradník, s kterým jsme již spolupracovali, povede oddělení aplikované kvantové mechaniky. Byl to ovšem především on, kdo přicházel se skvělými nápady a problémy, ke kterým v oné před-computerové éře jsme mohli něco říci. V oné době jsme měli k dispozici pouze mechanické počítačky a pomoc mladých a příličných výpočtářek.

Vřele vzpomínám, jak Rudolf zařídil, že jsme spolu o víkendech mohli používat novou Olivetku na Technice v Dejvicích, kdy jeho zájem a expertýza v sirtých organických látkách nás přivedla ke studiu aromaticity v dibenzothiofenu a benzodithiylu pomocí jednoduché Hückelovy metody. V zájmu větší produktivity, jeden z nás diktoval a zapisoval potřebná čísla, zatím co druhý je sázel do

počítačky a hlásil výsledky. Únavě jsme předcházeli střídáním obou úloh. Tato značně monotónní mechanická činnost, jejíž celovikendový výsledek provede dnešní PC nebo laptop během pár mikrovteřin, nás ale velice sblížila a netrvalo dlouho, abych důvěrněji poznal skvělou Rudolfovu náтуру a konstatoval resonanci našich filosofických a politických názorů. Později, když jsme již měli možnost používat v nočních směnách monstrózní Ural 1, a později Ural 2, jsme studovali korelaci Hückelova a Pariserova-Parrova-Popleova popisu elektronových spekter p-elektronových systémů.

Rudolf rozhodně přinesl do Ústavu nejen svoji expertýzu a bohaté znalosti, ale pro mne byl neméně významný jeho nebojácný postoj a odvaha nazývat věci pravými jmény. I když dobře věděl, že na sobotních kolektivech v Brdičkově pracovně naslouchá několik uší poplatných režimu, nebál se kritizovat nešvary, které v této “gubernii” – abych použil jeho oblíbeného výrazu – zbytečně ztěžovaly nejen vědeckou práci, ale i každodenní život.

Od roku 1962, kdy se mi podařilo pracovat v Oddělení čisté fyziky (Pure Physics Division) NRCC v Kanadské Ottawě, se naše styky a spolupráce braly rozdílnými cestami. Nicméně jsem nadále s velkou radostí sledoval Rudolfovu velice všestrannou publikační činnost. Vždy jsem obdivoval nápaditost a pestrost problémů studovaných v jeho laboratoři: studium reakční kinetiky, van der Waalsových komplexů, katalytických procesů, spektroskopie všeho druhu jak molekul, tak radikálů, struktury klastrů a jejich interakcí a mnoho dalších. Nejednou jsem si při tom vzpomněl na jednu malou interní konferenci na zámku v Liblicích, někdy na přelomu 50. a 60. let, jejímž jedním z cílů bylo prohloubení spolupráce s organickými chemiky. Při postkonferenčním *Nachsitzung* při sklence vína a obvyklého škádlení mezi zástupci experimentu a teorie, Dr. Josef Rudinger z Šormova ústavu, již tehdy velice renomovaný pionýr v syntéze peptidů, oslovil Dr. Zahradníka zhruba v tomto smyslu: “Pane kolego, vy jste přece velice úspěšný a nadějný organik. Co Vás přivádí na ono teoretické sces-tí?” I když v oné době možnosti aplikace kvantové teorie byly velmi omezené díky, z dnešního pohledu velice primitivní, výpočtové technice, Rudolfova odpověď byla profetická: “Vážený pane kolego, jsem přesvědčen, že v dohledné budoucnosti organický chemik, který se nevyzná alespoň v rudimentech kvantové chemie, si nebude schopen přečíst podstatnou část literatury svého oboru”. Jak prozíravá byla jeho slova! Tak, na příklad, letošní konference WATOC (World Association of Theoretical Organic Chemists) v australském Sydney má na programu takřka 200 plenárních a pozvaných přednášek, nemluvě o stovkách ostatních prezentací a posterů.

Jak jsem již naznačil, naše kontakty s Rudolfem po 68. roce byly velmi handicapovány jak všeobecným politickým

klimatem, tak tehdejším vedením Ústavu. Mně a mojí ženě, díky odsouzení a konfiskaci veškerého majetku, byla zne-možněna návštěva domova, včetně pohřbu členů rodiny, neb jsme kategoricky odmítli posloužit vyzvědačským sna-hám našich zastupitelských úřadů spojených s tak zvaným “vyvázáním”. Proto naše setkání byla omezena na příleži-tostné konference (kanadská konference v Montrealu, workshop na oslavu Michlových 50. narozenin v texaském Austinu, nebo pacifická konference v Honolulu na Hawa-ji). O to více jsme proto uvítali pád komunistické diktatury, která nám umožnila obnovit naše styky. Naše cesty do Pra-hy v 90. letech a návštěva Rudolfa a Mileny Zahradniko-vých ve Waterloo v té době byly pro nás opravdovým svát-kem, jakož i později udělení čestného doktorátu Rudolfovi naší Universitou v roce 2002, malý to příspěvek do jeho dlouhé a vznešené řady vědeckých uznání, poct, medailí, čestných doktorátů, hostujících profesur a členství v prestižních Akademiích a Institutích.

Po pádu starého režimu si Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského nemohl vybrat povolanejšího ředitele a o pár let později rovněž tak Akademie věd ČR. Jeho neposkvrněný charakter za dob minulého režimu, jeho nevyčerpatelná energie, jeho elán a přímo nakažlivý optimismus, stejně jako jeho nekompromisní a zásadní postoj jak ve vědeckých, tak morál-ních hodnotách byl nepochybně rozhodující silou, která byla potřebná k renesanci mezilidských vztahů na vědeckých pra-covištích a tím i vědy samotné. Jemu patří i zásluha za spo-luzaložení Učené společnosti, která krácejíc ve šlépějích Krá-lovské české společnosti, nahradila dřívější neblaze politicky ovlivněný sbor Akademiků.

Na závěr bych jen rád zdůraznil, že Rudolf Zahradník je nejen světově proslulým učencem, jehož práce a mono-grafie zná každý, kdo pracuje v jeho oboru, ale rovněž i zcela jedinečným člověkem, osobou která – jak říkala moje babička – se musí hledat se svíčkou v ruce. Rudolf je nejen zářný “role model” pro mladé i staré adepty vědy, ale rovněž humanista nebývale širokých zájmů a intelektu-ál v tom nejlepší slova smyslu, milovník umění, přírody a vybraných mravů, ale neústupný odpůrce vši vulgarity a pseudovědy, sofistikovaný gourmet ale žádný gourmand, exemplární a graciózní hostitel a vzácný a vděčný host; jedním slovem renesanční gentleman, velevzácný člověk v dnešní době konzumerismu a zvrácených hodnot.

Milý Rudolf, dovol mi, abych při příležitosti Tvých osmdesátin projevil svůj vřelý obdiv a uznání Tvých neo-byčejných zásluh o naši vědu a její instituce, a popřál Ti do budoucna ještě mnoho produktivních let v pevném zdra-ví, plných osobního štěstí a spokojenosti, jakož i Tvě odda-né a vždy Tě podporující choti Mileně. Fama semper vivat!
Many happy returns, Rudolf!

Josef Paldus

(*) ... Veškerou snahu použít matematické metody pro studium chemických problémů musíme považovat za hluboce iracio-nální, protivící se jejímu fenomenologickému duchu zavedení matematické analýzy do chemie by způsobilo nedozírné škody a rychlou degeneraci této disciplíny (A. Comte, *Cours de Philosophie Positive*, 1838; volný překlad).

**K 80. narodeninám
prof. Ing. Rudolfa Zahradníka, Dr.Sc**

Špičkový reprezentant českej vedeckej ako i celospoločenskej kultúry, autor viac ako 350 vedeckých publikácií a 9 monografií z oblasti kvantovej chémie, teórie chemickej reaktivity, molekulových orbitálov, slabých medzimolekulových interakcií a najmä katalýzy, prof. Rudolf Zahradník, je celosvetovo akceptovaný, čoho vyjadrením je aj udelenie viacerých čestných doktorátov rôznymi svetovými univerzitami.

V roku 2002 pri udeľovaní čestného doktorátu na Komenského univerzite v Bratislave vo svojej prednáške na tému: „O smyslu bytí“ konštatuje: „Ač si dovedu vážiť vldnosť, at' príjdu odkudkoli, přátelský stisk ruky v rod-ném městě může jen málo událostí překonat. Odtud moje vděčnost Komenského univerzité. Nebi i Vám za ten výji-měčný uzlový bod svého života děkuji.“

Teší nás, že tento významný český bádateľ patrí i Bra-tislave, kde sa narodil 20. novembra 1928. Prežil tu sedem rokov a po premiestnení jeho otca (profesionálneho voja-ka) potom ďalšie tri pekné roky v Piešťanoch. Na svoje detstvo veľmi rád spomína, avšak prišiel rok 1938 a nasle-doval odchod rodiny do Prahy. Celú Európu čaká dlhé obdobie dvoch totalít.

Ako koordinátori štátnych výskumných úloh sa s Ru-dolfom stretávame v Prahe, kde do nášho postupne sa rodiaceho priateľského vzťahu vstupujú i naše manželky. Milena pomáha pri spracovávaní vedeckých publikácií a z času na čas nás pozývajú na návštevu do milovanej chatky a záhradky v Županoviciach.

Prajem Ti, milý Rudolf, k Tvojmu významnému život-nému jubileu 80 rokov, veľa dobrého zdravia, radosti z bytia spolu s Tvojou milovanou manželkou a rodinou a denne aspoň jeden úsmev na Vašej tvári.

Ďakujem Ti za venovanie Tvojej publikácie „Za vlá-du rozumu“ (2002) vystihujúcej Tvoje celoživotné úsilie vo svete vedy, politiky a spoločenských vzťahov, podobne aj za Tvoj 245-stranový „Laboratorní denník – Zač sme bojovali“ (2007). Je to akási biblia českej vedeckej histó-rie z pohľadu ČAV ako i riaditeľa Heyrovského ústavu fyzikálnej chémie.

Len pred nedávnom sme dostali spoločný dar: „Stověžatou Prahu na Vltavě“ a Tvoje rodné mesto „Bratislavu na Dunaji“ už nerozdeľujú neprirodzené hranice.

Alexander Tkáč

Angela Merkel und Joachim Sauer

Berlin, Oktober 2008

Lieber Rudolf,

wir gratulieren Dir herzlich zu Deinem 80. Ge-burtstag und wünschen Dir und Deiner Frau Milena viele weitere gesunde gemeinsame Jahre. Deine Verdienste als Wissenschaftler und für die Wissenschaft werden an an-derer Stelle – auch in diesem Heft - gewürdigt. Wir möchten Dir heute für den Enthusiasmus danken, mit dem Du uns – wie viele vor uns und manche nach uns - in der Begeiste-rung für die Quantenchemie bestärkt hast, aber auch für das Beispiel einer unabhängigen Existenz in politisch be-drückenden Zeiten. Das war nicht weniger wichtig als die anregende wissenschaftliche Atmosphäre in Deiner Umge-bung in Prag und die gemeinsam geschriebenen Publikati-onen. Wir erinnern uns mit Dankbarkeit an die zahlreichen Abende und Nachmittage in Eurer Wohnung mit Gleichge-sinnten aus West und Ost. Wir waren uns einig, dass diese Systeme hinter der Mauer nicht auf Dauer bestehen könn-ten, aber auch als Dein 60. Geburtstag mit einer Konfe-renz in der slovakischen Hohen Tatra begangen wurde, wussten wir nicht, dass die Mauer so schnell fallen würde und demokratische Verhältnisse so nahe waren. Wir freuen uns, dass Du die tschechische Wissenschaft noch viele Jahre in verantwortlichen Stellungen fördern konntest, und dass Du bis heute eine unerschöpfliche Quelle anstecken-der Begeisterung geblieben bist.

Herzlichen Dank an Dich und Milena und alles Gute,

Angela + Joachim

AB INITIO VÝPOČTY V CHEMII PO 28 LETECH**PETR ČÁRSKY^a a MIROSLAV URBAN^b**

^a Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského, Akademie věd České republiky, v.v.i., Dolejškova 3, 182 23 Praha 8, Česká republika ^b Katedra fyzikálnej a teoretickej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovenská republika carsky@jh-inst.cas.cz, urban@fns.uniba.sk

Došlo 18.3.08, přijato 18.8.08.

Klíčová slova: kvantová chemie, výpočty *ab initio*

Věnováno profesoru Rudolfovi Zahradníkovi k osmdesátým narozeninám.

Obsah

1. Úvod
2. Stručný přehled nejdůležitějších pojmů a nejpoužívanějších zkratk
3. Shrnutí vývoje v letech 1980–2008
 - 3.1. Témata do značné míry uzavřená
 - 3.2. Nové problémy
4. Výhled do nejbližších let
5. Závěr

1. Úvod

Svůj článek musíme začít omluvou Alexandru Dumasovi za parafrázi názvu jeho slavného díla¹. Uplynulo totiž 28 let od vydání naší knížky² „Ab Initio Calculations“ a prof. Zahradník nás v poslední době opakovaně nabádal, abychom pro Chemické listy napsali článek, jakýsi doplněk k této knížce, který by shrnul naše poznatky o současném stavu v oboru a zejména pak odhad vývoje pro nejbližší léta. Přes naši úctu k panu profesorovi jsme k takovému počínání měli pramálo chuti. Ne snad pro svou pohodlnost, ale pro neschopnost úkolu. Na konci sedmdesátých let bylo totiž možné obsáhnout téměř veškeré dění v oboru. V současnosti se nám to však jeví jako nemožné, a obávali jsme se, že jakýkoliv pokus o shrnutí současného stavu by byl nepřiměřeně ovlivněn našimi neúplnými znalostmi a osobními zájmy, a tudíž i náhodným výběrem látky pro zpracování. Nicméně, když redakce Chemických listů pojala úmysl věnovat celé číslo jubileu pana profesora, usoudili jsme, že bychom se přece jen o to mohli pokusit a nabídli jsme proto do čísla tento svůj příspěvek. Chtěli bychom tímto poděkovat panu profesorovi za jeho zájem a povzbuzení, kterého se nám dostávalo a bez kterého by

se těžko dostaly *ab initio* výpočty do povědomí české a slovenské chemické komunity v předstihu před řadou jiných evropských zemí.

Teorii chemické vazby Heitlera a Londona z roku 1927 a následně formulovanou teorií molekulových orbitalů Mullikena a Hunda považujeme za zrod kvantové chemie, tedy moderní teorie chemické vazby založené na kvantové fyzice. Od těchto pionýrských let došlo k obdivuhodnému pokroku. Rozvoj teorie a nebývalý růst výkonnosti počítačů v druhé polovině minulého století vedly k rychlému vývoji aplikací kvantové chemie a vzestupu významu počítačové chemie. Zatímco do konce šedesátých let dominovaly v kvantové chemii semiempirické metody, ve kterých se některé parametry teorie fitovaly na experimentální data, dnes dominují *ab initio* metody. Pod pojmem "*ab initio*" metody v teoretické a počítačové chemii podle ustáleného názoru většiny odborníků rozumíme metody, které vycházejí ze základních přírodních zákonů, jmenovitě teoretické fyziky, bez použití dalších, nefyzikálních předpokladů a empirických aproximací. Základním kamenem nerelativistických nebo relativistických *ab initio* metod je řešení mnohočásticové Schrödingerovy nebo Diracovy rovnice, při nichž nezanedbáváme žádné integrály a ani si jejich výpočet neulehčujeme pomocí aproximačních výrazů. Pro mnohačásticové molekulové systémy však nedokážeme získat vlnovou funkci analyticky řešením Schrödingerovy rovnice a tak nezbyvá než uvažovat vlnovou funkci v určité zvolené matematické formě. Přesnost výsledku pak záleží na vhodnosti této formy a jejím rozsahu a také na tom, co nám dovolí počítač, který máme k dispozici. Typickým rysem *ab initio* metod je to, že umíme definovat hierarchicky uspořádané teoretické formule, které umožní konvergenci k přesnému výsledku kontrolovaným způsobem. Výchozím bodem je nejčastěji model nezávislých elektronů, kdy zpravidla pomocí metody Self-konzistentního pole (SCF) získáme molekulové orbitály. Elektrony v atomech a molekulách avšak nejsou nezávislé, a tak v dalším kroku se tedy snažíme lépe „korelovat“ jejich vzájemný pohyb a jejich interakce. Tento „mnohačásticový“ pohled je pro aplikace v chemii mimořádně důležitý, jenže je také svízelný jak z hlediska teorie, tak i z hlediska numerické realizace.

Nástrojem teoretické chemie je počítačová chemie. Primárním výsledkem výpočtu (nejčastěji pro zvolenou molekulovou geometrii) je energie molekulového systému. Odvozenými veličinami, které lze získat standardními postupy, jsou harmonické vibrační frekvence, slučovací tepla, reakční entalpie, disociační energie, ionizační potenciály a elektronové afinity, excitační energie, NMR chemické posuny a řada dalších užitečných vlastností molekul. Postupně se zvládá problém chemické dynamiky. Přesnost, spolehlivost a možnosti provádění *ab initio* výpočtů se v posledních letech natolik zlepšily, že se staly

užitečným pomocníkem v chemické laboratoři. Postavení teoretické a počítačové chemie velice dobře vystihuje motto v učebnici kvantové chemie R. Zahradníka a R. Poláka z roku 1976, „*Experiment bez teorie je chaos. Teorie bez experimentu je fantasie*“. Počítačová chemie tedy pomáhá experimentálním chemikům při pochopení a interpretaci experimentálních faktů, jako jsou např. reakční mechanismy či přiřazení pásů ve spektrech. S rostoucí spolehlivostí dat získaných metodami teoretické a počítačové chemie roste její prediktivní síla. Data z počítačových předpovědí struktury, termochemických, spektroskopických, elektrických a dalších vlastností molekul jsou nezřídka jediným zdrojem informací v případech, když chybí experiment. Počítačová chemie se stává často výzvou pro experiment a pro hledání nových chemických látek a jejich vlastností.

Těžištěm článku je jeho čtvrtá část o výhledu do několika nejbližších let, pokud se týká vývoje nových výpočetních metod a možností aplikací *ab initio* výpočtů pro potřeby chemie. Přitom nelze pominout vývoj v letech 1980–2008 a nezmínit se o nejdůležitějších tendencích a úspěších, kterých se dosáhlo v tomto období. O stručnou rekapitulaci jsme se pokusili ve třetí části článku. Odkazy na literaturu uvádíme v minimální míře, protože ty si může zainteresovaný čtenář najít v příručkách k nejpoužívanějším kvantově-chemickým programům^{3–7}. Nicméně, abychom učinili tento článek přístupný co nejširší čtenářské obci Chemických listů, uvádíme hned za úvodem přehled nejdůležitějších pojmů a zkratk. V kvantové chemii je jich bohužel mnoho a tak jsme (na návrh recenzenta) považovali za užitečné zahrnout do článku i stručný glosář.

2. Stručný přehled nejdůležitějších pojmů a nejpoužívanějších zkratk

Báze. V tomto článku se omezíme na užší význam tohoto pojmu. Bázi budeme rozumět soubor funkcí, nejčastěji gaussianů typu *s*, *p*, *d*, *f*, ..., centrovaných na jádrech atomů molekuly, který v lineární kombinaci použijeme pro vyjádření molekulových orbitalů.

CC je zkratka pro Coupled Clusters. Společně s metodou DFT je to nejefektivnější způsob, jak zahrnout do vlnové funkce elektronovou korelaci, tedy následně vylepšit výsledek získaný standardním výpočtem SCF, abychom se v energetických předpovědích přiblížili „chemické přesnosti“. Vlnová funkce v CC metodách je vyjádřena jako exponenciální rozvoj excitačních operátorů, které působí na referenční SCF vlnovou funkci. Zjednodušeně řečeno vlnová funkce CC obsahuje kromě funkce SCF také příspěvky od „klastřů“ T_1 , T_2 , T_3 , T_1T_1 , T_1T_2 , T_2T_2 , ... přičemž T_1 se týká monoexcitací, T_2 biexcitací, T_3 triexcitací, atd.. Klastřové T_iT_j jsou důsledkem exponenciálního rozvoje vlnové funkce e^{-T} , $T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots$. Klastrový rozvoj totiž připomíná Taylorův rozvoj exponenciály $e^x = 1 + x + x^2/2 + x^3/6 \dots$

Koeficientům určujícím míru T_1 , T_2 , T_3 se říká amplitudy. Nejužívanější variantou metody CC je CCSD (coupled clusters singles doubles, $T = T_1 + T_2$) a přesnější, avšak výpočtově náročnější, CCSD(T), která zahrnuje do

vlnové funkce i přibližný efekt triexcitací a tím i větší podíl elektronové korelace. Metoda CCSD tedy bere v úvahu pouze klastřové obsahující T_1 a T_2 , kdežto metoda CCSD(T) zahrnuje (přibližně) i klastřové T_3 . Metodou CCSD se amplitudy pro T_1 a T_2 získávají rigorózně iterativní procedurou, kdežto v CCSD(T) se amplitudy pro T_1 a T_2 vezmou z výpočtu CCSD a amplitudy pro T_3 se určí neiterativně a tudíž pouze přibližně z výrazů poruchové teorie.

CI je zkratka pro konfigurační interakci. Vlnová funkce se formuluje jako lineární rozvoj mono- a biexcitací vůči referenční SCF funkci (CI SD), případně se zahrnou i vyšší excitace (CI SDT...). Rozvojové koeficienty v CI se určí variačně. K přesnému výsledku konverguje CI pomaleji než v exponenciálním CC rozvoji. V multireferenčních MR CI metodách se jako referenční funkce může použít více SCF determinantů nebo obecnější referenční funkce. Totéž, i když poněkud komplikovanějším způsobem, lze formulovat v CC metodách. V CC i CI metodách je možné systematicky zlepšovat matematickou formu aproximace vlnové funkce. V úplném CI (nebo v úplném CC) rozvoji výsledek konverguje k přesné energii v dané bázi atomových orbitalů.

DFT je zkratka pro Density Functional Theory. Princip metody DFT je odlišný od ostatních metod zmínovaných v tomto článku, protože se v ní nepracuje s molekulovými orbitaly. Využívá se totiž (teoreticky opodstatněně) možnosti vyjádřit energii přímo jako funkcionál elektronové hustoty. Potíž je v tom, že tvar tohoto funkcionálu není znám, resp. dosud se nepodařilo jeho vhodnou formu odvodit. Jsme tedy odkázáni na různé odhady, z nichž mnohé jsou zatíženy značným empiricismem. Vyčlenit metodu DFT z kategorie *ab initio* metod by byl však nežádoucí purismus. Úspěch metody DFT je totiž nesporný. Metoda je úspěšná a její přesnost je postačující pro mnohé chemické aplikace. Užitečná je zejména při aplikacích na větší molekulové systémy, pro které se sofistikované metody jako CCSD, CCSD(T), či CI nedají použít z technických důvodů.

Chemická přesnost. Tento pojem si zavedli kvantoví chemici, aby tak označili výpočty, které poskytnou slučovací *s* přesnosti lepší než 4 kJ mol^{-1} . Podobně, *spektroskopická přesnost* se týká tolerance 1 cm^{-1} ve vypočtené energii (nebo ve vibračních frekvencích). Dosáhnout spektroskopické přesnosti je zatím neobyčejně svízelné.

Elektronová korelace. Tímto pojmem rozumíme část interakce mezi elektrony v molekule, kterou zanedbáváme, chceme-li získat pouze molekulové orbitály standardní metodou SCF. Příslušný chybějící příspěvek v energii se nazývá korelační energie.

Korelační energie. Korelační energie je přesně a jednoduše definovaná jako rozdíl přesné energie a energie dané výpočtem SCF při použití stejné báze. Přesnou energii se rozumí přesné řešení Schrödingerovy rovnice. Při potřebě přiblížit se „chemické přesnosti“ je nezbytně nutné doplnit nějakým způsobem chybějící korelační energii, t.j. přesněji, než je tomu v SCF, respektovat mezielektronovou repulsi. K tomu slouží řada metod, z nichž nejznámější jsou MP2, CI SD, CCSD, CCSD(T) a jiné. Semiempirický způsobem je korelační energie zahrnuta i v metodě DFT.

MP2. Abychom se vyhnuli objasnění původu pojmu „second-order Møller-Plesset theory“, omezíme se pouze na poněkud zjednodušený výklad, že jde o poruchovou metodu, při které se energie získaná výpočtem SCF považuje za „neporušenou“ a korelační energie za „poruchu“. V případě *MP2* se uvažuje pouze porucha do druhého řádu.

Relativistické efekty. Tento pojem nabývá stále většího významu. Jestliže molekula obsahuje atom z dolní poloviny periodického systému, přistupuje k elektronové korelaci ještě další fenomén – relativistické efekty, které se s rostoucím atomovým číslem stávají velice významné. Schrödingerova rovnice tyto efekty nepostihuje, a tak je nutné použít některé z aproximativních řešení Diracovy rovnice. Schopnost postihnout relativistické efekty rozšiřuje zejména aplikace kvantově-chemických metod v anorganické chemii.

SCF je zkratka pro Self-Consistent Field. Samotný pojem se týká spíše způsobu výpočtu než jeho fyzikální podstaty. Pro potřeby tohoto článku postačí, jestliže pod pojmem SCF metody budeme rozumět způsob, jak určit lineární kombinaci gausiánů použité báze pro optimální vyjádření molekulových orbitalů.

3. Shrnutí vývoje v letech 1980–2008

3.1. Témata do značné míry uzavřená

Řada problémů, které se ještě před rokem 1980 zdály aktuální², byla v následujících letech uspokojivě vyřešena. Zmíníme se o těch nejdůležitějších.

Výpočty SCF

Jestliže před rokem 1980 byly výpočty SCF standardním typem *ab initio* výpočtů, po roce 1980 se situace změnila. Výpočet SCF se stal pouze prostředkem pro získání molekulových orbitalů, které se pak použily pro některou z metod zahrnující elektronovou korelaci. Přitom samotné výpočty SCF se daly použít i na podstatně větší molekuly než tomu bylo předtím. Umožnily to nově vyvinuté kvantově-chemické programy, jakož i neustále se zlepšující výkon počítačů. Výpočty SCF se postupně staly pouze přípravným krokem k podstatně náročnějšímu výpočtu zahrnujícímu i elektronovou korelaci. Vylepšování SCF kroku proto přestalo být aktuálním problémem. Přesto se ani v této oblasti pokrok zcela nezastavil. Pro řadu problémů dosáhneme uspokojivé přesnosti, jestliže na výpočet SCF navážeme následným výpočtem *MP2*, tedy aplikací poruchové teorie druhého řádu. Výpočet *MP2* je nejjednodušší způsob získání korelační energie. Dosáhne se tak často lepší přesnosti než při výpočtu DFT. V moderních počítačových programech je výpočet *MP2* rychlejší než výpočet SCF a pro *MP2* se hledají algoritmy, podle kterých počítačový čas závisí lineárně na počtu elektronů. Je proto zřejmé, že stejnou efektivitu a tudíž lineární závislost na počtu elektronů požadujeme také od výpočtu SCF. Vývoj v tomto směru přináší slibné výsledky, s perspektivou výpočtu pro molekuly s více než 1000 atomy⁸.

Volba báze

Je potěšitelné, že neustále se zvyšující počet navrhaných bází nevedl k nepřehledné situaci, jakou jsme zažili v éře semiempirických metod. Naopak, situace se výrazně zjednodušila. Velká část publikovaných výsledků byla získána v bázích vyvinutých tvůrci programu Gaussian nebo bázemi vyvinutými pro výpočty se zahrnutím elektronové korelace. Během doby se zvyšuje dominance bází kartézských gausiánů centrovaných na jádrech atomů. Opuští se jiné možnosti, jako např. funkce báze centrované mimo jádra, plovoucí funkce nebo Slaterovy báze. Ukazuje se však, že Slaterovy funkce mohou být lepší volbou než gausiány pro báze uvažující mezielektronovou souřadnici. Další vývoj se proto omezil na báze pro optimální zahrnutí korelační energie (báze „correlation consistent“ umožňující extrapolaci na „úplnou“ bázi^{9,10}, báze zahrnující *r12* souřadnici¹¹). Báze vyvinuté Dunningem a spol.^{9,10} mají jednu velkou výhodu a sice tu, že jsou hierarchicky uspořádány a jsou tudíž zvláště vhodné pro extrapolaci k limitě pro saturovanou bázi (CBS – Complete Basis Set limit). Pro přesné výpočty vlastností molekul a reaktivity to má velký význam, protože se tímto způsobem eliminuje jedna z neurčitostí přesných předpovědí, totiž závislost na bázi. Jedním z průkopníků metod pro extrapolaci k limitě CBS byl i profesor Rudolf Zahradník¹². Vyvíjejí se však i báze speciálně pro určité aplikace (jako např. pro výpočty polarizabilit, disperzních interakcí apod.). V zásadě však platí, že k dispozici je řada bází, vhodných prakticky pro každý problém. Ty však mohou být pro některé speciální výpočty málo efektivní, zvláště pak na korelované úrovni.

3.2. Nové problémy

Pokrok v letech 1980–2008 přinesl řadu výrazných zlepšení a nových přístupů, o kterých se před rokem 1980 vědělo málo a nebyla o nich žádná spolehlivá data. Předně je zde třeba jmenovat metodu DFT a rozšíření jejího používání v chemii, a také obecně velký pokrok ve vývoji teorie a programů pro metody zahrnující korelační energii. Týká se to zejména metod CC. Ty byly před rokem 1980 používány jen zcela výjimečně, zatímco dnes jsou standardním nástrojem kvantové chemie. Novou tvář kvantové chemii pak také vtiskl pokrok v teorii a metodách výpočtů relativistických efektů, což otevřelo cestu k aplikacím *ab initio* výpočtů na molekuly obsahující těžší atomy. Z těch nejdůležitějších ještě zmiňujeme moderní trend propojování kvantově-chemických výpočtů s molekulovou dynamikou. To má zvláště význam pro interpretaci některých bioprocésů.

DFT

Princip metody DFT byl už znám před rokem 1980, i když spíše pod jménem *X- α* . Většinou byl přijímán s nedůvěrou. Způsobili si to sami tvůrci DFT metod, protože optimisticky tvrdili, že DFT do několika málo let zcela ovládne kvantovou chemii a je to tedy směr, kterým je třeba se ubírat. Počáteční výsledky však byly neuspokojivé a nemohly konkurovat metodám molekulových orbitalů.

Přesnost výpočtů DFT se však zvyšovala a pro mnohé chemické aplikace je v současné době uspokojivá. Přes některé přetrvávající nedostatky, rozšíření DFT v chemii představuje největší úspěch kvantové chemie za období 1980–2008. Je třeba ovšem poznamenat, že striktně vzato, DFT metody nejsou v praktickém provedení *ab initio* metodami ve smyslu metod SCF, MP2, konfigurační interakce (CI) nebo coupled clusters (CC). Značná efektivita metod DFT je založena na faktu, že aproximují výměnný a korelační člen funkcioálem, přičemž přesný tvar a váha, se kterou se berou v úvahu výměnný a korelační člen, není ve smyslu „*ab initio*“ možné určit. Nejčastěji se fitují na přesné *ab initio* výpočty, především na metody CC. Další nevýhodou je to, že není k dispozici univerzální funkcioál vhodný pro výpočty široké palety vlastností. To vede k nepřehlednému množství funkcioálů pro specifické účely. Chybí také kontrola kvality a spolehlivosti předpovědi vlastností molekul a reaktivity. Více než v „tradičních“ metodách je třeba se spoléhat na zkušenost s použitím specifických funkcioálů pro konkrétní účel.

Elektronová korelace

Zavedení výpočetních metod pro elektronovou korelaci do kvantově-chemických programů znamenalo kvalitativní proměnu aplikačních možností kvantové chemie. Nejpoužívanější se staly metody založené na mnohočásticové poruchové teorii (MP2) a vyšších řádů a na teorii coupled clusters (CCSD, CCSD(T)). Metody CC do značné míry vytlačily poruchové výpočty ve vyšších řádech, zejména MP4, které dominovaly ještě na počátku devadesátých let. Česká kvantově-chemická škola^{13,14}, na kterou později navázaly bratislavské skupiny teoretické a počítačové chemie, přispěla v této oblasti mimořádně významným způsobem. Průkopnický význam prací Jiřího Čížka, který jako první implementoval CC teorii na mnohoelektronové systémy a Josefa Palduse, který je vedoucí světovou osobností ve formulacích UGA (Unitary Group Approach), v multireferenčních CC metodách a dalších problematikách kvantové chemie, je stěží možné přecenit. Zvýšila se tak přesnost a spolehlivost výpočtů a otevřely se možnosti studovat i chemické problémy, pro které byly výpočty SCF nepoužitelné pro zanedbání elektronové korelace.

Zahrnutí relativistických efektů

V molekulách, které obsahují atomy prvků s těžšími jádry, řekněme s atomovým číslem větším než 50, se projevují výrazně relativistické efekty. Schrödingerova rovnice tyto efekty nepostihuje. Přitom jde o efekty, které mohou ovlivňovat energii a chemické vlastnosti molekul zásadním způsobem. Jelikož jde v chemii o málo známý fakt, uvedeme alespoň¹⁵ jeden příklad. Zatímco (holé, nesolvované) kationty M^+ z řady 3d a 4d tranzitních kovů nedokáží aktivovat metan, kovy z řady 5d dehydrogenují metan podle schématu $M^+ + CH_4 \rightarrow MCH_2^+ + H_2$. Z disociačních energií $D(Ni^+-CH_2) = 3,17$ eV, $D(Pd^+-CH_2) = 2,95$ eV a $D(Pt^+-CH_2) = 4,80$ eV je možné usoudit, že pro zmíněnou reakci je třeba, aby disociační energie

$D(M^+-CH_2)$ byla větší než 4,7 eV. *Ab initio* výpočty ukázaly, že sílu vazby Pt^+-CH_2 do značné míry určují relativistické efekty. Teoretické zpracování „relativistické chemie“ bylo do osmdesátých let minulého století doménou několika specialistů. Pak ovšem nastal velice bouřlivý vývoj metod relativistické kvantové chemie a jejich aplikací^{16–18}. V současné době je to široce používaný nástroj, který je dostupný v běžných kvantově-chemických programech. Pro praktické provedení jsou relativně snadno přístupné výpočty, ve kterých se uvažují pouze tzv. skalární (spin-free nebo také jednokomponentní) relativistické efekty. Známa je metoda DKH^{19,20} (zkratka označuje jména autorů metody, Douglas, Kroll a Hess), ve které se doplní jednoelektronové členy o relativistické integrály v metodě SCF, takže počítačové provedení není o moc složitější než je standardní výpočet SCF. Navazující korelační krok pak využívá relativisticky ovlivněné orbitály. Tyto výpočty jsou často dostatečné na vystižení trendu v chemickém chování molekul v řadách Cu, Ag, Au nebo F, Cl, Br, I a podobně. Bez nadsázky lze říci, že bez pochopení relativistických efektů není možné pochopit chemii těžších atomů, trendy a periodické chování prvků a sloučenin s rostoucím atomovým číslem v periodické soustavě a tedy značnou část anorganické chemie. Pozoruhodné jsou např. předpovědi vlastností sloučenin hypertěžkých atomů s atomovým číslem až 120. Pro řadu molekul (včetně některých molekul s uzavřenými elektronovými slupkami) a pro mnohé excitované stavy je nutné zvládnout spin-orbitální efekty. Jejich výpočty se stávají stále přístupnějšími pro numerické realizace. Složitost teorie a náročnost provedení rigorosních čtyřkomponentních relativistických výpočtů (tj. dostatečně přesné aproximace Diracovy rovnice) sice zatím nedovolují dosáhnout přesnosti a efektivnosti obvyklé v jiných oblastech kvantové chemie, avšak pokrok v této oblasti je významný. Pozoruhodné jsou např. předpovědi molekul s pěti či dokonce se šestinásobnými vazbami. V současnosti se pracuje také na efektech kvantové elektrodynamiky. Toto rozšíření aplikačních možností je možné považovat za jeden z hlavních úspěchů kvantové chemie za období 1980–2008.

Excitované stavy

Období 1980–2008 přineslo velký pokrok ve výpočtech elektronických spekter polyatomových molekul. Standardní metodou výpočtu se stala časově závislá verze metody DFT zvaná TD DFT, která do značné míry nahradila v používání metody CI, CC a jejich varianty jako CPF (Coupled Pair Functional, s přibližným zahrnutím vlivu tetraexcitací). Je však třeba upozornit na to, že TD DFT může poskytnout výsledky naprosto nespolehlivé, jestliže při excitaci může v molekule dojít k intramolekulárnímu přenosu náboje nebo když excitovaný stav nabyde charakteru Rydbergova nebo biexcitovaného stavu (u polyénů), má charakter biradikálu, či jestliže excitace vyžaduje silně multikonfigurační popis (např. u benzenu). DFT také dost přehání míru delokalizace a to také může být v mnoha případech potíž. Pro menší molekuly a poněkud poučenější

uživatelé jsou v běžně dostupných kvantově-chemických programech k dispozici přesnější metody výpočtu známé pod zkratkami MR CI a EOM CC (Equation of Motion CC, což je v podstatě totéž jako dříve vyvinutá metoda známá pod označením SAC CI) a některé verze „response“ CC metod, vhodné také pro výpočty polarizabilit a jiných vlastností, které jsou „odpovědí“ molekuly na vliv vnějšího pole. Pro excitované stavy a degenerované systémy je důležitá také metoda CASPT2. Vlnová funkce se vyjádří ve formě úplné CI v prostoru zvolených aktivních molekulových orbitalů (Complete Active Space SCF, t.j. CASSCF) a dynamická korelace se aproximuje druhým řádem poruchového rozvoje vzhledem k této referenční funkci. Za rozšíření aplikovatelnosti na obecné excitované stavy, na výpočty hyperploch energií a zvýšení přesnosti v oblasti vzdálené od rovnováhy tyto metody vděčí svému „multireferenčnímu“ charakteru. Dosavadní zkušenost ukázala, že pokud je možné vyjádřit vlnovou funkci molekuly jednodeterminantovou referenční funkcí SCF, metody CC poskytují přesnější a počítačově efektivnější výsledky než metody CI. Je proto přirozené, že bylo věnováno mnoho úsilí i rozšíření standardních „jednoreferenčních“ variant metody CC na multireferenční metody CC (MR CC). Ačkoliv bylo již dosaženo významného pokroku^{14,21,22}, vývoj metody MR CC ještě stále není ve stadiu, aby bylo možné nabídnout metodu pro rutinní aplikace.

Propojení s molekulovou dynamikou

Kombinace kvantově-chemických metod s molekulovou dynamikou není žádnou novinkou. Prof. Zahradník o ní referoval²³ na stránkách tohoto časopisu již v roce 1985. Pro řadu významných chemických aplikací je totiž třeba postihnout dynamickou povahu problému. Platí to zejména pro postižení vlivu rozpouštědla (prostředí) na chemické vlastnosti molekul. Příslušná teorie je jednoduchá a formulace odpovídajících teoretických modelů nečiní potíže. Zásadní problém je technického rázu – smysluplné výpočty jsou totiž neúměrně dlouhé. Aby vůbec byly výpočty proveditelné, nezbylo než používat jednoduchý (a málo přesný) interakční potenciál molekuly s rozpouštědlem. To ovšem přináší nejistotu, pokud jde o věrohodnost výsledků. Zřejmě to nejlepší, co zatím může kvantová chemie nabídnout, je molekulová dynamika s použitím potenciálu DFT²⁴.

Současný stav

Pro potřeby chemie můžeme současný stav charakterizovat tak, že standardními metodami kvantové chemie dokážeme předpovídat délky chemických vazeb s přesností kolem 0,01 Å a získávat změny energie při chemických reakcích s přesností a spolehlivostí, které jsou k užítku pro praktické potřeby chemie. Rovněž pokud jde o spektroskopii, jsou výsledky dostatečně spolehlivé pro předpovědi vibračních, NMR a elektronických spekter. Teoretické výpočty vibračních frekvencí se stávají nezbytným nástrojem experimentátorů pro identifikaci a interpretaci naměřených spekter. Pro malé molekuly se harmonické vibrační frekvence běžně počítají s přesností kolem 10–20 cm⁻¹,

což pro interpretační účely experimentátorů zpravidla stačí. Přesnější předpovědi jsou možné s větším úsilím také. Jít s přesností pod 1 cm⁻¹ (spektroskopická přesnost) je ovšem mimořádně obtížné z teoretických i numerických důvodů i pro malé molekuly. Pochopitelně, z praktických důvodů dosažená přesnost a spolehlivost závisejí na velikosti studovaného systému. Obecně se však předpokládá, že i v příštích letech se bude výkonnost počítačů zdvojnásobovat každé dva roky, takže i se současnými metodickými prostředky budou výpočty o stejné spolehlivosti dostupné i pro větší molekuly než tomu bylo možné doposud. Současně s růstem výkonnosti počítačů pokračuje i vývoj teoretických formulací a algoritmů, takže aplikovatelnost metod kvantové chemie s požadovanou přesností se neustále zvyšuje.

4. Výhled do nejbližších let

DFT

Na zasedání Mezinárodní akademie kvantově molekulových věd (IAQMS) v roce 2002 se diskutovalo o tom, co je nejpotřebnější pro další rozvoj a uplatnění kvantové chemie. Jednoznačně vyzněl názor, že kvantová chemie potřebuje nový impuls ve vývoji metody DFT. Byla to právě DFT, která se zasloužila o rozsáhlé rozšíření kvantově-chemických výpočtů v chemii. Poslední léta však jako by znamenala jistý útlum v dalším vývoji. Je to dáno tím, že teorie DFT nemá prostředky pro postupné a systematické zlepšování metody, jako je postupné zvětšování báze a počtu excitovaných konfigurací v tradiční teorii založené na použití vlnové funkce. Přesný funkční vztah mezi energií a elektronovou hustotou není znám a nahraňuje se proto *ad hoc* zvoleným funkcioálem, který pro lepší shodu s experimentem (anebo, a to je častý případ, s přesnými CC výpočty) doznává pak empirických úprav. Vede to bohužel k pestré paletě funkcioálů používaných pro speciální strukturální typy molekul a pro speciální aplikace. Zdá se, jako by se možnosti tohoto „extenzivního“ vývoje vyčerpaly. Autorům tohoto článku není znám funkcioál, který by byl univerzálně použitelný a přitom přesnější než funkcioál B3LYP (cit.²⁵) vyvinutý už v roce 1993. Stanovený úkol je tedy jasný: najít univerzálně použitelný funkcioál, který bude přesnější než B3LYP, aniž by to bylo na úkor jednoduchosti funkcioálu, což právě činí metodu DFT tak efektivní. Cesta k tomuto cíli byla některými badateli^{26–29} naznačena. Podle nich je třeba pomocí nejpřesnějších metod tradiční kvantové chemie přesně vyjádřit chování coulombické, výměnné a korelační složky potenciálu v molekulách a z těchto funkčních závislostí najít poučení, jak vyjádřit funkcioál elektronové hustoty, aby byly odstraněny hlavní nedostatky stávající DFT: neúplné vyloučení coulombické self-interakce výměnným funkcioálem a nedostatečné postihnutí van der Waalsových interakcí korelačním funkcioálem. To vše je třeba udělat bez výraznějšího nárůstu počítačového času vzhledem k výpočtům B3LYP. Úkol jistě ne snadný, ale pro další

uplatnění teorie v chemii úkol zásadní důležitosti. Pro van der Waalsovy interakce jistý pokrok nastal přidáním semiempirického dispersního členu k funkcionálu DFT. Bohužel tato cesta specifických korekcí a specifických funkcionálů DFT nevede obecně k získávání správných výsledků s kontrolovanou přesností, jak je tomu např. u hierarchicky uspořádaných aproximací v metodách CC.

Zvýšení přesnosti výpočtů

Dosažení přesnosti přibližně 4 kJ mol^{-1} v reakčních entalpiích je v současné době možné jenom při použití nejdokonalejších výpočetních metod, při možnosti využívat nadstandardně výkonného počítače a při omezení, že reaktanty a produkty jsou relativně malé molekuly o několika (řekněme 10–15) atomech. Příznivá prognóza pro stále rostoucí výkonnost počítačů sama o sobě tuto situaci výrazně nezmění. Současně proto s vývojem DFT se pracuje i na vylepšení metod tradičního typu („wave function methods“). Už v současnosti je možné počítat např. metodou CCSD(T) velice přesně spektroskopické, termodynamické a elektrické (lineární i nelineární) vlastnosti malých, několikaatomových molekul. To má velký význam v řadě disciplin, chemických i fyzikálních. Současně se zvyšováním přesnosti pro malé molekuly se postupně zvyšuje aplikovatelnost metody CCSD(T) i na větší molekuly. Dnešní formulace metody a současný neefektivnější software s využitím masivní paralelizace umožňují výpočty CCSD(T) energií molekul až s 80–100 korelovanými elektrony a s bázemi 1500–2000 kontrahovaných Gaussových funkcí. Jde ovšem o velice specifické, zdaleka ne rutinní výpočty. Zvláště svízelný krok v CCSD(T) je výpočet triexcitací. Je možné říci, že v posledních několika letech se podařilo formulovat metody, které zrychlily CCSD(T) výpočty o řád se zachováním přesnosti. Jsou to metody, ve kterých se využívá lokalizovaných orbitalů a při výpočtu korelačních příspěvků ve fragmentech se zanedbávají příspěvky od vzdálených vazeb. Dále se podařilo alespoň z části eliminovat problém velkého počtu virtuálních orbitalů (s jejich počtem počítačové nároky rostou více než kubicky). Dále jsou to metody s explicitním zahrnutím mezielektronové souřadnice r_{12} do vlnové funkce, (CCSD(T)-R12), ve kterých je možné použít menší báze než v konvenčních výpočtech. Také v hierarchii CC výpočtů nastal významný pokrok (velice kompetentní výčet vývoje teoretických formulací lze najít v cit. 14). „Zlatý standard kvantové chemie“, jak se někdy přezdívá metodě CCSD(T), bude jistě v dohledné době překonán. Zmíníme se o několika okolnostech, které k takovému optimistickému výhledu opravňují. Stále víc jsou aplikovatelné CC výpočty s iteračním výpočtem tri- nebo dokonce tetraexcitací. Pokrok nastal v zavedení přibližných metod pro výpočet vyšších excitací. Je tomu tak také proto, že díky mnohočásticovým diagramatickým metodám je možné najít algoritmy pro automatické odvození a dokonce naprogramování rovnic pro zpracování vyšších excitací, které by jinak bylo pro jejich komplikovanost stěží možné nformulovat. Je třeba říci, že tento vývoj je důležitý v tom, že

jasně definovaná hierarchie metod s rostoucí přesností ve výpočtu elektronové korelace v kombinaci s extrapolací k limitě CBS (Complete Basis Set) vede k tomu, čemu říkáme „přesný výsledek z dobrých důvodů“. V nedávné minulosti se totiž stávalo, že se sice získal výsledek v dobrém souladu s experimentem, ale bylo to díky kompenzaci chyb. Na to se ovšem nemůžeme spoléhat při předpovědi vlastností molekul, pro které experiment není k dispozici. Je třeba dodat, že zvyšování přesnosti je aktuální i pro malé molekuly. Pro mnohé z nich nejsou k dispozici žádná experimentální data a kvantově-chemický (velmi přesný) výpočet je pak jediným zdrojem informací.

Reaktivita v excitovaných stavech

Pokrok v metodách pro elektronicky excitované stavy umožňuje výpočty reakcí na přetínajících se hyperplochách (conical intersections) a jejich dynamiku. To umožní lépe pochopit fotodisociační procesy a fotochemické reakce^{30,31}.

Výpočty molekul s těžšími atomy

Vývoji metod se zahrnutím relativistických efektů se věnuje velká pozornost. Můžeme proto čekat, že i anorganická chemie bude mít z kvantové chemie větší prospěch než dosud. Lze se domnívat, že kvantová chemie přinese nová a často překvapivá vysvětlení některých vlastností sloučenin obsahujících těžké atomy³².

Výpočty spekter NMR

Nedávný přehledný referát³³ ukazuje, že je technicky proveditelný výpočet chemických posunů pro molekuly o 1000 atomech. Zatím však pouze na SCF či DFT úrovni. Myslíme si proto, že není odvážné tvrdit, že v nejbližší době se budou teoretická spektra NMR počítat stejně běžně jako spektra infračervená, a to se stejnou spolehlivostí.

QM/MM

Toto je zkratka pro quantum mechanics/molecular mechanics a značí výpočty, v nichž se kombinuje přesnější kvantově-chemická metoda (obvykle DFT nebo MP2) s méně přesnou metodou (obvykle empirický potenciál nebo semiempirická kvantově-chemická metoda). Přesnější metoda se aplikuje na reakční centrum systému a pro „méně důležité“ zbytek se použije méně přesná metoda. QM/MM nachází uplatnění při aplikacích na velké systémy. Typickými příklady jsou biochemické aplikace a aplikace na katalytické procesy na površích pevných látek. QM/MM přístup byl navržen už v sedmdesátých letech minulého století³⁴, ale jeho užitek se projeví teprve v příštích letech. Metodický pokrok i stále výkonnější hardware nebudou ještě dlouho stačit na to, aby se tak velké systémy počítaly celé metodami *ab initio*. Smysluplné použití QM/MM vyžaduje, aby se přesnou metodou počítalo celé reakční centrum, nejlépe ještě rozšířené o nejbližší okolí

„méně významné“ části. Těžko si např. představit, že by klastř SiO_4 byl dobrým modelem pro reakční centrum zeolitu. Pro větší model je těžké použít metodu přesnější než DFT a to přináší do získaných výsledků řadu nejistot. Domníváme se, že budoucí lepší výpočtové možnosti dovolí použít pro QM/MM přesnější metodu a přinesou tak pokrok ve výpočtu solvatačních efektů. Je žádoucí, aby jednoduché metody modelující rozpouštědlo kontinuálním médiem byly nahrazeny realističtější modelem, při kterém se uvažuje mobilní soubor diskretních molekul rozpouštědla. To však souvisí i se současným použitím molekulové dynamiky, o které se zmiňujeme v posledním odstavci.

Některé nové směry

Značnou pozornost mezi metodami pro řešení problému elektronové korelace si získává metoda Quantum Monte Carlo^{35,36}. Jde o rozsáhlou třídu počítačových algoritmů, ve kterých se řeší mnohoelektronový problém ve vlnové funkci Monte Carlo simulacemi. Nejnámější jsou verze variační a „fixed node“ Quantum Monte Carlo metody. Metoda se velice dobře uplatňuje zejména v řešení problému tuhé fáze a reakcí na površích kovů³⁷.

Možná, že se podaří pokročit i ve vývoji metody, která dovoluje získat přesné řešení Schrödingerovy rovnice bez použití báze, aby byla použitelná i na molekuly větší než biatomika³⁸.

Propojení s molekulovou dynamikou

Domníváme se, že pravý užitek tento přístup teprve přinese. Elementární reakce typu $\text{AB} + \text{C} \rightarrow \text{A} + \text{BC}$ nebo reakce jen mírně složitější dokáže několik předních laboratoří zpracovat přesným kvantově-mechanickým výpočtem. Jinak je však použití metod přesnějších než DFT zatím stěží proveditelné. Ve většině studií byly proto použity metody semiempirické nebo byl dokonce použit empirický potenciál. Získané výsledky jsou pak vždy zatíženy nejistotou, do jaké míry se v nich projevuje přibližný charakter potenciálu. Nicméně už nyní jsme svědky toho, že metody molekulové dynamiky propojené s *ab initio* výpočty se stávají součástí dostupného kvantově-chemického programu (např. program³⁹ Q-Chem 3.0). Zatím se sice síly pro průběh dynamiky získávají pouze na úrovni SCF a DFT, ale jistě se dá předpokládat používání přesnějších potenciálů už v nejbližší budoucnosti. Můžeme tak očekávat, že prezentace těchto výpočtů na konferencích a při přednáškách nebudou pouze (obvykle) graficky krásné animace, ale i spolehlivý a názorný zdroj informací o mechanismu a průběhu chemických přeměn složitých systémů.

5. Závěr

Výpočtová kvantová chemie se od roku 1980 zásadně změnila. Z oblasti výzkumu pro hrstku odborníků se stala nástrojem všeobecně užitečným v chemii. Sledujeme stále větší rozsah aplikací i v oblastech příbuzných chemii, jako

jsou chemie materiálů, environmentální chemie, biochemie a molekulová biologie. Přibývá publikací, ve kterých se využívá symbiózy teorie a experimentu a které ukazují, jak se počítačové modelování dá využít pro lepší orientaci v experimentu a jeho interpretaci. Pokusili jsme se ukázat, jaké jsou hlavní tendence ve vývoji výpočetních metod a odhadnout, co můžeme očekávat v několika příštích letech. Při optimistickém odhadu můžeme doufat, že se stále více budeme přibližovat k ideálu, kdy kvantová chemie bude schopna ušetřit část drahého a časově náročného experimentu. Význam tohoto trendu narůstá tím víc, čím jsou přístroje dražší a počítače levnější. Neméně důležitá je funkce kvantově-chemických *ab initio* výpočtů jako nástroje pro předpověď vlastností a reaktivity v situacích, kdy z různých příčin nelze příslušnou informaci získat z experimentu. Nedá se vyloučit ani příjemné překvapení, že se podaří vyvinout metodu, která bude prostá všech technických omezení týkajících se rozvoje vlnové funkce do báze atomových funkcí a funkcí potřebných pro popis elektronové korelace, tedy metodu, která poskytne přesné řešení Schrödingerovy rovnice bez použití báze. Taková možnost existuje³⁸ a můžeme si jen přát, aby tento postup byl brzy použitelný i na molekuly větší než H_2 a LiH.

Aby spolupráce experimentu a teorie fungovala, je třeba, aby experimentální partneři v chemii měli přiměřené vzdělání v této oblasti. Tento trend ve světové vědě potvrzuje rostoucí počet publikací, ve kterých se experimentální práce kombinuje s výsledky počítačového modelování. Podle naší zkušenosti rozvoj *ab initio* kvantové chemie neodpovídá trendu ve vysokoškolské výuce chemie na našich univerzitách. Nejenže se na českých a slovenských univerzitách výuka teoretické chemie nerozšiřuje, ale dochází k redukci kurikula ve fyzice, matematice a dokonce také i v teoretické a počítačové chemii. To je v rozporu s vývojem chemie jako vědní disciplíny a s jejím uplatněním v jiných oblastech výzkumu a v průmyslu ve světě a také v rozporu s tendencí výuky na významných evropských a světových univerzitách. Troufáme si však tvrdit, že další vývoj v oblasti chemie si sám vynutí příslušnou korekci.

LITERATURA

1. Dumas A.: *Tři mušketýři po dvaceti letech*. Albatros, Praha 1982.
2. Čársky P., Urban M.: *Ab Initio Calculations: Methods and Applications in Chemistry*. Springer-Verlag, Berlin 1980.
3. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Montgomery J. A., Jr., Vreven T., Kudin K. N., Burant J. C., Millam J. M., Iyengar S. S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G. A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J. E., Hratchian H. P., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Ayala P. Y., Morokuma K., Voth G. A., Salvador

- P., Dannenberg J. J., Zakrzewski V. G., Dapprich S., Daniels A. D., Strain M. C., Farkas O., Malick D. K., Rabuck A. D., Raghavachari K., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cui Q., Baboul A. G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B. B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R. L., Fox D. J., Keith T., Al-Laham M. A., Peng C. Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P. M. W., Johnson B., Chen W., Wong M. W., Gonzalez C., Pople J. A.: *Gaussian 03, Revision C.02*. Gaussian, Inc., Wallingford CT 2004.
4. Werner H.-J., P. J. Knowles, Lindh R., Manby F. R., Schütz M., Celani P, Korona T., Rauhut G., Amos R. D., Bernhardsson A., Berning A., Cooper D. L., Deegan M. J. O., Dobbyn A. J., Eckert F., Hampel C., Hetzer G., Lloyd A. W., McNicholas S. J., Meyer W., Mura M. E., Nickla A., Palmieri P., Pitzer R., Schumann U., Stoll H., Stone A. J., Tarroni R., Thors- teinsson T.: *MOLPRO*.
 5. Stanton J. F., Gauss J., Watts J. D., Nooijen M., Oli- phant N., Perera S. A., Szalay P. G., Lauderdale W. J., Kucharski S. A., Gwaltney S. R., Beck S., Balková A., Bernholdt D. E., Baeck K. K., Rozyczko P., Seki- no H., Hober C., Bartlett R. J.: *ACES II*, Quantum Theory Project, University of Florida.
 6. Andersson K., Barysz M., Bernhardsson A., Blomberg M. R. A., Carissan Y., Cooper D. L., Fülcher M. P., Gagliardi L., de Graaf C., Hess B. A., Hagberg D., Karlström G., Lindh R., Malmqvist P.-Å., Nakajima T., Neogrady P., Olsen J., Raab J., Roos B. O., Ryde U., Schimmelpfennig B., Schütz M., Seijo L., Serra- no-Andrés L., Siegbahn P. E. M., Stålring J., Thors- teinsson T., Veryazov V., Widmark P.-O.: *MOLCAS – 7*, Lund University, Sweden 2007.
 7. Karlström G., Lindh R., Malmqvist P. A., Roos B. O., Ryde U., Veryazov V., Widmark P. O., Cossi M., Schimmelpfennig B., Neogrady P., Seijo L. *Comput. Mater. Sci.* 28, 222 (2003).
 8. Salek P., Host S., Thogersen L., Jorgensen P., Manni- nen P., Olsen J., Jansik B., Reine S., Pawlowski F., Tellgren E., Helgaker T., Coriani S.: *J. Chem. Phys.* 126, 114110 (2007).
 9. Dunning T. H.: *J. Chem. Phys.* 90, 1007 (1989).
 10. Dunning T. H., Peterson K. A., Woon D. E.: *Encyclo- pedia of Computational Chemistry* (von R. Schleyer P., ed.). Wiley, Chichester 1998.
 11. Klopper W., Manby F. R., Ten-no S., Valeev E. F.: *Int. Rev. Phys. Chem.* 25, 427 (2006).
 12. Zahradník R., Šroubková L.: *Isr. J. Chem.* 43, 243 (2003).
 13. Čížek J.: *Adv. Chem. Phys.* 14, 35 (1969).
 14. Paldus J., Li X.: *Adv. Chem. Phys.* 110, 1 (1999).
 15. Schröder D., Diefenbach M., Schwarz H., Schier A., Schmidbauer H.: *Relativistic Effects in Heavy- Element Chemistry and Physics*, kap. 6 (Hess B. A ed.). Wiley, 2001.
 16. Pyykkö P.: *Chem. Rev.* 88, 563 (1988); 97, 597 (1997).
 17. Pyykkö P.: *Adv. Quantum Chem.* 11, 353 (1978).
 18. Schwerdtfeger P (ed.): *Relativistic Electronic Structu- re Theory, Part 1., Fundamentals*. Elsevier, Amster- dam 2002.
 19. Douglas M., Kroll N. M.: *Ann. Phys.* 82, 89 (1974).
 20. Jansen G., Hess B. A.: *Phys. Rev., A* 39, 6016 (1989).
 21. Bartlett R. J.: *Int. J. Mol. Sci.* 3, 579 (2002).
 22. Čársky P., Pittner J., Hubač I.: *Theory and Applicati- ons of Computational Chemistry: The First Forty Years*, str. 465 (Dykstra C., Frenking G., Kim K. S., Scuseria G. E., ed.). Elsevier, 2005.
 23. Zahradník R.: *Chem. Listy* 79, 561 (1985).
 24. Car R., Parrinello M.: *Phys. Rev. Lett.* 55, 2471 (1985).
 25. Becke D.: *J. Chem. Phys.* 98, 5648 (1993).
 26. Baerends E. J., Gritsenko O. V.: *J. Phys. Chem.* 101, 5383 (1997).
 27. Baerends E. J.: *Phys. Rev. Lett.* 87, 133004 (2001).
 28. Bartlett R. J., Lotrich V. F., Schweigert I. V.: *J. Chem. Phys.* 123, 062205 (2005).
 29. Kutzelnigg W.: *Lecture Series on Computer and Com- putational Sciences* 6, 23 (2006).
 30. Worth G. A., Robb M. A.: *Adv. Chem. Phys.* 124, 355 (2002).
 31. Schreiber M., Barbatti M., Zilberg S., Lischka H., Gonzalez L.: *J. Phys. Chem., A* 111, 238 (2007).
 32. Gagliardi L.: *Theor. Chim. Acc.* 116, 307 (2006).
 33. Ochsenfeld V., Kussmann J., Koziol F.: *Angew. Chem., Int. Ed.* 43, 4485 (2004).
 34. Warshel A., Levitt M.: *J. Mol. Biol.* 103, 227 (1976).
 35. Lester W. A. (ed.): *Recent Advances in Quantum Monte Carlo Methods*. World Scientific, Singapore 1997.
 36. Lester W. A., Rothstein S. M., Tanaka S. (ed.): *Re- cent Advances in Quantum Monte Carlo Methods Part II*. World Scientific, Singapore 2002.
 37. Foulkes W. M. C., Mitáš L., Needs R. J., Rajagopal G.: *Rev. Mod. Phys.* 73, 33 (2001).
 38. Nakatsuji H., Nakashima H., Kurokawa Y., Ishikawa A.: *Phys. Rev. Lett.* 99, 240402 (2007).
 39. Head-Gordon M. a kolektiv: *Q-Chem 3.0*, Q-Chem Inc.
- P. Čársky and M. Urban** (*J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague; Department of Physical and Theoretical Chemistry, Faculty of Science, Comenius University, Bratislava*): **Ab Initio Calculations in Chemistry after 28 Years**
- This is an overview of the present state of *ab initio* quantum chemical calculations and their applications in chemistry for nonspecialists. An outlook for further devel- opment in the near future was attempted. Primarily, the following topics were discussed: DFT, electron correla- tion, attainable accuracy and reliability of calculations, relativistic effects, QM/MM and combined QM and mo- lecular dynamics calculations.

KATALÝZA RADIKÁLOVÉ POLYMERACE JEDNODUCHÝCH ALKENŮ LITHIOVÝMI KATIONTY

JOSEF MICHL

University of Colorado, Boulder, CO, USA, a Akademie věd České republiky, Praha

Došlo 4.8.08, přijato 15.9.08.

Klíčová slova: katalýza, polymerace, lithný kation, Lewisova kyselina, alken, polyalken, rozvětvený polymer

Věnováno profesoru Rudolfu Zahradníkovi k osmdesátým narozeninám.

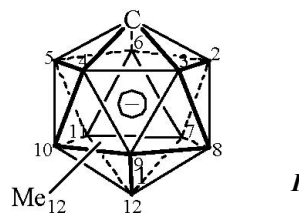
Úvod

Před třiceti lety opublikoval Rudolf Zahradník teoretickou práci se svým studentem Jiřím Pancířem, která pojednávala o vlivu velmi silného elektrického pole na strukturu ethylenu¹. Zaujala mne svou svěžestí a novotou, práci na toto téma bylo velmi málo. O několik roků později zveřejnil ještě jednu práci, ve které s dvěma dalšími spolupracovníky studoval vliv silného elektrického pole na strukturu a vlastnosti vodíkové vazby, ale v tomto případě bylo pole modelováno přítomností malého kationtu, např. Li^+ , poblíže zkoumaného systému². Ani prací tohoto druhu nebylo mnoho. Zahradníkovi šlo o modelování biologických systémů, věc mým zájmům velmi vzdálenou. To jsem ještě netušil, k čemu mne o mnoho později přivede náhodné pozorování.

Organicí chemici přišli zcela nezávisle na to, že lithné kationty, obsažené v solvatované formě v koncentrovaném roztoku chloristanu lithného v diethyletheru, katalyzují mnohé pericyklické reakce tak, jak by se očekávalo od silné Lewisovy kyseliny^{3–6}. Po určitém váhání usoudili, že extrémně silné lokální elektrické pole na povrchu malého lithného kationtu navázaného na výchozí molekulu stabilizuje snáze polarizovatelný transiční stav více, než stav výchozí, a tak snižuje aktivační energii. To jasně souvisí se Zahradníkovými pracemi. Tento způsob katalýzy se však příliš nerozšířil, zčásti kvůli obavám spojeným s výbušností reakční směsi. Potíž je v tom, že jiné běžné lithné sole se v slabě koordinujících rozpouštědlech nerozpouštějí, a v silně koordinujících rozpouštědlech je lithný kationt natolik stabilizován, že jeví jen minimální tendenci navázat se na organickou molekulu. Jeho přítomnost tudíž k žádné katalýze nevede.

Později jsme přišli na to, že lithná sůl permethylovaného karboranového aniontu $\text{LiCB}_{11}(\text{CH}_3)_{12}$ (**I**), která je stabilní a bezpečná, se rozpouští dobře dokonce i ve velmi

málo koordinujícím benzenu⁷ a katalyzuje pericyklické reakce ještě daleko lépe než chloristan lithný v diethyletheru⁸. Jelikož však tato sůl není komerčně dostupná a byla by drahá, nemohla ani tato katalýza konkurovat katalýze jinými již známými Lewisovými kyselinami a nedoznala praktického použití.



Radikálová polymerace alkenů

Tolik úvodem, a nyní se obraťme k radikálové polymeraci alkenů. To by nemělo zabrat mnoho úsilí, ona totiž není s výjimkou ethylenu známá. Každému polymernímu chemikovi je od samého počátku studia vtoukáno do hlavy, že jednoduché alkeny, jako propen či isobuten, není možno polymerovat radikálovým mechanismem, protože propagační krok je příliš pomalý, než aby mohl úspěšně soutěžit s odtržením vodíkového atomu z allylové polohy. Při takovém odtržení vzniklý a delokalizací stabilizovaný allylový radikál není dostatečně reaktivní a neaduje se na monomerní alken. K polymeraci nedojde a v nejlepším případě vznikne oligomer o velmi nízké molekulární váze. Jednoduché alkeny, např. propen, se proto polymerují pomocí katalyzátorů typu Ziegler-Natta či podobných, a isobuten se polymeruje za velmi nízkých teplot kationtově. Ani s ethylenem, který allylické vodíky nemá a jehož radikálovou polymeraci vzniká poněkud rozvětvený polyethylen o nízké hustotě (LDPE), to není lehké – musí se polymerovat za vysoké teploty a vysokého tlaku⁹.

Nicméně je to právě radikálová polymerace, o které se nyní domníváme, že představuje pochod, který za pokojového tlaku a teploty převádí jednoduché alkeny na poměrně vysokomolekulární polymery v roztocích $\text{LiCB}_{11}(\text{CH}_3)_{12}$ nebo lithných solí podobných karboranových aniontů v inertních rozpouštědlech, jako je benzen, toluen, a dokonce i cyklohexan, za přítomnosti stop polárních aditiv, např. sulfolanu. Katalýza radikálové polymerace aktivovaných alkenů, např. akrylonitrilu, Lewisovými kyselinami je ovšem už známa po dlouhá desetiletí a Li^+ kationt byl jednou z těch kyselin, které byly už před půl stoletím použity^{10,11}. Nikoho ale patrně nenapadlo, že by jednoho dne mohla být k dispozici lithná sůl, která by se dala rozpustit v rozpouštědlech, jež jsou tak slabé Lewisovy báze, že se na lithný kationt příliš silně nenaváží samy

a tak dovolí jeho komplexaci s jednoduchým alkenem. Nás použití $\text{LiCB}_{11}(\text{CH}_3)_{12}$ ku katalýze radikálové polymerace nenapadlo také, ani poté, co jsme už dobře věděli, že tato sůl je velmi rozpustná v benzenu a dá se použít na katalýzu pericyklických reakcí⁷. Ku katalýze radikálové polymerace jednoduchých alkenů musela dopomoci náhoda, a zpočátku nám tato reakce připadala neuvěřitelná. Však dodnes, když o ní někde přednáším, jsou posluchači obvykle zdvořile skeptičtí a první otázka zpravidla bývá „Prosím Vás, co jste kouřil?“ Jsou ochotni věřit, že k polymeraci jednoduchých alkenů za velmi mírných podmínek v přítomnosti $\text{LiCB}_{11}(\text{CH}_3)_{12}$ dochází, ale mají za to, že mechanismus nemůže být radikálový. Jenže já jsem teď přesvědčen, že on skutečně je.

V tomto článku popíši okolnosti, za kterých byl náš náhodný objev učiněn, a uvedu údaje, na jejichž základě se domníváme, že jde o radikálovou polymeraci. Původní data byla získána pro 1-hexen, který je za pokojové teploty kapalný a dobře se s ním pracuje, a již byla opublikována¹². Nyní však máme k dispozici ještě zajímavější výsledky pro isobuten, které jsme k publikaci nedávno odeslali¹³. Isobuten, se svými šesti allylovými vodíky a silnou náklonností ku kationtové polymeraci, má ze všech jednoduchých koncových alkenů vůbec nejmenší naději, že by mohl polymerovat radikálově, a proto nám tyto výsledky připadají zejména přesvědčivé. Utvořte si vlastní úsudek.

Nečekané pozorování

Během práce na přípravě nových polyalkylovaných derivátů ikosahedrálního aniontu $\text{HC}(\text{BH})_{11}^-$ vyrobila Dr. Steffi Körbe během své postdoktorální práce v mé laboratoři na univerzitě v koloradském Boulderu lithné soli několika alkenylem substituovaných aniontů typu $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_{n-2}-\text{C}(\text{BMe})_{11}^-$. Zanedlouho poté se k projektu připojil též Dr. Kamesh Vyakaranam, a později i další členové mé skupiny. Jednoho dne za mnou Steffi přišla do kanceláře velmi zklamaná a postěžovala si, že její krásný a čistý

mikrokrytalický preparát s $n = 5$ se během několika dnů na laboratorním stole změnil na jakousi odpornou slizkou a lepkavou hmotu, takže bude muset s poměrně dlouhou syntézou začít znova od počátku. NMR spektrum nežádaného produktu neobsahovalo žádné náznaky dvojných vazeb, které byly jasně přítomny v původním preparátu. Netrvalo dlouho zjistit, že samovolně vzniklý materiál je směsí oligomerů. Lithné sole aniontu s $n = 5-7$ se všechny chovaly podobně, a vzniklé oligomery v průměru byly postupně hexamer, oktamer a dekamer. Sole s kratším postranním řetězcem, $n = 2-4$, této reakci nepodléhaly, patrně díky sterické zábraně, a byly stálé. V tetrahydrofuranovém roztoku byly lithné sole stálé všechny, takže jsme se chvíli domnívali, že může jít o topochemickou reakci v krystalickém stavu. Když se však ukázalo, že v benzenovém roztoku oligomerace probíhá ještě lépe než v pevném stavu a dává průměrná polymerační čísla 25, 32 a 36, a že probíhá též v roztoku v 1,2-dichlorethanu, tato počáteční hypotéza padla. Přidání činidla 12-crown-4, o němž je známo, že Li^+ dobře komplexuje, oligomeraci zcela potlačilo. Cesné sole všech těchto aniontů byly stálé za všech podmínek, i jako pevné látky. Stačilo ale prášek smíchat s 10 % soli lithné a za čas zoligomerizoval úplně. Stálé byly i sodné sole, a též pevná lithná sůl nemethylovaného aniontu $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{C}(\text{BH})_{11}^-$ jakož i všech aniontů, které neobsahovaly dvojnou vazbu v postranním řetězci. Za těchto podmínek jsou obvykle alkeny samozřejmě naprosto stálé také.

Vrtalo nám to hlavou, ale měli jsme jiných starostí a úkolů dost, takže jsme překvapivě pozorování krátce zmínili v publikaci pojednávající o syntéze těchto sloučenin¹⁴ a jinak je pouze přidali do seznamu podivností, jakých jsme při práci s polyalkylovanými karboranovými anionty už viděli více. Usoudili jsme předběžně, že oligomerace je zřejmě umožněna lewisovskou kyselostí Li^+ kationtu, o níž jsme z předešlé práce dobře věděli⁷. Pomysleli jsme na kationtovou oligomeraci, ale jak přesně ji lithný kation vyvolává, nám nebylo jasné. Obvyklý mecha-

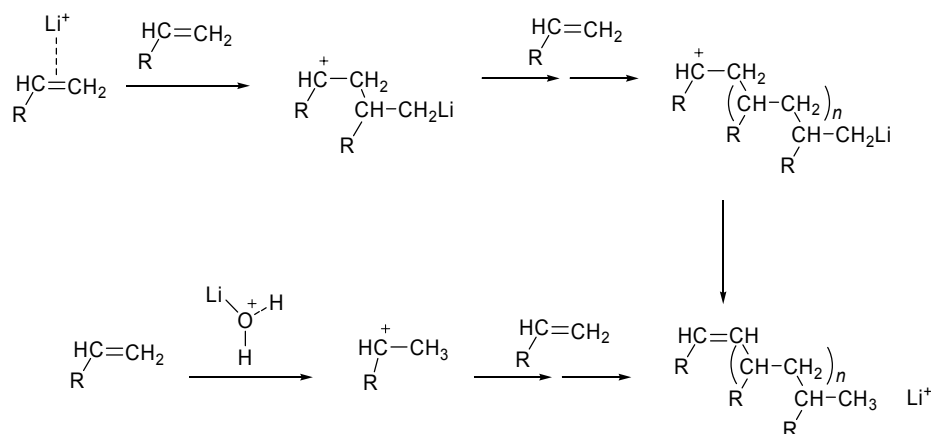


Schéma 1. Hypotetické a nepravděpodobné kationtové mechanismy

nismus kationtové polymerace by v tomto případě vyžadoval současnou přítomnost karbokationtu a alkyllithia, a to v preparátu vystavenému vzdušné vlhkosti. To nám připadalo velmi nepravděpodobné. Uvažovali jsme též nad tím, zda by jednou hydratovaný ion $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})$ mohl být dostatečně silnou Brønstedovou kyselinou, aby sloužil jako iniciátor kationtové polymerace, ale výsledky známé z měření protonových afinit v plynné fázi tomu nenasvědčovaly. Když jsme do našich roztoků úmyslně přidali velmi silnou bázi, $t\text{-BuOLi}$, účinnost polymerací se snížila pouze o málo. Tento výsledek vyloučil, že by za tvorbu polymeru byl zodpovědný kationtový proces, ať už iniciovaný protony nebo nějak jinak. Zdálo se, že přidání této báze účinnost katalyzátoru prostě jen poněkud snížilo tím, že Li^+ kation byl nejspíš částečně převeden do méně reaktivní podoby $t\text{-BuOLi}_2^+$. Oba vysoce nepravděpodobné kationtové mechanismy jsou zobrazeny v schématu 1.

Proti kationtovému mechanismu mluvilo i několik dalších úvah. Jako mezistupně by v něm totiž musely vystupovat sekundární karbokationty, ale je známo, že i méně reaktivní terciární karbokation, t -butyl, velmi rychle vytrhává z permethylovaného aniontu $\text{MeC}(\text{BMe})_{11}$ methidový anion za vzniku neopentanu¹⁵. Bylo by tedy možno očekávat, že sekundární karbokationty by těžko přežily přítomnost substituentu $-\text{C}(\text{BMe})_{11}$ v našem monomeru i polymeru. Dále se ukázalo, že přítomnost malého množství CH_3OD polymeraci nezastaví, a v produktu není přítomno žádné deuterium, které by z alkyllithia mělo vzniknout. Konečně, když jsme se pokusili zpolymerovat cesné sole našich monomerů vysoce aktivním organotinovým katalyzátorem¹⁶ s MAO kokatalyzátorem či organotitanovým katalyzátorem¹⁷ s $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ kokatalyzátorem¹⁸ za podmínek, které vedly k rychlé polymeraci 1-hexenu, vznikly jen trimery a tetramery. Údajně nekatalyzovaná polymerace za přítomnosti Li^+ kationtu tedy byla o mnoho účinnější než nejlepší známé katalyzátory založené na přechodných kovech, což bylo komické a těžko slučitelné s představou, že naše polymerace by měla kationtový mechanismus. Měli jsme za to, že nízká reaktivita katalyzátorů založených na sloučeninách přechodových kovů je způsobena

jejich deaktivací tvorbou komplexů s karboranovým aniontem, analogických známým komplexům jiných kovových kationtů^{19–23}.

Rozuzlení záhady

Takto situace zůstala po dobu několika měsíců. Kationtový mechanismus se zdál být vyloučen, aniontový vůbec nepřicházel v úvahu, a na radikálový jsme zpočátku nepomysleli, částečně proto, že normálně vyžaduje přítomnost zdroje radikálů pro iniciaci. Věděli jsme, že reakce probíhá na vzduchu, a že kyslík by principiálně radikálové reakce iniciovat mohl, že však obvykle působí spíše jako terminátor radikálových reakčních řetězců. Pomyslet jsme na radikálový mechanismus však měli, protože bylo již půl století známo, že radikálová polymerace aktivovaných dvojných vazeb v molekulách jako jsou akrylonitril⁹ a akrylát^{24–27} je Lewisovými kyselinami katalyzována (schéma 2)¹⁰. V těchto monomerech se Lewisova kyselina ovšem váže na aktivující skupinu, v uvedených případech nitril či karbalkoxyl, a nikoliv na alkenovou dvojnou vazbu, která je jen slabou Lewisovou bází. Již v roce 1986 byly však také stručně opublikovány výsledky kvantové chemických výpočtů Tima Clarka z Erlangenu, podle kterých se aktivační energie pro adici methylového radikálu na ethylen v plynné fázi snižuje na méně než polovinu, když je ethylen komplexován s Li^+ kationtem²⁸. Tato reakce představuje dobrý model pro propagační krok radikálové polymerace. O Clarkově práci jsem měl vědět, ale nevěděl.

Teprve když jsem se na konferenci ACS v San Diegu zúčastnil symposia, na kterém hovořila řada kvantových chemiků, aby utlil památku Johna Popla, a naslouchal Clarkovi, jak hovoří o něčem úplně jiném a bokem se zmínil o tomto starém výsledku, rozsvítilo se mi v hlavě. Uvědomil jsem si, že by lithný kation sole $\text{LiCB}_{11}(\text{CH}_3)_{12}$ rozpuštěný v benzenu mohl být tak silnou Lewisovou kyselinou, že by se významně vázal i na propen a podobné alkeny, a tak je aktivoval k polymeraci podobně, jako to činí karbethoxylový substituent v metakrylátu. Ten výborně

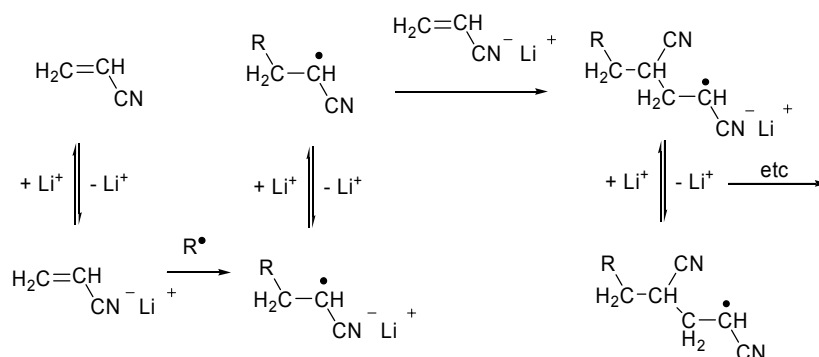


Schéma 2. Přijatelný mechanismus známé Lewisovy katalýzy radikálové polymerace aktivovaných alkenů

polymerizuje radikálovým mechanismem, ač má allylické vodíky, a to proto, že propagační krok je aktivujícím substituentem natolik urychlen, že vytrhávání allylických vodíků už není konkurence schopné. Kdyby komplexace s lithným kationtem aktivovala pouze propagační krok a neaktivovala abstrakci allylových vodíků, bylo by vše vysvětleno. Radikálovým iniciátorem v námi pozorovaných reakcích čistých lithných solí by pak musel být vzdušný kyslík. To by bylo podivné, neb kyslík normálně radikálovou polymeraci alkenů nevyvolává, ale žádná jiná z látek v roztocích přítomných jako možný radikálový iniciátor nevypadala.

Je nepochybné, že v našich nepolárních rozpouštědlech není ion Li^+ přítomen volný, ale z větší míry nebo výlučně jako iontový pár či ještě vyšší agregát, a navíc k tomu je jeho reaktivita také snížena solvatací. O tom, jak by takové iontové páry mohly vypadat, jsme měli trochu představu z rentgenové struktury toluenového solvátu soli $\text{LiCB}_{11}(\text{CH}_3)_{12}$ (cit.¹⁸) Vliv komplexace s lithným kationtem na reaktivitu alkenů tudíž nemůže být zdaleka tak silný, jak bylo vypočteno pro plynnou fázi, ale tak velký efekt k vysvětlení katalýzy také zdaleka nepotřebujeme.

Hned po přednášce jsem se ke Clarkovi přitočil a vyptal se, co o věci opublikoval dále. Ukázalo se, že téměř nic²⁹, protože celá věc byla velmi hypotetická – nepočítal s tím, že by někdo tak reaktivní lithné kationty mohl mít v roztoku k dispozici. Hned poté jsem zavolaal Kameshovi a požádal ho, aby vyšetřil, zda evakuace

vzduchu, tedy odstranění možného radikálového iniciátoru, samovolnou polymeraci lithné soli aniontu $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{C}(\text{BMe})_{11}^-$ zastaví. Ukázalo se velmi rychle, že ji skutečně zastaví, a teprve poté, co je do evakuovaného roztoku úmyslně přidán jiný zdroj radikálů, k polymeraci opět dojde. Začalo tedy být pravděpodobné, že mechanismus pozorované polymerace je opravdu radikálový, ale nebylo to ještě bezpečně prokázáno. Vzhledem k tomu, že takový návrh by zcela odporoval tomu, čemu se polymerní chemici již v prvním ročníku učí, bylo zřejmé, že důkazů bude zapotřebí snísti více.

Byla-li radikálová hypotéza správná, mělo by být v první řadě možné alkenylovaný anion kopolymerovat s obyčejnými alkeny. Brzy jsme zjistili, že kopolymerace s 1-hexenem probíhá hladce. Dále by muselo být možné katalytickou polymeraci uskutečnit fotochemicky generovanými radikály za podmínek, kdy se iniciátor tepelně ještě nerozkládá, a tím prokázat, že nejde jen o katalýzu iniciačního kroku, nýbrž že i propagační krok je katalyzován. Ukázalo se, že i za těchto podmínek polymerace probíhá, ovšem podle očekávání pouze tehdy, je-li lithný kationt přítomen. Konečně by také vůbec nebylo nutné, aby alken a methylovaný karboranový anion byly součástí téže molekuly, a mělo by být možné jeden od druhého oddělit. Už první pokusy s radikálovou polymerací obyčejných koncových alkenů, jako je propen či 1-hexen, katalyzovaných rozpustnou solí permethylovaného aniontu, $\text{LiCB}_{11}(\text{CH}_3)_{12}$ (cit.³¹), skutečně byly úspěšné. Výsledky těchto i celé řady dalších pokusů podobných těm, které

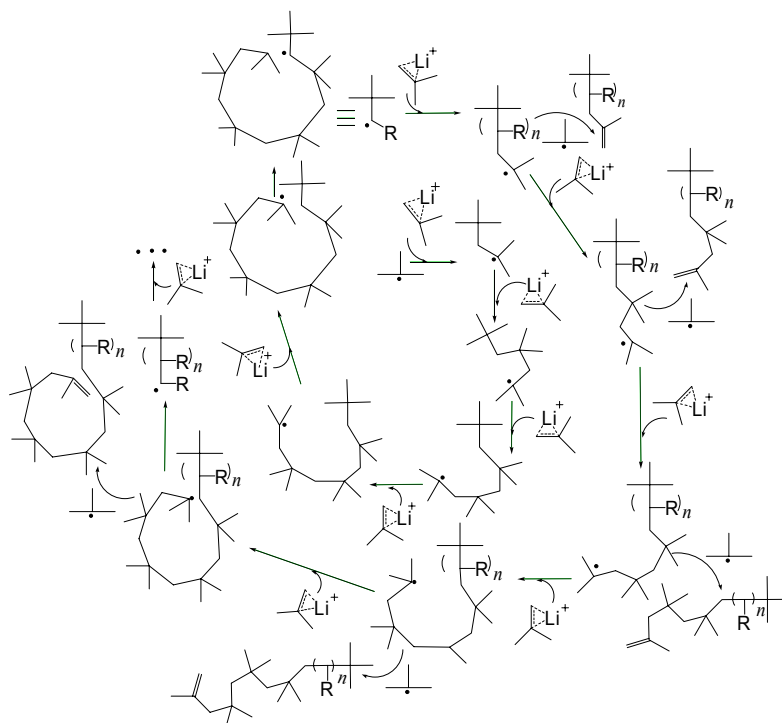


Schéma 3. Navržený mechanismus větvení a terminace při radikálové polymeraci isobutenu katalyzované Li^+

byly provedeny s alkeny substituovanými karboranovými anionty, a které zde nebudu dopodrobna rozvádět, nás přesvědčily, že radikálový mechanismus, ač nezvyklý, je skutečně plausibilní, a výsledky jsme opublikovali¹¹. Znamenaly, že nový katalyzátor by mohl být i prakticky zajímavý, pokud by se podařilo snížit jeho cenu, a zažádali jsme též o patent.

Isobuten jako prubířský kámen

Jak už bylo shora uvedeno, isobuten se svými šesti allylovými vodíky a ochotou polymerovat kationtově má mezi všemi jednoduchými koncovými alkeny vůbec nejmenší naději, že by mohl polymerovat radikálově. Nejpřesvědčivější zjištění, že za našich podmínek alkeny skutečně polymerují radikálovým mechanismem, by proto bylo prokázat, že tak činí isobuten. Práce s isobutenem zároveň dává největší naději, že odkryjeme svou možnou chybu, jestliže jsme se zmýlili v dedukci, že radikálový mechanismus je jediný, který je se všemi výsledky slučitelný. Ukázalo se, že výsledky získané s polymerací isobutenu v přítomnosti neoxidujících radikálových iniciátorů a $\text{LiCB}_{11}(\text{CH}_3)_{12}$ jsou ještě přesvědčivější než všechny ostatní¹², a o radikálovém mechanismu již dost dobře nemůže být pochyb. Tyto výsledky nás též přivedly na myšlenku, jak mechanisticky vysvětlit podivnou iniciaci našich radikálových polymerací za oxidujících podmínek, zejména vzdušným kyslíkem.

Polyisobuten, který za podmínek lithným kationtem katalyzované radikálové polymerace v nepřítomnosti oxidačních činidel vzniká, totiž má zcela jinou strukturu, než obvyklý polyisobuten, vyrobený kationtovou polymerací. Zatímco obyčejný polyisobuten je lineární (*l*-PIB) a jeho struktura je $(\text{CH}_2\text{CMe}_2)_n$, je polyisobuten získaný v přítomnosti $\text{LiCB}_{11}(\text{CH}_3)_{12}$ tepelnou nebo fotochemickou radikálovou iniciací s *t*-Bu-N=N-*t*-Bu bohatě větvený (*b*-PIB) a má úplně jiné spektrální i fyzikální vlastnosti. Hlavní řetězec obsahuje větvené části typu $(\text{CHR})_n$, kde R je poměrně krátký lineární polyisobutenový řetězec, v průměru obsahující pouze asi pět isobutenových jednotek a zakončený isobutylovou skupinou. Jedna z koncových skupin hlavního řetězce je $\text{CH}_2=\text{CMe}-\text{CH}_2$ a druhou

se zatím nepodařilo bezpečně prokázat, ale nejspíš je to *t*-butyl pocházející z iniciátoru. Vzniku postranních řetězců i tvorbě pozorované koncové skupiny je možno lehce porozumět, je-li polymerace skutečně radikálová, jak je ukázáno ve schématu 3. Za podmínek stálého ozařování reakčního roztoku proudícího kavitou EPR spektrometru se našemu spolupracovníku, prof. Malcolm Forbesovi v Severní Karolíně, podařilo zaznamenat spektra radikálů přítomných ve větších množstvích. Ta patřila podle očekávání jak prvotnímu radikálu *t*-butylovému, tak propagujícímu se radikálu $-\text{CH}_2\text{CMe}_2\cdot$. Provedli jsme též všechny běžné zkoušky s různými přísadami, a výsledky opět souhlasily s radikálovým mechanismem.

K velmi zajímavým závěrům jsme došli v případě, že byl užít radikálový iniciátor, který byl současně oxidačním činidlem, např. vzdušný kyslík, nebo di-*t*-butylperoxid za zvýšené teploty. V takovém případě proběhly v roztoku současně a nezávisle polymerace isobutenu dvě. Jedna byla radikálová a vytvořila shora již popsaný rozvětvený *b*-PIB o nižší molekulární váze do 12 000. Druhá byla kationtová a způsobila vznik obvyklého lineárního *l*-PIB s vyšší molekulární vahou asi do 50 000. Tento lineární polymer měl jednu koncovou skupinu stejnou jako polymer větvený, a druhá byla tvořena methylovaným karboranovým aniontem. Oba polymery se od sebe daly lehce rozdělit, neb se značně lišily rozpustností. Obvyklé přísady pak očekávaným způsobem potlačily jednu či druhou polymeraci, takže lze reakci řídit žadaným směrem. Také tento výsledek jasně svědčí pro to, že tvorba rozvětveného *b*-PIB nemá s kationtovým mechanismem nic společného a probíhá tudíž mechanismem radikálovým.

Je zajímavé se zeptat, jakým způsobem k současné iniciaci radikálové a kationtové polymerace za oxidujících podmínek dochází. Naše první domněnka byla, že oxidační činidlo nejprve převede anion $\text{CB}_{11}(\text{CH}_3)_{12}^-$ na dobře známý³² stabilní neutrální radikál $\text{CB}_{11}(\text{CH}_3)_{12}\cdot$. Skutečně se ukázalo, že zředěný roztok tohoto radikálu je výborným iniciátorem naší dvojkolejné polymerace. O tomto radikálu je známo, že působí jako přenašeč methylové skupiny¹⁴, a je tedy možno si lehce představit, že přenáší methylový radikál ze svého vrcholu 12 (antipodálního k vrcholu nesoucímu uhlíkový atom), a možná i z vrcholů jiných, na isobuten za vzniku *t*-pentylového radikálu, který pak inici-

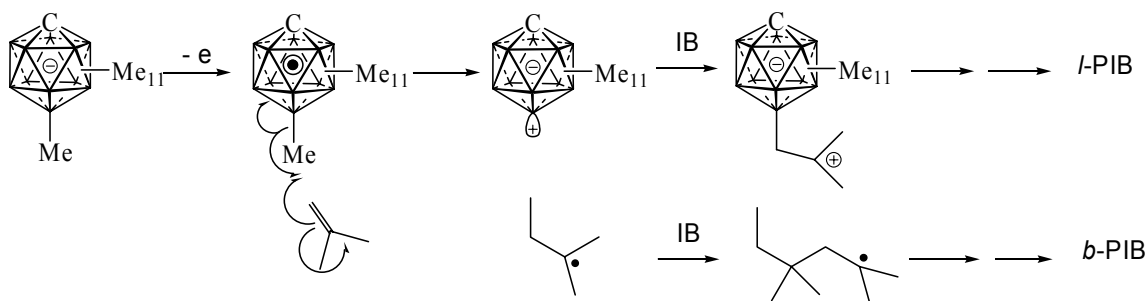


Schéma 4. Navržený mechanismus současné iniciace radikálové a kationtové polymerace isobutenu

uje radikálovou polymerací. Tato domněnka byla potvrzena použitím perdeuterovaného karboranového aniontu $12\text{-CB}_{11}(\text{CD}_3)(\text{CH}_3)_{11}^-$ a následnou detekcí koncové skupiny CD_3 v rozvětveném polymeru.

Je též známo, co je druhým produktem přenosu methylového radikálu. S disilany reaguje radikál $\text{CB}_{11}(\text{CH}_3)_{12}^\bullet$ totiž tak, že přeneše jednu svou methylovou skupinu na křemíkový atom a přitom z něj vznikne zajímavá neutrální sloučenina $12\text{-CB}_{11}(\text{CH}_3)_{11}$ (cit.¹⁴). To je karboran s jedním nesubstituovaným borovým vrcholem v poloze 12, která ztratila methylovou skupinu, a která nese prázdný radiální orbit a tím se podobá karbokationtu. Tato sloučenina je extrémně reaktivní a zatím se jí podařilo izolovat pouze za nízké teploty v podobě nerozpustné sraženiny v pentanu. Reaguje jako velmi silná Lewisova kyselina se všemi možnými Lewisovými bázemi, nejen se sloučeninami s volným elektronovým párem, ale též s aromatickými kruhy a s násobnými vazbami. Je nasnadě navrhnout, že její vznik je zodpovědný za iniciaci pozorované kationtové polymerace isobutenu. Jedna reakce, přenos methylu z atomu boru na atom uhlíku, tedy současně spustí oba polymerační pochody, radikálový i kationtový, jak je zobrazeno v schématu 4.

Je pravděpodobné, že podobným způsobem dochází k iniciaci radikálové polymerace i ostatních alkenů vzdušným kyslíkem za přítomnosti aniontu $\text{CB}_{11}(\text{CH}_3)_{12}^-$. V případech, jako je ethylen, však alken není schopen kationtové polymerace a tudíž proběhne pouze polymerace radikálová. Tuto mechanistickou domněnku je ještě zapotřebí důkladně vyšetřit.

Kudy dále?

Ještě zbývá hodně práce na úplné charakterizaci homopolymerů, které je možno za mírných podmínek vyrobit z alkenů pomocí katalýzy lithným kationtem, a na optimalizaci jejich molekulových vah. Není také zdaleka jasné, že zrovna lithná sůl aniontu $\text{CB}_{11}\text{Me}_{12}^-$, a nikoliv jednoho z jiných alkylovaných aniontů s delšími řetězci, které se rozpouštějí i v cyklohexanu, je ideálním katalyzátorem. První náznaky, které máme, nasvědčují tomu, že cyklohexan bude jako rozpouštědlo lepší, zřejmě proto, že je slabší Lewisovou bází.

Nejperspektivnější se nám však zdá být možnost, že by se katalýza radikálové polymerace Li^+ kationty dala účinně rozšířit na kopolymerace jednoduchých alkenů s polárními monomery, jako jsou akryláty. To proto, že homopolymery alkenů mají výborné mechanické a chemické vlastnosti, ale nehodí se na použití, která vyžadují adhezi, barvení, či kompatibilitu s funkčními polymery. Jsou totiž příliš inertní a neobsahují vhodné funkční skupiny na řetězci^{33,34}. Tu by mohly vhodné kopolymery vypo-

způsobit. Zpočátku by se zdálo, že bude nemožné radikálovou kopolymeraci Li^+ kationtem katalyzovat. Dalo by se očekávat, že se tento kation bude vázat na polární komonomer a urychlí jeho homopolymeraci, a slabé Lewisovy kyseli-

ny, jakou je alken, si vůbec nevšimne. K našemu milému překvapení však kopolymery s ethylakrylátem vznikají. Souvisí to asi s tím, že ani větší množství ethylacetátu, na rozdíl od jiných polárních aditiv, jako jsou tetrahydrofuran či sulfolan, homopolymeraci alkenů nepotlačují. Není pochyb o tom, že se lithný kation na ethylacetát váže, ale zřejmě zůstává i poté aktivní. Je možné, že už pak není přítomen jako iontový pár, takže k němu molekuly alkenů stále ještě mají přístup. Na tomto problému nyní pracujeme, a ukáže-li se, že kopolymerace alkenů s polárními monomery bude v přítomnosti Li^+ možná, mohlo by to mít velký význam.

Zatím není jasné, jaké komonomery bude možno použít, zda bude možno spolehlivě připravovat kopolymery o žádaném složení a molekulové váze, zda bude možno vyrábět jen náhodné či také alternující a blokové polymery, atd. Nevíme také, jaké budou vlastnosti těchto nových materiálů, bude-li možno je připravit.

Závěr

Pokud si čtenář z celého článku bude pamatovat pouze jedinou myšlenku, měla by být tato: zajímavé vědecké objevy často pocházejí z náhodných pozorování, která vůbec nesouvisí s původními úmysly, kvůli kterým byla práce započata. Byla by věčná škoda, kdyby se grantové agentury a jiné instituce, které vědu řídí, snažily usměrnit vědeckou činnost do předem vymezených kolejí a nedávaly vědcům možnost sledovat náhodné objevy a pouštět se nepředvídanými směry. To v našem případě americká National Science Foundation, která naši práci podporovala, nedělá, a za to jsem jí velice vděčen. Dovolil bych si dokonce tvrdit, že pokud by se v univerzitním výzkumu stalo, že během práce na výzkumném návrhu proběhne vše tak, jak to bylo v návrhu předvídáno, a získané výsledky budou přesně odpovídat tomu, co v původním návrhu stálo, je to neštěstí – nepřišlo se totiž na nic nového. To je v pořádku, když inženýr navrhne most, a most se chová podle očekávání a nespadne, když na něj vjede vlak. Je to také v pořádku v aplikovaném výzkumu, když se má zlepšit účinnost slunečního článku o 2 % a ona se skutečně zlepší, byť i jen o 1 %. Ale nebylo by to v pořádku v základním výzkumu, kde by se spíše mělo přijít na nový princip, který jednoho dne někomu dovolí účinnost článku zdvojnásobit. Jestliže bychom nyní přestali podporovat čistý výzkum založený v podstatě na zvědavosti, za pár desetiletí by nebylo čím krmit aplikovaný výzkum a rozvoj technologie.

LITERATURA

1. Pancíř J., Zahradník R.: *Helv. Chim. Acta* 61, 59 (1978).
2. Hobza P., Hofmann, H.-J., Zahradník R.: *J. Phys. Chem.* 87, 573 (1983).
3. Braun R., Sauer J.: *Chem. Ber.* 119, 1269 (1986).
4. Grieco P. A., v knize: *Organic Chemistry: Its Language*

- age and its State of the Art*; (Kisakürek M. V., ed.), str. 133. VCH, New York 1993.
- Saito S., v knize: *Lewis Acids in Organic Synthesis*, (Yamamoto H., ed.), Vol. 1, str. 9. Wiley-VCH, Weinheim 2000.
 - Kumar A.: *Chem. Rev.* 101, 1 (2001).
 - Pospišil L., King B. T., Michl J.: *Electrochim. Acta* 44, 103 (1998).
 - Moss S., King B. T., de Meijere A., Kozhushkov S. I., Eaton P. E., Michl J.: *Org. Lett.* 3, 2375 (2001).
 - Moad G., Solomon D. H.: *The Chemistry of Free Radical Polymerization*. Pergamon, Oxford 1995.
 - Bamford C. H., Jenkins A. D., Johnston R.: *Proc. Roy. Soc. (London)* A241, 364 (1957).
 - Bartoň J., Borsig E., v knize: *Complexes in Free Radical Polymerization*. (a) pp 148–165; (b) pp 127–129. Elsevier, Amsterdam 1988.
 - Vyakaranam K., Barbour J. B., Michl J.: *J. Am. Chem. Soc.* 128, 5610 (2006).
 - Volkis V., Mei H., Shoemaker R. K., Michl J.: podáno k publikaci
 - Vyakaranam K., Körbe S., Divišová H., Michl J.: *J. Am. Chem. Soc.* 126, 15795 (2004).
 - Zharov I., Havlas Z., Orendt A. M., Barich D. H., Grant D. M., Fete M. G., Michl J.: *J. Am. Chem. Soc.* 128, 6089 (2006).
 - Johnson L. K., Killian C. M., Brookhart M.: *J. Am. Chem. Soc.* 117, 6414 (1995).
 - Scollard J. D., McConville D. H., Payne N. C., Vittal J. J.: *Macromolecules* 29, 5241 (1996).
 - Scollard J. D., McConville D. H.: *J. Am. Chem. Soc.* 118, 10008 (1996).
 - King B. T., Noll B. C., Michl J.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 64, 1001 (1999).
 - Zharov I., King B. T., Havlas Z., Pardi A., Michl J.: *J. Am. Chem. Soc.* 122, 10253 (2000).
 - Zharov I., Weng T., Orendt A. M., Barich D. H., Penner-Hahn J., Grant D. M., Havlas Z., Michl J.: *J. Am. Chem. Soc.* 126, 12033 (2004).
 - Ingleson M. J., Kociok Köhn G., Weller A. S.: *Inorg Chim Acta* 358, 1571 (2005).
 - Clarke A. J., Ingleson M. J., Kociok-Kohn G., Mahon M. F., Patmore N. J., Rourke J. P., Ruggiero G. D., Weller A. S.: *J. Am. Chem. Soc.* 126, 1503 (2004).
 - Renaud P., Gerster M.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 37, 2562 (1998).
 - Ray B., Isobe Y., Morioka K., Habaue S., Okamoto Y., Kamigaito M., Sawamoto M.: *Macromolecules* 36, 543 (2003).
 - Lutz J.-F., Kirci B., Matyjaszewski K.: *Macromolecules* 36, 3136 (2003).
 - Lutz J.-F., Jakubowski W., Matyjaszewski K.: *Macromol. Rapid. Commun.* 25, 486 (2004).
 - Clark T.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1986, 1774.
 - Horn A. H. C., Clark T.: *J. Am. Chem. Soc.* 125, 2809 (2003).
 - Vyakaranam K., Körbe S., Michl J.: *J. Am. Chem. Soc.* 128, 5680 (2006).
 - King B. T., Janoušek Z., Grüner B., Trammel M., Noll B. C., Michl J.: *J. Am. Chem. Soc.* 118, 3313 (1996).
 - King B. T., Noll B. C., McKinley A. J., Michl J.: *J. Am. Chem. Soc.* 118, 10902 (1996).
 - Chung T. C.: *Prog. Polym. Sci.* 27, 39 (2002).
 - Boffa L. S., Novak B. M.: *Chem. Rev.* 100, 1479 (2000).

J. Michl (*University of Colorado, Boulder, CO, USA, and Academy of Sciences of Czech Republic, Prague*):
Li⁺ Catalyzed Radical Polymerization of Simple Alkenes

The history of the discovery of Li⁺ catalyzed radical polymerization of simple alkenes is described. Particular attention is paid to the radical polymerization of isobutene, which yields a previously unknown highly branched polymer. Under oxidizing conditions, radical and cationic polymerizations proceed concurrently and yield a separable mixture of branched and linear polyisobutene. The role of serendipity in scientific discovery is pointed out.

KVANTOVÝ ZENONŮV JEV ANEB CO NESEJDE Z OČÍ, NEZESTÁRNE

MIKHAIL LEMESHKO
a BŘETISLAV FRIEDRICH

*Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft,
Faradayweg 6, D-14195 Berlin, Německo
bretislav.friedrich@fhi-berlin.mpg.de*

Došlo 19.5.08, přijato 15.7.08.

Klíčová slova: kvantový Zenonův jev, kolaps vlnové funkce

Věnováno profesoru Rudolfu Zahradníkovi k osmdesátým narozeninám.

Obsah

1. Úvod
2. Kde a jak kvantový Zenonův jev nastává?
3. Experimenty prokazující kvantový Zenonův jev
4. Aplikace

1. Úvod

Podle jedné z proslulých Zenonových aporií se letící šíp ve skutečnosti nepohybuje. V Aristotelově úsečné formulaci¹: „jestliže vše to, co zaujímá stejný prostor, je v klidu, a jestliže to, co se pohybuje, zaujímá takový prostor v každém okamžiku, je letící šíp v klidu“. Ač se o vyvrácení této a ostatních Zenonových aporií postaral již Aristoteles sám a po něm diferenciální počet, brouk, kterého Zenon nasadil lidstvu do hlavy, způsobuje jistou míru trápení dodnes. Kupodivu nejen mezi filozofy.

Na Zenona z Eleje si v roce 1977 vzpomněla dvojice matematických fyziků, Misra a Sudarshan, kteří tehdy analyzovali problém časového vývoje nestabilních kvantových systémů, speciálně radioaktivního rozpadu atomového jádra². Tato analýza ukázala, že spontánní přechod kvantového systému z nestabilního do stabilního stavu lze zastavit nepřetržitým pozorováním! Aniž by podali bližší vysvětlení toho, jak to vlastně myslí, Misra a Sudarshan začali tuto podivuhodnost nazývat kvantovým Zenonovým jevem. Název se ujal, ač se většina těch, kteří se tímto jevem zabývají, shoduje na tom, že jeho podstatu lépe vystihuje méně erudovaně znějící rčení „a watched pot never boils“³.

Kvantový Zenonův jev souvisí s jedním z nej-exotičtějších pojmů kvantové mechaniky, tzv. kolapsem vlnové funkce⁴. Pojem kolapsu vlnové funkce zachycuje skutečnost, že opakované měření provedené na kvantovém

systému vede ke stejnému výsledku: měření představuje událost, která přeruší spojitý časový vývoj kvantové soustavy, daný časově závislou Schrödingerovou rovnicí, a „vybere“ ze souboru možných konečných stavů stav jediný. Kvantový Zenonův jev pak spočívá v tom, že opakované měření „výběr“ onoho konečného stavu oddaluje a tedy kolaps vlnové funkce zpomaluje. V případě spojitého měření je kolaps vlnové funkce zpomalen natolik, že k němu (za idealizovaných podmínek) nedojde vůbec.

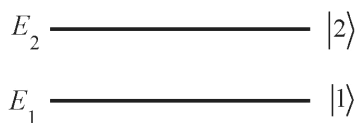
Kvantový Zenonův jev byl poprvé experimentálně prokázán ve Winelandově laboratoři (NIST, Boulder) v roce 1990 (cit.⁵). Následovala řada dalších experimentů v různých laboratořích a na různých kontinentech^{6–9}. Zatím poslední z nich byl proveden v Ketterleho laboratoři (MIT, Cambridge, MA) v roce 2006 s použitím Bose-Einsteinova kondenzátu¹⁰. V období od roku 1990 vznikla také řada teoretických studií, stimulovaných stávajícími experimenty a stimujícími experimenty nové¹¹.

Pro úplnost dodejme, že aspekty procesu rozpadu kvantového systému relevantní pro kvantový Zenonův jev byly poprvé analyzovány Chalfinem v roce 1957 (cit.¹²). Jeho práce tehdy prošla téměř bez povšimnutí, možná také kvůli tomu, že její autor ne zvolil k popisu svých výsledků imaginativní terminologii.

Pokračující zájem o kvantový Zenonův jev vychází jak z fundamentální fyziky (zejména teorie měření), tak i z aplikací. Ty zahrnují potlačení dekoherence v kvantových počítačích¹³, neutrinovou fyziku¹⁴, kontrolu rychlosti fotodisociace molekul¹⁵, a dokonce redukci dávek záření v rentgenové a neutronové tomografii¹⁶. V tomto článku bychom chtěli poskytnout přehled o tom, co v posledním třicetiletém studium kvantového Zenonova jevu přineslo.

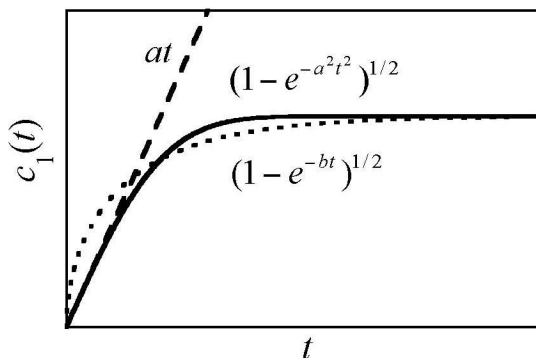
2. Kde a jak kvantový Zenonův jev nastává?

Kvantový Zenonův jev nastává při časovém vývoji kvantové soustavy. Tento vývoj je dán časově závislou Schrödingerovou rovnicí. Popíšme nyní touto rovnicí ten nejjednodušší možný systém schopný časového vývoje – tzv. dvouhladinový systém. Idealizovaným příkladem takového systému je atom, disponující pouhými dvěma energetickými hladinami, viz obr. 1. Systém má energii E_1 , jestliže je ve stavu $|1\rangle$, a energii E_2 , je-li ve stavu $|2\rangle$. Obecně je systém v čase t ve stavu, jenž je koherentní superpozicí stavů $|1\rangle$ a $|2\rangle$, [obecný stav] = $c_1(t)|1\rangle + c_2(t)|2\rangle$, kde $c_1(t)$ a $c_2(t)$ jsou na čase závislé koeficienty udávající poměrné zastoupení stavů $|1\rangle$ a $|2\rangle$. Koeficienty $c_1(t)$ a $c_2(t)$ splňují v každém časovém okamžiku normovací podmínku $|c_1(t)|^2 + |c_2(t)|^2 = 1$, která zaručuje, že pravděpodobnost toho, že systém nalezneme v čase t ve stavu $|1\rangle$ je $p_1(t) =$



Obr. 1. Schéma dvouhladinového systému. Stavů $|1\rangle$ přísluší energie E_1 , stavů $|2\rangle$ energie E_2 . Obecně je systém ve stavu, jenž je koherentní superpozicí stavů $|1\rangle$ a $|2\rangle$. Při měření zkolabuje vlnová funkce obecného stavu systému buď ve stav $|1\rangle$ nebo ve stav $|2\rangle$

$|c_1(t)|^2$ a pravděpodobnost toho, že systém nalezneme v čase t ve stavu $|2\rangle$ je $p_2(t) = |c_2(t)|^2 = 1 - p_1(t) = 1 - |c_1(t)|^2$. „Nalezením systému ve stavu $|1\rangle$ nebo $|2\rangle$ “ přitom myslíme to, že vlnová funkce, příslušející obecnému stavu systému, zkolabuje v jediný z možných konečných stavů, tj. $|\text{obecný stav}\rangle \rightarrow |1\rangle$ nebo $|\text{obecný stav}\rangle \rightarrow |2\rangle$. Jelikož jsou měření navzájem nezávislá (výsledek následného měření nezávisí na výsledku měření předešlého), je pravděpodobnost $p_1^{(n)}(t)$ nalezení systému ve stavu $|1\rangle$ po n opakovaných měření dána vztahem $p_1^{(n)}(t) = [p_1(t)]^n$, kde t značí časový interval mezi jednotlivými měřeními (provedení n měření tedy trvá čas $nt \equiv T$). Podobně pravděpodobnost $p_2^{(n)}(t)$ nalezení systému ve stavu $|2\rangle$ po n



Obr. 2. Závislost rozvojového koeficientu $c_1(t)$ základního stavu $|1\rangle$ dvouhladinového systému na čase t . V případě klasického rozpadu je koeficient $c_1(t)$ úměrný veličině $[1 - \exp(-bt)]^{1/2}$ (tečkovaná křivka), která odpovídá exponenciálnímu rozdělení pravděpodobností rozpadu vzbuzeného stavu $|2\rangle$. V případě kvantového rozpadu je koeficient $c_1(t)$ úměrný veličině $[1 - \exp(-a^2 t^2)]^{1/2}$ (plná křivka), která odpovídá Gaussově rozdělení pravděpodobností rozpadu vzbuzeného stavu $|2\rangle$ pro velmi krátké časy. Zatímco pro $t \rightarrow 0$ je $[1 - \exp(-a^2 t^2)]^{1/2}$ přibližně rovno at (čárkovaná křivka), pro delší čas t přechází Gaussovo rozdělení v exponenciální. Kvantový Zenonův jev má svůj původ ve vztahu $c_1(t) = at$. Viz text.

opakovaných měřeních je dána vztahem $p_2^{(n)}(t) = [p_2(t)]^n$. Dosud uvedené bychom mohli nazvat „kvantovou aritmetikou“.

Předpokládejme, že v čase $t=0$ je systém ve vzbuzeném stavu $|2\rangle$, tj. $p_2(t=0) = |c_2(t=0)|^2 = 1$ a tedy $p_1(t=0) = |c_1(t=0)|^2 = 0$. Použijme nyní výsledek kvantové dynamiky, obsažený v časově závislé Schrödingerově rovnici: z té vyplývá, že pro velmi krátký časový interval, kdy t je téměř, ale ne docela, rovno nule, je koeficient $c_1(t)$ úměrný uplynulému času t , tj. $c_1(t \rightarrow 0) = at$, kde a je konstanta úměrnosti. Závislost koeficientu $c_1(t)$ na čase je schematicky znázorněna na obr. 2.

To ale znamená, že pravděpodobnost toho, že se systém v čase $t \rightarrow 0$ stále ještě nachází ve stavu $|2\rangle$, je dána vztahem $p_2(t \rightarrow 0) = 1 - |c_1(t \rightarrow 0)|^2 = 1 - (at)^2$. Odtud ihned plyne, že pravděpodobnost nalezení soustavy v nestabilním stavu $|2\rangle$ při měření provedeném po uplynutí času $T \equiv nt$ je $p_2(T \rightarrow 0) = 1 - (aT)^2$. Jak se má tato pravděpodobnost k pravděpodobnosti $p_2^{(n)}(t)$ nalezení systému ve stavu $|2\rangle$ po n měřeních pravidelně opakovaných vždy po uplynutí časovém intervalu t ? Pro $t \rightarrow 0$ je tato pravděpodobnost dána vztahem $p_2^{(n)}(t) = [p_2(t)]^n = [1 - |c_1(t)|^2]^n = [1 - (at)^2]^n \approx 1 - n(at)^2$. Po čase T tedy máme $p_2^{(n)}(t) \approx 1 - n(at)^2 = 1 - (aT)^2/n$, což pro nepřetržitě (spojitě) prováděná měření, $n \rightarrow \infty$, dává $p_2^{(n \rightarrow \infty)}(T) \rightarrow 1$.

Získali jsme tak vskutku pozoruhodný výsledek: při nepřetržitě pozorování k přechodu ze stavu $|2\rangle$ do stavu $|1\rangle$ vůbec nedojde, tj. nestabilní systém se vůbec nerozpadne! Právě v tom spočívá to, čemu se říká kvantový Zenonův jev.

Poznamenejme, že zpomalení rozpadu nestabilní kvantové soustavy nastává již pro $n=2$: pravděpodobnost toho, že soustavu nalezneme ve stavu $|2\rangle$ po měření v mezičase t , následovaném měření v čase $2t$, je $p_2^{(2)}(2t \rightarrow 0) \approx 1 - 2(at)^2$, zatímco pravděpodobnost toho, že systém bude ve stavu $|2\rangle$ po uplynutí celého času $2t$ je $p_2(2t \rightarrow 0) = 1 - 4(at)^2$.

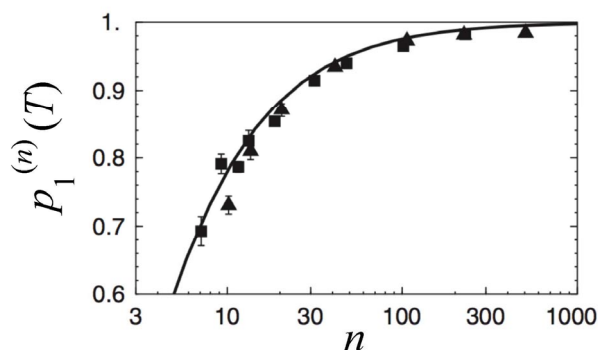
Obr. 2 rovněž ukazuje, že po uplynutí delšího časového intervalu je koeficient $c_1(t)$ úměrný odmocnině času t , tj. $c_1(t) = (bt)^{1/2}$, kde b je konstanta úměrnosti. V tomto případě je je $p_2(t) = 1 - |c_1(t)|^2 = 1 - bt$ a kvantový Zenonův jev nenastává. Např. pro $n=2$ máme $p_2^{(2)}(2t) = (1 - bt)^2 \approx 1 - 2bt$ a zároveň $p_2(2t) = 1 - 2bt$, tj. stejný výsledek, jako kdyby měření v mezičase t nebylo vůbec provedeno. Je tedy kvantový Zenonův jev spojen s časovou nelinearitou pravděpodobnosti přechodu z nestabilního do stabilního stavu. Čas, během kterého je tato pravděpodobnost kvadratická, se nazývá Zenonovým časem. Zenonův čas je obvykle velmi krátký; např. pro elektrický dipolový přechod v atomu vodíku ze vzbuzeného stavu $2p$ do základního stavu $1s$ jsou to zhruba 4 femtosekundy¹⁷. Ketterleho experiment pracuje s přechodem v atomech rubidia, jehož Zenonův čas dosahuje řádově mikrosekund. To je výhodou, která dovoluje získat vskutku spektakulárně přesná data o časovém vývoji systému a tedy i o kvantovém Zenonově jevu.

3. Experimenty prokazující kvantový Zenonův jev

Kvantový Zenonův jev zatím nebyl pozorován v případě jaderného rozpadu (jemuž byl původně ušit na míru). Důvodem je, že jaderný fragment (řekněme alfa částici) by bylo nutno pozorovat ve vzdálenostech od jádra odpovídajících řádově jaderným rozměrům. Jen tehdy by totiž pozorování mohlo proběhnout v Zenonově čase. Prostorové rozlišení stávajících detektorů na něco takového nestačí.

Kvantový Zenonův jev byl tedy pozorován při zářivých přechodech v atomových či iontových systémech. Experiment Winelandovy skupiny⁵ byl proveden na souboru zhruba pěti set laserově ochlazených iontů berylia držených v Paulově pasti. Studován byl přechod mezi dvěma hyperjemnými hladinami, buzený radiofrekvenčním zářením. „Pozorování hrnce“ se dělo prostřednictvím krátkých ultrafialových pulzů, excitujících Be^+ do třetího kvantového stavu, ze kterého ionty rychle relaxovaly do stavu základního. Tento přechod byl doprovázen vyzářením snadno detegovatelných fotonů, jejichž intenzita vypovídala o obsazení základního stavu. V závislosti na tom, jak často ultrafialové pulzy dopadaly na soubor Be^+ v horním hyperjemném stavu, měnilo se jeho obsazení. Toto obsazení bylo možno jednoznačně dedukovat z měřeného obsazení základního stavu. Výsledky Winelandovy skupiny byly ve výtečném souladu se shora popsanou teorií kvantového Zenonova jevu. Toschkova skupina⁹ provedla podobná měření dokonce na jednotlivých iontech, rovněž zachycených v Paulově pasti. Souhlas byl opět zcela uspokojivý. Obzvláště důkladnou studii provedla nedávno Ketterleho skupina¹⁰.

Ketterle a spol. použili ve svém experimentu magneticky zachycený Bose-Einsteinův kondenzát, sestávající zhruba z deseti tisíc atomů rubidia. Ten nechali pomalu oscilovat mezi základním stavem $|1\rangle$ a vzbuzeným stavem $|2\rangle$ s Rabiho frekvencí Ω (tyto oscilace byly indukovány kombinací mikrovlnného a radiofrekvenčního záření). Pozorování oscilujícího kondenzátu bylo uskutečněno tak, že byla měřena populace vzbuzeného stavu. K tomuto měření byla vyvinuta zvláštní varianta laserové absorpční spektroskopie: atomy ve stavu $|2\rangle$ byly vystaveny infračervenému laserovému paprsku, který je rezonantně excitoval do vyššího vzbuzeného stavu. Přitom ty atomy, které absorbovaly infračervený rezonantní foton, se absorpcí (s níž je spojen přenos hybnosti) translačně ohřály na teplotu 362 nK, tedy vysoko nad teplotu kondenzátu, která činila pouhých 15 nK. Tím přestaly být součástí kondenzátu. Po ukončení měření byly určeny populace stavů $|1\rangle$ a $|2\rangle$ v kondenzátu – na základě Sternovy-Gerlachovy separace obou stavů a následné balistické expanze kondenzátu po vypnutí magnetické pasti. Kvantový Zenonův jev byl studován jak v závislosti na frekvenci pulzů infračerveného laseru, tak i na intenzitě infračerveného laseru. Přitom byla použita též nulová



Obr. 3. Pravděpodobnost $p_1^{(n)}(T)$ přetrvání počátečního stavu v závislosti na počtu n opakování měření během času T , kterého by bylo třeba k přenosu celé populace stavu $|1\rangle$ do stavu $|2\rangle$ v nepřítomnosti měření. Křivka odpovídá teoretické pravděpodobnosti toho, že systém přetrvá ve stavu $|1\rangle$ v případě n ideálních měření, $p_1^{(n)}(T) = 1 - (aT)^2/n$, kde $aT = \pi/2$. Pověsimněme si, že role stavů $|1\rangle$ a $|2\rangle$ jsou zde zaměněny. Viz text. Převzato z práce¹⁰: Streed E. W., Mun J., Boyd M., Campbell G. K., Medley P., Ketterle W., Pritchard D. E.: Phys. Rev. Lett. 97, 260402 (2006).

frekvence, tj. spojitý paprsek a tak tedy uskutečněno i spojitě pozorování. Výsledky pulzního pozorování jsou ukázány na obr. 3, spolu s teoretickou křivkou. Shoda mezi experimentem a teorií je obdivuhodná. Pověsimněme si, že role stavů $|1\rangle$ a $|2\rangle$ jsou zde zaměněny. To souvisí s tím, že studovaný zářivý přechod se děje ze stavu $|1\rangle$ do stavu $|2\rangle$. Rekordní experimentálně určená pravděpodobnost toho, že systém přetrvá ve stavu $|1\rangle$, byla $p_1^{(n)}(T) = 0,984$, dosažená pro počet měření $n=506$. Poločas zářivého přechodu byl přitom prodloužen téměř na dvousetnásobek převrácené Rabiho frekvence, $198 \times 1/\Omega$. Podobně přesvědčivá shoda mezi experimentem a teorií byla nalezena též v případě spojitěho pozorování. Nezbyvá tedy zřejmě nic jiného, než se s existencí kvantového Zenonova jevu vypořádat – a začít ho též využívat v aplikacích.

4. Aplikace

Kvantový Zenonův jev pomalu nachází použití jako spojenec v našem nerovném zápase s dekoherencí. Kvantová dekoherence nastává při interakci kvantového systému s klasickým okolím, a představuje ztrátu schopnosti kvantového systému vytvářet superpozici stavů a tedy účastnit se na interferenčních jevech. Právě těch je ale zapotřebí např. v kvantových počítačích, které pracují s kvantovou informací. Jednotkou kvantové informace je tzv. qubit, který je realizován prostřednictvím koherentní superpozice dvojice stavů. Na rozdíl od bitu, jednotky klasické informace, která je buď jedničkou či nulou (podle toho, zda elektrický proud prochází nebo neprochází), ale

nikoli jejich lineární kombinací. Kvantový Zenonův jev dekoherenci zpomaluje, a tedy prodlužuje čas, během kterého lze kvantový počítač provozovat.

Slibné je též např. použití v rentgenové a neutronové tomografii. Ukazuje se totiž, že kvantový Zenonův jev by mohl redukovat absorpci rentgenového či neutronového záření, a tak snížit zatížení vyšetřovaných tkání¹⁶.

Tento článek věnujeme – s vřelým blahopřáním – Rudolfu Zahradníkovi k jeho velkému životnímu jubileu. Možná Rudolfova přetrvávající mladost a svěžest souvisejí i s tím, že byl sám během svého života hojně pozorován: do obratu v roce 1989 těmi, kteří se pozorováním snažili způsobit, aby Rudolf nenakazil mládež svou kultivovaností a vášní pro vědu a vůbec pro věci krásné a užitečné. To se ale nepodařilo. Mládež z vděčnosti Rudolfa infikovala svou mladostí. Chronicky.

Rudolf Zahradník je ovšem od obratu v roce 1989 také bedlivě sledován širší veřejností. Pro stejné vlastnosti jako dříve, ale s opačným cílem a ku prospěchu všech generací. Jaké potěšení se dívat!

LITERATURA

1. Aristoteles: Fyzika VI:9.
2. Misra B., Sudarshan E.C.G.: J. Mat. Phys. 18, 756 (1977).
3. Parkinson M. T.: Nucl. Phys., Ser. B 69, 399 (1974).
4. Griffith D. J.: *Introduction to Quantum Mechanics*, str. 381. Prentice Hall, New Jersey 1995.
5. Itano W. M., Heinzen D. J., Bollinger J. J., Wineland D. J.: Phys. Rev., A 41, 2295 (1990); viz též Pool R.: Science 246, 888 (1989).
6. Fischer M. C., Gutierrez-Medina B., Raizen M. G.: Phys. Rev. Lett. 87, 0404021 (2001).
7. Toschek P. E., Wunderlich C.: Eur. Phys. J., D 14, 387 (2001).
8. Balzer C., Hannenmann T., Reiss D., Wunderlich C., Neuhauser W., Toschek P. E.: Opt. Commun. 211, 235 (2002).
9. Toschek P. E.: Int. J. Mod. Phys., B 20, 1513 (2006).
10. Streed E. W., Mun J., Boyd M., Campbell G. K., Medley P., Ketterle W., Pritchard D. E.: Phys. Rev. Lett. 97, 260402 (2006).
11. Koshino K., Shimizu A.: Phys. Rep. 412, 191 (2005).
12. Chalfin L. A.: Dokl. Akad. Nauk SSSR 115, 227 (1957) (rusky); Khalfin L. A.: Sov. Phys. JETP 6, 1053 (1958).
13. Facchi P., Tasaki S., Pascazio S., Nakazato H., Tokuse A., Lidar D. A.: Phys. Rev., A 71, 022302 (2005).
14. Boyanovsky D., Ho C.: J. High Energy Physics 7, 30 (2007); 10.1088/1126-6708/2007/07/030.
15. Prezhdo O. V.: Phys. Rev. Lett. 85, 4413 (2000).
16. Facchi P., Hradil Z., Krenn G., Pascazio S., Rehacek J.: Phys. Rev., A 66, 012110 (2002).
17. Facchi P., Pascazio S.: Phys. Lett., A 241, 139 (1998).

M. Lemesko and B. Friedrich (*Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg 6, D-14195 Berlin, Německo*): **Quantum Zeno Effect**

We present the physics of the quantum Zeno effect, whose gist is often expressed by invoking the adage „a watched pot never boils“. We review aspects of the theoretical and experimental work done on the effect since its inception in 1977, and mention some applications. We dedicate the article – with our very best wishes – to Rudolf Zahradník at the occasion of his great jubilee. Perhaps Rudolf's lasting youthfulness and freshness are due to that he himself had been frequently observed throughout his life: until the political turn-around in 1989 by those who wished, by their surveillance, to prevent Rudolf from spoiling the youth by his personal culture and his passion for science and things beautiful and useful in general. This attempt had failed. Out of gratitude, the youth has infected Rudolf with its youthfulness. Chronically. Since 1989, Rudolf has been closely watched by the public at large. For the same traits of his as before, but with the opposite goal and for the benefit of all generations. We relish keeping him in sight ...

NEKOVALENTNÍ INTERAKCE S PŘÍMOU PARTICIPACÍ VODÍKU: VODÍKOVÁ VAZBA, NEPRAVÁ VODÍKOVÁ VAZBA A DVOUVODÍKOVÁ VAZBA

PAVEL HOBZA

*Ústav organické chemie a biochemie, Akademie věd České republiky, v.v.i., Flemingovo nám. 2, 166 10 Praha 6
Pavel.Hobza@uochb.cas.cz*

Došlo 18.2.08, přijato 28.4.08.

Klíčová slova: vodíková vazba, nepravá vodíková vazba, dvouvodíková vazba

Věnováno profesoru Rudolfu Zahradníkovi k osmdesátým narozeninám.

Obsah

1. Úvod
2. Původ kovalentních a nekovalentních interakcí
3. Vodíková vazba
4. Nepravá vodíková vazba
5. Dvouvodíková vazba
6. Závěr

1. Úvod

Uplatnění nekovalentních interakcí v přírodě je neuvěřitelně široké¹. Existence kapalné fáze a zvláště existence vody je pravděpodobně nejznámějším případem. Další případy jsou však neméně důležité. Nekovalentní interakce určují strukturu biomakromolekul jako DNA, RNA nebo bílkoviny. Znalost struktury těchto systémů je významná, protože pochopení funkce biomakromolekul je možné jen tehdy, jestli rozumíme jejich strukturu. Nesmíme zapomenout ani na pravděpodobně nejvýznamnější proces v živém prostředí, na molekulové rozpoznání. Proces, kdy jeden systém (ať už biomakromolekula nebo její část) naprosto bezchybně rozpoznají na velké vzdálenosti druhý systém a posléze vytvoří molekulární komplex. Tento proces tvoří páteř základního dogmatu molekulární biologie, tedy triády DNA → RNA → bílkovina. Připomeňme, že při replikaci, transkripci a translaci se mnohokrát přepisuje genetická informace obsahující několik miliard informací (bazí nukleových kyselin) a tento přepis musí být neuvěřitelně přesný (toleruje se přibližně jedna chyba na milion informací). Nekovalentní interakce hrají v biodisciplínách tak významnou a jedinečnou úlohu jako kovalentní interakce v chemii.

2. Původ kovalentních a nekovalentních interakcí

K vytvoření kovalentní vazby dojde, když se dva subsystémy s neúplně obsazenými elektronovými obaly

začnou překrývat. Pokud je překryv účinný, dojde ke zvýšení elektronové hustoty v prostoru mezi atomovými jádry a k vytvoření kovalentní vazby. Překryv elektronových sfér je tedy nezbytnou podmínkou vytvoření kovalentní vazby a je známo, že významný překryv nastane pouze tehdy, jsou-li dva atomy vzdáleny méně než 2 Å. Nekovalentní interakce se však uplatní na mnohem větší vzdálenosti, někdy dokonce více než 10 Å, a v tomto rozsahu vzdáleností je překryv orbitalů dvou atomů nulový. Původem vazebnosti nekovalentních interakcí musí být jiné vlastnosti interagujících systémů a jedinou možností jsou jejich elektrické vlastnosti. Jedná se buď o permanentní, nebo indukované, či o časově proměnné elektrické multipóly.

Nerovnoměrné sdílení elektronů v heteroatomových systémech vede ke vzniku permanentního dipólu, quadropólu, jakož i vyšších multipólů. Interagují-li dva takové systémy (např. dvě molekuly vody, dvě molekuly benzenu, guanin s cytosinem, ...) dojde k interakci permanentních elektrických systémů, přičemž interakce dvou dipólů je energeticky nejvýznamnější. V tomto případě mluvíme o elektrostatické interakci.

Při interakci polárního se sférickým symetrickým nepolárním systémem (např. HF s Ar) dojde v nepolární molekule ke vzniku indukovaného elektrického dipólu a uplatní se interakce mezi permanentním a indukovaným momentem. Příslušný energetický příspěvek se nazývá indukčním.

Konečně, i sféricky symetrické nepolární systémy se přitahují. Dokladem toho je skutečnost, že i vzácné plyny lze zkapalnit. Vysvětlení dispersní energie (jak se tento energetický příspěvek nazývá) bylo možné až na základě kvantové mechaniky. Vlivem fluktuací jader a elektronů dochází ke vzniku časově proměnného momentu, který indukuje v sousedním systému indukovaný moment. Mluvíme o interakci časově proměnného a indukovaného momentu.

Při výčtu interakčních členů nesmíme zapomenout na repulsní člen (tzv. výměnně repulsní), působící proti přiblížení systémů, který se významně uplatní až u jejich malých vzdáleností. Mezi reálnými systémy je energeticky obvykle nejvýznamnější elektrostatická energie, která může být (podle vzájemné orientace nábojů či parciálních nábojů subsystémů) jak přitažlivá, tak i odpuzivá, a dispersní energie, která je vždy přitažlivá.

3. Vodíková vazba

Vyneseme-li závislost bodu varu různých mono-, di-, tri- a tetrahydridů na atomovém čísle těžkého atomu (obr. 1), všimneme si, že tato závislost je u tetrahydridů (XH₄) v podstatě monotónní. Se zvyšujícím se atomovým číslem těžkého atomu bod varu molekuly stoupá. U mono-

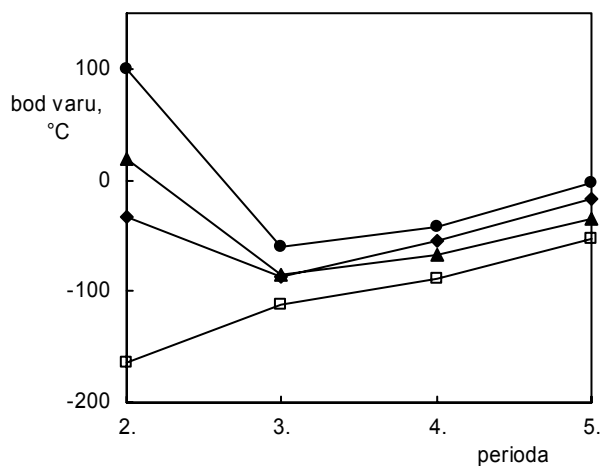
hydridů (XH) a zejména u dihydridů (XH₂) však existuje na této křivce významný extrém a bod varu prvního členu druhé řady (vody) se zcela vymyká zmíněné lineární závislosti. Tuto skutečnost si můžeme vysvětlit pouze existencí významné přitažlivé síly uplatňující se mezi molekulami vody; u ostatních hydridů těchto řad se tato síla uplatňuje mnohem méně nebo vůbec.

Skutečnost, že zvláštní vlastnosti vody (bod varu, bod tání, struktura solvatační vrstvy, ...) souvisí s existencí přitažlivé síly, je známa již od začátku minulého století. Pojmenování tohoto jevu – vodíková vazba – však pochází pravděpodobně až od L. Paulinga z jeho prací o původu chemické vazby^{2,3}.

Vodíková vazba je nejsilnější a také nejběžnější typ nekovalentních interakcí. Stabilizační energie komplexu vázaného silnou vodíkovou vazbou je 3–5 kcal mol⁻¹, u komplexů s několika vodíkovými vazbami to může být mnohem více. Např. komplex guaninu s cytosinem se třemi vodíkovými vazbami má stabilizační energii kolem 30 kcal mol⁻¹. Co to je vodíková vazba? Je to nekovalentní vazba mezi vodíkovým atomem s deficitem elektronů a místem s vysokou elektronovou hustotou. Vodíková vazba je nejčastěji typu X–H...Y, kde X a Y jsou elektro-negativní atomy (X = F, O, N, ale i C) a Y navíc obsahuje volné elektronové páry. Kromě vodíkových vazeb O–H...O, N–H...O, F–H...F, známe také vazby, kde protonovým akceptorem jsou systémy s delokalizovanými elektrony. Příkladem je poměrně silná vodíková vazba (stabilizační energie kolem 1 kcal mol⁻¹) mezi vodou a benzenem (O–H...π).

Charakteristické rysy tvorby vodíkové vazby X–H...Y jsou tyto:

i) vazba X–H se prodlouží (nejčastěji v řádu tisícín Å)



Obr. 1. Graf bodu varu hydridů prvků IV. – VII. hlavní podskupiny 2. až 5. periody; □ tetrahydridy C, Si, Ge, Sn, ◆ trihydridy N, P, As, Sb, ● dihydridy O, S, So, Te, ▲ hydridy F, Cl, Br, I

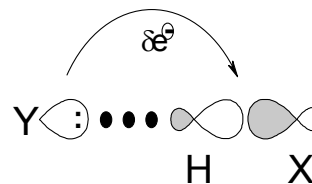
a toto prodloužení určitým způsobem koreluje se silou vodíkové vazby;

ii) dojde k přenosu elektronu z protonového akceptoru na protonový donor. Jedná se o malou frakci elektronu (0,01–0,03 e), ale i tento malý přenos je významný.

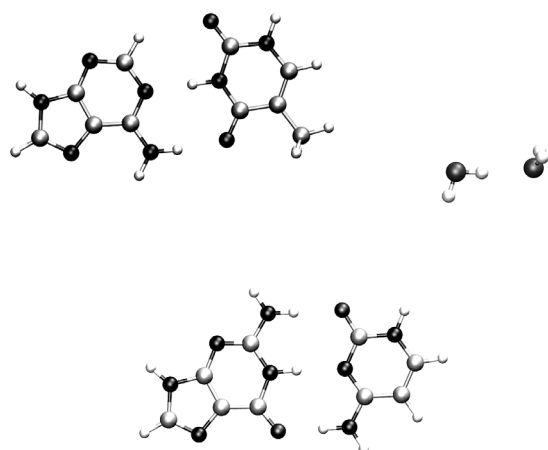
Pás příslušející valenční vibraci vazby X–H se posune směrem k delším vlnovým délkám a tento velmi charakteristický jev se nazývá červený posun. Červený posun je velmi zřetelný (snížení vlnočtu o desítky až stovky cm⁻¹) a snadno detegovatelný v plynné, kapalně i pevné fázi. Navíc dojde ke zvýšení intenzity tohoto spektrálního pásu.

Dva teoretické modely podávají teoretickou interpretaci vodíkové vazby. Elektrostatický model popisuje vznik vodíkové vazby na energetickém základě. Prodloužení vazby X–H vede ke zvětšení dipólového momentu protonového donoru a následně ke zvýšení elektrostatické dipól-dipólové interakce, a tudíž i celkové stabilizační energie. Je pravdou, že prodloužení vazby z její optimální rovnovážné geometrie vyžaduje dodání energie, ale energetický zisk z nárůstu elektrostatické interakce je významnější. Tento model vysvětlí téměř všechny charakteristické projevy vzniku vodíkové vazby, neuspěje však s vysvětlením navýšení intenzity spektrálního pásu. Druhý model, založený na přenosu elektronu mezi systémy (obr. 2) předložil Coulson⁴ v polovině minulého století a ten úspěšně popisuje všechny projevy vodíkové vazby. Přenos elektronů z protonového akceptoru do antivazebného σ orbitalu vazby H–X je spojen se zvýšením elektronové hustoty v tomto orbitalu. Důsledkem je zeslabení vazby a její prodloužení, následované snížením frekvence valenční vibrace. Připomeňme, že tento efekt je chemikům dobře znám pod jménem hyperkonjugace. Základní idea modelu byla plně potvrzena pomocí analýzy přirozených orbitalů („natural bond orbital analysis“).

Významným rysem vodíkové vazby je její geometrická specifita. Vodíková vazba je nejsilnější, jestliže atomy X, H a Y ve vazbě X–H...Y mají lineární uspořádání. Na obr. 3 jsou zobrazeny některé molekulové komplexy s jednoduchou a násobnou vodíkovou vazbou. Na první pohled je patrné prakticky lineární uspořádání všech atomů ve vodíkových vazbách. Tady také pochopíme, jakou úlohu hrají vodíkové vazby při přenosu genetické informace. Vzájemná geometrická komplementarita proto-



Obr. 2. Schéma přenosu elektronové hustoty při tvorbě vodíkové vazby; část elektronové hustoty (δe^-) z volného elektronového páru protonového akceptoru (Y) se přenesla do antivazebného orbitalu vazby HX protonového donoru



Obr. 3. Vybrané komplexy s vodíkovou vazbou, adenin...thymin, dimer vody a guanin...cytosin

nových donorů a akceptorů v párech guanin-cytosin, resp. adenin-thymin, určí prakticky bezchybné párování uvedených bází. Komplexy tvořené násobnou vodíkovou vazbou jsou někdy mimořádně silné a to je mimo jiné také způsobeno kooperativním efektem. Stabilita komplexu s několika vodíkovými vazbami je větší než pouhý součet stabilizačních energií jednotlivých vazeb.

Tabulka I uvádí stabilizační energie vybraných komplexů, stejně jako jejich vybrané charakteristiky (mezimolekulová vzdálenost, změna délky vazby X–H a změna příslušné valenční vibrace v důsledku tvorby vodíkové vazby a konečně velikost přeneseného náboje).

Tabulka I

Stabilizační energie (ΔE), změna délky (Δr) a vazebné vibrace ($\Delta \nu$) vazby X–H při tvorbě komplexu a velikost elektronového přenosu (CT) vybraných komplexů s vodíkovou a nepravou vodíkovou vazbou. Všechny hodnoty byly získány kvalitními kvantově-chemickými výpočty

Komplex	ΔE [kcal mol ⁻¹]	Δr (X-H) ^a [Å]	$\Delta \nu$ (X-H) ^b [cm ⁻¹]	CT ^c [e ⁻]
FH...Cl ⁻	22,5	0,0372	-774	0,1199
FH...OH ₂	8,1	0,0132	-281	0,0333
HOH...OH ₂	4,5	0,0061	-75	0,0136
HOH...C ₆ H ₆	1,8	0,0017	-15	0,0007
BrCH ₃ ...Cl ⁻	10,2	-0,0043	62	0,0520
Cl ₃ CH...OH ₂	3,8	-0,0002	8	0,0077
F ₃ CH...C ₆ H ₆	2,7	-0,0052	86	0,0012

^a Kladná, resp. záporná hodnota značí prodloužení, resp. zkrácení vazby; ^b záporná hodnota značí červený, kladná hodnota modrý posun; ^c elektronový přenos vždy ve směru protonový akceptor → protonový donor

Co je důvodem jedinečnosti vodíkové vazby a zejména pozoruhodně velikého červeného posunu vazebné vibrace X–H? Je třeba zdůraznit, že tvorba jakéhokoliv vazebného motivu X–Z...Y, kde X a Z jsou těžké nevodíkové atomy (např. C=O...H), je provázána změnou vazebných i vibračních charakteristik vazby X–Z, které jsou však menší než v případě vazby X–H. Velké změny vibrační frekvence této vazby jsou evidentně dány velkým rozdílem hmotností atomů X a H a také velmi malým poměrem vodíkového atomu (ve srovnání s jinými atomy). Nahradíme-li vodík lithiem, změna charakteristik vazby X–Li je mnohem menší, a přesto se někdy mluví o lithiové vazbě.

4. Nepravá vodíková vazba

Vodíková vazba je charakterizována především červeným posunem valenční vibrace vazby X–H a tento posun je označován jako „fingerprint“ vodíkové vazby a vztah „no red shift – no hydrogen bonding“ byl brán do nedávna jako dogma. Tři knihy o vodíkové vazbě publikované na konci devadesátých let^{5–7} nevedly ani jedinou výjimku tohoto pravidla. Pokud však hledáme v literatuře pečlivě^{8–10}, nalezneme několik experimentálních i teoretických studií, které ukazují, že tvorba komplexu není provázána červeným posunem valenční vibrace, ale opačným, tj. modrým posunem. To značí, že frekvence valenční vibrace při tvorbě komplexu vzroste. Vodíkovou vazbou s modrým posunem jsme se systematicky zabývali v naší laboratoři a první studie¹¹ se týkala interakce benzenu (protonový akceptor) s různými protonovými donory (benzen, chloroform, fluoroform). Ve všech případech jsme ukázali, že dochází ke tvorbě komplexu (typ C–H... π); stabilizační energie těchto komplexů se pohybovala v rozmezí 2 až 4 kcal mol⁻¹, tedy tyto komplexy jsou srovnatelně stabilní jako jiné komplexy s klasickou vodíkovou vazbou. U všech komplexů jsme předpověděli opačný posun vazebné frekvence

C–H, tzn. tvorba komplexu byla provázena vzrůstem vazebné C–H frekvence a tyto posuny nebyly zanedbatelné (15 až 50 cm^{-1}). Vzhledem k tomu, že všechny projevy vzniku této vodíkové vazby byly opačné než u klasické vodíkové vazby (zkrácení vazby X–H, vzrůst valenční frekvence a pokles intenzity příslušného vibračního pásu), nazvali jsme¹² tento typ vodíkové vazby jako nepravá vodíková vazba s modrým posunem (v anglickém originále “improper blue-shifting hydrogen bond”). Bylo velkým zadostiučiněním pro teorii, že existence nepravé vodíkové vazby u uvedených komplexů (benzen...HCX₃) byla velmi brzy potvrzena pokusně¹².

Nepravá vodíková vazba se vyskytuje velmi často a prakticky všechny typy vazeb (X–H...Y, X = C, N, F, O, ...; Y = π , O, F, ...) byly nalezeny pokusně nebo předpověděny teoreticky, a to v plynné, kapalně i pevné fázi. Připomeňme, že všechny první pokusné i teoretické studie ukázaly vznik nepravé vodíkové vazby u komplexů halogenuhlovodíků s různými protonovými akceptory. Jaká je podstata vzniku nepravé vodíkové vazby a jsou oba teoretické modely, které jsme diskutovali u vodíkové vazby, aplikovatelné i v případě nepravé vodíkové vazby? Elektrostatický model vysvětluje prodloužení vazby X–H charakteristické pro vodíkovou vazbu zvětšením dipólového momentu protonového donoru při protažení vazby X–H. Velká většina systémů se takto chová. Jsou ale třídy molekul, které se chovají právě naopak a halogenuhlovodíky k nim patří. Prodloužíme-li např. vazbu C–H v chloroformu, tak se dipólový moment molekuly zmenší. Naopak, jestliže vazbu C–H zkrátíme, dojde ke zvětšení příslušného dipólového momentu. Elektrostatický model je tak aplikovatelný i pro nepravé vodíkové vazby; v tomto případě však vede ke zkrácení vazby X–H. Jak je to u nepravé vodíkové vazby s elektronovým přenosem z volných elektronových párů protonového akceptoru do protonového donoru? Tento přenos je menší a hlavně nesměruje do antivazebného orbitalu σ^* vazby X–H protonového donoru, ale do antivazebných orbitalů jiných vazeb. Ve zmíněném případě komplexu chloroformu s protonovým akceptorem (voda nebo benzen) jde o antivazebné orbitály σ^* vazeb C–Cl. Zvýšení elektronové hustoty v antivazebných orbitálech vede k zeslabení příslušných vazeb a jejich prodloužení. Uvedená změna elektronové a geometrické struktury protonového donoru indukuje další změny v molekule; pro naše účely je nejdůležitější zkrácení vazby X–H. I když uvedené mechanismy nepopisují plně všechny typy nepravých vodíkových vazeb, v hrubých rysech platí poměrně obecně.

V tab. I jsou uvedeny vybrané komplexy s vodíkovou i nepravou vodíkovou vazbou a je zřejmé, že jejich charakteristiky (stabilizační energie, velikost elektronového přenosu, absolutní změna vazebné délky a valenční frekvence vazby X–H) se v zásadě neliší. Rozdílné jsou jen směry: prodloužení a červený posun u vodíkové vazby, naopak zkrácení a modrý posun u nepravé vodíkové vazby.

Rozpoznání skutečnosti, že jisté typy vodíkových vazeb se mohou prezentovat zcela odlišně (prodloužení nebo zkrácení vazby X–H, červený nebo modrý posun

valenční vibrace této vazby, ...) nás vedlo k odlišnému pojmenování nově objevené vodíkové vazby (nepravá vodíková vazba). Jinou možností je změnit definici vodíkové vazby a to je cesta, kterou se ubírá IUPAC. Nová definice vodíkové vazby, která by měla zahrnout oba typy diskutované v tomto odstavci, zní předběžně takto: vodíková vazba je přitažlivá interakce mezi vodíkem ze skupiny X–H a atomem nebo skupinou atomů Y, ve stejné molekule nebo v různých molekulách, kde existuje evidence o vzniku částečné vazby. Tato definice je zjevně velmi obecná a neobsahuje specifikace změn vazebných charakteristik při tvorbě komplexu, ať už vazebných délek nebo vibrační valenčních frekvencí. Ať už je oficiální definice vodíkové vazby jakákoliv, právě ovlivnění vazebných charakteristik tvorbou komplexu je klíčovým rysem vodíkové vazby. Toto ovlivnění je zejména významné u vibračních charakteristik, protože vibrační infračervená spektroskopie je mimořádně citlivým nástrojem pro detekci i malých vibračních změn. Shrneme-li pojednání o vodíkových vazbách, můžeme konstatovat, že tvorba komplexu s vodíkovou vazbou X–H...Y může být provázena jak poklesem vazebné frekvence (červený posun), tak jejím vzrůstem (modrý posun), ale může také dojít k situaci, kdy nedojde k žádné změně vazebné frekvence X–H a to přesto, že vazba X–H se účastní vzniku poměrně stabilní vodíkové vazby.

5. Dvouvodíková vazba

Komplexy s dvouvodíkovou vazbou jsou mnohem méně početné než komplexy s vodíkovou vazbou a také existence dvouvodíkové vazby byla objevena jen nedávno¹³. Dvouvodíková vazba typu M–H...H–Y, kde M je atom kovu a Y je elektronegativní atom, byla původně detegována v krystalech metalických komplexů. První rentgenostrukturní studie¹³, provedené s krystaly umožňujícími pouze malé rozlišení, nebyly přesvědčivé, protože těsný kontakt dvou vodíkových atomů se zdál nepravděpodobný. Další studie^{14–16} s dokonalejšími krystaly (a tedy s větším rozlišením) však původní struktury s těsnými kontakty H...H potvrdily. Další evidence o dvouvodíkové vazbě pochází ze studie dimeru H₃BNH₃. Neobvykle vysoký bod varu tohoto systému svědčí o silném přitahování mezi molekulami H₃BNH₃, které bylo posléze vysvětleno existencí dvouvodíkové vazby typu B–H...H–N. Objasnění této neobvyklé vodíkové vazby je překvapivé, ale jednoznačné: dva vodíkové atomy se mohou přitahovat pouze tehdy, jestliže jeden nese kladný a druhý záporný náboj. Toto lze chemicky realizovat jen tak, že jeden vodíkový atom je kovalentně vázán s elektropozitivním prvkem a druhý s elektronegativním prvkem. Nejběžnější elementy, které jsou elektropozitivnější než vodík, jsou bor, alkalické kovy a přechodové kovy. Vodíkový atom vázaný na elektropozitivní element ponese záporný náboj a druhý vodíkový atom, s vazbou k elektronegativnímu prvku, ponese kladný náboj. V konečném důsledku dojde k elektrostatickému přitahování mezi oběma takto polarizovanými vodíkovými atomy. Kromě zmíněných metalických

komplexů se dvouvdíková vazba uplatní i při interakci boranů, případně karboranů, s biomakromolekulami.

6. Závěr

Nekovalentní interakce s participací vodíku patří k nejsilnějším a také nejčastějším projevům nekovalentních interakcí. Jejich úloha v chemii a zejména biologii je nezapíratelná a významným rysem je jejich poměrně snadná spektroskopická detekce.

Práce byla podporována grantem LC512 (MŠMT ČR) a byla součástí projektu Z4 055 0506. Autor oceňuje podporu ceny Praemium Academiae (AV ČR, 2007).

LITERATURA

- Hobza P., Zahradník R., Müller-Dethlefs K.: Coll. Czech. Chem. Commun. 71, 443 (2006).
- Pauling L.: J. Am. Chem. Soc. 53, 1367 (1931).
- Pauling L.: *The Nature of the Chemical Bond*. Cornell University Press, Ithaca 1939.
- Coulson C. A.: Res. Appl. Ind. 10, 149 (1957).
- Desiraju G. R., Steiner T.: *The Weak Hydrogen Bond*. Oxford University Press, Oxford 1999.
- Scheiner S.: *Hydrogen Bonding*. Oxford University Press, New York 1997.
- Jeffrey G. A.: *An Introduction to Hydrogen Bonding*. Oxford University Press, New York 1997.
- Trudeau G. T., Dumas J.-M., Dupuis P., Guerin M., Sandorfy C.: Top. Curr. Chem. 93, 91 (1980).
- Buděšínský M., Fiedler P., Arnold Z.: Synthesis 1989, 858.
- Boldeskul I. E., Tsymbal I. F., Ryltsev E. V., Latajka Z., Barnes A. J.: J. Mol. Struct. 436-437, 167 (1997).
- Hobza P., Špirko V., Selzle H. L., Schlag E. W.: J. Phys. Chem. A 102, 2501 (1998).
- Hobza P., Havlas Z.: Chem. Rev. 100, 4253 (2000).
- Lee J. C., Peris E., Rheingold A. L., Crabtree R. H.: J. Am. Chem. Soc. 116, 11014 (1994).
- Richardson T. B., De Gala S., Crabtree R. H.: J. Am. Chem. Soc. 117, 12875 (1995).
- Klooster W. T., Koetzle T. F., Siegbahn P. E. M., Richardson T. B., Crabtree R. H.: J. Am. Chem. Soc. 121, 6337 (1999).
- Liu Q., Hoffmann R.: J. Am. Chem. Soc. 117, 10108 (1995).

P. Hobza (*Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **Non-Covalent Interactions with Participation of Hydrogen: Hydrogen Bond, Blue-Shifting Hydrogen Bond and Dihydrogen Bond**

Non-covalent interactions with participation of hydrogen are the strongest and most frequent of non-covalent interactions in nature. Their role in chemistry and especially in biodisciplines is unique.

VŠCHT Praha přijme pracovníka/pracovnici na pozici odborného/vědeckého pracovníka/ci pro laboratoř rentgenové difraktometrie.

Hlavní náplň práce:

- zajišťování servisu měření na rentgenových difraktometrech – kvalitativní a kvantitativní fázová analýza,
- metodika kvantitativní fázové analýzy,
- výuka praktických úloh v rámci předmětů RTG fázová analýza,
- vedení jednoho studenta při vypracování diplomové práce (v pozici vědeckého pracovníka),
- zapojení do grantových projektů laboratoře.

Požadavky:

Vysokoškolské vzdělání v oboru přírodních věd se zaměřením na anorganickou či organickou chemii, přednost mají absolventi se zkušenostmi v oblasti aplikace rtg záření. Střední znalost anglického jazyka a Microsoft Office nutností. Znalost softwaru pro kvalitativní rtg fázovou analýzu vítána.

Nabízíme:

- zajímavou práci v moderně vybavené laboratoři,
- příležitost k profesnímu rozvoji (pro absolventy možnost doktorandského studia),
- pracoviště v blízkosti metra,
- zaměstnanecké výhody (pružnou pracovní dobu, příspěvek na stravování, rekreaci, penzijní připojištění, návštěvu kulturních zařízení).

Nástup: dle dohody

Kontakt: RNDr. Jaroslav Maixner, CSc., tel. 220 444 201, 604 842 790, jaroslav.maixner@vscht.cz

CO NABÍZÍ SOUČASNÁ RTG STRUKTURNÍ ANALÝZA?

**BOHUMIL KRATOCHVÍL^a, MICHAL HUŠÁK^a,
JIŘÍ BRYNDA^{b,c} a JURAJ SEDLÁČEK^b**

^a Ústav chemie pevných látek, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6,

^b Laboratoř strukturní biologie, Ústav molekulární genetiky AV ČR, v.v.i., Flemingovo nám. 2, 166 37 Praha 6,

^c Tým strukturní biologie, Ústav organické chemie a biochemie AV ČR, v.v.i., Flemingovo nám. 2, 166 10 Praha 6
bohumi.kratochvil@vscht.cz, brynda@img.cas.cz

Došlo 4.5.08, přijato 3.7.08.

Klíčová slova: RTG difrakce, RTG strukturní analýza malých molekul, proteinová krystalografie

Věnováno profesoru Rudolfu Zahradníkovi k osmdesátým narozeninám.

Obsah

1. Historický úvod
2. Princip RTG strukturní analýzy
3. RTG difrakční experiment a jeho zpracování
 - 3.1. Hrubá výpočetní síla
4. RTG strukturní analýza malých molekul
 - 4.1. Tématické trendy v krystalografii malých molekul
5. Proteinová krystalografie
 - 5.1. Zvláštnosti postupů proteinové krystalografie
 - 5.2. Zužitkování strukturní informace
6. Predikce
7. Závěr

1. Historický úvod

RTG difrakce je stará, bezmála stoletá dáma. O její objev se zasloužili Němci: Max von Laue, Walter Friedrich a Paul Knipping. V roce 1912 ozářili krystal modré skalice RTG svazkem a zjistili, že rozptýlená energie se od krystalu šíří pouze v určitých směrech, zatímco v jiných vyhasíná¹. Tento významný objev nedestruktivní interakce RTG záření s krystalickými materiály vedl ke vzniku nové analytické techniky – RTG strukturní krystalografie (našimi organiky nazývané „ix rej“).

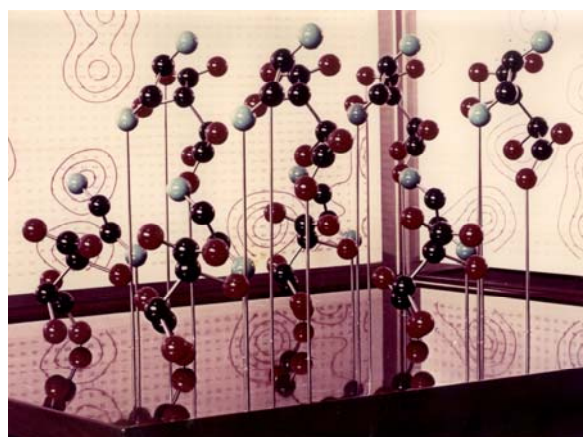
Fakt, že v RTG difrakčním obraze krystalu musí být zakódována informace o jeho vnitřní struktuře si poprvé uvědomil William L. Bragg, který ke svým pokusům začal

používat monochromatický RTG svazek. V letech 1912 až 1922 určil², za přispění svého otce Williama H. Bragga, krystalové struktury prvků (diamantu, grafitu, mědi), jednoduchých anorganických sloučenin a minerálů (chloridu sodného a draselného, sfaleritu, fluoritu, pyritu, kalcitu, korundu, spinelu, ledu) a první organické látky (naftalenu).

U nás se počátky RTG strukturní analýzy datují mnohem později. Okolo roku 1950 začal fyzik Allan Líněk řešit strukturu ethylendiamonium-tartarátu, aby vysvětlil mechanismus jeho piezoelektrických vlastností. Řešení dosáhl až v roce 1957 (cit.³) a model vyřešené struktury byl vystaven na EXPO1958 v Bruselu (obr. 1).

S počátky RTG strukturní analýzy na VŠCHT Praha je spojena i úsměvná historka, o které před lety vyprávěl prof. Jaroslav Bauer z tehdejší katedry mineralogie. Jakmile se koryfej české organické chemie prof. Rudolf Lukeš v 50. letech minulého století dozvěděl o možnosti určit krystalovou strukturu z difrakce RTG záření, okamžitě přinesl dva krystalické vzorky a žádal asistenta Bauera o jejich změření. Hned druhý den požadoval vyřešené struktury, ale chudák Bauer mu mohl ukázat pouze dva „šmouhogramy“ (práškové rentgenogramy pořízené na film metodou Debyeho-Scherrerovou). Při pohledu na ně ztratil prof. Lukeš o RTG strukturní analýzu zájem a zřejmě o tom informoval kolegy, protože dlouhá desetiletí potom čeští organici pohlíželi na „rentgenáře“ nedůvěřivě.

Dalším mezníkem světového vývoje bylo vyřešení prvních struktur biologických makromolekul. V roce 1962 obdrželi Nobelovu cenu za chemii John C. Kendrew a Max F. Perutz za výzkum struktury globulárních proteinů a za lékařství Francis H. C. Crick, James D. Watson a Maurice H. F. Wilkins za určení molekulární struktury nukleových kyselin pomocí RTG paprsků. Od této doby



Obr. 1. Model první vyřešené krystalové struktury u nás (ethylendiamonium-tartarát). Snímek laskavě poskytl Dr. Ctirad Novák

se RTG strukturní analýza postupně rozdělila na malé molekuly (zhruba do 1000 nevodíkových atomů) a velké molekuly (proteinová krystalografie, ale netýkající se pouze proteinů).

Je pravda, což dokumentuje i tento článek, že „tématické nůžky“ mezi malou a velkou krystalografií se stále více rozevírají (využití výsledků, metody krystalizace). Na druhé straně se zdokonalováním RTG difrakčního experimentu se „proteináři“ začínají zajímat i o věci z malé krystalografie (dvojčatění, korekce na absorpci, „disorder“, modulace). Na velkých krystalografických konferencích^{4,5} je krystalografie malých a velkých molekul stále prezentována „pod jednou střešou“.

Hlavní brzdou širší aplikace RTG strukturní analýzy v chemii byla v začátcích právě její relativní pomalost. Většinu chemiků nezajímala mnohaletá řešení krystalových struktur, ve kterých se utápěli RTG strukturní analytici. Pokrok přineslo jak výrazné zdokonalení techniky RTG difrakčních experimentů a metod pěstování monokrystalů, tak vývoj matematických metod řešení struktur a samozřejmě i obrovský skok ve vývoji počítačů. Za bezmála stoletou existenci obdrželi krystalografové za objev a zdokonalení metody RTG strukturní analýzy a za její aplikace v přírodních vědách dvanáctkrát Nobelovu cenu.

2. Princip RTG strukturní analýzy

Pokud pomineme defekty reálné krystalové struktury, je ideální krystal uvnitř (na atomové úrovni), uspořádán trojrozměrně periodicky, tzn. opakuje se určitý atomový motiv. V krystalech elementárních kovů je tímto motivem jeden atom, v krystalech biologických objektů složených z různých makromolekul to může být obrovský počet nevodíkových atomů (například u větší podjednotky ribosomu přes 64 tisíc⁶). Toto uspořádání, které nazýváme krystalová struktura, se bohužel nepřesně, ale velmi vžitě, označuje jako krystalová mřížka⁷. Aproximace atomového motivu bodem vede k pojmu prostorová mřížka. Pokud přes fyzikální realitu – krystalovou strukturu, přeložíme naši aproximaci – prostorovou mřížku, vymežíme v krystalové struktuře rovnoběžnostěny (elementární buňky), které jsou identické co do rozměrů i hmotné náplně a jejich orientace v prostoru.

Řešení (stanovení) ideální krystalové struktury znamená určení a upřesnění souřadnic a parametrů teplotního pohybu všech atomů v elementární buňce. Přesněji řečeno pouze v její asymetrické části, protože každá krystalová struktura je symetrická, jak popisuje její prostorová grupa. Prostorových grup je pouze omezený počet (230), což souvisí s faktem, že prostorová symetrie krystalů musí být konzistentní s jejich vnitřní periodicitou. Pozice všech atomů v krystalu (crystal packing) mohou být generovány příslušnými operacemi symetrie dané prostorové grupy. Kromě atomových parametrů jsou nezbytnými dalšími parametry vyřešené krystalové struktury rozměry elementární buňky (mřížkové parametry) a prostorová grupa symetrie.

K určení krystalové struktury musíme krystal ozářit monochromatickým RTG svazkem a tak získat jeho pozorovatelný difrakční obraz. Dopadající (primární) RTG svazek se pružně rozptyluje na elektronech měřeného krystalu (vzniká sekundární neboli difraktované záření). Důsledky tohoto jevu lze jednoduše popsat, podle Braggovy šikovní a fungující interpretace, jako reflexe primárního svazku na rovinách, které lze prokládat krystalovou strukturou. Difrakce se proto také označují jako reflexe. Reflektující roviny v krystalu se rozlišují hodnotami Millerových indexů *hkl*.

Difrakční obraz krystalu však není mikroskopickým obrazem jeho vnitřní struktury. Analyticky využitelnými veličinami v difrakčním obraze krystalu jsou intenzity a polohy (úhly) jednotlivých difrakcí. Kromě toho mohou některé difrakce systematicky vyhasínat (mít nulovou intenzitu). Z intenzit difrakcí stanovíme upřesněné pozice atomů a jejich teplotně-vibrační parametry, z poloh difrakcí rozměry elementární buňky a ze systematického vyhasínání prostorovou grupu.

Pro určení pozic atomů je třeba vypočítat mapu distribuce elektronové hustoty v asymetrické části elementární buňky. Maxima této mapy (těžiště elektronových obalů atomů), dobře koincidují (s výjimkou atomů vodíku) s pozicemi jader izolovaných atomů. Závěrem je nutné upřesnit pozice atomů, odečtené z map elektronových hustot, a jejich teplotně-vibrační parametry. Upřesňujeme proto, že máme k dispozici více pozorování (měřených reflexí) než parametrů (pozice atomů a jejich teplotní vibrace). Každá reflexe je nezávislý experiment s vlastní chybou.

Z hlediska chemie podává rutinní RTG strukturní analýza velmi užitečnou, ale na druhé straně statickou informaci. Krystalová struktura v ozařovaném objemu krystalu je prostorově zprůměrována do jedné elementární buňky, resp. její asymetrické části, a časově do délky trvání difrakčního experimentu. Tímto zprůměrováním se přichází o informace o defektech reálné krystalové struktury, což je ale řešitelné jinak, např. metodou tzv. difrakčního kontrastu.

Velkou výzvou RTG strukturní analýzy je sledovat měnící se strukturu látky během chemické reakce *in situ* (časově rozlišená RTG krystalografie).

3. RTG difrakční experiment a jeho zpracování

Výchozím materiálem pro RTG difrakční experiment je buď monokrystal nebo polykrystalický materiál (u malých molekul). Pokud je stanovení struktury provedeno z monokrystalových dat, hovoříme o monokrystalové RTG strukturní analýze, pokud řešíme strukturu z polykrystalických (práškových) dat, hovoříme o práškové RTG strukturní analýze. Progresivní metodiku práškové RTG strukturní analýzy jsme v Chemických listech již podrobně popsali⁸.

Experimentální zařízení pro monokrystalovou RTG strukturní analýzu se nazývá čtyřkruhový difraktometr,



Obr. 2. Laboratorní monokrystalový RTG difraktometr pro řešení struktury malých molekul. Zleva doprava: kontejner s kapalným dusíkem, čtyřkruhový goniometr s měřeným monokrystalem a pod ním zdroj RTG záření, chlazení RTG lampy, chlazení detektoru difraktovaných paprsků

který je v laboratorním provedení zhruba tak velký jako šatní skříň (obr. 2). K rutinní strukturní analýze malých molekul stačí monokrystalický vzorek o rozměrech 10^{-1} mm, přičemž v jednom rozměru to může být i 10^{-2} mm (např. monokrystalické jehličky nebo lístečky). Existují však i vícekruhové monokrystalové difraktometry, které jsou připojeny na synchrotronové záření v RTG oblasti. Zde je možné měřit i monokrystaly, které mají řádově všechny rozměry 10^{-2} mm. Zmenšováním rozměrů monokrystalu samozřejmě vzrůstají nároky na manipulační techniku.

Pro proteinovou krystalografii jsou nutné zdroje intenzivního RTG záření (vzhledem k velkým elementárním buňkám a slabým difrakcím). Generátory, nejčastěji s měděnou rotační anodou, se používají u laboratorního (in



Obr. 3. Proteinový difraktometr u RTG svazku ID14-1 (beam line) synchrotronu ESRF v Grenoblu¹⁰. Toto zařízení je samozřejmě podstatně větší než laboratorní difraktometr na obr. 2

house) sběru difrakčních dat (u nás slouží jeden – na pracovišti třetího a čtvrtého autora, díky Grantové agentuře ČR). Intenzivní a koncentrovaný synchrotronový RTG svazek vybudí i v nepatrném monokrystalu proteinu (10^{-2} mm) daleko více měřitelných reflexí než laboratorní generátor. Získané soubory difrakčních dat jsou pak kvalitnější a poskytují vyšší rozlišení. Jemná laditelnost vlnové délky synchrotronového RTG záření je nezbytná pro použití některých experimentálních technik určení fázi (např. MAD, Multiple Anomalous Dispersion). Statistika⁹ ukazuje, že v roce 2005 se počet proteinových struktur vyřešených synchrotronovými RTG svazky už přiblížil počtu struktur vyřešených laboratorními RTG generátory. Domácí proteinový krystalograf je zatím odkázán na zahraniční synchrotronová zařízení. Ta jsou ale dobře dostupná, pokud stručná žádost prokáže smysluplnost požadavku na měření.

Dosažený stupeň rozlišení struktury samozřejmě závisí na kvalitě měřeného monokrystalu. Počet difrakcí nutných k řešení krystalové struktury souvisí se složitostí měřeného krystalu (od několika desítek u krystalů kovů až k několika milionům u krystalů virů). Doba sběru dat kolísá od několika hodin k několika dnům. Měření se běžně provádí za nízké teploty (100–150 K), nejčastěji v proudě chladného dusíku. Důvodů je několik: potlačení teplotně-vibračního pohybu atomů, který řešení struktury komplikuje, a u proteinů hlavně ochrana před radiačním poškozením, které by rychle nastalo pod RTG svazkem za pokojové teploty.

Nezbytnost dostatečně kvalitního vstupního materiálu je pro monokrystalovou RTG strukturní analýzu vážným omezením. Často se nedaří připravit vhodný monokrystal, někdy to z principu není možné. U reakcí v pevném stavu získáme vzájemným „semletím“ dvou práškových reaktantů novou, ale opět práškovou fázi. V proteinové krystalografii je situace ještě komplikovanější a krystalizace se zde stala již samostatným specializovaným oborem¹¹. Preparát bílkoviny pro krystalizaci musí vykazovat uniformitu v kovalentní a konformační struktuře, možnost zahuštění ke koncentraci až 10 mg ml^{-1} , a s výhodou také testovatelnou biologickou aktivitu a stálost.

3.1. Hrubá výpočetní síla

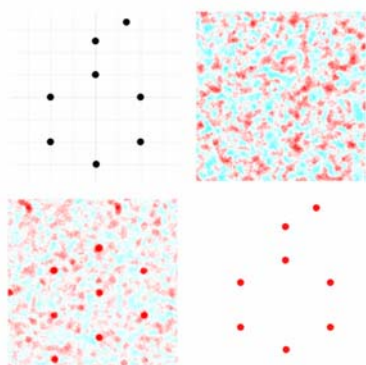
Pro výpočet map distribuce elektronové hustoty jsou kromě intenzit difrakcí zapotřebí i údaje o fázových úhlech (fázích) difraktovaných paprsků. Tyto údaje nejsou dostupné z RTG difrakčního experimentu. I při náhodných intenzitách, ale správných fázích bychom získali v zásadě správný model struktury, ale bohužel obráceně to neplatí. To proto, že průběh funkce elektronové hustoty výrazněji závisí na fázových úhlech než na intenzitách. Úvodní neznalost hodnot fází se ve strukturní krystalografii nazývá fázový problém. Tento problém je však v zásadě řešitelný, protože hodnoty fází lze extrahovat ze souboru naměřených intenzit tzv. přímými metodami – aplikací vztahů založených na nerovnostech, statistice a počtu pravděpodobností (Sayreho vztah, strukturní invarianty a semi-

invarianty, symbolická adiční procedura, vztah Σ_2 , tangen-
tová formule aj.). Na základě těchto vztahů se vybere nej-
více pravděpodobné fázování reflexí, a to se pak využije
pro výpočet mapy elektronové hustoty a určení pozic ato-
mů. Použití přímých metod vyžaduje vstupní informace
o symetrii a geometrii krystalové struktury, sumárním
chemickém složení a je předpokládáno i určité typické
rozložení elektronové hustoty v prostoru.

Přímé metody dosáhly časem tak vysokého stupně
propracovanosti a univerzálnosti, že by už nikdo nepřed-
pokládal jejich podstatný rozvoj. Přesto byla v roce 2004
(cit.¹²) popsána nová metoda, nazvaná „charge flipping“,
která RTG strukturní analýzu malých molekul řeší netra-
dičním způsobem. Tato metoda je z hlediska složitosti
přístupu krokem zpět ve vývoji algoritmů. Místo výše
uvedených sofistikovaných vztahů přímých metod se vyu-
žívá hrubé síly současné výpočetní techniky. Základem
použití je následující princip: elektronová hustota musí
mít v krystalu všude kladnou hodnotu. Pokud ji má zápor-
nou, musíme ji opravit. Jak algoritmus „charge flipping“
v praxi funguje? Postup lze rozdělit na následující kroky:

1. Vstupním datům (intenzitám naměřených difrakcí)
přiřadíme náhodné fáze.
2. Z intenzit a fází vypočteme mapu elektronové hustoty.
Ze začátku bude výsledek velice vzdálený skutečné
elektronové hustotě a v řadě míst bude mít mapa zá-
pornou hodnotu.
3. V mapě najdeme místa, jejichž velikost je menší než
určitá hranice, a hustotu v těchto místech násobíme -1 .
4. Z upravené mapy elektronové hustoty spočítáme fáze.
5. Nové fáze přiřadíme k experimentálně naměřeným
intenzitám a vracíme se do bodu 2.

Výpočet považujeme za dokončený, pokud je elektro-
nová hustota ve všech bodech výsledné mapy vyšší než
určený limit nebo pokud se v několika po sobě jdoucích
krocích výsledek nemění. Celý algoritmus je velice primi-
tivní, výpočetně náročný, ale je snadno implementovatelný
a u dostatečně kvalitních vstupních dat konverguje překva-



Obr. 4. Výsledek simulovaného řešení struktury metodou
„charge flipping“ (kladná elektronová hustota červeně, zá-
porná modře). Zleva doprava: ideální struktura, výsledek po 1.
cyklu iterace, po 5. cyklu, po 50. cyklu¹³

pivě rychle ke správnému řešení (obr. 4).

Jaké jsou zásadní výhody daného postupu?

Není nutný žádný předběžný předpoklad o prostorové
grupě látky. Problém lze řešit v nejméně symetrické grupě
 $P1$ a skutečnou symetrii zjišťovat v dalších fázích řešení.

Algoritmus při výpočtu nepoužívá žádné předběžné
předpoklady o rozmístění atomů. Dá se proto snadno mo-
difikovat pro řešení nestandardních problémů, jako jsou
modulované struktury nebo kvazikrystaly.

Časová náročnost algoritmu není díky možnostem
současné výpočetní techniky zásadním problémem.

Algoritmus „charge flipping“ je implementován
ve volně dostupných programech, zejména v softwaru
SUPERFLIP¹⁴. V současné době probíhá jeho testování
nejen pro řešení struktur malých molekul z monokrystalu,
ale i pro řešení struktury z práškových dat a struktur pro-
teinů. Zda se tato metoda stane plnohodnotnou náhradou
nebo jen doplňkem přímých metod, ukáže čas.

V souvislosti s řešením struktury z práškových dat
dochází k obnovení zájmu o rozvoj algoritmů pro indexaci
práškových difraktogramů. Správná indexace je prvním
důležitým krokem při řešení struktury. Kromě rozvoje
standardních algoritmů založených na statistice nebo ná-
hodném přiřazování Millerových indexů hkl jednotlivým
difrakcím (programy DICVOL, ITO, TREOR)⁸, se obje-
vují i nové přístupy založené na současných výpočetních
možnostech. Příkladem je program McMaille¹⁵. Tento
program řeší zadání buď metodou simulovaného žíhání
(hledání optimální buňky z náhodných nástřelů) nebo do-
konce systematickým prohledáváním všech možných bu-
něk. Oproti standardním metodám je algoritmus velmi
výpočetně náročný, ovšem praktické testy ukázaly¹⁶, že
jeho úspěšnost je ze všech existujících postupů nejvyšší.
V publikovaných testech byl software McMaille schopný
správně indexovat nejen data zatížená velkou experimen-
tální chybou, ale i jednodušší případy směsí. Extrémní
výpočetní náročnost programu (až několik dnů pro větší
buňky) se daří kompenzovat pomocí verzí optimalizova-
ných pro moderní vícejaderné procesory – výpočtem zalo-
ženým na paralelním řešení úlohy na více jádrech.

V proteinové krystalografii existují tři základní způ-
soby jak získat informace o fázích. Do první skupiny patří
metody založené na porovnávání Pattersonovy funkce
(funkce meziatomových vektorů) pro aktuální naměřená
data a pro podobný, homologický protein s již vyřešenou
strukturou. Mapu Pattersonovy funkce lze získat bez zna-
losti hodnot fází a její maxima odpovídají meziatomovým
vektorům. Její použití je zvláště výhodné, když protein
obsahuje nebo váže jeden nebo několik atomů s výrazně
vyššími protonovými čísly (např. selen inkorporovaný do
bílkovinného řetězce jako selenomethionin nebo xenon či
jód vnesený do krystalu).

Druhou skupinu tvoří metody, které se někdy označu-
jí jako experimentální. Je to např. metoda využívající ano-
málního rozptylu a metoda izomorfní záměny.

Do třetí skupiny patří přímé metody stanovení fází
založené na statistických metodách (např.: SHELXD¹⁷
nebo Shake-and-Bake¹⁸). Tyto metody mají v proteinové

krystalografii omezené použití vzhledem k velkému objemu dat a jejich nízkému rozlišení. S úspěchem jsou však používány pro řešení substruktur, což je nezbytný postupný krok druhé skupiny určení fází.

Pro metody první skupiny se vžil název „molekulové nahrazení“ (Molecular Replacement) a to proto, že pomocí známého strukturálního modelu pro podobnou molekulu hledáme vhodnou polohu a vhodné umístění studované molekuly v elementární buňce krystalu, který jsme měřili. Používané programy pro řešení problému fází metodou molekulového nahrazení s využitím Pattersonovy funkce v klasickém dvoukrokovém uspořádání jsou např. MOLREP¹⁹ a AMORE²⁰, které obsahuje soubor krystalografických programů CCP4 (Collaborative Computational Project, number 4.) Vzhledem k tlaku na robustní výpočetní metody jsou v současnosti ve větší míře využívány metody molekulového nahrazení, které prohledávají jednoduše šest parametrů umístění molekul v elementární buňce (tři translačně-polohové a tři rotačně-úhlové). Výhodou těchto metod je větší citlivost pro nalezení správného řešení, jelikož se netříští signál na příspěvek translační a rotační. Příkladem je program EPMR²¹, který využívá evoluční mechanismus k redukci výpočetního času a program BRUTE²², který opravdu systematicky prohledává N-rozměrný prostor se zvoleným krokem.

4. RTG strukturální analýza malých molekul

Výsledkem řešení krystalové struktury je seznam upřesněných pozic všech atomů v asymetrické části elementární buňky spolu s jejich upřesněnými teplotně-vibračními parametry. Přesněji řečeno kromě atomů vodíku, protože jejich pozice se většinou dopočítávají z očekávané geometrie (např. fenylové kruhy apod.).

Ukazatelem věrohodnosti vyřešené struktury je hodnota tzv. R-faktoru (reliability factor), což je v zásadě sumární relativní chyba mezi experimentálně zjištěnými intenzitami difrakcí a intenzitami vypočtenými z vyřešeného modelu struktury. U správně vyřešené struktury z monokrystalu se hodnota R-faktoru pohybuje okolo 5 % a méně. U struktur stanovených z RTG práškových dat se běžně setkáváme s hodnotami přes 10 %.

Výsledky RTG strukturální analýzy se dnes standardně ukládají do souboru cif (Crystallographic Information File²³), z kterého lze vypočítat libovolné údaje o geometrii molekulové i krystalové struktury (vzdálenosti, úhly, prokládání rovin a přímek atd.). Užitečný je také výpočet tvaru a objemu kavit (prázdných míst v krystalové struktuře). Tato informace nám může např. posloužit při předpovědi solvatace farmaceutických substancí, tzn. jak velké molekuly solventu a jakého tvaru se do krystalové struktury substance mohou vejít²⁴.

Za zvláštní zmínku stojí stanovení absolutní chiralitu z RTG difrakčních dat. To je možné pouze u enantiomeru, protože ten krystaluje v polární prostorové grupě (nemá střed symetrie ani jiné operace symetrie, které jej zahrnují). Z celkového počtu 230 prostorových grup je pouze 65

polárních. U racemátu je možné určit pouze relativní chiralitu (krystaluje v centrosymetrické prostorové grupě). Stanovení absolutní chiralitu je založeno na anomálním rozptylu primárního RTG svazku na elektronech měřené látky. Míra anomálního rozptylu závisí na velikosti atomu a použité vlnové délce dopadajícího RTG svazku. Předpokladem úspěchu při stanovení absolutní chiralitu je přítomnost těžkého atomu ve struktuře (např. Br a výše). Pokud struktura obsahuje pouze lehké atomy (C, N, O, H), jsme schopni stanovit pouze relativní chiralitu.

Kromě toho může RTG strukturální analýza sloužit jako východisko pro teoretické modely jiných metodik, příp. je korigovat (IČ, NMR).

Experimentálně vyřešené krystalové struktury se ukládají do databází, nejdůležitější jsou: CSD²⁵ (Cambridge Structural Database) – asi 424 tis. organických a organometalických struktur; ICSD²⁶ (Inorganic Crystal Structure Database – asi 92 tis. struktur prvků a anorganických sloučenin; CRYSTMET²⁶ – asi 110 tis. struktur kovů, slitin a intermetalických fází.

4.1. Tématické trendy v krystalografii malých molekul

Představu o tom, co řeší současná RTG strukturální krystalografie, lze získat z programu velkých krystalografických konferencí (24th European Crystallographic Meeting, ECM 24, Marakéš, Maroko 2007 a XXI Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography, IUCr2008, Osaka, Japonsko 2008)^{4,5}.

Z hlediska složení se studují struktury anorganické, mineralogické, organické, organokovové a polymerní. Z hlediska aplikace struktury farmaceutické, struktury pro ukládání jaderného odpadu, struktury typu hostitel-host, struktury aperiodické, struktury potravinářských ingrediencí, struktury uhlíkatých nanotrubiček a dalších materiálů, struktury defektní, struktury amorfních a semikrystalických fází, struktury povrchů, struktury monitorované pro zachování a konzervaci kulturního dědictví a jiné. Vedle pevné fáze se studují i strukturální jevy v kapalinách. Hledají se cesty, jak řídit krystalizaci a budovat struktury elektronové, krystalové, mikro- a nanostruktury s předem vytipovanými vlastnostmi. Zkoumají se krystalové stavební jednotky a jejich vztah k samouspořádávacím procesům vedoucím k supramolekulám. Velká pozornost je věnována strukturálnímu studiu fázových přechodů a reakcím typu monokrystal → monokrystal a monokrystal → prášek. Zdokonaluje se RTG difrakční experiment za normálních a extrémních podmínek a jeho časově-rozlišené verze, vyvíjejí se RTG zdroje (laboratorní i synchrotronové) a detektory RTG záření a v neposlední řadě i matematické metody zpracování difrakčních dat. RTG strukturální analýza se kombinuje s ostatními strukturálními metodikami: elektronovou a neutronovou difrakcí a vysoce-rozlišenou elektronovou mikroskopií, NMR, hmotnostní spektroskopií atd.

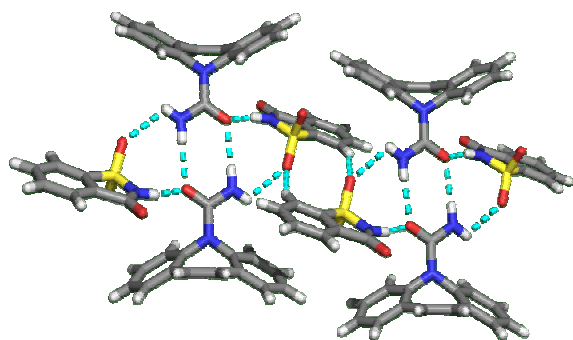
Rychleji se rozvíjí stanovení struktury z práškových dat před daty z monokrystalu. Práškový materiál je daleko

častěji k dispozici než monokrystal, jehož vypěstování se vůbec nemusí povést. Na druhé straně však z práškového materiálu nikdy nedostaneme tak velký soubor 3D difrakcí jako z monokrystalu. Tento rozdíl dohání hrubá výpočetní síla. Kromě toho jsou intenzity difrakcí z práškových dat, změřené na laboratorních difraktometrech, skoro vždy, více či méně, postiženy přednostní orientací (texturou) krystalitů, jejíž korekce je složitá. Základem úspěšného řešení struktury z prášku je proto měření na synchrotronu. Zde se práškový vzorek měří v kapiláře, kdy jednotlivé reflexe jsou dostatečně intenzivní a maximálně separované. Opatření dat ze synchrotronu je dnes komerčně dostupné zásilkovým způsobem. To však neznamená, že řešení struktury z prášku i ze synchrotronových dat je ve všech případech úspěšné. Zvláště u vyšších hodnot finálního R-faktoru si nemůžeme být jisti správností přijatého strukturálního modelu a z práškových dat se zatím nedají řešit molekuly velké a vnitřně velmi flexibilní⁸. Nicméně jsou prováděny i první pokusy řešit z práškových dat i struktury proteinů.

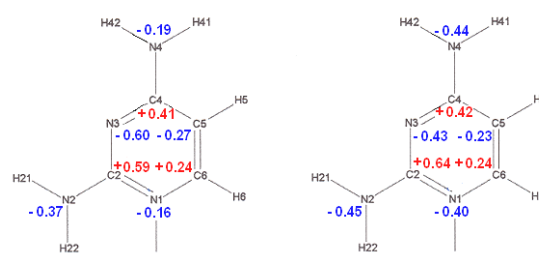
Velká pozornost je věnována aplikaci RTG práškové strukturální analýzy ve výzkumu léčivých látek. Velmi nadějně jsou tzv. molekulární kokrystaly, které modifikují farmakokinetické vlastnosti léčivých látek (především jejich rozpouštěcí rychlosti). Mechanochemickou syntézou dvou výchozích prášků, např. karbamazepinu (léčivá látka) a sacharinu (host), vzniká práškový produkt typu hostitel-host (kokrystal²⁷), kde molekulární poměr karbamazepin : sacharin = 1:1. Obě složky se v kokryystalu spojí vodíkovými můstky (přerušované čáry, obr. 5).

Pravidla pro vytváření kokryсталů s farmaceutickou aplikací jsou přísná. V současnosti přichází v úvahu asi 230 potenciálních hostů, kteří jsou pro kokrystaly farmaceuticky akceptovatelní. To spolu s asi 5000 léčivými látkami (hostiteli) představuje obrovský kombinační potenciál. Při vytváření kokryсталů se využívají postupy HT krystalizace (High-Throughput) a synthonový přístup.

Pomocí časově rozlišeného RTG difrakčního experimentu se studují strukturální změny u vybraných chemických a fyzikálních dějů *in situ*. Jedná se např. o fotoche-



Obr. 5. Molekulární kokrystal karbamazepin : sacharin (1:1), jehož struktura byla vyřešena z RTG práškových dat (obrázek laskavě poskytl prof. M. Zaworotko, University of South Florida)



Obr. 6. Srovnání experimentálních a teoretických nábojových hustot v jednotkách e. Vlevo výsledky z RTG difrakčního experimentu, vpravo teoretický výpočet (B3LYP/6-311G**). Obrázek laskavě poskytl Dr. M. Šlouf

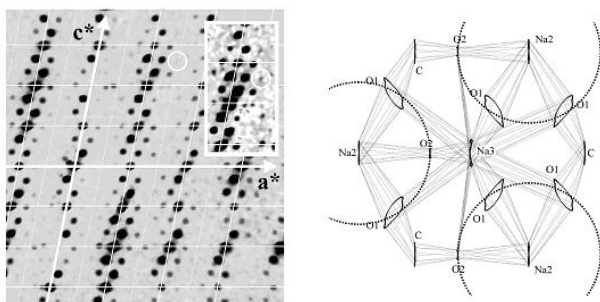
mické procesy, přechody nízkospinové \leftrightarrow vysokospinové fáze v komplexech, děje v solárních člancích, děje v polovodičích, mřížkové deformace v monokrystalech, chemické reakce v kapalinách, spalovací děje atd. Tyto procesy probíhají řádově v ms až fs a proto musí být např. u fotochemických reakcí laserový pulz (iniciující reakci) spřažen se synchrotronovým pulzem (sběr difrakčních dat). Tak byl např. studován přechod mezi nízkospinovým a vysokospinovým stavem komplexu Fe^{II} tris(1,10-fenantrolin)₃ (cit.²⁸), kdy synchrotronový pulz trval 50 ps.

Je známo, že chemickou reakci lze zpomalit a tak strukturálně charakterizovat nestálé intermediáty výrazným ochlazením. Tohoto principu využívá kryokrytalografie. Pro časově rozlišené RTG strukturální studie jsou vyvíjeny nové typy velmi výkonných a citlivých detektorů, např. detektor PILATUS 6M²⁹.

Pečlivé měření RTG difrakcí umožňuje stanovení deformačních a nábojových hustot³⁰. Tyto údaje lze potom porovnávat s teoretickými výpočty (obr. 6). Někdy se tak velmi překvapivě revidují modely klasické strukturální chemie. Studium nábojových hustot a jejich okamžitých změn je významné pro přesný popis elektronového stavu jakéhokoliv systému.

Významnou studovanou skupinou jsou aperiodické krystaly, mezi které řadíme kvazikrystaly, nesouměřitelné (incommensurate) a kompozitní struktury. Tyto látky nevykazují klasickou 3D periodicitu. Odchyšky od 3D periodicity, tzv. modulace struktury, se projeví v difrakčním obraze vznikem dodatečných, tzv. satelitních reflexí, které jsou pravidelně uspořádány a lze je popsat, přidáme-li k elementární buňce jeden nebo více vektorů. To vede k zavedení vícedimenzionálního popisu symetrie aperiodických krystalů v tzv. superprostoru, (3+d)D. Superprostorová teorie umožňuje zobecnit základní krystalografické pojmy a vytvořit metody pro řešení a upřesňování aperiodických struktur. Atomy jsou v modulovaných strukturách vyjádřeny jako d-rozměrné atomové domény, charakterizující vychýlení atomů ze základních 3D poloh.

První modulované struktury byly nalézány zejména mezi anorganickými (obr. 7) a mineralogickými krystaly, brzy se však ukázalo, že tento fenomén je rozšířen i mezi strukturami organokovovými a organickými a v posled-



Obr. 7. Modulovaná struktura fáze γ - Na_2CO_3 . Vlevo jsou typické satelitní reflexe, které leží mimo reflexe základní trojrozměrné struktury, tj. mimo síť bílých čar. Vpravo jsou charakteristické výchylky atomů ze základních poloh (obrázek laskavě poskytl Dr. Michal Dušek)

ních letech se objevily i informace o satelitních reflexích pozorovaných u krystalů proteinů. Postupně se tak z okrajového oboru krystalografie stává nezbytný nástroj materiálového výzkumu a studia fyzikálních vlastností látek. Je potěšitelné, že práce laboratoře vedené Dr. Václavem Petříčkem ve Fyzikálním ústavu AV ČR představují v oboru modulovaných struktur světovou špičku a zde vyvíjený program Jana³¹ je základním výpočetním nástrojem pro studium aperiodických krystalů.

Aktuální RTG strukturní studie za extrémních podmínek (tlak 0,1 až 100 GPa a teplota 1 až 3000 K) jsou prováděny ve speciálních diamantových celách s využitím 3. generace výkonných synchrotronových zdrojů. Studují se vysokotlaké a vysokoteplotní fáze a jejich přechody buď z hlediska materiálového nebo geofyzikálního. Z hlediska materiálů byly za extrémních podmínek zkoumány např. materiály typu „nanocage“ (klecové či pastové)³², kam patří např. interkalované fulereny, křemíkové klatráty aj., nebo vysokotlaké fáze křemíku, elementárních kovů, vysokotlaké kovové fáze molekulárních krystalů aj. V souvislosti s geofyzikálními problémy je studována zejména dynamika zemského jádra – kapalné železo pod vysokými tlaky (až 10^2 GPa)³³.

Velmi důležité jsou strukturní studie u molekulárních materiálů, které vykazují zajímavé elektrické, magnetické nebo optické vlastnosti. Pro praktické aplikace je důležité, aby bylo možné tyto multifunkční vlastnosti skokově přepínat vnějším vlivem ($h\nu$, p , T). Příkladem je piezoelektrický materiál $\text{K}_{0,4}\text{Fe}^{\text{II}}_4[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{2,8}$, kde přiloženým vnějším tlakem dojde k rotaci skupin CN a tím ke změně magnetického momentu³⁴.

5. Proteinová krystalografie

Pohled na užitečnost vyřešených bílkovinných struktur se od doby počátků proteinové krystalografie hodně změnil. Vyřešené struktury jsou dnes vnímány především jako klíč k odpovědím na otázky, jak vlastně mohou bílkovinné molekuly vstupovat do interakcí samy se sebou nebo

s jinými biologickými makromolekulami či s nízkomolekulárními ligandy. Trochu rigorózněji formulované otázky zní asi takto: kde je strukturní základ rozeznávání biologických molekul a co podmiňuje sílu a specifitu jejich interakcí? Dále: vodíkové vazby, elektrostatické a hydrofobní interakce stabilizují do jisté míry vnitřní strukturu bílkovinné molekuly, ale dovolují také určité konformační přechody: jak se tím mění tvar a povrchový náboj molekuly a jaká je zde spojitost s biologickou funkcí? V těchto směrech pak současně příklady uplatnění strukturních informací už zahrnou nejen konvenční problematiku tvorby komplexu enzymu se substrátem a následné katalýzy, ale třeba i proteinové inženýrství protilátek směrem k posilování jejich užitečných vlastností (a potlačování nežádoucích)³⁵ nebo mechanismus procesu, při němž stovky stejných bílkovinných molekul kondenzují do centrálního objektu, kapsidu, v retrovirové částici HIV³⁶. Asi teď už nikoho nepřekvapí, že proteinová krystalografie má zásadní význam také pro odhalování molekulárních základů mnoha chorob, včetně genetických poruch, a pro související vývoj úspěšných léčiv.

Údaje o primární struktuře bílkovin, aminokyselinových sekvencích, se dnes ponejvíc odvozují z přečtené genetické informace (tj. z nukleotidových sekvencí kódujících nukleových kyselin). K identifikaci kvartérních struktur bílkovin ve větších biologických objektech výborně slouží techniky elektronové mikroskopie. Sekundární a terciární struktura se však týká prostorové výstavby hlavního řetězce a poloh bočních skupin – jinými slovy prostorového uspořádání atomů v bílkovinné molekule. Zde je ústřední metodou proteinová krystalografie, jež v zásadě umožňuje získání informací až k atomovému rozlišení 1,0 Å.

„Strukturní biologií“ se rozumí obecněji pojatý fundamentální aspekt soudobé molekulární biologie, zaměřený na určení trojrozměrných struktur biologických molekul, obzvláště bílkovin, a poskytující pohled do funkce těchto molekul v živém organismu. Síla proteinové krystalografie (nebo strukturní biologie) spočívá kromě jiného v tom, že umožňuje identifikovat aminokyselinové zbytky podstatné pro funkci. Další sledování struktur se pak může zaměřit i na bílkovinné molekuly konstruované tak, aby jejich vybrané aminokyseliny byly zaměněny („cíleně mutovány“) nebo aby byly odstraněny nebo nově vneseny celé úseky polypeptidového řetězce, přirozené či umělé.

5.1. Zvláštnosti postupů proteinové krystalografie

Proteinová krystalografie je dnes multidisciplinárním oborem, v němž se protínají zájmy fyziků, biochemiků, biologů a dalších profesí, o komerčních zájmech zde zatím ještě nemluví. Průnik do biomedicíny je patrný i ze zařazování kurzů proteinové krystalografie do výuky lékařů (např.³⁷). Praktické řešení 3D struktury bílkoviny má přitom samozřejmě stále stejný princip, RTG difrakci na monokrystalu, ale v průběhu posledních dvaceti let se jednotlivé postupné kroky vedoucí k řešení staly podstatně ro-

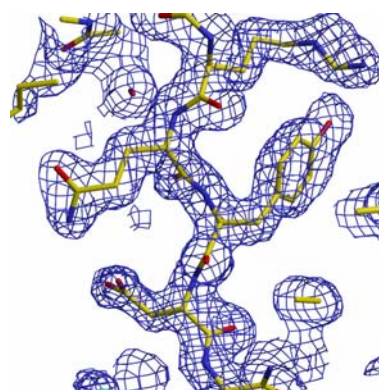
bustnějšími, rychlejšími a dostupnějšími. Některých aspektů tohoto vývoje jsme se dotkli již shora, jiné si však zasluhují samostatný výklad (přehled³⁸).

Produkce bílkovin pro proteinovou krystalografii se už nerealizuje izolací z přírodního materiálu (až na výjimky, jednu uvedeme níže), ale izolací ze systémů rekombinantní exprese (cizorodá bílkovina se produkuje například v bakteriích *E. coli* nebo v kvasinkách za kódování příslušnou nukleovou kyselinou, předem získanou molekulárním klonováním). Rekombinantní exprese je mnohostranně použitelný nástroj: větší bílkoviny mívají kromě pevně organizovaných domén i hodně dalších, inherentně neuspořádaných nebo příliš hydrofobních (např. transmembránových) součástí polypeptidového řetězce. Pokud takovéto bílkoviny nekystalizují, východiskem z nouze je exprese „osekaných“ (truncated) bílkovin nebo jednotlivých izolovaných domén; vyřešené parciální struktury pak případně poskytnou určitou „skládačku“. Zásadně se změnila i dostupnost bílkovin pro proteinovou krystalografii. Expresi v *E. coli* a následnou purifikaci lze dnes už poměrně pohodlně získat například retrovirovou proteasou HIV nesoucí konkrétní bodovou mutaci spojenou s rezistencí k léčivu³⁹. Konvenční preparace by zde schůdná nebyla, už proto, že by vyžadovala izolaci ze směsi s příliš podobnou normální bílkovinou a s jen velmi málo odlišnými bílkoviny nesusobícími jiné mutace.

Pro experimentální určení fází, jež jsou nezbytné k vyřešení struktury (podkap. 3.1.), se využívají postupná měření s RTG zářením o různých vlnových délkách, protože některé atomy krystalu mění své rozptylové vlastnosti v závislosti na energii záření (Multiple Anomalous Dispersion, MAD). Standardním postupem zavedení anomálně rozptylujících atomů do bílkovinné molekuly je rekombinantní exprese bílkoviny v obohaceném minimálním kultivačním médiu s obsahem selenomethioninu.

Hodně empirie stále zůstává v postupech nalézání krystalizačních podmínek (crystallization trials). Za skutečnost, že dnes zpravidla vystačíme „jen“ s několikamiligramovým množstvím preparátu bílkoviny, vděčíme mikrokrytalizačním technikám, a za relativní experimentátorský komfort pak komerčně dostupným soupravám desítek až stovek krystalizačních roztoků (crystallization screens) a různých typů plastových destiček s difúzními komůrkami pro visící nebo sedící kapky o typickém objemu menším než deset μl . Krystalizace komplexů bílkovina/ligand se realizuje buď přítomností ligandu v krystalizačním médiu nebo namáčením bílkovinných krystalů do roztoku ligandu. Novějšími technikami použitelnými jak pro metodu MAD, tak pro metodu izomorfni modifikace k určování fází, je tlakové zavádění atomů xenonu do zmražených krystalů bílkoviny nebo namáčení krystalů do koncentrovaných roztoků jodidu.

Krystalizace zůstává stále úzkým hrdlem řešení bílkovinných struktur a stává se tedy předmětem snah o sestavení alternativních systémů (krystalizace v gelech nebo na rozhraních olej/vodný roztok) nebo snah o robotizaci a automatizaci standardních postupů¹¹. Příslušná instrumentace by zde ideálně měla „sama“ a opakovaně po delší

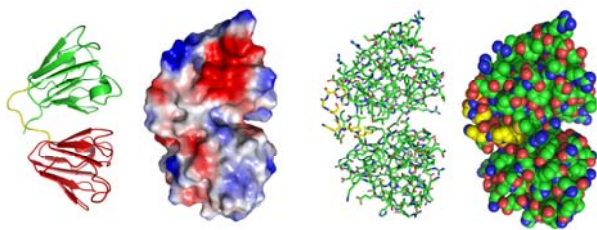


Obr. 8. Výřez modelu HIV proteasy v mapě elektronové hustoty³⁹, PDB kód 1NH0. Bílkovinná molekula je znázorněna tyčovým modelem, bodové atomy jsou pospojovány ve směru kovalentních vazeb, tyče nesou zbarvení podle druhu atomu, ze kterého vycházejí (žlutá uhlík, modrá dusík a červená kyslík). Mapa elektronové hustoty (modrá síť) je konturována na úrovni 1σ , zde cca 0,8 elektronu na \AA^3

dobu analyzovat a zaznamenávat mikroskopické obrazy kapek, rozeznávat v nich amorfni nebo olejovité sraženiny nebo i kýžené, ale třeba maličké, srostlé nebo deformované krystaly a poskytovat tak vodítka pro jemné vyladování krystalizačních podmínek. Nověji se robotizace uplatňuje u výměny a montáže krystalů do optimálních pozic vzhledem k synchrotronovému RTG svazku⁴⁰. Automatizace může dnes zasahovat i do výběru krystalů s nejlepší difrakční kvalitou, do sběru a zpracování difrakčních dat, popřípadě až po nekonvenční metody výstavby a upřesňování modelu⁴¹.

V běžném postupu se model bílkovinné struktury buduje do map elektronových hustot vypočtených na základě měřených intenzit difrakcí a jejich fází získaných výše zmíněnými metodami. Proces upřesňování prvotního modelu spočívá v postupném doladování jeho parametrů, konkrétně souboru souřadnic x_i, y_i, z_i , teplotního faktoru B_i a někdy též okupačního faktoru o_i každého i -tého atomu modelu tak, aby bylo dosaženo maximální možné shody s experimentálními daty (obr. 8). V proteinové krystalografii se za uspokojivě vyřešenou považuje struktura s R-faktorem pod konvenční hranici 25 % (i když se publikují i struktury s R-faktorem vyšším, např. v Nature v roce 2007 zhruba každá šestá).

Krystalografie biologických makromolekul není fundamentálně odlišná od krystalografie nízkomolekulárních sloučenin, ale rozhodně je složitější kvůli velikosti molekulárního systému. Pokud je struktura tvořena několika atomy, je na každý upřesňovaný parametr k dispozici dostatek experimentálně stanovených intenzit, takže upřesnění lze provést iterativním výpočtem, a do jehož průběhu není většinou nutné manuálně zasahovat. Typická makromolekula je však tvořena několika tisíci atomy a krystalizuje v elementárních buňkách o objemu milionů \AA^3 , takže poměr experimentálně zjištěných intenzit k počtu parametrů, které je třeba stanovit, se stává velmi nepříznivou



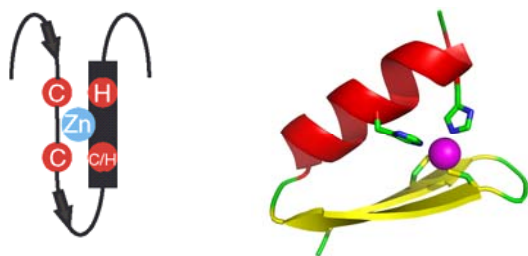
Obr. 9. Různé způsoby grafického zobrazení proteinů: molekula lidského Arg36Ser γ D-krystalinu⁴⁸, PDB kód 2G98, program pyMOL⁴³. Zleva: sekundární struktura s barevným rozlišením domén a spojky; povrch vybarven podle elektrostatického potenciálu; atomy pospojovány tyčemi; atomy reprezentované koulemi van der Waalsových poloměrů

vým. Komplexnost této úlohy vyžaduje kombinování iterativních upřesňovacích (rafinačních) metod využívajících matematických principů a manuálních zásahů řešitele při budování, resp. přebudování, modelu ve 3D prostoru (přidávání nebo odebrání konkrétních atomů, případně změna jejich polohy editací souřadnic).

Exponenciálně rostoucí počet vyřešených bílkovinných struktur si vyžádal vytvoření samostatných elektronických databází. V dominantní RCSB Protein Data Bank⁴² (dále jen „PDB“) je dnes deponováno přes 50 tisíc struktur, identifikovaných čtyřznakovými kódy. PDB je spravována konzorciem několika amerických institucí (Research Collaboratory for Structural Bioinformatics, RCSB) a slouží uživatelům zcela přátelským způsobem. Výstupy z PDB poskytují kromě vlastních struktur i literární odkazy a provázání k jiným databázím. Vizualizaci bílkovinných struktur na mnoho způsobů (s možnostmi vybarvení povrchu podle van der Waalsových parametrů nebo podle náboje, s vyznačením některých vzdáleností apod.) slouží programy počítačové grafiky, např. populární pyMOL⁴³, viz obr. 9.

5.2. Zužitkování strukturální informace

Co všechno lze ze strukturální informace vyžít a jak

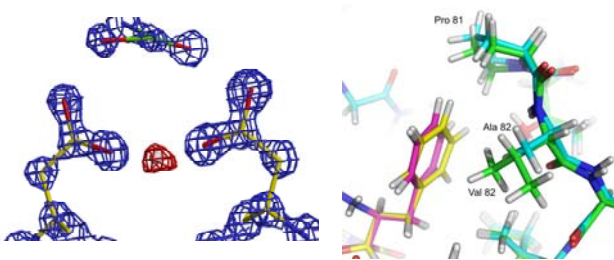


Obr. 10. Příklad topologie (vlevo) a sekundární struktury (vpravo) modulu zinkového prstu; C označuje cysteinové zbytky, H histidinové. Adaptováno z cit.⁴⁴

se orientovat v nových přínosech proteinové krystalografie? Ilustrativní může být krátký výběr z více než stovky „molekul měsíce“, vyhlášených a komentovaných v PDB. Pozpátku podle abecedy nalezneme „zinkové prsty“ (březen 2007). Zinkové „lepkavé“ prsty jsou tvořeny specifickými kompaktními moduly, jejichž prostřednictvím bílkovina rozeznává strukturální motivy v DNA, RNA nebo v jiných bílkovinách⁴⁴. Klasická topologie modulu zinkového prstu zahrnuje dva β -listy (poskytující k tetragonální vazbě zinkového atomu dva cysteiny) a jeden α -helix (poskytující k vazbě téhož atomu dva histidiny); část z ostatních asi 25 aminokyselinových zbytků modulu tvoří malé hydrofobní jádro modulu (leuciny a fenylalaniny) a zbývající „hledí ven“ a nacházejí partnery k pevným funkčním interakcím (obr. 10). V PDB je uloženo přes tisíc (!) struktur obsahujících zinkové prsty v kontextu různých bílkovin – fungují např. ve „čtení“ nukleotidové sekvence specifických segmentů DNA, jež regulují transkripci (přepis do RNA).

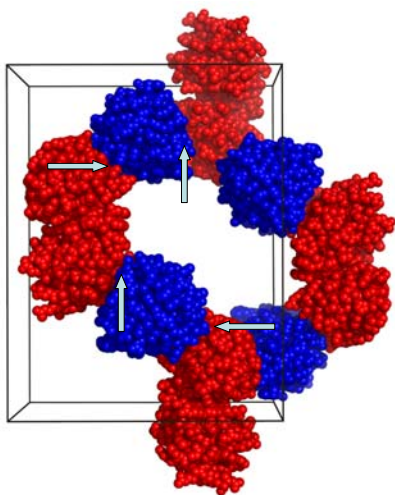
Strukturu transkripčního faktoru má i bílkovina p53 potlačující maligní růst (p53 Tumor Suppressor), jež byla vyhlášena molekulou měsíce července roku 2002. Funguje v případech, kdy jsou normální prvky regulace transkripcie v DNA narušené (zářením, kancerogeny apod.) a to zhruba tak, že ve své tetramerní formě „obejme“ DNA v relevantních místech genomu a v souhrě s dalšími bílkoviny umožní nápravu (nebo řízenou buněčnou smrt, apoptózu). Bílkovinu p53 však inaktivují mutace, jež provázejí asi 50 procent lidských nádorů. Doménové struktury vyřešené do roku 2002 už umožnily pochopit některé onkogenní mutace p53. Například mutace jednoho aminokyselinového zbytku argininu představuje ztrátu „prstu“, který zapadá do malého žlábků šroubovice DNA. Skutečně fascinující je však nedávný vývoj na tomto poli^{45,46}. V důsledku jiných onkogenních mutací jsou destabilizovány lokální struktury v oblasti vazby p53 k DNA (zasazené struktury roztají již při tělesné teplotě nebo pod ní). Pro vyřešení kompletní struktury p53 s potřebným rozlišením byla napřed proteinově-inženýrsky zkonstruována praktičtější, ale nadále biologicky aktivní varianta p53 a na tomto základě byly řešeny struktury p53 nesoucí destabilizující onkogenní mutace. Ve vyřešených strukturách byly nalezeny dutiny, pro něž byly úspěšně navrženy malé syntetické molekuly zpevňující strukturu, tedy prototypy sloučenin k novému směru protinádorové intervence.

Dnes už klasickým příkladem intenzivního zapojení proteinové krystalografie do racionálního designu léčiv je vývoj inhibitorů retrovirové proteasy HIV (PDB molekuly měsíce června roku 2000, jež svého času doznala i časté prezentace v kalendářích a na titulních stranách firemních katalogů). Inhibitory proteasy přerušují infekční cyklus retroviru tím, že zabraňují proteolytickému zpracování bílkovinných prekurzorů na funkční stavební a enzymové bílkoviny. Prázkladem struktur inhibitorů se staly struktury přirozeně štěpitelných míst (např. oktapeptidů s náhradou štěpené peptidové vazby neštěpitelnou skupinou). Vodítkem pro syntetickou organickou chemii pak byly stovky struktur komplexů HIV proteasy s inhibitory



Obr. 11. Detaily struktury komplexu HIV proteasy s fenylnorstatinovým inhibítorom, rozlišení 1,03 Å³⁹. Detail vlevo: Katalytické místo; červeně konturovaná mapa diferenční elektronové hustoty uprostřed přísluší vodíkovému atomu; červeně vyznačené kyslíkové atomy karboxylových skupin proteasy a hydroxylové a karbonylové skupiny inhibitoru jsou kruhově propojeny vodíkovými vazbami. Detail napravo: Část inhibitoru v „podmístě P1“ vazebné dutiny proteasy; při vazbě inhibitoru (vybarven fialově) k normální 82Val protease (zeleně) je úhel napojení boční fenylové skupiny k hlavnímu řetězci inhibitoru deformovaný, ale při vazbě ke mutované 82Ala protease je normální (žlutě a tyrkysově)

pocházejícími z různých fází strukturního designu⁴⁷. Struktura komplexu z našeho pracoviště³⁹ byla svého času strukturou s nejvyšším publikovaným rozlišením, 1,03 Å. Toto rozlišení umožnilo např. stanovit donory a akceptory vodíkových vazeb v katalytickém místě a určit polohu vodíkového atomu drženého dvěma katalytickými Asp zbytky (obr. 11). V jiném směru struktura vysvětlovala schopnost



Obr. 12. Elementární buňka krystalu lidského Arg36Ser γD-krystalinu⁴⁸. Vodorovné šipky směřují ke kontaktním zónám serinu 36 z červeně vybarvených molekul, svíslé ke kontaktním zónám serinu 36 z modře vybarvených molekul

nové fenylnorstatinové sloučeniny inhibovat též HIV proteasu, jež mutací získala rezistenci k antiretrovirotickým léčivům, např. k Ritonaviru. Pro uvedenou rezistenci je podstatná mutace proteasového zbytku 82 (valinu na alanin) a pro její překonání prodloužená délka hlavního řetězce inhibitoru v místě náhrady peptidové vazby. Jak ukazuje obr. 11, inhibitor dobře vyplňuje zvětšenou vazebnou dutinu mutovaného enzymu (jež je ale pro vazbu Ritonaviru jaksi příliš „volná“). Skutečnost, že mutovaná proteasa je novou sloučeninou inhibována dokonce poněkud lépe než proteasa divokého typu, lze vysvětlit překážkou, kterou pro inhibitor v „normální“ vazebné dutině představují dvě methylové skupiny bočního řetězce valinu 82.

Další zajímavý patogenní proces⁴⁸ můžeme vysvětlit i na jiných molekulách, než na prominentních „PDB molekulách měsíce“. Bílkovina γD-krystalin se ve vysoké koncentraci nachází v oční čočce a zajišťuje její světlostloupnost. Některé mutace povrchových zbytků molekuly γD-krystalinu vedou ke vzniku kalného depositu, což se projeví onemocněním kataraktou (lidově „šedým zákalem“). Místo oční čočky s poškozenou funkcí lze postiženým chirurgicky poskytnout umělou náhradu. Všimavý molekulární patolog zjistil, že na rozdíl od běžných případů amorfního bílkovinného depositu má deposit v jednom chirurgicky odstraněném materiálu krystalický charakter. Po zjištění genetického základu onemocnění, potvrzeného i stanovením mutace v bílkovinné molekule jako Arg36Ser, předal drobné krystaly patogenní bílkoviny proteinově-krystalografickému pracovišti. Krystaly neměly ideální kvalitu, ale vykazovaly celkem uspokojivou difrakci a umožnily vyřešení struktury s rozlišením 2,25 Å. Jaký strukturní prvek podmiňuje krystalizaci patogenní bílkoviny Arg36Ser γD-krystalinu v čočce lidského oka? Obr. 12 ukazuje, jak těsně se molekuly Arg36Ser γD-krystalinu v elementární buňce krystalu dotýkají. Do zóny každého kontaktu se ještě vejde boční řetězec aminokyselinového zbytku 36Ser, ale přítomnost 36Arg v normálním γD-krystalinu těsné kontakty znemožňuje (arginin má boční řetězec mnohem větší než serin). Vyřešená struktura byla první publikovanou strukturou lidského γD-krystalinu: normální bílkovina totiž navzdory svému pojmenování „tvrdohlavě“ odolává krystalizačním pokusům a setrvává v roztoku či gelu i při vysokých koncentracích, jak to ostatně odpovídá i její fyziologické funkci.

6. Predikce

V roce 1988 John Maddox* uštěpačně prohlásil, že: „je skandální, že teoretická fyzika stále neumí předpovědět krystalovou strukturu látky pouze z jejího vzorce“. O to více je skandální, že to jednoznačně neumí ani v roce 2008.

* Sir John Maddox (*1925), teoretický fyzik a chemik, editor časopisu Nature v letech 1966-73 a 1980-95

Problém má několik rovin. U malých molekul je teoretický výpočet dnes časově srovnatelný s experimentem. Teoretický výsledek je ovšem nejistý, tak proč teoretizovat? Na druhé straně je však teoretická predikce krystalové struktury stále prestižní a fundamentální otázkou. Predikci však výrazně komplikuje velmi rozšířený fenomén polymorfismu chemických entit. V závislosti na podmínkách krystalizace může jedna molekula vykristalovat v několika strukturách – polymorfech. Není snadné určit, která minima na hyperpotenciálové ploše odpovídají reálným polymorfům a která nikoliv. Právě predikce polymorfismu farmaceutických substancí by byla velmi užitečná např. pro originální farmaceutické firmy, které by tak blokovaly konkurenci generických firem. Bohužel však u patentových sporů farmaceutických firem soudy predikci jako důkaz neuznávají.

Ačkoliv se predikční algoritmy vyvíjejí stále k větší dokonalosti, čas od času provede Cambridge Crystallographic Data Centre „slepý“ test⁴⁹, jehož podstatou je predikovat *ab initio* neznámé a nepříliš složité krystalové struktury malých molekul. Tento test je pak zadán vybranému vzorku teoretických laboratoří disponujících různým programovým vybavením. Výsledek je však již několik let tentýž: zpravidla jsou zadány 4 sloučeniny a správnou strukturu všech čtyř nepředpoví žádná laboratoř. Většinou laboratoře predikují jednu nebo dvě správné struktury, ale často jiné kombinace. *Suma summarum*: predikce krystalové struktury malých molekul je možná, ale zcela nejednoznačná.

Jsou však i dílčí úspěchy. Příkladem je předpověď existence třetího polymorfu paracetamolu a jeho následné experimentální potvrzení⁵⁰. Na zdokonalování predikčních algoritmů však teoretici usilovně pracují.

Pokud je žádoucí nebo nutné získat informace o bílkovinné 3D struktuře, jež dosud nebyla vyřešena experimentálně, je v zásadě možné snažit se ji vypočítat postupem, jemuž se říká modelování. Homologní modelování⁵¹ spočívá v odhadu neznámé „cílové“ 3D struktury na základě struktury „vzorové“ (template) bílkoviny, získané zpravidla RTG strukturální analýzou a uložené v PDB, s tím, že uvažovaná „vzorová“ bílkovina je s „cílovou“ homologní co do aminokyselinové sekvence. Na stupni sekvenční homologie pak závisí i přesnost vypočteného modelu: Uprostřed spektra přesností leží modely založené na sekvenční identitě 30 až 50 %, u nichž až 85 % modelovaných Ca atomů leží ve vzdálenosti do 3,5 Å od správných poloh. Model, i když není absolutně dokonalý, může být velice užitečný. Může například napomoci návrhu cílených mutací k testování hypotéz o funkci bílkoviny, sloužit k identifikaci a vylepšování ligandů, k pochopení substrátové specifity a k racionalizaci experimentálních pozorování.

Popis metod homologního modelování by přesáhl rámeček tohoto článku. Jedná se, ve značné stručnosti řečeno, o následující kroky: Nalezení „vzorové“ struktury; porovnání (alignment) aminokyselinových sekvencí včetně potřebných korekcí; generování hlavního řetězce; na datech založené generování „kanonických“ smyček; genero-

vání poloh bočních řetězců a následná optimalizace; výstavba smyček založená na *ab initio* výpočtech; celková optimalizace modelu založená na výpočtech energetických minim a případné iterace předešlých kroků k odstranění chyb. Populárními programy pro homologní modelování jsou např. MODELLER, SWIS-MOD a WHAT IF umístěné na veřejně dostupných serverech. Program SWIS-MOD má odkaz na seznam REPOSITORY, tj. knihovnu modelovaných struktur vytvořených na základě dostatečně homologních aminokyselinových sekvencí nalezených v PDB.

Rozsah používání postupů modelování struktur biologických makromolekul kolísá podle objektů zájmu: U struktur smyček v řetězci variabilních oblastí imunoglobulinů je běžný³⁵, zatímco vyladování struktur bílkovinných ligandů jako potenciálních léčiv vyžaduje zpravidla vysoké rozlišení poskytované jen experimentálními krystalovými strukturami komplexů protein/ligand^{46,47}. Vztah proteinové krystalografie a modelování je obousměrný. Na jedné straně jsou základem porovnávacího modelování vyřešené krystalové struktury, na druhé straně může modelování ulehčovat postup molekulárního nahrazování v proteinové krystalografii a napomáhat designu bílkovinných molekul s kompaktní strukturou (bez dlouhých smyček a exponovaných hydrofobních oblastí) pro lepší šance úspěšné krystalizace.

7. Závěr

Současná RTG strukturální analýza představuje nejdůležitější analytickou techniku pro stanovení molekulové a krystalové struktury látek. Pokud je k dispozici monokrystal (u malých i velkých molekul), pak se s velkou pravděpodobností podaří vyřešit jeho strukturu. Omezení monokrystalové RTG strukturální analýzy (malých i velkých molekul) představuje právě vypěstování vhodného monokrystalu. U látek, které jsou složeny z malých a nepříliš vnitřně flexibilních molekul, a nedaří se je připravit ve formě monokrystalu, je šance vyřešit strukturu z práškových dat. Rychlost provedení rutinní RTG strukturální analýzy malých molekul (několik hodin) se vyrovná strukturálním spektroskopickým technikám, především NMR, se kterou se vhodně doplňuje.

Trendy v krystalografii malých molekul se přesouvají od statického stanovení struktury ke strukturálnímu sledování chemických reakcí *in situ* a ke stále podrobnějšímu a jemnějšímu popisu struktury (aperiodické krystaly). Velkou výzvou je predikce krystalové struktury z výpočtů *ab initio*, podobně jako nalezení fundamentálních příčin existence polymorfismu molekulárních krystalů. RTG krystalografie je stále více při řešení určitých problémů vhodně kombinována s ostatními metodami stanovení struktury látek – NMR, elektronovou mikroskopií, elektronovou difrakcí aj.

Jak v současné „postgenomické“ éře načrtnout trendy proteinové krystalografie? Zřetelně se etabluje „strukturální genomika“, jejíž strategií je určování bílkovinných struktur ve velkých, byť zatím asi nutně neúplných, souborech

genových produktů kódovaných jednotlivými geny. Strukturální genomika se přednostně zaměřuje na lidský genom a genomy patogenních organismů, včetně parazitů. Akademický výzkum hledá (a nalézá) souhru genových produktů, např. v regulaci jejich tvorby, buněčném transportu a uplatnění v normálních a patologických procesech. Důležité je, že vhodné kandidáty na selektivní terapeutický zásah lze hledat (a nalézat) mezi bílkovinami se zvláštní nebo dokonce ojedinělou strukturou (v jistém slova smyslu mezi „molekulárními jednorozci“). Z druhé strany se proteinová krystalografie nezanedbatelně uplatňuje v proteinovém inženýrství bílkovin, jež mají do procesů probíhajících v živém organismu zasahovat: Ve třídě „biofarmaceutických“ bílkovin jsou stále nově konstruovány terapeutické protilátky, imunogeny a mnoho dalších perspektivních prostředků léčby nebo prevence. Shora zmíněné komerční zájmy se zde týkají ročního objemu světového trhu v řádech desítek miliard dolarů. V současných trendech, jistě ohromujících svou novostí a záběrem, může však pozorný proteinový krystalograf nebo strukturální biolog rozeznat i prvek kontinuity: kardinální místo pořád zaujímá prastaré téma vztahu struktury a funkce bílkovin. A tento zobecněný vztah struktura/vlastnosti platí i pro malé molekuly.

Práce byla podpořena výzkumným záměrem MŠMT ČR č. 604613730, projektem GA ČR 203/07/0040, výzkumným záměrem AV ČR AV0Z50520514 a výzkumným centrem MŠMT ČR č. M0505.

LITERATURA

- Friedrich W., Knipping P., Laue M.: *Sitzungsber. Bayer. Akad. Wiss.* 1912, 303.
- http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1915/wl-bragg-lecture.pdf, staženo 14.3.2008.
- Novák C.: Podklady pro 250. jubilejní Rozhovory o aktuálních otázkách v rentgenové a neutronové strukturální analýzy. Ústav makromolekulární chemie AV ČR Praha 2001. http://www.xray.cz/xray/csca/r250_w.htm, staženo 14.3.2008.
- 24th European Crystallographic Meeting, Marrakech / Morocco, 22–27 August 2007. Abstracts.
- www.iucr2008.jp, staženo 14.4.2008.
- Ban N., Nissen P., Hansen J., Moore P. B., Steitz T. A.: *Science* 289, 905 (2000).
- Kratochvíl B.: *Chem. Listy* 99, 258 (2005).
- Hušák M., Rohlíček J., Čejka J., Kratochvíl B.: *Chem. Listy* 101, 697 (2007).
- <http://www.rigaku.com/generators/>, staženo 24.4.2008.
- http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/MX/About_our_beamlines/ID14-1, staženo 24.4.2008.
- FEBS Advanced Course. Advanced methods in macromolecular crystallization III. Academic and University Center at Nové Hrady, Czech Republic October 03–10, 2008.
- Oszlányi G., Sütö A.: *Acta Crystallogr.* A60, 134 (2004).
- Chapius G., Schoeni N.: eCrystallography course, <http://escher.epfl.ch/eCrystallography>, staženo 10.12.2007.
- Palatinus L., Chapuis G.: *J. Appl. Crystallogr.* 40, 786 (2007).
- Le Bail A.: *Powder Diffraction* 19, 249 (2004).
- Bergmann J., Le Bail A., Shirley R., Zlokazov V.: *Z. Kristallogr.* 219, 783 (2004).
- Schneider T. R., Sheldrick G. M.: *Acta Crystallogr.* D58, 1772 (2002).
- Xu H., Hauptman H. A.: *Acta Crystallogr.* D62, 897 (2006).
- Vagin A., Teplyakov A.: *J. Appl. Crystallogr.* 30, 1022 (1997).
- Navaza G.: *Acta Crystallogr.* A50, 157 (1994).
- Kissinger C. R., Gehlhaar D. K., Fogel D. B.: *Acta Crystallogr.* D55, 484 (1999).
- Fujinaga M., Read R. J.: *J. Appl. Crystallogr.* 20, 517 (1987).
- <http://bioportal.weizmann.ac.il/iucr-top/cif/index.html>, staženo 10.2.2008.
- Jegorov A., Hušák M., Kratochvíl B., Cisařová I.: *Crystal Growth & Design* 3(4), 441 (2003).
- Hašek J.: *Materials Structure* 14, 97 (2007).
- Kužel R., Daniš S.: *Materials Structure* 14, 89 (2007).
- Vishweshwar P., McMahon J. A., Bis J. A., Zawortko M. J.: *J. Pharm. Sci.* 95, 499 (2006).
- Sato T., Nozawa S., Ichyanagi K., Tomita A., Ichikawa H., Chollet M., Fujii H., Adachi S., Koshihara S.: *Acta Crystallogr. A* 64, C204 (2008).
- Broennimann C., Eikenberry E. F., Henrich B., Horisberger R., Huelsen G., Pohl E., Schmitt B., Schulze-Briese C., Suzuki M., Tomizaki T., Toyokawa H., Wagner A.: *J. Synchrotron Rad.* 13, 120 (2006).
- Šlouf M.: *Chem. Listy* 96, 3 (2002).
- Petříček V., Dušek M., Palatinus L.: Abstract KN02. ECM24, Marrakech 2007.
- San-Miguel A., Poloni R., Rey N., Toulemonde P., Le Floch S., Machon D., Pishedda V.: Abstract MS22 O2. ECM24, Marrakech 2007.
- Lundegaard F. L., McMahon M. I.: Abstract MS22 O4. ECM24, Marrakech 2007.
- Coronado E., Clemente-Leon M., Lopez-Jorda M., Romero F. M.: *Acta Crystallogr. A* 64, C49 (2008).
- Tsurushita N., Hinton P. R., Kumar S.: *Methods* 36, 69 (2005).
- Kelly B. N., Howard B. R., Wang H., Robinson H., Sundquist W. I., Hill C. P.: *Biochemistry* 45, 11257 (2006).
- <http://www.bcm.edu/catalog/gsbs-coursecatalog.html>, staženo 24.4.2008.
- Tickle I., Sharff A., Vinković M., Yon J., Jhoti H.: *Chem. Soc. Rev.* 33, 558 (2004).
- Brynda J., Řezáčová P., Fábry M., Hořejší M., Stouráčová R., Sedláček J., Souček M., Hradílek M., Lepšík

- M., Konvalinka J.: *J. Med. Chem.* 47, 2030 (2004).
40. Snell G., Cork C., Nordmeyer R., Cornell E., Meigs G., Yegian D., Jaklevic J., Jin J., Stevens R. C., Earnest T.: *Structure* 12, 537 (2004).
 41. Morris R. J., Zwart P. H., Cohen S., Fernandez F. J., Kakaris M., Kirillova O., Vornrhein C., Perrakis A., Lamzin V. S.: *J. Synchrotron Rad.* 11, 56 (2004).
 42. Berman H. M., Westbrook J., Feng Z., Gilliland G., Bhat T. N., Weissig H., Shindyalov I. N., Bourne P. E.: *Nucleic Acids Research* 28, 235 (2000).
 43. DeLano W.L.: The PyMOL Molecular Graphics System (2002) on World Wide Web, <http://www.pymol.org>.
 44. Gamsjaeger R., Liew C. K., Loughlin F. E., Crossley M., Mackay J. P.: *Trends Biochem. Sci.* 32, 63 (2007).
 45. Joerger A. C., Fersht A. R.: *Oncogene* 26, 2226 (2007).
 46. Joerger A. C., Ang H. C., Fersht A. R.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 103, 15056 (2006).
 47. Wlodawer A., Vondrášek J.: *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* 27, 249 (1998).
 48. Kmoch S., Brynda J., Bekefadu A., Bezouška K., Novák P., Řezáčová P., Ondrová L., Filipec M., Sedláček J., Elleder M.: *Human Molecular Genetics* 9, 1779 (2000).
 49. Day M. G.: Abstract MS14O1. ECM24, Marrakech 2007.
 50. Beyer T., Day G. M., Price S. L.: *J. Am. Chem. Soc.* 123, 5086 (2001).
 51. Martí-Renom M. A., Stuart A. C., Fiser A., Sánchez R., Melo F., Šali A.: *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* 29, 291 (2000).

B. Kratochvíl^a, M. Hušák^a, J. Brynda^{b,c}, and J. Sedláček^b (^a*Department of Solid State Chemistry, Institute of Chemical Technology, Prague, Czech Republic*; ^b*Laboratory of Structural Biology, Institute of Molecular Genetics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*; ^c*Team of Structural Biology, Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **What Can the Current X-Ray Structure Analysis Offer?**

X-ray diffraction analysis is still the most important method for crystal structure determination. It is used in crystallography of small molecules and proteins. Although principles of both applications are the same, they differ in methodology of crystallization and utilization. The main limiting factor of progress is the preparation of single crystals. This article reviews current methods and trends, as presented at the last European Crystallographic Meeting and Congress of the International Union of Crystallography. The crystallography of small molecules tends towards solving structures from powder diffraction data, studying structural changes in chemical reactions in situ and describing detailed structure (aperiodic crystals). The advanced “charge-flipping” method for the phase problem solution is mentioned. In protein crystallography, solving crystal structures is easier with novel procedures for protein supply, crystallization tests, and data collection using common and synchrotron x-ray sources as well as advanced computational methods of phase determination and model refinement. The solved protein structures are exemplified with several “molecules of the month” in the Protein Data Bank, emphasis being put on structural basis of pathological mechanisms and the use of crystal structures in design of drugs and biopharmaceuticals. *Ab initio* predictions and simulations of crystal structures are discussed.

O TAUTOMERII. PŘÍBĚH OBJEVU ABSOLUTNÍ TAUTOMERIE, OJEDINĚLÉHO JEJU V CHEMII

BOHUMIL ŠTÍBR

Ústav anorganické chemie AV ČR, 250 68 Řež u Prahy
stibr@iic.cas.cz

Došlo 11.12.07, přijato 15.9.08.

Klíčová slova: bor, borany, strukturální dualismus, tautomerie, trikarbaborany, trikarbolidy

Věnováno profesoru Rudolfu Zahradníkovi k osmdesátým narozeninám.

Tautomerie je vodíková isomerie, kdy se dva nebo více tautomerních struktur jedné látky liší pouze polohou jednoho vodíkového atomu a dvojnými vazbami. Jde o dynamickou rovnováhu mezi dvěma nebo více alternativními strukturami jedné a téže látky. Tento jev byl pozorován u nepřeberné řady organických sloučenin a zásadně se vyskytuje u sloučenin, jež ve své struktuře obsahují dvě funkční skupiny – jednu, která je schopna poskytnout proton a druhou, která je schopna jej přijmout. Tento akt, uvolnění a příjem protonu, se tedy odehrávají v jedné a téže molekule. Dalším typickým rysem tautomerní přeměny je, že se odehrává přes anion, který je pro všechny tautomery společný. Asi nejznámějším učebnicovým případem tautomerie je rovnováha mezi keto- a enolformou acetylacetonu¹, zobrazená ve Schématu 1. Tautomerizační konstanta, definovaná jako $K_T = C_{\text{enol}}/C_{\text{keto}}$, poměr mezi koncentrací enol- a ketoformy v rovnovážném stavu, dosahuje pro čistý acetylaceton hodnoty 3,6 (cit.¹). Nepříjemným důsledkem tautomerní rovnováhy však je, že taková látka je směs dvou tautomerů a není to tedy čisté chemické

individuum. Ani jeden z tautomerů se nedá izolovat v čistém stavu a v NMR spektrech acetylacetonu (jak v ¹H, tak i v ¹³C) pak vidíme rezonance odpovídající oběma tautomerům, které se od sebe silně liší. Příklad, že daná látka existuje pouze v jedné tautomerní formě, je v organické chemii zcela běžný. Tak např. malonamid, NH₂CO-CH₂-CONH₂, existuje pouze v keto formě² a příslušná amidová kyselina, NH₂CO-CH₂-C(OH)=NH, nebyla nikdy izolována. Naopak, hexafluoracetylaceton se vyskytuje prakticky pouze jako enolforma F₃CCO-CH=C(OH)CF₃ (cit.³).

Při studiu některých klastrových sloučenin boru jsme však nedávno narazili na případ absolutní tautomerie, kdy obě tautomerní formy jedné a téže látky mohou existovat a být izolovány v čistém stavu⁴. Ten případ vypadal jako velké drama a odehrál se poprvé při měření ¹¹B NMR spekter „zwitteriontové“ trikarbaboranové sloučeniny 7-*t*-BuNH₂-7,8,9-C₃B₈H₁₀ (**1**) (cit.⁵⁻⁷). Vzhledem k zwitteriontovému charakteru nás nikdy nenapadlo provést měření jinak než v CD₃CN, vzhledem k očekávané nerozpustnosti v CDCl₃, avšak nezkušený kolega, nezátížený tímto syndromem, ono spektrum v CDCl₃ změřil. K našemu údivu se spektrum v CDCl₃, jak je ukázáno na obr. 1a nahoře, zcela dramaticky lišilo od publikovaného⁶ spektra v CD₃CN (viz obr. 1b dole) a navíc se látka v CDCl₃ spontánně rozpustila, což zwitterionty normálně nedělají. Udělali jsme tedy následující experiment: ze vzorku v NMR trubici jsme proudem N₂ odstranili veškerý CDCl₃, pevný odparek jsme rozpustili v CD₃CN a znovu změřili ¹¹B NMR spektrum. Opět nastala dramatická změna – látka se okamžitě vrátila do zwitteriontové struktury **Z1** a spektrum (viz obr. 1b dole) tomu zcela nasvědčovalo.

Nebylo potom těžké dospět k závěru, že zwitteriontový 7-*t*-BuNH₂-7,8,9-C₃B₈H₁₀ (**Z1**) rozpuštěním v CDCl₃ přešel na tautomerní „neutrální“ formu, 7-*t*-BuNH-7,8,9-C₃B₈H₁₁ (**N1**) a tato se pouhým rozpuštěním v CD₃CN opět přeměnila na zwitteriontový tautomer **Z1**. Působení rozpouštědla s rozdílnou schopností přenosu protonu tedy

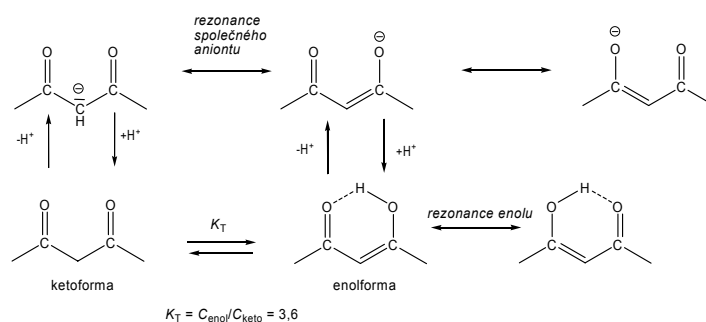
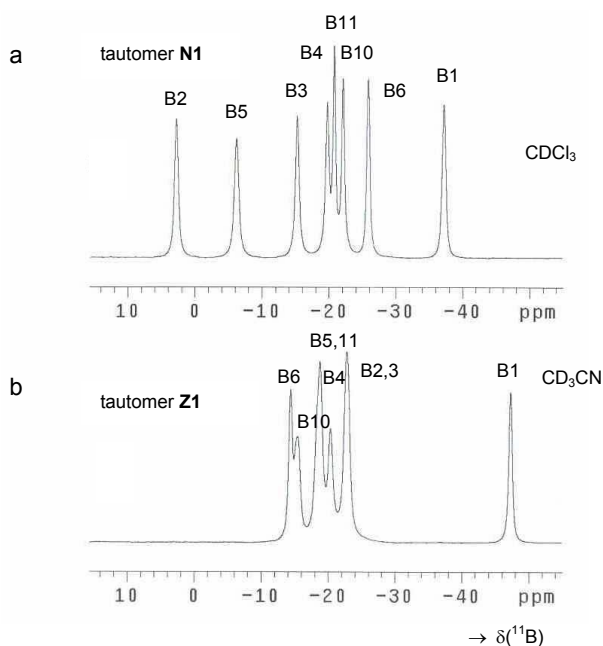


Schéma 1. Rovnováha mezi tautomerními keto- a enolformami acetylacetonu



Obr. 1. Reálná $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR spektra tautomerního páru 7-*t*-BuNH₂-7,8,9-C₃B₈H₁₀ (Z1, dole, v CD₃CN) a 7-*t*-BuNH-7,8,9-C₃B₈H₁₁ (N1, nahoře, v CDCl₃)

vede k úplné přeměně jednoho tautomeru v druhý, což nebylo nikdy pozorováno. Schéma 2 ukazuje, že této tautomerní přeměny bylo dosaženo jednoduchým intramolekulárním přenosem protonu mezi dvěma, od sebe nepříliš vzdálenými, akceptory – B(10)-B(11) vazbou v otevřené pětiúhelníkové části molekuly a exoskeletálním atomem

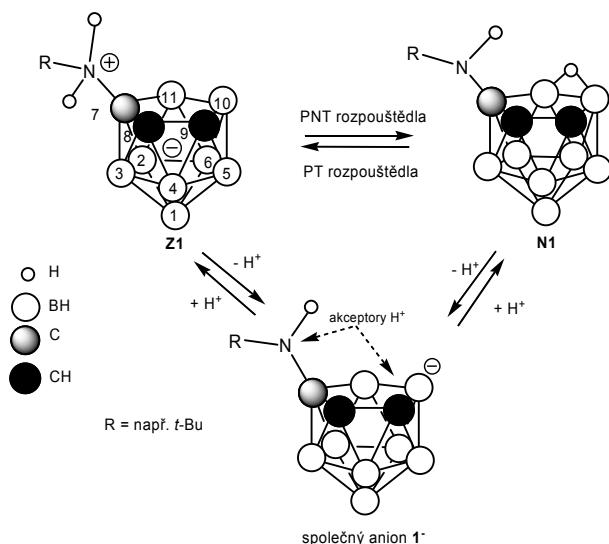
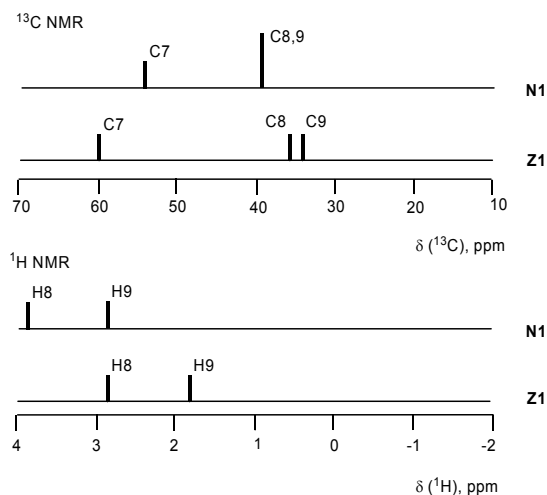


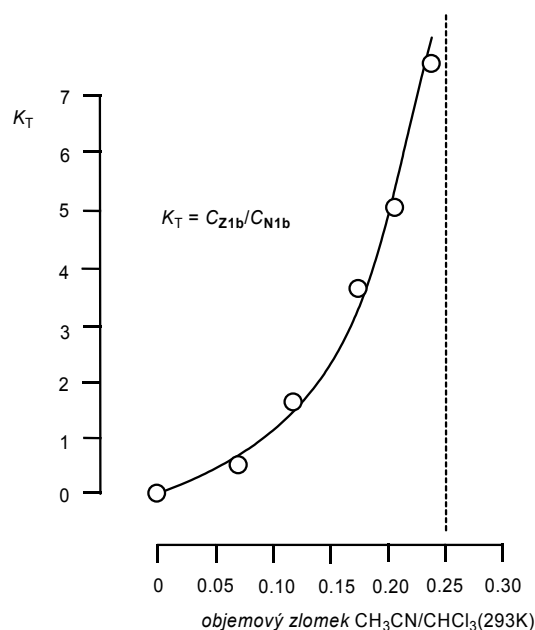
Schéma 2. Vzájemná přeměna tautomerů 7-*t*-BuNH₂-7,8,9-C₃B₈H₁₀ (Z1) a 7-*t*-BuNH-7,8,9-C₃B₈H₁₁ (N1)

N. Tautomerní přeměna pak probíhá přes společný anion 1^- . Přenos můstkového protonu B(10)-H-B(11) na N atom v N1 způsobí tvorbu tautomeru Z1 a opačný děj vede ke tvorbě tautomeru N1. Dalším bádáním bylo nepochybně potvrzeno, že tautomerní konverze N1 → Z1 probíhá v rozpouštědlech schopných přenosu protonu (PT = proton transferring solvents) a opačná, přeměna Z1 → N1, probíhá v rozpouštědlech s malou nebo žádnou schopností přenést proton (PNT = proton nontransferring solvents). Měřeními tautomerních rovnováh různě substituovaných derivátů látky 1 pomocí NMR spektroskopie v různých rozpouštědlech bylo stanoveno nijak překvapivé pořadí rozpouštědel s klesající schopností přenosu protonu: EtOH > MeCN > Me₂CO > CHCl₃ > CH₂Cl₂ > benzen > hexan. Pro účely praktické izolace čistých tautomerů je řešení jednoduché: krystalizace z vodného ethanolu vede k izolaci tautomeru Z1, zatímco krystalizace ze směsi CH₂Cl₂-hexan vede k získání tautomeru N1. Průzkumem řady látek podobných sloučenině 1 bylo zjištěno, že obdobné tautomerní chování vykazují všechny deriváty typu 7-RR'-NH-7,8,9-C₃B₈H₁₀ substituované jedním nebo dvěma alkyly na atomu N(4) a také deriváty sloučeniny 1 substituované alkylem nebo arylem na uhlíkovém atomu karboranového klastru.

Co se stane s tautomerizující sloučeninou 1 v homogenní směsi PT a PNT rozpouštědla? Odpověď je jednoduchá a celou situaci ilustruje obr. 3 pro binární směsi MeCN-CHCl₃. V určitém úzkém oboru koncentrací MeCN se podle očekávání ustavuje klasická tautomerní rovnováha mezi Z1 a N1 definovaná tautomerizační konstantou $K_T = C_{Z1b}/C_{N1b}$ (kde C_{Z1b} a C_{N1b} jsou rovnovážné koncentrace zwitteriontového a neutrálního tautomeru)⁴. Z obrázku je zřejmé, že přidáváním CH₃CN k roztoku tautomeru N1 v CHCl₃ koncentrace vznikajícího tautome-



Obr. 2. Hůlkové diagramy porovnávající chemické posuny a relativní intenzity rezonancí v ^{13}C (signály klastrových CH a C vrcholů) a ^1H (signály klastrových CH skupin) NMR spektrech pro tautomerní pár 7-*t*-BuNH₂-7,8,9-C₃B₈H₁₀ (Z1) a 7-*t*-BuNH-7,8,9-C₃B₈H₁₁ (N1)



Obr. 3. Závislost experimentálních hodnot K_T na objemovém zlomku $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CHCl}_3$ pro rovnováhu mezi tautomery **Z1** a **N1**. Při cca 0,25 (tečkovaná čára) K_T dosahuje nekonečné hodnoty, což svědčí o úplné přeměně tautomeru **N1** na **Z1**

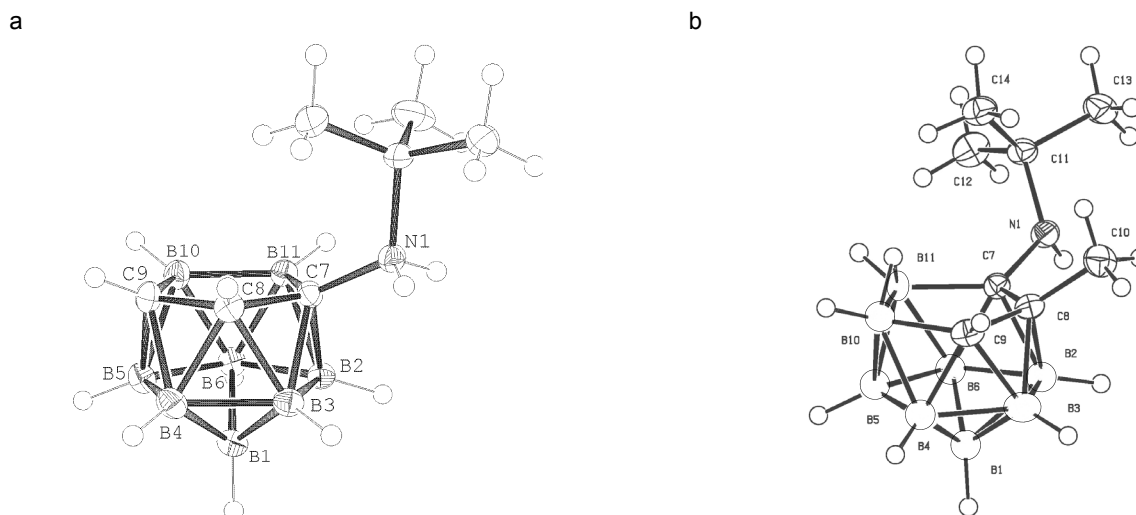
ru **Z1** prudce stoupá a při objemovém zlomku CH_3CN cca 0,25 tautomer **N1** z roztoku vymizí úplně, přičemž K_T nabývá nekonečné hodnoty. V tomto bodě se totiž odehrál jev absolutní tautomerní přeměny.

Strukturální rozdíl mezi oběma tautomery **Z1** a **N1**

tautomery je velmi podstatný. Z hlediska klastrové boranové chemie je tautomer **Z1** derivátem aniontu $\text{C}_3\text{B}_8\text{H}_{11}^-$, kdežto tautomer **N1** je derivátem neutrálního trikarbaboranu^{5,8} $\text{C}_3\text{B}_8\text{H}_{12}$. Proto se od sebe ostře liší nejen ^{11}B NMR spektra obou tautomerů (obr. 1), ale i odpovídající ^{13}C a ^1H NMR data pro klastrové vrcholy CH a C (viz obr. 2). Je logické, že se oba tautomery budou od sebe lišit i v jiných fyzikálně-chemických vlastnostech, např. tautomer **Z1** má b. t. 148 °C (cit.⁶), kdežto látka **N1** taje při 136 °C (cit.⁴). Rentgenové struktury dvou zástupců tautomerní řady, látky **Z1** a 8-methylderivátu tautomeru **N1**, jsou znázorněny na obr. 4 jako další důkaz existence absolutních tautomerů v pevném stavu.

Snadnost a rychlost interkonverze **Z1** a **N1** tautomerů svádí k domněnce, že energetický rozdíl mezi oběma strukturami měl být minimální. Avšak RMP2(fc)/6-31G* výpočty “volných” molekul **Z1** a **N1** ve vakuu zcela jasně ukazují, že neutrální **N1** tautomer je o 93,4 kJ mol⁻¹ stabilnější než zwitteriontový tautomer **Z1** (cit.⁴). Proč tedy látka **1** neexistuje výlučně jen jako tautomer **N1**? Protože zjevně existují vlivy, které onen energetický handicap podstatně eliminují. Pro tuto domněnku silně svědčí výpočet zahrnující efekty polarizace rozpouštědla, které postupně snižují energetický rozdíl na 26,4 (v CHCl_3), 13,9 (v CH_2Cl_2) a 0,63 kJ mol⁻¹ (v MeCN)⁴.

Je zřejmé, že existence dvou čistých tautomerů látky **1** a jejich derivátů vnáší do chemie boranů zcela nový jev strukturální duality. Tatáž sloučenina může být izolována ve dvou strukturálně odlišných formách a na to jsou chemici málo zvyklí. Také fakt, že struktura látky, se kterou pracujeme, je závislá na povaze rozpouštědla, ze kterého byla izolována nebo vykryštalována, je poněkud neobvyklý. Asi si budeme muset na takové zálužnosti zvyknout. Mo-



Obr. 4. ORTEP reprezentace krystalograficky stanovených molekulárních struktur **Z** a **N** tautomerní řady (a) 7-*t*-BuNH₂-7,8,9- $\text{C}_3\text{B}_8\text{H}_{10}$ (**Z1**), (b) 8-Me-7-*t*-BuNH-7,8,9- $\text{C}_3\text{B}_8\text{H}_{10}$ (8-Me-**N1**)

derní chemie se svým stále sofistikovanějším strukturně-identifikačním aparátem nám zcela jistě bude připravovat další podivnosti. A na ty se musíme jen těšit. Již nyní se např. těšíme na odpověď na otázku, zda se tautomerní struktury budou lišit i v chemické reaktivitě. Ano nebo ne? Přijímáme sázky.

Práce byla podporována Grantovou agenturou České republiky (projekt 203/05/2646). Dík patří i RNDr. J. Holubovi, Dr. M. Bakardžijevovi, Dr. D. Hnykovi, Dr. M.G. H. Londesboroughovi (ÚACH AV ČR) a Dr. I. Císařové (PF UK Praha), kteří se na tomto výzkumu experimentálně podíleli.

LITERATURA

1. Viz např.: Smith M. B., March J.: *Advanced Organic Chemistry*, 5. vyd., str. 73–75. Wiley Interscience, New York 2001.
2. Belova N. V., Oberhammer H., Girichev G. V., Shlykov S. A.: *J. Phys. Chem.* 111, 2248 (2007).
3. Nagashima N., Kudoh S., Nakata M.: *Chem. Phys. Lett.* 374, 59 (2003).
4. Bakardžiev M., Holub J., Hnyk D., Císařová I., Londeborough M. G. S., Perekalin D. S., Štíbr B.: *Angew.*

Chem., Int. Ed. 44, 6222 (2005).

5. Štíbr B., Holub J., Teixidor F., Viñas C.: *Chem. Commun.* 1995, 795.
6. Štíbr B., Holub J., Císařová I., Teixidor F., Viñas C., Fusek J., Plzák Z.: *Inorg. Chem.* 35, 3635 (1996).
7. Štíbr B., Holub J., Plešek J., Jelinek T., Grüner B., Teixidor F., Viñas C.: *J. Organomet. Chem.* 582, 282 (1999).
8. Holub J., Štíbr B., Hnyk D., Fusek J., Císařová I., Teixidor F., Viñas C., Plzák Z., Schleyer P.v. R.: *J. Am. Chem. Soc.* 119, 7750 (1997).

B. Štíbr (*Institute of Inorganic Chemistry, Academy of Science of the Czech Republic, Řež*): **On Tautomerism. The Story of Absolute Tautomerism, an Unique Phenomenon in Chemistry**

The problem of tautomerism is generally outlined together with the background of the discovery of absolute tautomerism in the zwitterionic 11-vertex *nido*-tricarborane series. It was demonstrated that the same compound can adopt two different tautomeric structures, the isolation of which in pure state is possible. This phenomenon is the first example of a clean structural dualism in borane chemistry.



Odborná skupina termické analýzy
(<http://www.vscht.cz/ach/osta/>)
České společnosti chemické
pořádá
Ostravský seminář termické analýzy s mezinárodní účastí

OSTA 2009

pod záštitou
Doc. PaedDr. Dany Kričfaluši, CSc.
děkanky Přírodovědecké fakulty Ostravské univerzity v Ostravě

21. – 23. ledna 2009
Ostrava, PřF OU

Kontakt na organizátory:

Petra Šulcová – petra.sulcova@upce.cz, Václav Slovák – vaclav.slovak@osu.cz

Další informace a elektronické přihlášky na <http://albert.osu.cz/kch/osta09/>

HYPERVĚTVENÉ POLYMERY

**RADKA HOBZOVÁ^a, JAKUB PETER^a
a PETR SYSEL^b**

^a Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v.v.i., Heyrovského náměstí 2, 162 06 Praha 6, ^b Ústav polymerů, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6
hobzova@imc.cas.cz

Došlo 3.7.07, přepracováno 4.10.07, přijato 18.10.07.

Klíčová slova: hypervětvěné polymery, syntéza, struktura, vlastnosti, aplikace

Věnováno profesoru Rudolfu Zahradníkovi k osmdesátým narozeninám.

Obsah

1. Úvod
2. Syntéza hypervětvěných polymerů
 - 2.1. Polymerizace monomerů typu AB_x
 - 2.1.1. Polyestery
 - 2.1.2. Polyamidy
 - 2.1.3. Polyethery
 - 2.1.4. Poly(etherketony)
 - 2.1.5. Polyimidy
 - 2.2. Autokondenzační vinylová polymerizace
 - 2.3. Polymerizace za otevření kruhu
3. Struktura hypervětvěných polymerů
4. Vlastnosti hypervětvěných polymerů
5. Využití hypervětvěných polymerů

1. Úvod

Dendritické polymery vzbudily v posledních desetiletích zvýšený zájem v akademické i průmyslové sféře díky svým zajímavým fyzikálním a chemickým vlastnostem^{1–6}.

Tyto polymery jsou charakteristické zejména vysoce větvenou strukturou a velkým počtem koncových skupin. Dendritické polymery lze rozdělit do dvou základních skupin, a to na dendrimery a hypervětvěné polymery^a. Dendrimery jsou monodisperzní makromolekuly s pravidelně větvenou strukturou. Jejich příprava však

vyžaduje mnohastupňovou syntézu zahrnující proces izolace a čištění meziprojektu v každém stupni, což komplikuje přípravu a zvyšuje cenu těchto materiálů¹. Naproti tomu hypervětvěné polymery (HP) lze často připravit přímou jednostupňovou polymerizací vícefunkčních monomerů. Přestože jsou HP charakterizovány nepravidelnou náhodně větvenou strukturou s širokou distribucí molárních hmotností, vykazují často obdobné vlastnosti jako dendrimery a mohou je v mnoha případech nahradit⁴. Vzhledem k relativně jednoduché a levné přípravě a specifickým vlastnostem se stávají HP perspektivními polymerními materiály pro řadu aplikací³.

V tomto příspěvku je uveden přehled syntetických postupů vedoucích k přípravě HP se zaměřením na polymerizaci monomerů typu AB_x, případně kombinaci monomerů typu A₂ a B₃. Dále jsou diskutovány vlastnosti a využití HP.

2. Syntéza hypervětvěných polymerů

V oblasti HP byla značná pozornost věnována studiu syntetických postupů přípravy těchto polymerů. Výsledky těchto studií jsou shrnuty v řadě souborných publikací^{2–6}, ze kterých vyplývá, že při syntéze HP lze uplatnit stupňovitý i řetězový mechanismus polymerizace. Principy přípravy HP je možné rozdělit do tří hlavních kategorií: 1) polymerizace monomerů typu AB_x (resp. typu A₂ a B₃), 2) autokondenzační vinylová polymerizace monomerů typu AB* a 3) polymerizace za otevření kruhu monomerů typu AB_x.

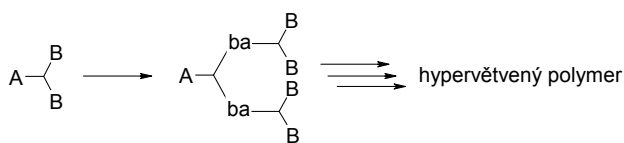
V následujícím textu bude více pojednáno o jednotlivých polymerizačních principech a jejich uplatnění na určité typy HP.

2.1. Polymerizace monomerů typu AB_x

Velmi rozšířeným postupem přípravy HP ve srovnání s ostatními syntetickými přístupy je polymerizace monomerů typu AB_x, kde x je rovno nebo větší než 2. A a B jsou dva druhy funkčních skupin, přičemž za podmínek reakce může A reagovat s B, nikoliv však dvě shodné skupiny navzájem (obr. 1).

Problematické polymerizace vícefunkčních monomerů AB_x se věnoval Flory již v padesátých letech 20. století. Na základě jím odvozené statistické teorie je vyloučen vznik trojrozměrného produktu (gelu)⁷. Za reálných podmínek však ke gelaci docházet může, pokud je polymerizace doprovázena nežádoucími vedlejšími reakcemi, které

^a Podle názvoslovného projektu – IUPAC project 2001-081-1-800, „Terminology and structure-based nomenclature of dendritic and hyperbranched polymers“ – je v současnosti možné použít jiný princip členění dendritických polymerů.



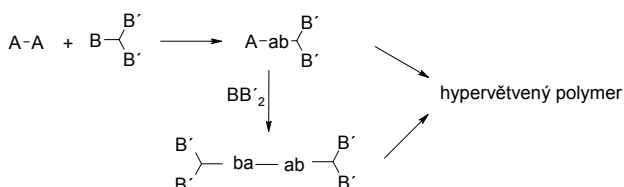
Obr. 1. Obecné schéma polymerizace monomerů AB_2 , kde ab je skupina vzniklá reakcí funkčních skupin A a B (cit.⁴)

mohou být např. důsledkem přítomnosti nečistot, či příliš vysoké reakční teploty^{8,9}. Tvorba nerozpustného produktu může být také způsobena mezimolekulárními interakcemi, např. vodíkovými vazbami, které mohou být dostatečně silné pro vytvoření trojrozměrné struktury⁴.

Dalšími vedlejšími reakcemi uplatňujícími se při polykondenzacích mohou být cyklizační reakce, při kterých se spotřebovávají funkční skupiny A a omezuje se růstová reakce. Pokud se tyto intramolekulární reakce uplatní v počátečním stádiu polymerizace, vznikají pak pouze cyklické oligomery. Tendence k cyklizačním reakcím je dána hlavně chemickou strukturou monomerů, flexibilitou řetězců a schopností řetězců zaujmout konformaci vhodnou pro vznik cyklických produktů^{4,10}.

Polymerizace monomerů AB_x se stala předmětem intenzivnějšího zájmu po uveřejnění práce Kima a Webstera¹¹ v roce 1990, kteří popsali syntézu hypervětvěných polyfenylenů z monomeru typu AB_2 . Ze skupiny monomerů AB_x se nejvíce využívá právě monomerů AB_2 díky jejich snadné dostupnosti. Na jejich bázi byla připravena řada HP, např. polyestery, polyamidy, polyethery, poly(etherketony), poly(ethersulfony) nebo polykarbonáty^{2–6}. V menší míře byly využity monomery typu AB_3 , AB_4 nebo AB_6 , a to zejména pro studium a řízení procesu větvení během polymerizace⁵.

Pro některé typy HP je monomery AB_2 obtížné získat, protože jejich příprava vyžaduje poměrně komplikovanou mnohastupňovou laboratorní organickou syntézu a jsou komerčně nedostupné. Některé typy monomerů AB_2 nelze vůbec připravit z důvodů vzájemně vysoké reaktivity skupin A a B. V tomto ohledu se nabízí alternativní cesta v použití kombinace monomerů A_2 a B_3 , které mohou být v některých případech dostupnější než monomery AB_2 . Přímá polymerizace monomerů A_2 a B_3 však často vede ke



Obr. 2. Obecné schéma polymerizace monomerů A_2 a BB'_2 , kde ab je skupina vzniklá reakcí funkčních skupin A a B (cit.³)

vzniku gelu v závislosti na použitém molárním poměru funkčních skupin a dosaženém stupni konverze⁷. Tvorbě gelu lze předejít např. zastavením polymerizace před dosažením bodu gelace a vysrážením produktu do vhodného rozpouštědla, zablokováním funkčních skupin před dosažením bodu gelace, velmi pomalým dávkováním monomerů do reakční směsi nebo použitím nestechiometrického molárního poměru funkčních skupin³. Každá kombinace monomerů představuje specifický reakční systém, a je tedy třeba na základě experimentálních poznatků zvolit vhodné podmínky reakce (tj. poměr funkčních skupin, koncentrace a způsob dávkování monomerů, teplotu a reakční dobu) k získání rozpustných HP (cit.³). Tyto specifické postupy vycházející z experimentálních poznatků však mohou selhávat při přípravě HP ve větším měřítku. Metoda polymerizace monomerů A_2 a B_3 byla úspěšně uplatněna například při přípravě polyamidů, polyetherů, poly(ethersulfonů), poly(etherketonů) a polyimidů^{3,5}.

Floryho teorie gelace pro ideální polymerizaci monomerů A_2 a B_3 je založena na třech základních předpokladech:

- 1) na neměnné reaktivitě všech funkčních skupin A a B v jakémkoliv stádiu reakce,
- 2) na potlačení vedlejších reakcí, které by mohly zamezovat kondenzační reakci mezi skupinami A a B,
- 3) na eliminaci intramolekulárních cyklizačních reakcí prostřednictvím skupin A a B vedoucích k terminaci řetězců^{3,7}.

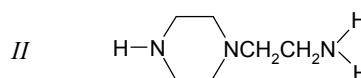
Porušením prvního z předpokladů této teorie, tj. předpokladu shodné reaktivity funkčních skupin, je možné potlačit tvorbu gelu během polymerizace a získat tak rozpustné produkty. Na tomto principu je založen novější způsob přípravy HP vycházející z kombinace monomerů A_2 a trojfunkčního monomeru typu BB'_2 (cit.³). Funkční skupiny B a B' spolu navzájem nereagují a předpokládá se u nich rozdílná reaktivita vůči funkční skupině A. Jedním z faktorů způsobujícím rozdílnou reaktivitu daných funkčních skupin je jejich odlišné chemické okolí. Pokud je reakce mezi B a A mnohem rychlejší než mezi B' a A, vzniká v počátečním stádiu reakce převážně meziproduct $AabB'_2$, který je možno považovat za nový typ monomeru AB'_2 . Následně se vytváří jádro makromolekuly se čtyřmi B' skupinami, na němž následnými kondenzačními reakcemi vzniká hypervětvěná polymerní struktura (obr. 2).

Metodu polymerizace monomerů A_2 a BB'_2 poprvé použili autoři Gao a Yan pro přípravu poly(sulfon-aminů) na bázi divinylsulfonu (I) a 1-(2-aminoethyl)piperazinu (II) (cit.³).

Při tomto postupu vinylové skupiny představují funkční skupiny typu A, aktivní vodíky sekundární nebo



I



II

primární aminoskupiny lze považovat za reaktivní místa typu B resp. B'. Aktivní vodík sekundární aminoskupiny je při nukleofilních reakcích reaktivnější než vodíky vázané na primární aminoskupině.

Tato metoda byla dále použita pro přípravu poly(esteraminů) na bázi ethylen-diakrylátu (A₂) a monomeru (II) (cit.³). Při přípravě hypervětvených polyimidů byl jako monomer BB₂ použit 2,4,6-triaminopyrimidin (cit.¹²).

2.1.1. Polyester

V literatuře je uvedena řada příkladů hypervětvených aromatických a alifatických polyesterů připravených na bázi různých typů monomerů AB₂ (cit.^{2,4,6}).

Při přípravě aromatických polyesterů se převážně vychází z 3,5-dihydroxybenzoové kyseliny (monomer typu AB₂) nebo 5-hydroxyisofthalové kyseliny (monomer typu A₂B) (obr. 3). Funkční skupiny A jsou většinou acetylované, trimethylsilylované nebo neaktivované karboxylové skupiny. V některých případech se karboxylové skupiny převádějí na vysoce reaktivní chloridy. Hydroxyskupiny (funkční skupiny B) se nejčastěji aktivují acetylací nebo trimethylsilylací. Některé často používané typy monomerů jsou uvedeny na obr. 3. Polymerizace se provádějí většinou v bloku za použití vhodných katalyzátorů při teplotách 180 až 280 °C v závislosti na typu funkčních skupin daného monomeru⁴.

Monomer 3,5-bis(trimethylsilyloxy)benzoylchlorid byl poprvé použit jako monomer AB₂ k syntéze kopolyesterů Kricheldorfem v roce 1982 (cit.¹³). Úspěšná homopolymerizace tohoto monomeru byla publikována Fréchetem v roce 1991 (cit.⁸). Homopolymerizace 3,5-bis(trimethylsilyloxy)benzoylchloridu je velmi citlivá na reakční podmínky, zejména na čistotu monomeru a použitou polymerizační teplotu. V práci⁹ bylo zjištěno, že polymerizace probíhající nad teplotou 180 °C vede k jen částečně rozpustnému produktu. Snížením teploty pod 160 °C sice výrazně klesla rychlost polymerizace, ale připravené rozpustné polymery vykazovaly vysokou molární hmotnost. V práci⁸ se uvádí, že polymerizace surového 3,5-bis(tri-



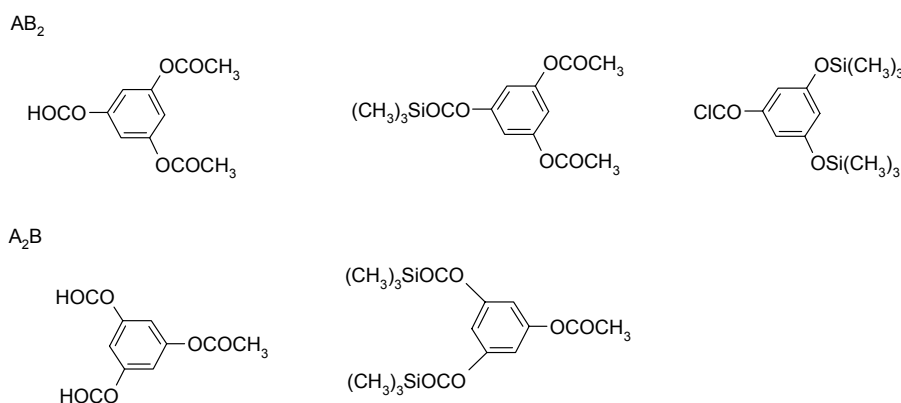
methylsilyloxy)benzoylchloridu v pevné fázi při teplotě 250 °C vedla k nerozpustnému produktu pravděpodobně kvůli přítomnosti nepatrného množství nečistot. Pokud byl monomer přečištěn destilací za sníženého tlaku, byl získán rozpustný polymer i při teplotách polymerizace 275 °C.

Pro přípravu alifatických polyesterů byly použity 2,2-bis(hydroxymethyl)propanová kyselina (III, monomer AB₂) a 2-ethyl-2-(hydroxymethyl)propan-1,3-diol (IV, monomer B₃) (cit.⁴). Komonomer B₃ zajišťoval lepší kontrolu polymerizační reakce; bez jeho přidavku byl získán pouze nerozpustný zesíťovaný produkt. V závislosti na molárním poměru AB₂ a B₃ lze ovlivňovat výsledné vlastnosti produktu, např. molární hmotnost nebo stupeň větvení^{2,4,5}.

2.1.2. Polyamidy

U hypervětvených polyamidů je větší pozornost věnována aromatickým typům než alifatickým. Nejčastěji se vychází z monomerů na bázi 3,5-diaminobenzoové kyseliny nebo 5-aminoisofthalové kyseliny^{2,4}.

Využívá se dvou hlavních polymerizačních postupů: 1) polykondenzace aminoskupin s chloridem kyseliny při nízkých teplotách v amidovém rozpouštědle nebo 2) přímé polykondenzace aminoskupin s karboxylovými skupinami v přítomnosti kondenzačních činidel trifenylofosfitu a pyridinu. Kondenzační činidla aktivují karboxylové skupiny *in situ*. Není tedy nutné používat chloridy kyselin, které jsou vysoce reaktivní, citlivé na vlhkost a jejichž polymerizace často vede k tvorbě gelu^{8,9}. Dosažený stupeň větvení DB (definice viz kap. 3) u polyamidů připravených na bázi



Obr. 3. Struktury monomerů typu AB₂ nebo A₂B připravených na bázi 3,5-dihydroxybenzoové kyseliny nebo 5-hydroxyisofthalové kyseliny

monomerů AB_2 , totiž 0,32, je poměrně nízký v porovnání se statistickou hodnotou 0,5, a to pravděpodobně z důvodů sterických zábrán. Pro zvýšení DB byly použity monomery AB_4 nebo AB_6 (cit.⁴).

Metoda přímé polymerizace byla použita pro přípravu polyamidů kombinací monomerů typu A_2 a B_3 . Kakimoto ve své práci¹⁴ z roku 1999 vycházel z 1,4-fenylendiaminu (A_2) a benzen-1,3,5-trikarboxylové kyseliny (B_3). Optimalizací reakčních podmínek, tj. teploty, reakční doby, koncentrace monomerů a množství kondenzačních činidel, se podařilo potlačit tvorbu gelu a získat polyamidy rozpustné v polárních rozpouštědlech.

2.1.3. Polyethery

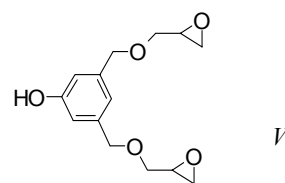
Fréchet¹⁵ publikoval syntézu hypervětvěných polyetherů na bázi monomeru AB_2 v roce 1992. Polymerizace 3,5-dihydroxybenzylbromidu se provádí v acetonu v přítomnosti K_2CO_3 a crownetheru (18-crownu-6).

Fréchet a Chang¹⁶ popsali nový postup přípravy poly(hydroxyetherů) na bázi monomeru AB_2 obsahujícího dvě epoxyskupiny a jednu hydroxyskupinu (*V*). Polymerizace je iniciována reakcí báze s fenolickou hydroxyskupinou a následuje nukleofilní atak fenolátového aniontu na epoxidový kruh za vzniku dimeru. Po přenosu protonu mezi aktivovaným dimerem a další molekulou monomeru vzniká fenolátový anion a neutrální dimer.

Princip polymerizace s přenosem protonu byl použit i pro přípravu alifatických polyetherů kombinací monomerů A_2 a B_3 (např. 1,2:7,8-diepoxyoktanu a 1,1,1-tris(hydroxymethyl)ethanu)³.

2.1.4. Poly(etherketony)

Miller a Neenan¹⁷ prvně uveřejnili syntézu poly(etherketonů) v roce 1993. Hawker poté publikoval¹⁸ sou-

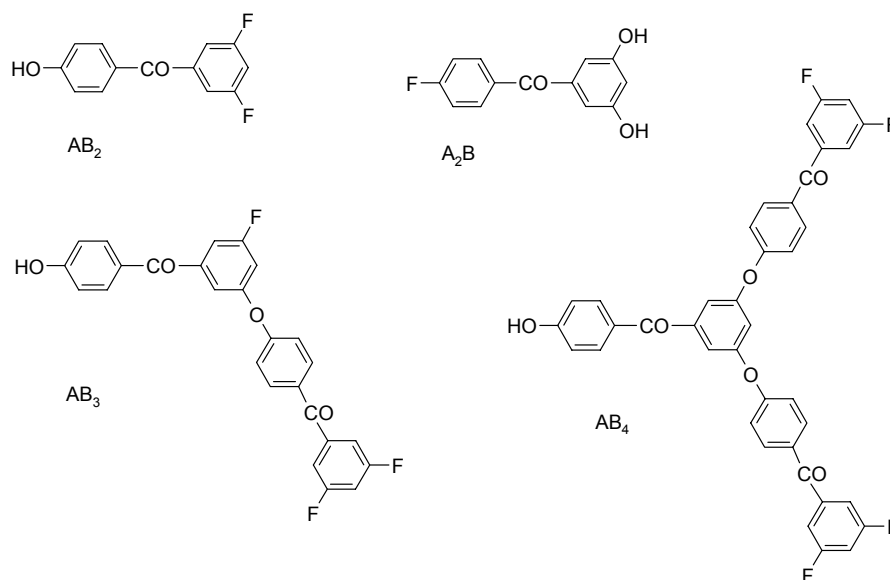


hrnou, systematickou studii přípravy hypervětvěných poly(etherketonů) nukleofilní aromatickou substitucí monomerů typu AB_x (příklady některých vhodných monomerů jsou uvedeny na obr. 4). Polymerizace se provádějí v roztoku 1-methyl-2-pyrrolidonu v přítomnosti K_2CO_3 s azeotropickým odstraněním vody.

Aromatické polyethery lze připravit využitím nukleofilní substituce i kombinací monomerů A_2 a B_3 . Studium polymerizace řady di- a trojfunkčních chlor- a fluoraromátů s různými di- a trifenoly se věnoval intenzivně ve svých pracích Kricheldorf^{19–21}. V závislosti na struktuře monomerů a molárním poměru monomerů A_2 a B_3 byl sledován průběh polymerizace, zejména tvorba gelu a rozsah vedlejších cyklizačních reakcí. MALDI-TOF hmotnostní spektroskopii bylo zjištěno, že ve většině případů byly v reakční směsi přítomny cyklické, bicyklické a polycyklické oligomery nebo polymery. Vysoký rozsah intramolekulárních cyklizačních reakcí vede k omezení růstové reakce a ve většině případů k tvorbě polymerů s nízkou molární hmotností.

2.1.5. Polyimidy

K přípravě hypervětvěného poly(etherimidu) byl použit laboratorně syntetizovaný monomer AB_2 (obr. 5). Dvoustupňová syntéza probíhá v přítomnosti 3-(difenoxy-



Obr. 4. Struktury monomerů AB_x pro přípravu poly(etherketonů)

fosforyl)-1,3-benzoxazol-2(3*H*)-thionu (DBPO) jako kondenzačního činidla přes stadium polyimidového prekurzoru, methylesteru polyamidkarboxylové kyseliny (PAKK) (cit.²²).

Klasická příprava lineárních polyimidů je založena na reakci mezi diaminem a dianhydridem tetrakarboxylové kyseliny. Monomery pro přípravu hypervětvěných polyimidů (HPI) nesoucí v jedné molekule dvě anhydridové a jednu aminoskupinu nebo dvě amino a jednu anhydridovou skupinu nejsou prakticky k dispozici vzhledem k vysoké vzájemné reaktivitě těchto funkčních skupin.

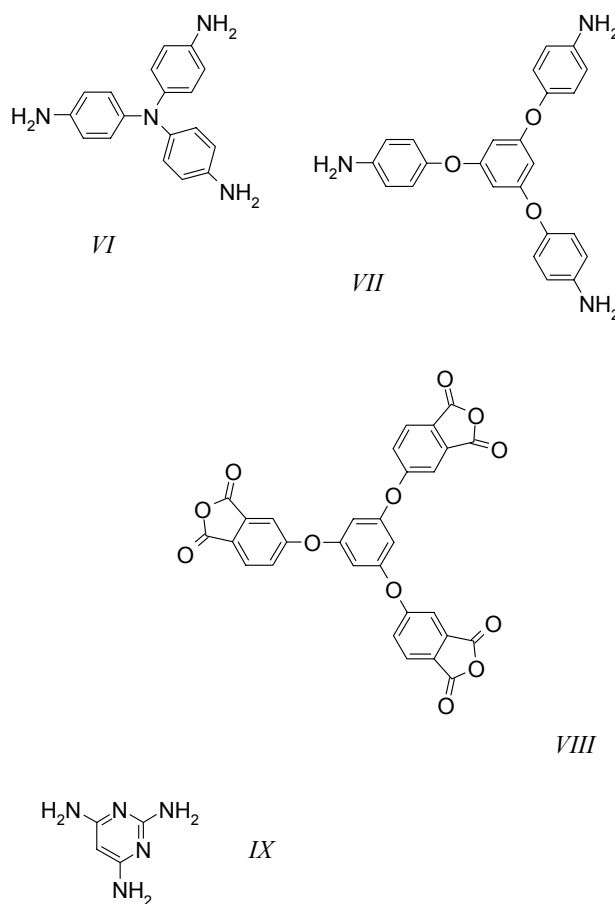
Proto rozšířenějším způsobem přípravy HPI je polymerizace kombinace monomerů typu A₂ a B₃. Při tomto postupu se využívá komerčně dostupných diaminů a dianhydridů (A₂) a laboratorně připravených trojfunkčních aminů nebo anhydridů (B₃) (VI, VII, VIII) (cit.^{3,23,24}).

Příprava HPI je dvoustupňový proces, obdobně jako v případě lineárních polyimidů. V prvním stupni se ve vhodném rozpouštědle připraví hypervětvěná polyamidkarboxylová kyselina, která je pak termickou nebo chemickou imidizací převedena na HPI. S výhodou lze u některých HPI využít termickou imidizaci v roztoku s využitím xylynu jako azeotropického rozpouštědla, jelikož HPI jsou rozpustnější ve srovnání s lineárními polyimidy²³.

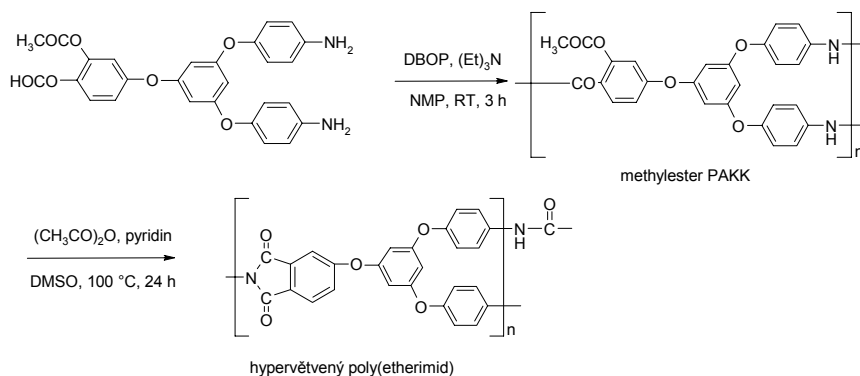
K přípravě HPI byl také použit trojfunkční monomer typu BB'₂, 2,4,6-triaminopyrimidin (TAP) (IX) (cit.^{25,26}). Rozdílná reaktivita aminoskupin v poloze 2 ve srovnání s NH₂ v polohách 4 a 6 předpokládána na základě modelových reakcí snižuje nebezpečí tvorby gelu během polymerizace. Příprava HPI na bázi tohoto monomeru nevyžaduje tak striktní dodržení reakčních podmínek a tudíž dovoluje využít širší rozmezí molárních poměrů a vyšší koncentrace monomerů.

2.2. Autokondenzační vinylová polymerizace

Princip přípravy HP mechanismem autokondenzační vinylové polymerizace byl poprvé popsán Fréchetem v roce 1995 (cit.²⁷). Tato metoda je založena na použití



monomerů typu AB*, které obsahují vinylové skupiny (funkční skupiny A) a iniciační skupiny (funkční skupiny B, resp. B* po iniciaci). Aktivovaná skupina B* reaguje s dvojnou vazbou za tvorby dimeru, který pak obsahuje vinylovou skupinu, růstové centrum a iniciační místo (obr. 6). Dimer představuje monomer AB₂, který se zúčastňuje dalších polymerizačních reakcí za vzniku HP. Pro-



Obr. 5. Příprava hypervětvěných poly(etherimidů)²²

střednictvím růstového centra probíhá propagační reakce s dvojnou vazbou (řetězová reakce) a zároveň reaguje iniciační místo s dvojnou vazbou (kondenzační reakce). Iniciačním místem může být radikál, kation nebo karbanion^{4,5}.

Obecným rysem této metody je odlišná reaktivita propagačního centra rostoucího řetězce a iniciačního místa, což může způsobovat menší stupeň větvení (DB) v porovnání s HP získanými klasickou polymerizací monomerů AB₂. Metoda má i některé další nevýhody: vedlejší reakce (eliminace, rekombinace radikálů) mohou vést k tvorbě gelu, distribuce molárních hmotností vznikajících HP je velmi široká⁵. Přesto tento způsob přípravy HP má svůj význam díky možnosti použití vinylových monomerů.

Pro potlačení vzniku gelu se většinou využívá mechanismů živé/řízené polymerizace (živé kationtové polymerizace, radikálové polymerizace s přenosem atomu nebo skupiny – ATRP nebo GTRP) (cit.^{4,5,28}).

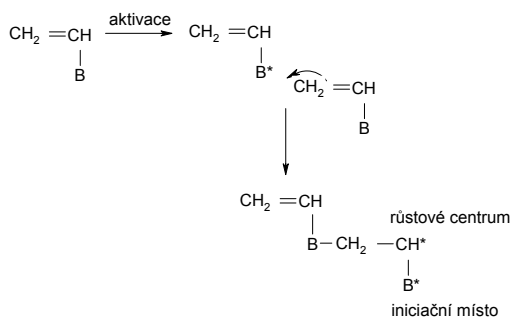
Uvedenou metodou byly připraveny polystyreny, polymethakryláty a polyakryláty na bázi vybraných monomerů X–XII (cit.^{2,4}).

2.3. Polymerizace za otevření kruhu

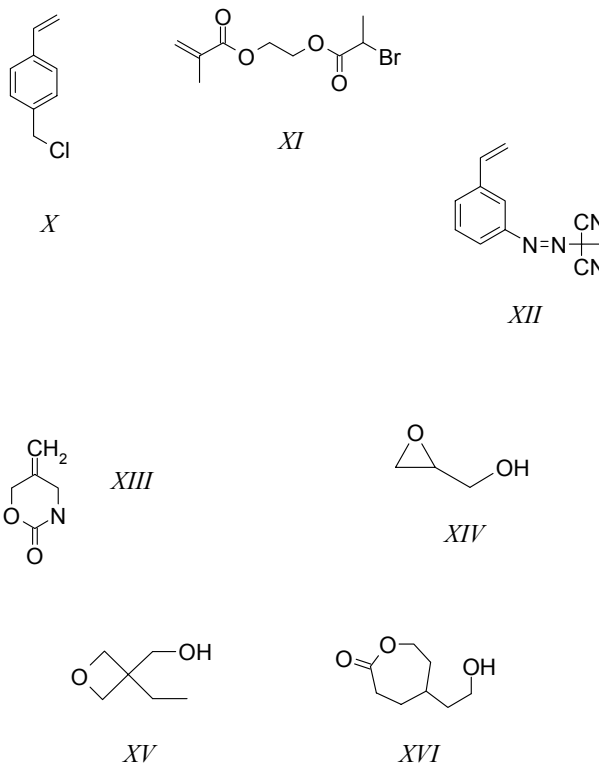
Mechanismus polymerizace za otevření kruhu monomerů typu AB_x byl poprvé publikován Suzukim v roce 1992 (cit.²⁹) při přípravě hypervětvených polyaminů z cyklických karbamátů. Větvené jednotky vznikají během otevírání kruhu při propagační reakci, i když výchozí monomery neobsahují větvené místo. Polymerizace je iniciována přidáním vhodného iniciátoru pro tvorbu aktivních míst. Byla popsána syntéza HP na bázi cyklických karbamátů, epoxidů, oxetanů a laktonů^{4,5}. Strukturální vzorce některých monomerů jsou uvedeny pod označením XIII–XVI.

3. Struktura hypervětvených polymerů

Hypervětvené polymery připravené polymerizací monomerů typu AB_x se skládají z dendritických (D), lineárních (L) a koncových (T) jednotek (obr. 7). Zastoupení jednotek lze za určitých předpokladů určit metodou NMR



Obr. 6. Obecné schéma autokondenzační vinylové polymerizace (cit.²⁷)



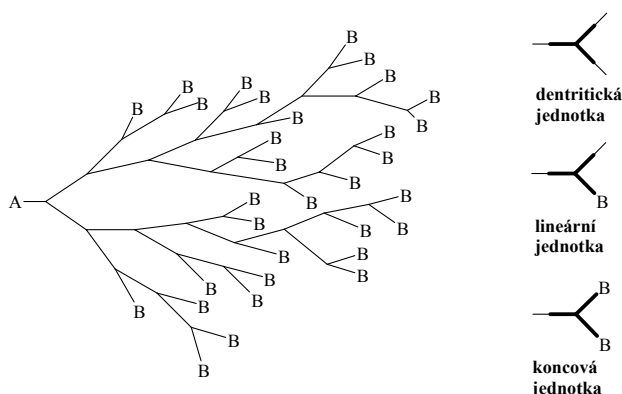
z bilance zreagovaných skupin typu B.

Stupeň větvení (DB), definovaný Fréchetem v roce 1991 (cit.⁸) jako poměr sumy dendritických a koncových jednotek k sumě všech jednotek (rovnice 1), je používán zejména pro HP vzniklé na bázi monomerů typu AB₂. Pro posouzení struktury HP připravených polymerizací monomerů typu AB_x, A₂ a B₃, případně s použitím jádra („core“ molekuly B_f) se využívá dalších modifikovaných definic DB (cit.⁴).

$$DB = \frac{D + T}{D + T + L} \quad (1)$$

V literatuře uváděné hodnoty DB se většinou pohybují v rozmezí 0,4 až 0,8. V případě jednostupňové polymerizace monomerů AB₂ se stupeň větvení vznikajících HP blíží statistické hodnotě 0,5 při 100% konverzi skupin typu A. Vzhledem k tomu, že dosažený stupeň větvení je důležitým faktorem, který ovlivňuje výsledné vlastnosti produktů, je žádoucí hledat postupy umožňující stupeň větvení cíleně řídit.

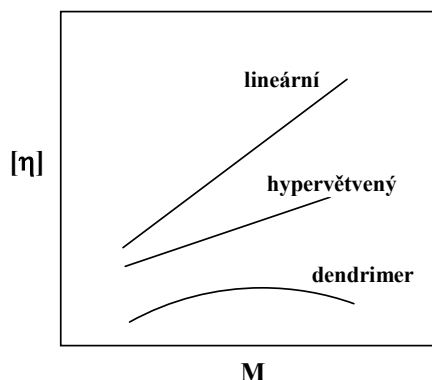
Jedním ze způsobů, jak dosáhnout zvýšení DB, je použití dendronů (monomerů typu AB_x, kde x je větší než dvě), které již ve své struktuře obsahují dendritické jednotky. Hawker porovnával polymerizaci monomerů typu AB₂, AB₃ a AB₄. Polymery připravené z monomeru AB₄ vykazovaly DB 0,71, zatímco polymery z AB₂ dosahovaly hodnot 0,49 (cit.¹⁸).



Obr. 7. Schéma struktury hypervětveného polymeru připraveného z monomeru typu AB_2

4. Vlastnosti hypervětvených polymerů

Fyzikální vlastnosti hypervětvených polymerů hrají důležitou roli při jejich uplatnění v průmyslových aplikacích. Jednou z nejzajímavějších vlastností HP je nízká viskozita jejich roztoků a tavenin ve srovnání s lineárními analogy. Tato skutečnost je vysvětlována právě na základě větvené struktury. Limitní viskozitní číslo ($[\eta]$) a relativní molekulová hmotnost M jsou spolu svázány Markovou-Houwinkovou rovnicí ($[\eta] = KM^a$), kde K a a jsou parametry, které závisí pro daný polymer na zvoleném rozpouštědle a teplotě. Na obr. 8 je uvedena schematická závislost $[\eta]$ na relativní molekulové hmotnosti pro polymery s různou strukturou. Z teoretických výpočtů a počítačových simulací bylo zjištěno, že dendrimery vykazují neobvyklou závislost s maximem danou jejich pravidelnou sférickou strukturou. Tento konvexní typ závislosti lze vysvětlit na základě rozdílné rychlosti růstu relativní molekulové hmotnosti a hydrodynamického objemu s rostoucím vývojovým stupněm; $[\eta]$ se zvyšuje s rostoucí M až do 4. vývojového stupně a následně pak klesá³⁰. Cho-



Obr. 8. Schematická závislost viskozity ($[\eta]$) na relativní molekulové hmotnosti (M) pro makromolekuly s různou strukturou⁴

vání dendrimerů v roztoku bylo popsáno i na základě experimentálních dat, např. u dendritických polyetherů³¹. Z obr. 8 dále vyplývá, že směrnice závislosti pro HP je menší než pro lineární polymery. Parametr a se obecně pro lineární polymery pohybuje v rozmezí 0,5 až 1. Bylo publikováno^{2,4}, že u řady typů HP je hodnota parametru a menší než 0,5, což naznačuje, že větvené makromolekuly zaujímají v roztoku kompaktní sférické tvary ve srovnání s nahodilými klubky lineárních polymerů.

Viskozita taveniny lineárních polymerů roste lineárně s molekulovou hmotností do určité kritické hodnoty a pak se směrnice závislosti prudce zvýší. Tento jev je způsoben fyzikálními zapleteninami polymerních řetězců a není pozorován u dendrimerů nebo HP. Větvené polymery obsahují tedy velmi nízké množství fyzikálních zapletenin².

Nepřítomnost fyzikálních zapletenin a částečně i mezimolekulárních interakcí přispívá také k jejich dobré rozpustnosti. Zatímco například lineární polyfenyleny a polyamidy jsou díky značné rigiditě řetězců prakticky nerozpustné, jejich dendritické analogy jsou rozpustné v běžných organických rozpouštědlech. U HP byla také pozorována vyšší kompatibilita s řadou dalších polymerů⁴.

Většina HP je amorfni, i když jejich lineární analogy jsou semikrystalické. Některé typy HP mohou vykazovat i chování polymerů se strukturou kapalných krystalů⁴.

HP obsahují velké množství koncových skupin, které svým chemickým charakterem do značné míry určují vlastnosti výsledných produktů. Chemickou modifikací koncových skupin lze ovlivňovat např. teplotu skelného přechodu nebo rozpustnost v různých rozpouštědlech^{4,5}.

Struktura HP vytváří podle výsledků počítačových simulací předpoklad pro vznik otevřených a přístupných dutin (kavit) velikosti několika desetin nanometrů ($\sim 0,5$ nm) (cit.¹¹). Kavity přispívají k úhrnnému volnému objemu HP. Průměrná velikost kavit je blízká velikosti molekul plynů jako H_2 , O_2 , CO_2 , N_2 , CH_4 , a tudíž lze předpokládat, že jejich přítomnost může mít vliv na zvýšení propustnosti plynů skrze membrány na bázi těchto polymerů^{23,24}.

5. Využití hypervětvených polymerů

Hypervětvené polymery nalézají uplatnění především tam, kde je výhodou nízká viskozita jejich roztoků a tavenin nebo velký počet koncových skupin. Naopak špatné mechanické vlastnosti v důsledku nepřítomnosti fyzikálních zapletenin řetězců limitují použití HP jako konstrukčních plastů. HP jsou testovány např. jako modifikátory houževnatosti pro termoplasty, přísady pro zlepšení zpracovatelnosti (pro snížení viskozity tavenin), ochranné vrstvy, vytvrzovací nebo síťovací činidla^{3,5}. Z komerčně vyráběných typů HP lze uvést poly(ester-amidy) používané v oblasti povlaků (obchodní označení Hybrane, firma DSM Fine Chemicals) nebo polyoly (Boltorn, Perstorp Polyols).

Vzhledem k specifickým vlastnostem se dendritické polymery stávají perspektivními materiály pro řadu aplika-

cí. Intenzivně jsou studovány možnosti použití těchto polymerů v oblasti optických, elektronických, magnetických materiálů nebo polymerních polyelektrolytů^{2,3}. Některé typy amfifilních HP mohou sloužit jako nanokapsle pro transport různých organických látek např. molekul barviva^{2,3}.

U dendrimerů je pozornost směřována především do oblasti biomedicínálních aplikací. Tyto polymery s jednoznačně definovanou strukturou představují vhodné substráty k navázání různých protilátek, enzymů nebo bílkovin pro cílené dávkování léčiv^{5,32,33}. V současné době jsou již komerčně dostupné např. dendritické poly(amid-aminy) (obchodní označení Starburst, firma Dendritech) nebo polypropyleniminy (Astramol, DSM Fine Chemicals).

Tato práce byla podpořena projekty MSM 6046137302 a GA ČR 203/06/1086.

LITERATURA

- Grayson S. M., Fréchet J. M. J.: *Chem. Rev.* 101, 3819 (2001).
- Yates C. R., Hayes W.: *Eur. Polym. J.* 40, 1257 (2004).
- Gao C., Yan D.: *Prog. Polym. Sci.* 29, 183 (2004).
- Jikei M., Kakimoto M.: *Prog. Polym. Sci.* 26, 1233 (2001).
- Voit B.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 38, 2505 (2000).
- Kim Y. H.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 36, 1685 (1998).
- Flory P. J.: *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca 1953.
- Hawker C. J., Lee R., Fréchet J. M. J.: *J. Am. Chem. Soc.* 113, 4583 (1991).
- Turner S. R., Voit B., Mourey T. H.: *Macromolecules* 26, 4617 (1993).
- Feast W. J., Keeney A. J., Kenwright A. M., Parker D.: *Chem. Commun.* 1997, 1749.
- Kim Y. H., Webster O. W.: *J. Am. Chem. Soc.* 112, 4592 (1990).
- Liu Y., Chung T.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 40, 4563 (2002).
- Kricheldorf H. R., Zang Q. Z., Schwarz G.: *Polymer* 23, 1821 (1982).
- Jikei M., Chon S., Kakimoto M., Kawauchi S., Imase T., Watenebe J.: *Macromolecules* 32, 2061 (1999).
- Uhrich K. E., Hawker C. J., Fréchet J. M. J., Turner S. R.: *Macromolecules* 25, 4583 (1992).
- Chang H. T., Fréchet J. M. J.: *J. Am. Chem. Soc.* 121, 2313 (1999).
- Miller T. M., Neenan T. X., Kwock E. W., Stein S. M.: *J. Am. Chem. Soc.* 115, 356 (1993).
- Hawker C. J., Chu F.: *Macromolecules* 29, 4370 (1996).
- Kricheldorf H. R., Vakhtangishvili L., Schwarz G.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 42, 5725 (2004).
- Kricheldorf H. R., Hobzova R., Vakhtangishvili L., Schwarz G.: *Macromolecules* 38, 4630 (2005).
- Kricheldorf H. R., Schellenberg J., Schwarz G.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 44, 5546 (2006).
- Yamanaka K., Jikei M., Kakimoto M.: *Macromolecules* 33, 1111 (2000).
- Fang J., Kita H., Okamoto K.: *Macromolecules* 33, 4639 (2000).
- Fang J., Kita H., Okamoto K.: *J. Membr. Sci.* 182, 245 (2001).
- Liu Y., Chung T.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 40, 4563 (2002).
- Sysel P., Kotek J., Peter J., Hobzová R., Šnábllová Fryčová M., Hynek V., Friess K., Šípek M., Brizova A.: *Plasty Kaučuk* 42, 6 (2005).
- Fréchet J. M. J., Henmi H., Gitsov I., Aoshima S., Leduc M. R., Grubbs R. B.: *Science* 269, 1080 (1995).
- Simon P. F. W., Muller A. H. E.: *Macromol. Symp.* 240, 83 (2006).
- Suzuki M., Li A., Saegusa T.: *Macromolecules* 25, 7071 (1992).
- Roovers J., ComantiaB.: *Adv. Polym. Sci.* 142, 179 (1999).
- Mourey T. H., Turner S. R., Rubinstein M., Fréchet J. M. J., Hawker C. J., Wooley K. L.: *Macromolecules* 25, 2401 (1992).
- Tziveleka L. A., Kontoyianni C., Sideratou Z., Tsiourvas D., Paleos C. M.: *Macromol. Biosci.* 6, 161 (2006).
- Gillies E. R., Fréchet J. M.: *Drug Discovery Today* 10, 35 (2005).

R. Hobzová, J. Peter, and P. Sysel (*Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague; Department of Polymers, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Hyperbranched Polymers**

Over the recent decades, hyperbranched polymers have received much attention in both academic and industrial sphere. Due to their highly branched structure and multifunctionality, hyperbranched polymers exhibit unique chemical and physical properties. Many hyperbranched polymers have been prepared by one-step polymerization. The polymerizations can be divided into three categories: step-growth polycondensation of AB_x monomers, self-condensative vinyl polymerization of AB* monomers and branching ring-opening polymerization of hypothetical AB_x monomers. This review highlights some examples of synthesis of the most important hyperbranched polymers. Special attention is paid to step-growth polycondensation of AB_x-type monomers and to polycondensation of A₂ and B₃ monomers. Some properties of hyperbranched polymers and their potential applications are also described.

VÝUKA CHEMIE

Univerzita Karlova v Praze získala jako první vysoká škola v České republice právo udělovat titul Chemistry Euromaster®

V dubnu tohoto roku se Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy v Praze zařadila mezi 14 předních evropských universit, která mají svým absolventům magisterského studia v chemických oborech právo udělovat jako „visačku kvality“ titul Chemistry Euromaster® (viz http://www.cpe.fr/ectn-assoc/eurobachelor/srvc/cel_LabelsAwarded.htm). Jedná se o absolventy magisterských **studijních programů Chemie** v následujících oborech:

- Analytická chemie
- Anorganická chemie
- Fyzikální chemie
- Biofyzikální chemie
- Jaderná chemie
- Makromolekulární chemie
- Organická chemie
- Chemie životního prostředí
- Modelování chemických vlastností nano a biostruktur
- Jednooborové učitelství chemie pro střední školy a o absolventy studijního programu **Klinická a toxikologická analýza**.

Tento titul bude udělován studentům, kteří zahájí studium mezi zářím 2007 a zářím 2011. Poté bude nutno akreditaci obnovit, aby byla zajištěna kontrola kvality výukového procesu a její kompatibility s evropskými standardy.

Univerzita Karlova v Praze se tak ocitla ve společnosti prestižních evropských vysokých škol (např. universit ve Vídni, Bologně, Janově, Dublinu, Ghentu, Budapešti, Paříži, Utrechtu, Nottinghamu, Lisabonu, Amsterdamu, Madridu či Tartu), které získaly na základě akreditace provedené organizací ECTN Assocation (European Chemistry Thematic Network, sdružení více než 120 evropských vysokých škol s chemickými studijními programy) právo udělovat svým absolventům tento titul. Požadavky potřebné k získání práva udělovat titul Chemistry Euromaster® vycházejí z jakési synergie přístupů ECTN Asso-

ciation a účastníků projektu Evropské unie Tuning, který se zaměřuje na sladování vysokoškolské úrovně v evropském prostoru vysokého školství v nejrůznějších oborech. Skupina Chemie patří v rámci projektu Tuning k těm neaktivnější. Zásady pro udělování titulu Euromaster® byly schváleny generálním shromážděním EuChEMS (European Association for Chemical and Molecular Science) v roce 2005. Lze tedy konstatovat, že absolventi výše uvedených chemicky orientovaných oborů Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze budou mít díky titulu Chemistry Euromaster® usnadněn přístup ke studiu doktorských chemických programů v rámci celé Evropské unie, evropští zaměstnavatelé je budou akceptovat jako osoby splňující požadavky pro jejich zaměstnání jako profesionálních chemiků v nejrůznějších oblastech vědy, výzkumu, průmyslu či státní správy. European Chemist Registration Board of EuChEMS navíc umožňuje nositelům tohoto titulu získat označení European Chemist (EurChem), který pochopitelně dále zlepšuje možnosti uplatnění v evropském chemickém prostoru. Autor tohoto článku by touto cestou rád poděkoval všem pracovníkům chemické sekce Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze za ochotu vynaložit značné množství energie a času na realizaci tohoto projektu, který – jak doufá – přispěje k vyšší atraktivnosti studia chemických oborů na Univerzitě Karlově. Zvýšený zájem studentů je totiž rozhodující pro naši snahu formovat se jako „research university“ připravující tolik potřebné kvalitní absolventy chemických oborů po nichž neustále roste poptávka. A připočteme-li k tomu možnost kvalitního doktorského studia řady chemických oborů, využití neustále zkvalitňovaného přístrojového parku chemických kateder Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze pod vedením kvalitních a zkušených pedagogů, je studium chemie na této fakultě vhodnou volbou pro všechny, kteří mají chemii opravdu rádi a chtějí se jí intenzivně věnovat. To potvrzují i výsledky ankety nezávislých odborníků v Hospodářských novinách, která zařadila Přírodovědeckou fakultu Univerzity Karlovy v Praze na vrchol pomyslného žebříčku vysokých škol na nichž lze studovat chemii.

Jiří Barek



Chemistry Euromaster

Charles University in Prague

has been awarded the **EUROMASTER** Label
for its degree of

Magister in Chemistry

This award is valid for five academic years.

Graduates who commence their degree programme between September 2007 and September 2011 are entitled (subject to the conditions listed in the attached letter) to receive documentation approved by the University and by the European Chemistry Thematic Network Association showing that their degree carries this label.

Done at Perugia, 19.4.2008

Antonio Laganà
President, ECTNA

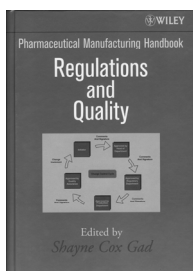
Done at Madrid, 21.4.2008

Raffaella Pagani
Chairman, Label Committee

Certificate Number EB0812

Issued by ECTNA
May 8th 2008

RECENZE



Shayne Cox Gad (Editor)
Pharmaceutical Manufacturing Handbook: Regulations and Quality

Vydal Wiley-Interscience, 2008, stran 856.
 ISBN: 978-0-470-25959-7

Snad v žádné oblasti průmyslové výroby spojené s chemií či chemickým inženýrstvím se nesetkáme s takovým důrazem kladeným na kvalitu a s takovým počtem nařízení, které je třeba nejen plnit ale jejich plnění i dokladovat, jako ve farmaceutické výrobě. Monografie *Pharmaceutical Manufacturing Handbook: Regulations and Quality* slibuje čtenářům pomoci s orientací v nařízeních regulačních autorit i s hledáním cest jak těmto nařízením vyhovět. Záběr je skutečně široký, jak je vidět ze slov editora Shayne Cox Gada, podle nichž se kniha “zaměřuje na všechny aspekty nařízení a požadavků které určují jak jsou léčiva vyráběna pro jak pro účely posuzování i později pro prodej a komerční využití“. Vytyčený prostor se monografie snaží naplnit v osmi částech s řadou kapitol na nichž se podílelo přes 40 zkušených autorů z akademické i průmyslové sféry.

První dvě části jsou věnovány zejména nařízením platným pro Správnou výrobní praxi (GMP). Celkem samozřejmě jsou převládajícím ohniskem zájmu předpisy ze strany FDA, ale nechybí ani doplnění předpisů mezinárodních a významných národních autorit. Suchý souhrn základních předpisů a nařízení pro GMP je doplněn podrobnějším přehledem specifických oblastí nařízení, jako jsou například pokyny pro změnu měřítka a změny procesu po schválení, kde jsou již obsaženy praktické rady k jejich splnění. Určitým zpestřením (i když je otázkou do jaké míry pro české čtenáře) je kapitola o prosazování pravidel GMP, v níž je mj. popsána úloha spolupráce FBI s FDA během inspekcí.

V další části se rozebírají nejrůznější aspekty jakosti a jejího řízení. V dobře srozumitelném textu na jedné straně nechybí poměrně podrobné rozbory metod používaných pro analýzu a řízení jakosti, jakostních systémů a jejich zlepšování a na druhé straně jsou její součástí vyloženy praktické informace, jakou je mj. „checklist“ pro přípravu na provedení auditu jakosti.

Čtvrtá část má ambice se stát jednou z nejzajímavějších pro české čtenáře z oblasti farmaceutického průmyslu, jelikož je věnována procesní analytické technologii (PAT), jejíž nasazení pro řízení kvality je u nás teprve v počátcích. Kromě samotné definice a popisu principů PAT je velký prostor věnován analýze jejich přínosů a perspektiv z hlediska producentů i regulačních orgánů. Závěrečná kapitola této části uvádí přehled některých cha-

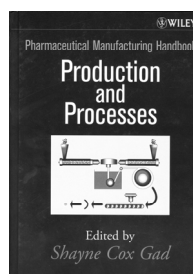
rakterizačních metod, vhodných pro použití v přístupu PAT.

Část věnovaná kontaminaci a její prevenci uvádí velmi široký přehled endogenních a exogenních zdrojů kontaminace. V dalších kapitolách této části jsou popisovány především metody sloužící k velmi citlivé detekci kontaminace.

Závěrečná část, věnovaná validaci, pojednává o jejich základních principech ve farmaceutických výrobcích. Dále se však věnuje především validaci v laboratorních pracujících v oblasti analýzy a řízení jakosti.

Celkově je knihu možno považovat za zdařilé dílo, které se vyhýbá řadě nechtů tolik typických pro podobně tematicky laděné publikace. Jednotlivé kapitoly nesklouzávají do bezduchého výčtu nařízení ani do abstraktních proklamací a rádoby užitečných rad, o čemž svědčí i přítomnost příkladů z praktické aplikace. Kritik by se jistě pozastavil nad patrnou nevyvážeností jednotlivých kapitol. Přestože je otázkou, nakolik je vůbec možné vyvážit dílo na kterém se podílelo několik desítek autorů, ztěžují rozdíly v úrovni jednotlivých kapitol orientaci textu pro čtenáře bez větších zkušeností v oboru. Studentům tedy nelze tuto příručku příliš doporučit, odborníkům z farmaceutického průmyslu pak bez váhání ano.

Petr Zámostný



Shayne Cox Gad (Editor)
Pharmaceutical Manufacturing Handbook: Production and Processes

Vydal Wiley-Interscience, 2008, stran 1370.
 ISBN: 978-0-470-25958-0

Prezentovaná příručka si klade za cíl poskytnout čtenáři vše, co potřebuje pro efektivní a bezpečnou výrobu kvalitních léčiv. Obsahuje proto nejen informace a nástroje potřebné pro návrh, zavedení, řízení a optimalizaci výrobních systémů, ale věnuje i vzrůstající úloze nanotechnologií ve výrobě léčiv a lékařských pomůcek. Na knize spolupracovalo více než 60 přírodovědců, inženýrů a technologů z celého světa, předních univerzitních odborníků včetně několika pracovníků farmaceutických společností.

Příručka je tematicky rozdělena do sedmi různě obsáhlých sekcí:

- Výroba specialit (výroba bioléčiv, regulace proteinových léčiv, výroba radiofarmak)
- Sterilní zpracování (výroba sterilních produktů)
- Zařízení (zvětšování měřítka, balení a označování léčiv, návrh, konstrukce a údržba čistých prostor)

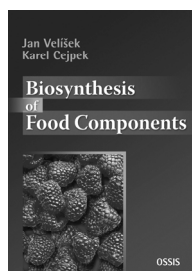
- Běžné lékové formy (pevné, polotuhé a kapalné formy léčiv)
- Nové lékové formy (lékové formy s řízeným uvolňováním, mikrokapsule s biodegradabilním polymerem, lipozomy a transport léčiv, biodegradabilní nanočástice, mikroemulze, nové transportní systémy léčiv, nasální aplikace práškových léčiv, aerosolové, oční, transdermální a vaginální aplikace)
- Výroba tablet (fyzikálně-chemické vlastnosti excipientů a účinných látek, charakterizace tablet, význam preformulace, návrh a výroba tablet, řízené uvolňování léčiv z potahů tablet, vliv mletí při výrobě tablet, orálně podávané tablety s prodlouženým uvolňováním)
- Postavení nanotechnologií (cyklodextrinové nanomateriály, postavení nanotechnologií ve farmaceutické výrobě, výroba, charakterizace a bezpečnost nanosystémů, lékařské aplikace nanoemulzí).

Celou knihu lze charakterizovat jako poněkud volný soubor 34 příspěvků, věnovaných tématům souvisejících přímo nebo nepřímo především s výrobou léčiv. Za těžiště celé příručky lze z hlediska množství obsažených informací a příkladů považovat kapitoly Nové lékové formy (533 stran) a Výroba tablet (343 stran), z hlediska kvality pak závěrečnou kapitolu o nanotechnologiích.

Velký počet spoluautorů je pochopitelně důsledkem určité nevyváženosti a rozsahu jednotlivých kapitol. Např. velmi podrobně, až na úrovni školních skript, je zpracováno lisování tablet (dokonce ve dvou samostatných kapitolách), naopak např. proces granulace a homogenizace tabletovin je pojat velmi stručně bez hlubšího inženýrského přístupu. Kromě vysoké úrovně většiny příspěvků je třeba ocenit především řadu konkrétních provozních příkladů v oblasti návrhu tablet. Na druhé straně se rozsáhlá příručka neubrání řadě formálních nedostatků – nízká kvalita nebo sdělná hodnota řady obrázků, nečíslované některé rovnice, pouze formální a asi úplně zbytečný třístránkový rejstřík.

Uživatel této příručky, který neví, co přesně hledá nebo chce získat základní orientaci ve vybrané problematice, se v záplavě nevyvážených informací poněkud ztrácí. V souladu s doporučením editora lze proto lze příručce doporučit hlavně pracovníkům farmaceutického průmyslu ve výrobních, výzkumných, vývojových a kontrolních odděleních a také zaměstnancům registračních a dozorových orgánů. Pro běžnou vysokoškolskou výuku není kniha příliš vhodná s výjimkou eventuálních podkladů pro bakalářské nebo raději diplomové případně i doktorské práce. Zejména lze doporučit obsáhlé seznamy literárních citací (až několik stovek) na konci každé kapitoly.

Zdeněk Bělohav



Jan Velíšek a Karel Cejpek **Biosynthesis of food components**

Vydal OSSIS, 1. vydání, 2008.
512 stran, 502 obrázků, 22 tabulek,
formát 24 × 17 cm, měkká laminovaná
šitá vazba.
<http://ossis.kat.cz>
ISBN 978-80-86659-12-1

Renomovaný autor již dvou vydání učebnice Chemie potravin (OSSIS, Tábor 1999), prof. Jan Velíšek, přichází s novou publikací, tentokrát se spoluautorem K. Cejpekem. Kniha „Biosynthesis of food components“ je souhrnným detailním zpracováním biochemických reakcí a jejich mechanismů, které vedou k významným složkám potravin. Zahrnuje kapitoly věnované hlavním živinám, esenciálním výživovým faktorům, sensoricky aktivním látkám ovlivňujícím vůni, chuť, barvu a texturu, prospěšným látkám a také antinutričním a toxickým látkám. Na 512 stránkách v 9 kapitolách, v 502 obrázcích a 22 tabulkách se autoři věnují biosyntéze aminokyselin, peptidů, lipidů, sacharidů, vitaminů, terpenových a fenolových sloučenin, přírodních barviv, alkaloidů a toxických glykosidů a jejich hlavním rozkladným reakcím. Záměrem bylo napsat knihu zabývající se reakcemi a jejich mechanismy, které vedou ke vzniku složek potravin, potravních doplňků a krmiv, a kterým se nevěnuje zasloužená pozornost ani v učebnicích biochemie, ani v učebnicích chemie potravin. Vznikla tak unikátní publikace, která je cenným zdrojem informací pro studenty zabývající se biochemií, chemií potravin a výživou. Rovněž ji všude doporučuji jako vhodnou pomůcku pro vědecké pracovníky v potravinářském výzkumu a příbuzných oborech, v kontrole potravin i v technologické potravinářské praxi. Má všechny předpoklady stát se vhodnou doplňkovou literaturou pro učitele středních odborných a vysokých škol.

Pavel Rauch.



František Liška **Konstituce, konformace, konfigurace v názvech organických sloučenin**

Vydavatelství VŠCHT, Praha 2007,
1. vydání, 237 stran. Cena 392 Kč.
ISBN 978-80-7080-640-1

Autor recenzované knihy si vytknul za cíl srozumitelně vysvětlit základní pojmy organické chemie – konstituci, konformaci a konfiguraci. Tyto pojmy a záležitosti s nimi souvisejícími by měly být organickým chemikům důvěrně známy, skutečnost je však často jiná, o čemž svědčí časté diskuse mezi kolegy týkající se správného pojmenování určité sloučeniny, či stereochemického názvosloví.

První a zároveň nejrozsáhlejší část knihy, téměř dvě

třetiny z celkového počtu stran, je věnováno organickému názvosloví. Problém třídění sloučenin vyřešil autor pomocí oxidačních čísel. Přestože tato koncepce má své příznivce, ale i řadu odpůrců, zde se jeví hierarchie organických látek postavená na tomto principu jako dobré řešení. Této části nelze ani při maximální snaze nic vytknout. Veškeré názvoslovné principy jsou perfektně objasněny a demonstrovány na velkém množství konkrétních příkladů. Kromě obvyklých kategorií sloučenin jsou zde velmi pěkně vysvětleny nomenklaturní principy heterocyklů, polycyklických uhlovodíků, organokovových sloučenin, organických sloučenin fosforu a dalších typů sloučenin, jejichž pojmenování činívá nemalé problémy.

Druhá část se na necelých padesáti stranách zabývá prostorovou stavbou molekul a vyjadřováním její struktury. Tato pasáž začíná historickým úvodem, následuje hybridizace a z ní vyplývající souvislosti. Další výklad se soustředí na elementární stereochemické principy – konformaci a konfiguraci, *E-Z* isomerii, chiralitu apod. Pak následují kapitoly věnované chiralitě klasické, helikální a planární. Stereochemickou část knihy uzavírá kapitola věnovaná stereoselektivním reakcím.

I tato kapitola je napsána velmi srozumitelně a na relativně malém počtu stran přináší nejdůležitější stereochemické představy.

Závěrečná kapitola této části se věnuje základům cukerné chemie (vznik cyklických struktur, tvorba glykosidů aj.) a především názvosloví sacharidů. Z pohledu recenzenta nebylo zařazení této části nutné, neboť existuje české názvosloví sacharidů (překlad doporučení IUPAC 1996) vydané v edici ČSCH v roce 2001. K této části mám několik výhrad, například termín „Masamuneho vzorce“ (označení *cik-cak* uspořádání) je velmi neobvyklý, v literatuře se mi podařilo jej najít pouze v jediném případě. Způsob kreslení Tollensových vzorců uvedený na stranách 204, 212, 213 a jinde neodpovídá principům Fischerovy projekce ani způsobu doporučeném v bodě 2-Carb-5.2 uvedeného překladu („dlouhá obloukovitá vazba s poloacetalovým kyslíkem uprostřed oblouku, vazby C1-OH a C1-H v pozici „za deset minut tři. Millsovy vzorce nebyly zavedeny proto, že jsou přehlednější, ale proto, že jim rozumí grafické programy. Termíny *glykosa*, *glykon* aj. jsou sice uvedeny v citované cukerné nomenklatuře, ale prakticky se nepoužívají.

Abych ale zbytečně nekritizoval, rád bych závěrem konstatoval, že sepsání této knihy považuji za věc mimořádně záslužnou. Kniha je sepsána čtivým jazykem, každá kapitola je navozena trefným citátem, velmi pěkná je i předmluva, kterou obvykle čtenář přeskochí, ale v tomto případě její pozorné přečtení doporučuji. Po technické stránce je kniha zhotovena velmi pěkně. Součástí knihy je příložená CD, obsahově identická s tištěnou podobou knihy, což umožňuje snadné vyhledávání a dokonale tím nahradí nepříliš obsažný rejstřík v tištěné verzi.

Knihu mohu vřele doporučit nejen všem, kteří s organickou chemií teprve začínají, tedy zájemcům ze středních škol, chemickým olympionikům a posluchačům chemických oborů vysokých škol, ale i jejich učitelům.

Zájemce o koupi této publikace odkazují na webové stránky Vydavatelství VŠCHT Praha (<http://vydavatelstvi.vscht.cz>), kde je možné nahlédnout do demoverze knihy a o jejich kvalitách se na místě přesvědčit.

Tomáš Trnka

Konstituce Konformace Konfigurace v názvech organických sloučenin je souborným spracováním pravidel pro tvorbu názvov organických zlúčenín podľa posledných doporučení Medzinárodnej únie pre čistú a aplikovanú chémiu (IUPAC). Odráža dlhoročné skúsenosti autora vo výuke organickej chémie. Pritom práve zreteľné, jasné a jednoznačné názvoslovie je základom komunikácie organického chemika.

Na 229 stranách je prehľadným spôsobom ilustrované pravidlá prepisu názov/vzorec na viac ako 500 vzorcoch, obrázkoch, schémach a prehľadných tabuľkách.

V úvode sú uvedené základné termíny organickej chémie z pohľadu oxidačného stupňa zlúčenín, vysvetlené základné pojmy a princípy názvoslovia IUPAC.

V zápatí je rozobrané názvoslovie podľa jednotlivých typov organických zlúčenín – systematiky, tak ako prebieha výuka organickej chémie na stredných a vysokých školách vo väzbe štruktúra – vlastnosť – reaktivita. Toto robí dielo univerzálne použiteľným pre všetky úrovne a skupiny užívateľov.

V súvislosti s obrovským rozmachom stereoselektívnej syntézy je patričný priestor venovaný vyjadreniu štruktúry molekúl v priestore od historických počiatkov, cez relatívnu a absolútnu konfiguráciu, konformáciu až po topicitu stereoselektívnych reakcií. Nadväzuje stať názvoslovia sacharidov, ktoré majú svoje špecifiká a popri tom je na 30 stranách vysvetlená táto problematika.

Záver tvorí na túto oblasť organickej chémie pomerne rozsiahly zoznam použitej a doporučenej literatúry zo sveta ako aj z ČR. Trochu mi chýbajú odkazy na analogické diela zo SR (aj keď ich je neporovnateľne menej), prípadne odkazy na webové stránky s touto tematikou (nielen IUPAC). Index dáva rýchlu orientáciu v hľadaných pojmoch. Treba uviesť, že dielo je doplnené publikovaním aj v elektronickej forme na CD ROM, čo ho robí z hľadiska rýchleho vyhľadania pojmu/problematiky, príp. vytlačenia oblasti záujmu ešte hodnotnejším. Záverom treba konštatovať, že toto dielo patrí k základným príručkami z organickej chémie, ktorú by mal mať každý organický chemik, či už zameraním pedagóg, výskumník, doktorand, študent vždy poruke.

Viktor Milata

LITERATÚRA

1. Liška F.: *Konstituce, konformace, konfigurace v názvech organických sloučenin*. 1. vyd., str. 145. VŠCHT Praha, Praha 2007.
2. Liška F.: *Konstituce, konformace, konfigurace v názvech organických sloučenin* [online]. Version 1.0. Praha. VŠCHT Praha, 2008, str. 145. www: <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-978-80-7080-640-1/pages-pdf/145.html, staženo 23.8.2008.

Česká společnost chemická

uděluje

Cenu Miloše Hudlického

za významnou práci publikovanou v časopisech konsorcia EurChemSoc

v roce 2006

autorům

Jiřímu Šponerovi, Petru Jurečkovi, Ivanu Marchanovi, F. Javier Lague, Modesto Orozco a Pavlu Hobzovi

za práci „**Nature of Base Stacking: Reference Quantum-Chemical Stacking Energies in Ten Unique B-DNA Base-Pair Steps**“, publikovanou v CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL 12, 2854–2865.

v roce 2007

autorům

Petře Brázdilové, Milanu Vrábelovi, Radkovi Pohlovi, Haně Pivoňkové, Lud'ku Havranovi, Michalu Hockovi a Miroslavu Fojtovi

za práci „**Ferrocenylethynyl Derivatives of Nucleoside Triphosphates: Synthesis, Incorporation, Electrochemistry, and Bioanalytical Applications**“, publikovanou v CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL 13, 9527–9533.

SRDEČNĚ BLAHOPŘEJEME



Česká společnost chemická
Sekretariát a redakce Chemických listů
Novotného lávka 5
116 68 Praha 1
tel./fax: 222 220 184, redakce tel. 222 221 778
e-mail: chem.spol@csvts.cz
<http://www.csch.cz>

Proč se stát členem České společnosti chemické

Zapojení v České společnosti chemické, členu Asociace českých chemických společností, přináší individuálním chemikům kromě vlastního členství v největší a nejstarší profesní organizaci chemiků:

- celosvětově uznávanou příslušnost k jedné z nejstarších profesních organizací v chemii na světě,
- možnost zapojení se do práce a komunikace v jedné z místních či odborných poboček ČSCH,
- kontakty, informace, služby, možnosti, uplatnění...
- podstatné slevy u vložného na sjezdech a konferencích, jejichž oficiálním pořadatelem je ČSCH,
- možnost dostávat 4× ročně zdarma tzv. „bulletinové číslo“ Chemických listů,
- možnost objednání předplatného Chemických listů s významnými slevami,
- možnost objednání „osobního balíku předplatného“ Chemických listů a časopisů konsorcia EUChemSoc,
- členské informace o nových knihách, produktech a službách i o připravovaných odborných akcích na celém světě, informace o dění v evropských chemických strukturách
- možnost zažádání o evropskou nostrifikaci chemického vzdělání a odborné praxe spojenou s udělením titulu Eurchem, platného v celé EU,
- přístup ke službám a slevám poskytovaným členskými organizacemi EuCheMS pro členy národních organizací,
- možnost přidruženého členství v IUPAC,
- možnost získání a doporučení členské přihlášky do významných zahraničních chemických společností (RSC, ACS, GDCh, GÖCh, SFC aj.),
- možnost získání příležitostných slev obchodních firem spolupracujících s ČSCH,
- možnost uplatnit informace z vlastní pracovní činnosti (výsledky, novinky, inzerce, tisková oznámení aj.),
- možnost zveřejnění vlastního oznámení v rubrice Bulletinu Chemických listů „Práci hledají“,
- vedle individuálního členství je možné kolektivní členství firem,
- a řadu dalších služeb.

Jak se stát členem ČSCH

Členská přihláška je k dispozici na internetových stránkách ČSCH nebo na sekretariátu ČSCH. Členství je přístupné pro všechny zájemce o chemii a přijetí nového člena doporučí dva členové ČSCH (doporučení je možné nahradit odborných životopisem), členství nabývá platnosti po schválení hlavním výborem ČSCH.

Výši členských příspěvků a možné slevy schvaluje na návrh předsednictva hlavní výbor ČSCH.

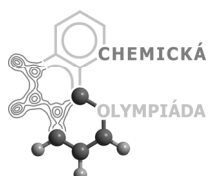
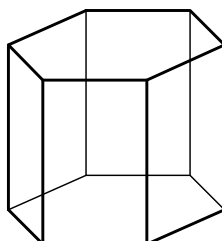


BULLETIN

ASOCIACE ČESKÝCH CHEMICKÝCH SPOLEČNOSTÍ

Ročník 39

Číslo 4



Český komitét
ČKCH
pro chemii

ČSCHI

ČESKÁ SPOLEČNOST CHEMICKÉHO INŽENÝRSTVÍ
CZECH SOCIETY OF CHEMICAL ENGINEERING



Obsah Chemické listy 2008, číslo 8 a 9

ČÍSLO 8/2008

60. JUBILEJNÍ SJEZD ASOCIACÍ ČESKÝCH A SLOVENSKÝCH CHEMICKÝCH SPOLEČNOSTÍ Olomouc 1.–4. září 2008

Úvodník	586
Plenární přednášky	595
Sekce 1 – přednášky	599
Sekce 2 – přednášky	610
Sekce 3 – přednášky	619
Sekce 4 – přednášky	631
Sekce 5 – přednášky	636
Sekce 6 – přednášky	645
Sekce 7 – přednášky	652
Sekce 8 – přednášky	658
Sekce 1 – postery	667
Sekce 2 – postery	690
Sekce 3 – postery	701
Sekce 4 – postery	718
Sekce 5 – postery	726
Sekce 6 – postery	733
Sekce 7 – postery	741
Sekce 8 – postery	751
Seznam přednášek	760
Seznam posterů	766
Autorský rejstřík	774

ČÍSLO 9/2008

ÚVODNÍK	781
REFERÁTY	
Špeciácia antimónu vo vodách s využitím spojenia separačných techník s metódami atómovej spektrometrie	782
I. Hagarová a J. Kubová	
Historie objevu ferrocenu	791
P. Štěpnička	
Onkogenní kinasa Bcr-Abl a její rezistence k používaným inhibitorům	795
V. Kryštof	
Příspěvek ke studiu vzniku a transformace některých pěti a šestičlenných heterocyklických sloučenin obsahujících dusík a síru	801
J. Hanusek	
LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY	
Stanovení koncentrace produktu genu Reg-1 α v séru novou metodou ELISA	811
D. Stejskal, M. Karpíšek, M. Švesták a H. Reutová	
Štúdium extracelulárnej a imobilizovanej sacharázy náprstníka	815
J. Stano, B. Diettrich, K. Mičieta, V. Blanáriková a M. Koreňová	
Obsah a zloženie škrobu v zrne pšenice, raže a tritikale	822
D. Mikulíková, V. Horváthová a A. Žofajová	
Hodnocení vlastností pšeničského těsta analýzou NIR spekter mouky	829
O. Jirsa, M. Hrušková a I. Švec	
POLYSACHARIDY 2008	837

POLAROGRAFIE NA SVĚTOVÉ VÝSTAVĚ EXPO 58 V BRUSELU

ROBERT KALVODA

Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v.v.i.,
Dolejšova 3, 182 23 Praha 8
kalvoda@jh-inst.cas.cz

Padesát let uplynulo od úspěšné reprezentace Československa na výše jmenované výstavě. Tyto Světové výstavy se pořádají vždy v intervalu několika let, aby návštěvníky seznámily s výsledky hospodářského, vědeckého a technického pokroku lidstva, jakož i s úspěchy dosaženými v oblasti kultury a umění. A tak tomu bylo i v roce 1958 v Belgii. Tuto nejen úspěšnou, ale i krásnou výstavu měla připomenout letos pořádaná výstava Bruselský sen v Galerii hlavního města Prahy – Městské knihovně a posléze i v Moravské galerii – Uměleckoprůmyslovém muzeu v Brně. Bohužel na této výstavě prakticky nebyly zmíněny či zdůrazněny úspěchy československé vědy ani bohatá, četnými cenami oceněná účast tehdejší Československé akademie věd. Snad tomu bude lépe na obdobné výstavě připravované Národním archivem.

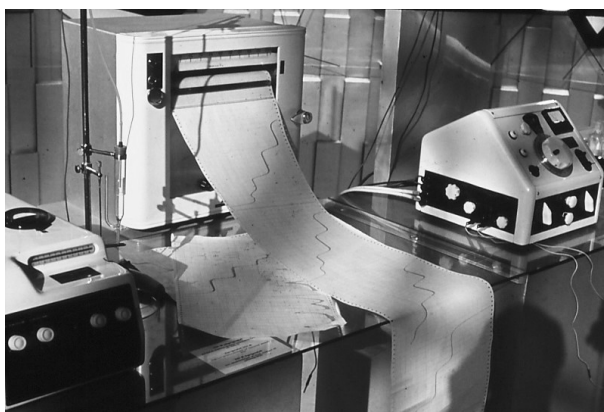
Z různých vědních a průmyslových oborů budiž zmíněna na Světové výstavě EXPO 58 bohatě zastoupená polarografie Jaroslava Heyrovského v expozici Polarografického ústavu ČSAV. Byla to asi nejmasovější prezentace, jaké se kdy polarografii v celosvětovém měřítku vůbec dostalo. Polarografie zřejmě tehdy dosáhla svého zenitu jak po stránce teoretické, tak také ve sféře aplikační, a tudíž zcela logicky a prozřetelně padlo rozhodnutí obělat Světovou výstavu expozicí o polarografii. Celá akce byla velkoryse koncipována: V národním pavilónu byl poměrně rozsáhlý stánek s nejrůznějšími typy polarografických přístrojů a automatických polarografických analyzátorů – vše samozřejmě v chodu a s kvalifikovaným výkladem (obr. 1 a 2). V mezinárodním pavilónu vědy jsme pak měli další dvě polarografická zařízení: jeden přístroj neustále kreslil polarografickou křivku roztoku obsahujícího ionty těžkých kovů. Po záznamu křivky se analyzovaný roztok z nádoby vypustil a po jejím propláchnutí se nadával novým vzorkem a celý postup se opakoval. Proces probíhal celý den, a pokud se přístroj večer nevypnul, tak spolehlivě pokračoval i druhý den. Další exponát ukazoval průběh chemické reakce zaznamenaný polarograficky – jednalo se o reakci kyslíku, rozpuštěného ve vodě, se šířičitanem. Přístroj plynule zaznamenával klesající koncentraci kyslíku v průběhu reakce. Po provedení pokusu se roztok z nádoby opět vypustil a ze zásobních láhví se pomocí ventilů nadávaly jednotlivé roztoky do reakční nádoby. To tedy byla koncepce, jakou pracovníci Polarografického ústavu Československé akademie věd již dlouho před otevřením výstavy připravili, a jak se později ukázalo – úspěšně. V konstrukčních laboratořích ústavu bylo tedy nutno připravit některé aparatury schopné dlouhodo-

bého provozu a také zajistit, aby expozice v národním pavilónu byla vybavena komerčními přístroji, které by ale byly na mezinárodní úrovni. Tento úkol nebyl tak zcela snadný, protože výrobci přístrojů měli zpočátku zcela jiné, dá se říci zkreslené představy o tom, jak má měřicí přístroj, který se má vystavovat na světovém fóru, vypadat. Vše ale po nadměrném úsilí našich zaměstnanců dopadlo dobře, o čemž nakonec svědčí fakt, že všechny polarografické exponáty byly při konečném hodnocení vyznamenány, a to i cenou nejvyšší – zlatou medailí Expo 58.

Jak již bylo řečeno, v národní expozici bylo stále v chodu několik polarografických přístrojů, což vyžadovalo obsluhu, která by davy návštěvníků také dovedla správně a pokud možno poutavě informovat. Tuto funkci zastoupili vědečtí pracovníci našeho ústavu, kteří museli mnohokrát denně zodpovídat dotazy, co to vlastně polarografie je, zda souvisí nějak s polární září či polarizovaným světlem, polygrafií a podobně. Nicméně propagační efekt byl, jak se později ukázalo, značný, a mohl být po komerční stránce ještě mnohem větší, kdyby jej instituce zabývající se zahraničním obchodem dovedly po výstavě náležitě využít. Na práce technického rázu, jako je destilace rtuti pro rtuťovou kapkovou elektrodu, přípravu destilované vody a roztoků, jakož i eventuální opravu aparatur – tehdy se nebylo možné spoléhat na nějaký servis ve městě – byla k dispozici vcelku pěkně zařízená laboratoř umístěná ve sklepení naší proslavené restaurace na výstavišti. Nesporně největším přínosem této laboratoře bylo, že skýtala chladný útluk pro pracovníky expozice polarografie, která sice byla v národním pavilónu umístěna na velice důstojném místě, bohužel však dokonale prohrátém letním sluncem, které atmosféru v pavilónu činilo až nesnesitelnou při uvážení, že pro obsluhující personál byl předepsán tmavý úbor – kravata byla samozřejmostí. Vzhledem k tomu, že se mezinárodní pavilón vědy, kde jsme měli další dvě zmíně-



Obr. 1. Pohled do expozice Polarografického ústavu ČSAV



Obr. 2. Záznam polarografické křivky na polarografu LP-60 prováděný přímo v rámci expozice

ná zařízení vyžadující občasnou kontrolu a kde se také v tamějším kinu promítal čs. film o oscilografické polarografii, nalézal na opačném konci výstaviště, naskýtal se lákavá možnost během procházky navštívit i jiné pavilóny, což bylo nesmírně zajímavé: tato výstava byla vlastně první velkou příležitostí, na které se po druhé světové válce mohly různé státy pochlubit tím, čeho dosáhly.

Celé EXPO 58 se nalézalo na prostranství velkého parku severozápadně od Bruselu, tedy jakési Stromovce. Vzniklo tak stohektarové město, kterému vévodilo zdaleka viditelné, sto metrů vysoké Atomium – což byl miliardu a ještě stopadesátkrát zvětšený krystal železa se svými devíti atomy ve formě koulí, v nichž vznikla výstavní plocha zhruba o sto čtverečních metrech vždy ve dvou podlažích. V té nejvrchnější byla luxusní restaurace. Celá tato obdivuhodná konstrukce měla v podstatě reprezentovat atomový věk. Většina států světa tehdy na tomto prostranství postavila svoje pavilóny, které často příslušnou zemi reprezentovaly již svojí typickou architekturou. Uvnitř pak bylo vše, čím se účastnická země chtěla světovému fóru pochlubit. Vedle těchto národních pavilónů zde byla řada oborových pavilónů – např. již zmíněný pavilón vědy, výstavní síň moderního umění s klenoty světových galerií, poté pavilón dopravy, zemědělství a potravinářství, atd. – nechyběl ani ultramoderně řešený katolický chrám Vatikánu. Celek doplňovala plejáda pavilónů firemních, např. velmi zajímavý Le Corbusierův pavilón firmy Philips, v kterém se linula elektronická hudba, pro gurmány byl zajímavý pavilón francouzských vinařů a belgických potravinářů. Dlužno ovšem poznamenat, že komerce nebyla předmětem výstavy, jak tomu je např. na veletrzích. Kdo nebyl tím celodenním trmácením po výstavě ještě pořádně unaven, mohl se večer pobavit v zábavním parku, jehož součástí byla i retrospektivní napodobenina belgického městečka „Veselá Belgie 1900“ s přečetnými hospůdkami.

K seznámení návštěvníků s životem a kulturou vystavovatelské země sloužila též přidružená kina či divadelní sály – čs. expozice pořádala ve svém pavilónu proslavená

představení *Laterny Magiky*, samozřejmě zdarma, ale o vstupenky byl nesmírný zájem nejen u návštěvníků výstavy, ale i jejího obslužného personálu – proto ta popularita čs. personálu. Víceméně každý národní pavilón přinášel průřez života země, kterou zastupoval, a to od činnosti průmyslové, přes zemědělství, vědu, kulturu, folklór až po svoji národní restauraci. A tím vynikal i čs. pavilón, oceněný po skončení výstavy jako nejlepší zlatou medailí.

Československo se tehdy mělo opravdu čím chlubit, ať již svými průmyslovými výrobky, vědou, kulturou, uměním, nakonec i automobil Tatra 603 byl tehdy předmětem obdivu návštěvníků. Navíc naše aerolinie zahájily jako vůbec první společnost mezinárodní dopravu proudovými letadly – na bruselském letišti při hlášení, že přistává československý letoun, se před letištní budovu vyhrnul houf pilotů jiných společností, kteří si tuto událost nechťeli nechat ujít. Potom ovšem začal systematický úpadek našeho hospodářství a po dlouhou dobu zbyl jen obdiv rozvoje západních zemí.

Z těchto souvislostí by mohl vzniknout klamný dojem, že vlastně i polarografie už je jen minulostí. Nutno však mít na paměti, že Heyrovského polarografie s rtuťovou kapkovou elektrodou stále nalézá svoje uplatnění v různých, zejména teoretických výzkumech, jako např. při zjišťování kinetiky, rovnováhy a mechanismu chemických reakcí v organické chemii¹. A hlavně, polarografie je vlastně takovým odrazovým můstkem v elektroanalýze, zejména při návrhu nových, řádově citlivějších metod, jakými je zejména diferenční pulsní polarografie/voltametrie, eventuálně ještě doplněná anodikou či adsorpční rozpouštěcí voltametrií. Tyto metody nalézají nyní rozsáhlého použití v nejrůznějších oblastech analytické chemie², zejména v oblasti životního prostředí^{3,4}, biokemii^{5,6}, medicíny⁷, ale také zařízeních pro určování kvality, jakými je tzv. voltametrický jazyk⁸. Také nelze pominout různé způsoby ampérometrických měření a vývoj různých čidel a elektrochemických detektorů a analyzátorů, které mají do jisté míry svůj původ v one klasické polarografii. Polarografie je tedy stále „atraktivní“ – jak je patrné z různých článků^{9,10}, zejména potom uveřejněných v r. 2008 k 85. výročí zrodu polarografie v časopisu *Chemia Analytica – Chemical Analysis* Vol. 52, No. 6 (2007).

LITERATURA

1. Zuman P.: *Chem. Anal. (Warsaw)* 52, 875 (2007).
2. Berek J., Fogg A. G., Muck A., Zima J.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* 31, 291 (2001).
3. Vyskočil V., Berek J., Jiránek I., Zima J.: v knize *Progress on Drinking Water Research* (Lefebvre M. H., Roux M. M., ed.). Nova Science Publisher, New York 2008.
4. Esteban M., Casassas E.: *TRAC-Trends in Analytical Chemistry* 13, 110 (1994).
5. Paleček E., Fojta M.: *Anal. Chem.* 73, 74A (2001).
6. Paleček E., Schiller F., Wang J., (ed.), *Electrochemistry of Nucleic Acids and Proteins*. Elsevier, Amsterdam

- dam 2005.
7. Kalvoda R.: Chem. Listy 98, 831 (2004).
 8. Olsson J., Ivarsson P., Winquist F.: Talanta 76, 91 (2008).
 9. Barek J., Zima J.: Electroanalysis 15, 467 (2003).
 10. Kalvoda R.: Chem. Anal. (Warsaw) 52, 869 (2007).

R. Kalvoda (*J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **Polarography at EXPO 58 in Brussels**

A review of the extensive participation of the former Polarographic Institute of the Czechoslovak Academy of Sciences in the world exhibition EXPO 58 in Brussels. The classical Heyrovsky polarography subsequently contributed to the development and utilization of further highly sensitive polarographic and voltammetric methods and to electroanalytical chemistry in general.

APROCHEM 2009

18. Chemicko-technologická konference

Chemické technologie • Ropa • Petrochemie • Polymery
Rozvoj průmyslu • Výzkum • Školství • Prostředí • Bezpečnost • Legislativa
20. – 22. duben 2009 • Milovy – Sněžné na Moravě • Hotel Devět Skal

ODPADOVÉ FÓRUM 2009

4. Symposium • Výsledky výzkumu a vývoje pro odpadové hospodářství

Předcházení vzniku odpadů • Systémové otázky • Nebezpečné odpady • Stavební a inertní odpady • Biodegradabilní odpady • Sanace zátěží • Materiálové využití • Energetické využití
22. – 24. duben 2009 • Milovy – Sněžné na Moravě • Hotel Devět Skal

Doprovodná technická výstava • Firemní prezentace

Uveřejnění loga nebo inzerce ve Sbornících konference a CD ROM obou akcí

1. Přihlášky příspěvků do 15. 1. 2009, plná znění elektronicky do 15. 3. 2009.
2. cirkulář s Odborným programem a Přihláškou účasti na web i tiskem v únoru.
Přihlášky účasti prosíme do 31. 3. 2009.

Připravuje PCHE s ČSPCH, ČSCHI, ČSCH, VŠCHT Praha, SCHP ČR, ÚCHP AV ČR
a s redakcí časopisu CEMC - Odpadové fórum.

Kontakty: PCHE - PetroCHemEng, Ing. Jaromír Škarka, CSc., Na Dračkách 13, 162 00 Praha 6
Tel/Fax: 220 518 698 • M: 607 671 866

pche@csvts.cz • www.aprochem.cz • www.odpadoveforum.cz

ZPRÁVA O IMPAKTOVÝCH FAKTORECH ČASOPISŮ VYDÁVANÝCH V ČESKÉ REPUBLICE ZA ROK 2007

RENÉ KIZEK a VOJTĚCH ADAM

Ústav chemie a biochemie, Agronomická fakulta,
Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně,
Zemědělská 1, 613 00 Brno
kizek@sci.muni.cz

Klíčová slova: impaktový faktor, Chemické listy

Jak se určí impaktový faktor?

Již třetím rokem se na stránkách časopisu Chemické listy věnujeme scientometrickým údajům v době vydání impaktových faktorů k danému kalendářnímu roku. Na internetovém portálu databáze ISI Web of Knowledge (<http://apps.isiknowledge.com>) byly zveřejněny impaktové faktory zařazených časopisů za předcházející rok (nyní tedy za rok 2007)¹⁻³. Pouze pro připomenutí uvádíme, jak se impaktový faktor vypočítá. Pro výpočet impaktového faktoru (IF) byly zahrnuty články publikované v roce 2005 a 2006 a za stejné období zaznamenaný počet všech citací. Jeho kalkulace pro rok 2006 byla následující: $IF = \frac{\sum \text{citace}_{2005,2006}}{\sum \text{publikovaných článků}_{2005,2006}}$.

Které časopisy mají nejvyšší impaktové faktory?

Na prvních místech tabulky se objevují tradičně americké časopisy. Velmi zajímavým trendem, který stojí za povšimnutí, je to, že na předních místech žebříčku se objevují, kromě samotného Nature, jeho různé mutace. V roce 2007 byl nejcitovanějším v USA vycházející časopis (lépe asi kniha) s názvem CA-A Cancer Journal for Clinicians, jehož IF je asi nejvyšší v historii databáze (69,026). Již tradičně se na předních příčkách, konkrétně druhé, objevil časopis New England Journal of Medicine s IF 59,589. Pomyslné třetí místo patří ročněnce Annual Review of Immunology s IF 47,981. Časopis Nature se nachází na desátém místě s IF 28,751. Podobně multi-oborově orientovaný časopis Science je na čtrnáctém místě s IF 26,372. Obecně lze vysledovat, že hodnoty impaktových faktorů jednotlivých časopisů mírně narůstají. Tento fakt je způsoben řadou okolností, počínaje dobrou redakční prací editorů a zlepšeným přístupem k publikovaným pracím díky elektronizaci databázi a iniciativou autorů otevřených článků (Open Access).

Časopisy vydávané a zařazené do databáze ISI v ČR

Česká republika je pro rok 2007 v databázi zastoupena 23 odbornými časopisy z různých oborů výzkumu (tab. I). Na počátku roku 2008 byly do databáze ISI znovu zařazené časopisy Listy cukrovarnické a řepašské a Plant Soil and Environment, jejichž aktuální hodnota IF je zatím nula. Nynější počet ISI indexovaných časopisů vydávaných v České republice není rozhodně konečný a do dalších let by měl narůstat.

Stejně jako loni přesáhly čtyři časopisy hranici IF 1, a to Preslia, Physiological Research, Folia Geobotanica a Folia Parasitologica. Ovšem je třeba zmínit, že hodnoty jejich impaktových faktorů se spíše snížily. Jako příklad lze uvést Physiological Research, který zaznamenal pokles IF o 0,5. V celkovém součtu poklesl u výše zmíněných časopisů IF z 6,919 (2006) na 5,702 (2007).

Chemické vědy jsou v databázi stále zastoupeny časopisem Collection of Czechoslovak Chemical Communication a Chemickými listy. Impaktový faktor časopisu Collection of Czechoslovak Chemical Communication je letos přibližně stejný jako v minulém hodnoceném období a dosáhl hodnoty 0,879 (tab. I).

Chemické listy

V Chemických listech bylo za období 2005-2006 publikováno 202 odborných článků, což je přibližně stejný počet jako v minulém období 2004-2005. Uveřejněné články byly citovány v ISI indexovaných časopisech 138×. To vedlo k nárůstu počtu celkových citací časopisu asi o 38 % v porovnání s předešlým obdobím⁵. IF Chemických listů tak poprvé ve své historii přestoupil již dříve diskutovanou hranici 0,5 a dosáhl pro rok 2007 hodnoty 0,683. V porovnání s předchozím rokem byl zaznamenán nárůst IF téměř o 60 % (cit.⁴). Trend ve vývoji IF Chemických listů lze nalézt na jejich webové stránce⁵.

Kdo citoval Chemické listy?

Podle databáze Web of Science to v první řadě byly samotné Chemické listy. To je ale u většiny „malých časopisů“ běžný jev. Následně ve výčtu nalezneme Electroanalysis, Sensors, Chemia Analytica, Journal of Chromatography A, Acta Chimica Slovenica, Analytical and Bioanalytical Chemistry.

Dalším zajímavým ukazatelem publikací v Chemických listech je, jaké jiné časopisy jsou zde nejvíce citovány. Nejcitovanějšími jsou Journal of Chromato-

Tabulka I

Seznam impaktovaných časopisů vydávaných v České republice, které jsou zařazeny v databázi Web of Science

Název časopisu	Obor	Celkový počet citací 2005/2006	Počet článků (2007)	IF
Preslia	Rostlinná věda	335	23	2,064
Physiological Research	Fyziologie	1445	132	1,505
Folia Geobotanica	Rostlinná věda	574	26	1,133
Folia Parasitologica	Parazitologie	750	39	1,000
Folia Microbiologica	Mikrobiologie	922	89	0,989
Photosyntetica	Rostlinná věda	1291	96	0,976
Collection of Czechoslovak Chemical Communication	Chemie	2600	118	0,879
European Journal of Entomology	Entomologie	781	95	0,734
Studia Geophysica and Geodetica	Geochemia a geofyzika	370	95	0,733
Acta Veterinaria Brno	Veterinární věda	425	98	0,687
Chemické Listy ^a	Chemie	469	108	0,683
Veterinární Medicína	Veterinární věda	335	67	0,645
Czech Journal of Animal Science	Zemědělství	276	63	0,633
Folia Biologica	Biologie	244	32	0,596
Acta Virologica	Virologie	515	25	0,560
Kybernetika	Počítačová věda	329	68	0,552
Ceramics-Silikaty	Materiálová věda	137	37	0,488
Czech Journal of Food Science	Potravinářství	190	38	0,488
Czechoslovak Journal of Physics	Fyzika	1225	0	0,423
Folia Zoologica	Zoologie	445	47	0,376
Neural Network World	Počítačová věda	113	44	0,280
Czechoslovak Mathematical Journal	Matematika	515	87	0,155
Česká a Slovenská Neurologie a Neurochirurgie ^a	Neurovědy	24	15	0,037

^a Tyto časopisy jsou publikovány především v češtině a slovenštině, ostatní výhradně v angličtině.

graphy A, Analytica Chimica Acta a Analytical Chemistry. Z tohoto výčtu plyne, že proti předešlému období nedošlo k významnému změně. Pět nejcitovanějších prací⁶⁻¹⁰ v Chemických listech za rok 2005/6 celkově přispělo 38 citacemi do celkového součtu 138 citací.

Jak byly citovány práce v Chemických listech v roce 2007?

V roce 2007 byly nejvíce citovány práce zaměřené na využití elektrochemických technik v analýze biologických sloučenin a toxických látek. Časopisu neunikl trend spojený s novými materiály na podkladě nanotechnologií. Celá skupina prací se zaměřila na monitorování a chemickou analýzu potravin, biologicky aktivních látek a látek kontaminujících životní prostředí.

Dále byly citovány práce, které se zaměřují na farmaceutické aplikace¹¹⁻²².

Kdo nejvíce přispíval do Chemických listů v roce 2007?

Jako zajímavost oproti minulým letům uvádíme „malý průzkum“, která pracoviště přispívají do Chemických listů nejvíce. Do „průzkumu“ jsme zahrnuli pouze příspěvky ve dvou kategoriích, a to referáty a původní vědecké práce (rubrika LPP). Z celkového počtu 108 příspěvků jich 80 napsali čeští autoři a 28 slovenští autoři. Jednoznačným vítězem mezi institucemi se stala Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. Tématicky mají publikace vzniklé na tomto pracovišti velmi široký záběr,

pro příklad uvádíme práce zabývající se biofarmaceutikou²³, modifikovanými nanočásticemi²⁴ anebo moderními stacionárními fázemi pro kapalinovou chromatografii²⁵.

Výhledy do dalších let?

Zveřejněný Immediacy Index časopisu Chemické listy pro rok 2007 je (15/108) 0,139. Toto číslo je tzv. předzvěstí IF, protože vyjadřuje počet citací článků publikovaných v daném roce (15) dělený počtem všech článků v daném roce vyšších (108). Znamená to tedy, že čím vyšší tento Index je, tím lépe pro budoucí IF. Hodnota Indexu Chemických listů tedy naznačuje, že při zachování výborné redakční práce bude možné hodnotu IF Chemických listů udržet na současné výši. Je samozřejmě otázkou, zda-li IF Chemických listů může ještě růst a pokud ano, tak až k jaké hranici. V této souvislosti jsou samozřejmě hlavním omezením publikační jazyky, tedy čeština, popř. slovenština. Je proto důležité věnovat zvýšenou pozornost anglickým abstraktům. Možnosti, jak měnit tvář Chemických listů, jsou v rukou nejen editorů, ale především čtenářů a hlavně autorů.

LITERATURA

1. Kizek R.: Chem. Listy 99, 615 (2005).
2. Kizek R., Adam V.: Chem. Listy 100, 290 (2006).
3. Kizek R., Adam V.: Lis. Cukrov. Repar. 123, 25 (2007).
4. Kizek R.: Chem. Listy 100, 542 (2006).
5. <http://www.chemicke-listy.cz/common/if.html>, staženo 20.7.2008.
6. Adam V., Petřilová J., Potešil D., Lubal P., Zehnálek J., Sures B., Kizek R.: Chem. Listy 99, 353 (2005).
7. Čopíková J., Lapčík O., Uher M., Moravcová J., Drašar P.: Chem. Listy 100, 778 (2006).
8. Víteček J., Adam V., Petřek J., Babula P., Novotná P., Kizek R., Havel L.: Chem. Listy 99, 496 (2005).
9. Zdařilová A., Malíková J., Dvořák Z., Ulrichová J., Šimánek V.: Chem. Listy 100, 30 (2006).
10. Švancara I., Vytřas K.: Chem. Listy 100, 90 (2006).
11. Zítka O., Stejskal K., Kleckerová A., Adam V., Beklová M., Horna A., Šupálková V., Havel L., Kizek R.: Chem. Listy 101, 225 (2007).
12. Daňhel A., Pecková K., Čížek K., Berek J., Zima J., Yosypchuk B., Navrátil T.: Chem. Listy 101, 144

- (2007).
13. Zukal A.: Chem. Listy 101, 208 (2007).
14. Lapčík O., Čopíková J., Uher M., Moravcová J., Drašar P.: Chem. Listy 101, 44 (2007).
15. Opletal L., Čopíková J., Uher M., Lapčík O., Moravcová J., Drašar P.: Chem. Listy 101, 895 (2007).
16. Jesenák K.: Chem. Listy 101, 657 (2007).
17. Mikulajová A., Takáčová M., Alexy P., Brindzová L.: Chem. Listy 101, 563 (2007).
18. Šulc M., Lachman J., Hamouz K., Orsák M., Dvořák P., Horáčková V.: Chem. Listy 101, 584 (2007).
19. Tesařík B.: Chem. Listy 101, 612 (2007).
20. Houserová P., Matějíček D., Kubáň V., Pavlíčková J., Komárek J.: Chem. Listy 101, 495 (2007).
21. Žemberyová M., Chromá O., Shearman A., Hagarová I.: Chem. Listy 101, 303 (2007).
22. Kratochvíl B.: Chem. Listy 101, 3 (2007).
23. Chrástilová Z., Macková M., Šotola J., Král V.: Chem. Listy 101, 25 (2007).
24. Řezanka P., Záruba K., Král V.: Chem. Listy 101, 881 (2007).
25. Sýkora D., Tesařová E., Vosmanská M., Zvolánková M.: Chem. Listy 101, 190 (2007).

R. Kizek and V. Adam (*Department of Chemistry and Biochemistry, Faculty of Agronomy, Mendel University of Agriculture and Forestry, Brno, Czech Republic*): **Impact Factors of the Journals Published in the Czech Republic in 2007**

Thomson Reuters Corporation presents new impact factors (IF) of the ISI-indexed journals in 2007. The Czech Republic is represented by twenty-three scientific journals from various branches of science in the Web of Science database. The article reports on trends in IFs of the journals. Great attention is paid to Chemické Listy. Its impact factor was 0.683 in 2007, which is by almost 60 % higher than in the preceding year. 202 articles and reviews have been published in Chemické Listy in 2005/2006 and approximately the same number of papers as in 2004/2005. The papers have been cited 138 times, which represents an increase of more than 38 % compared with the preceding biennium.

Ze života chemických společností

60. Jubilejní sjezd Asociací českých a slovenských chemických společností a 2. Setkání předsedů národních chemických společností střední Evropy v Olomouci

Poslední srpnovou neděli a první čtyři zářijové dny patřila Olomouc chemikům. Jubilejnímu 60. sjezdu Asociací českých a slovenských chemických společností předcházelo jednodenní setkání předsedů národních chemických společností, které proběhlo v neděli 31.8. Bylo v pořadí již druhé, první se konalo rovněž v Olomouci v roce 2005. To letošní bylo věnováno hlavně diskusi o aktivitách národních chemických společností v oblasti práce s mladými chemiky, postavení národních časopisů, popularizaci a medializaci přírodních věd, především chemie. Za Českou společnost chemickou se vedle předsedkyně Jitky Ulrichové jednání zúčastnili Jiří Barek, Pavel Drašar, Karel Kubias, který rovněž reprezentoval firmu MERCK, Františka Pavlíková a Vilím Šimánek. Ze sousedních zemí to byli Attila Kovacs, výkonný tajemník Maďarské chemické společnosti, Henning Hopf, místopředseda a Wolfram Koch, výkonný tajemník Německé chemické společnosti, Pawel Kafarski, předseda Polské chemické společnosti, Erich Leitner, předseda Rakouské chemické společnosti, Viktor Milata, předseda a Marta Sališová, místopředsedkyně Slovenské chemické společnosti, Marjan Veber, místopředseda Slovinské chemické společnosti. Jednání se zúčastnili rovněž vedoucí pracovníci firmy MERCK, Klaus Reinhard Bischoff a Artur Pawel Stawiski, kteří se zamýšleli nad možnostmi spolupráce s odbornými společnostmi. Jedním z bodů setkání bylo představení Univerzity Palackého prorektorem Michalem Malackou a informace o projektech popularizace chemie *Medializace a popularizace vědy* (MedVěd, www.projektmedved.eu) a METPOPULI (www.metpopuli.cz),



Foto z 2. Setkání předsedů národních chemických společností střední Evropy v Olomouci. Zleva: E. Leitner, V. Milata, H. Hopf, J. Ulrichová, M. Malacka, A. Kovacs, M. Veber a K. R. Bischoff. Foto V. Šimánek.



Prof. Jean-Marie Lehn přebírá Medaili České společnosti chemické za přínos k rozvoji chemie a ČSCH. Foto O. Lapčík

kteří Univerzita Palackého řeší ve spolupráci s ČSCH. Předsedové národních chemických společností a hosté sjezdu, nositel Nobelovy ceny za chemii, profesor Univerzity Louis Pasteura ve Strasbourgu a Collège de France v Paříži Jean-Marie Lehn a prof. Raphael Mechoulam, přední odborník z oblasti výzkumu přírodních látek z Hebrew Univerzity v Jerusalemě, byli přijati také primátorem Statutárního města Olomouc Martinem Novotným.

V pondělí 1.9. v 15:00 byl v Moravském divadle sjezd Asociací českých a slovenských chemických společností slavnostně zahájen. Jak řekla v úvodním slovu před-



Prof. Vilím Šimánek přebírá Medaili České společnosti chemické z rukou místopředsedy Společnosti prof. Pavla Drašara. Foto O. Lapčík



Ing. Hana Žabová přebírá ocenění za 1. místo v soutěži o "Cenu Shimadzu" od pana Yasunori Tokumasu, prezidenta Shimadzu Evropa

sedkyně ČSCH Jitka Ulrichová, tyto česko-slovenské sjezdy jsou tradičním fórem pro výměnu zkušeností a navazování odborných a přátelských kontaktů. V rámci zahájení sjezdu převzal prof. Lehn, jako první nositel, Medaili České společnosti chemické, nejvyšší ocenění Společnosti udělované za přínos k rozvoji chemie a ČSCH. Druhým laureátem této medaile byl Vilím Šimánek, minulý předseda ČSCH a profesor Univerzity Palackého. Spolupráce Raphaela Mechoulama s pracovišti Přírodovědecké a Lékařské fakulty UP byla oceněna Pamětní medailí UP, předanou rektorem UP prof. Lubomírem Dvořákem. Hanušovu medaili ČSCH obdrželi za výsledky dosažené v oboru fyzikální chemie prof. Jan Lasovský a anorganické chemie prof. Richard Pastorek, oba z Přírodovědecké fakulty UP. Tato medaile byla předána také prof. Hennigu Hopfovi, místopředsedovi Německé chemické společnosti za jeho celoživotní přínos k rozvoji organické chemie a chemického vzdělávání. Čestné členství ČSCH obdržel prof. Wolfram Koch, výkonný tajemník Německé chemické společnosti za dlouholetý rozvoj spolupráce mezi českými a německými chemiky. Slavnostní zahájení bylo také příležitostí pro předání Cen Miloše Hudlického za rok 2006 za práci Jiřího Šponera, Petra Jurečky, Ivana Marchana, L. Javiera Luga, Modesta Orosca a Pavla Hobzy „*Nature of base stacking: Reference quantum-chemical stacking energies in ten unique B-DNA base-pair steps*“, publikovanou v *Chemistry – A European Journal* 12, 2854–2865, kterou za kolektiv autorů převzal P. Hobza a za rok 2007 za práci Petry Brázdilové, Milana Vrábela, Radka Pohla, Radky Pivoňkové, Ludka Havrana, Michala Hocka a Miroslava Fojty „*Ferrocenylethynyl derivatives of nucleoside triphosphates: synthesis, incorporation, electrochemistry and bioanalytical applications*“ publikovanou v *Chemistry – A European Journal* 13, 9527–9533, kterou převzali P. Brázdilová a M. Fojta.

Sjezdu, který se konal v Olomouci počtvrté, se zúčastnilo 416 chemiků, potěšující byla převaha mladé generace. Přihlášeno bylo 323 příspěvků do 8 odborných sekcí. Abstrakta byla již tradičně publikována v Chemických

listech, ročník 102(8), 2008. Jak přednášky, tak i plakátová sdělení podaly dobrý přehled o stavu základního a aplikovaného výzkumu ve všech oborech chemie v obou republikách.

Čím se odlišoval od předcházejících sjezdů? Jednání sjezdu bylo soustředěno do tří dnů, každý sjezdový den zahajovaly plenární přednášky určené širokému spektru chemiků, garanti jednotlivých sekcí byli členové vědeckého výboru a navrhovali vždy 3 zvané přednášející v sekci, kterým byl hrazen sjezdový poplatek. V každé sekci bylo oceněno 1 plakátové sdělení cenou sponzora sekce. Vedle přednášek a plakátových sdělení měl sjezd na programu také soutěž o „Cenu Shimadzu“ z oboru analytická chemie. Cena vyhlašovaná firmou Shimadzu spolu s ČSCH je určena pro mladé chemiky z České i Slovenské republiky. Letos poprvé se soutěž konala formou prezentace prací před odbornou porotou a byly uděleny 3 ceny. První cenu získala Hana Žabová, studentka PhD. Ústavu chemických procesů AV ČR Praha s prací *Photocatalytic reactions in a microwave field using an electrodeless discharge lamp*. Druhé místo obsadila studentka PhD. Ústavu lékařské chemie a biochemie LF UP Petra Jančová za práci *Metabolické přeměny silybinu*. Třetím oceněným byl Václav Matoušek z Ústavu organické technologie VŠCHT Praha s prací *Rapid and facile determination of enantiomeric composition of chiral tetrahydroisoquinolines based on derivatization with menthyl chloroformate and GC resolution of corresponding carbamates*.

Sjezdové dny nebyly účastníky stráveny pouze v přednáškových sálech. Společenský program zahrnoval balet z repertoáru Moravského divadla na téma populární hudby minulého století „Beatles“, dva večery s živou hudbou, účastníci měli možnost využít nabídky k prohlídce okolí Olomouce po skončení sjezdu.

Organizace obou konferencí byla svěřena členům olomoucké pobočky České společnosti chemické a na jeho přípravě se podílela také Univerzita Palackého a Magistrát Statutárního města Olomouce.

Autoři této zprávy by chtěli poděkovat všem, bez nichž by vše nemohlo proběhnout. Bez nadšených lidí z organizačního a vědeckého výboru, podpory Univerzity Palackého, Magistrátu Statutárního města Olomouce a sponzorů by nebylo snadné setkání uskutečnit. Snad je nám všem odměnou spokojenost a poděkování účastníků. Jsme si sami vědomi toho, že jsme možná mohli více využít přítomnosti prof. Lehna k diskusi s ním např. formou kulatého stolu, možná jsme mohli dát ještě více prostoru mladým, představit laureáty jednotlivých cen, které jim společnost v loňském a letošním roce udělila apod. Necht' jsou nám poučením vhodně či nevhodně zvolené plenární přednášky i vlastní model sjezdu a všechny tyto diskutované věci ať jsou i inspirací do dalších sjezdových jednání.

Závěrem lze vyslovit přání, aby všichni účastníci letošního sjezdu vzpomínali na Olomouc v dobrém. Ať je v příštím roce 61. sjezd českých a slovenských chemiků ve Vysokých Tatrách stejně úspěšný.

Jitka Ulrichová
Vilím Šimánek

Hanušova medaile profesorům Univerzity Palackého v Olomouci Janu Lasovskému a Richardu Pastorkovi

V pondělí 1.9.2008 byly na zahájení 60. jubilejního sjezdu Asociací českých a slovenských chemických společností předány předsedkyní České společnosti chemické Jitkou Ulrichovou Hanušovy medaile za významné výsledky v chemickém výzkumu profesorům Univerzity Palackého v Olomouci Janu Lasovskému a Richardu Pastorkovi.

Prof. RNDr. Jan Lasovský, CSc. (65), ukončil vysokoškolská studia v r. 1966 ve specializaci Analytická chemie na Přírodovědecké fakultě Univerzity Palackého. Od roku 1969 byl přijat jako odborný asistent na nově vzniklou katedru fyzikální chemie. V roce 1977 obhájil kandidátskou dizertační práci zaměřenou na fyzikálně-chemické studium rovnováh komplexních sloučenin. Habilitace docentem pro obor fyzikální chemie proběhla v roce 1990 na Přírodovědecké fakultě Masarykovy univerzity v Brně, tamtéž v roce 2000 byl jmenován profesorem pro obor fyzikální chemie. Ve dvou funkčních obdobích 1997 až 2003, kterým předcházelo období let 1994–1997, kdy vykonával funkci proděkana, byl děkanem Přírodovědecké fakulty UP. Ve vědecké práci se prof. Lasovský postupně orientoval na využívání fyzikálně-chemických metod pro studium komplexních rovnováh, studium mechanismu micelární katalýzy a studium chemiluminiscence. Výsledky publikoval v 95 původních sděleních. Prof. Lasovský rovněž úspěšně spolupracoval s praxí, čehož výsledkem bylo 15 autorských osvědčení a 16 výzkumných zpráv. V pedagogické práci postupně svými přednáškami pokrýval celou oblast fyzikální chemie, tak jak postupně vedle základního magisterského studia analytické a anorganické chemie přibývalo magisterské studium fyzikální chemie, doktorské studium fyzikální chemie. Od přednášek základního kursu fyzikální chemie přes kvantovou chemii, chemickou strukturu, heterogenní systémy až po přednášky jednoznačně blízké jeho odborné zaměření – reaktivitě excitovaných stavů a radikálů a studiu komplexních sloučenin v roztoku. Jako pomůcku ke svým přednáškám vydal 5 titulů vysokoškolských skript. Po celou dobu svého pedagogického působení vedl řadu diplomových a bakalář-

ských prací. Pod jeho vedením bylo úspěšně obhájeno 5 doktorských prací z oboru fyzikální chemie. Prof. Lasovský byl vůdčí osobností katedry v době, kdy se katedra výraznou měrou podílela na získání akreditací 3 bakalářských, 3 magisterských a 1 doktorského studijního oboru. Vedl kolektiv, který získal akreditaci pro habilitační a profesorská řízení v oboru fyzikální chemie.

Prof. RNDr. Richard Pastorek, CSc. (68) nastoupil jako asistent na Katedru anorganické a fyzikální chemie PŘF UP v Olomouci v roce 1963. Kandidátskou dizertační práci „Komplexy prvků vzácných zemin s aromatickými α -acyloinoximy a aromatickými N,N' -dioxidy“ obhájil na VŠCHT Praha v roce 1977. Docenturu v oboru anorganická chemie získal na PŘF UP v Olomouci v roce 1996 a univerzitním profesorem se stal tamtéž v roce 1997. Pedagogická i vědecká kariéra prof. Pastorka je dlouhodobě spjata s Katedrou anorganické chemie PŘF UP v Olomouci, kde také v letech 1990 až 2006 působil na pozici vedoucího katedry. Za toto pracovní plodné období vychoval přes 30 diplomantů a 5 doktorandů. V oblasti pedagogické vedl, nebo stále vede, přednášky z obecné chemie, termické analýzy a koordinační chemie, semináře z pokročilé anorganické chemie a oborové semináře pro své doktorandy. Je autorem 62 publikací v zahraničních a 85 publikací v domácích vědeckých časopisech, spoluautorem 14 skript a 1 monografie. V konkrétnějším přiblížení se zabýval syntézou a studiem komplexních sloučenin prvků vzácných zemin s organickými N,O-donorovými ligandy, posléze koordinačními sloučeninami niklu a kobaltu s N-, O-, S- a P-donorovými ligandy. V současnosti se zabývá studiem dithiokarbamatových komplexů niklu s heterogenní koordinační sférou, kde studuje jejich možné využití jako katalyzátorů hoření uhlí. Mezi jeho specializace patří metody termické analýzy.

Oba laureáti jsou dlouholetými členy ČSCH a řadu let pracovali ve výboru olomoucké pobočky. Jejich ocenění jedním z nejvyšších vyznamenání ČSCH je jak uznáním jejich přínosu k rozvoji chemie v naší zemi, tak i uznáním pedagogické práce ve výchově vysokoškolských chemiků.

Tatána Nevěčná
Vilím Šimánek

Odborná setkání

40. ročník Mezinárodní chemické olympiády 12.–21. 7. 2008, Budapešť, Maďarsko

Letošní jubilejní 40. ročník Mezinárodní chemické olympiády (IChO) se konal 12.–21. 7. 2008 na Univerzitě Loránda Eötvöse v Budapešti. Maďarsko se tak již po čtvrté v historii této soutěže stalo hostitelskou zemí. Od posledního ročníku, který pořádalo v Budapešti v roce 1987, se však mnohé změnilo. Kromě politických změn v Maďarsku stojí za zmínku impresivní počet účastníků: letos



soutěžilo 256 soutěžících z 68 států. Pro srovnání: prvního ročníku IChO, který se konal v roce 1968 v Praze, se účastnily pouze 3 státy (Polsko, Maďarsko a Československo), zmíněného ročníku 1987 pak 26 zemí.

Připomeňme, že v Mezinárodní chemické olympiádě (IChO) reprezentují každý ze zúčastněných států maximálně 4 nejlepší gymnaziální chemici. Výběr českého reprezentačního týmu probíhal tradičně ve třech kolech. Z Ústředního kola Chemické olympiády (výborně



Foto: Zleva: Pavel Coufal, Alan Liška, Daniel Hollas, Petr Cígler, Flora Peřovská, Petr Stadlbauer, Petr Motloch

zorganizovaného letos v lednu na Ostravské univerzitě) postoupilo prvních 16 studentů do týdenního teoretického soustředění. Teoretické soustředění (konané na VŠCHT Praha pod vedením RNDr. Petra Holzhausera) spočívalo v řadě přednášek z různých oborů chemie, tematicky zaměřených na přípravné úlohy. Prvních 8 studentů z teoretického soustředění bylo pak pozváno i na soustředění praktické (konané na PŘF UK v Praze pod vedením doc. RNDr. Pavla Coufala, Ph.D.), kde se soutěžící během dalšího týdne procvičili v praktických laboratorních dovednostech. Po náročném trojboji byl reprezentační tým vybrán následovně:

Daniel Hollas, student 4. ročníku Gymnázia v Hranicích na Moravě

Alan Liška, student 4. ročníku Gymnázia J. Heyrovského v Praze

Petr Motloch, student 3. ročníku Gymnázia P. Bezruč ve Frýdku-Místku

Petr Stadlbauer, student 4. ročníku Gymnázia J. Opletala v Litovel

Spolu se studenty tvořili český tým ještě dva mentoři – Petr Cígler, Ph.D. ze Scripps Research Institute (Kalifornie, U.S.A.) a doc. RNDr. Pavel Coufal, Ph.D. z PŘF UK v Praze.

Slavnostní zahájení za účasti nejvyšších akademických a státních činitelů se konalo ve slavném divadle Madách a pokračovalo rautem v areálu Univerzity Loránda Eötvöse. Po zahájení se cesty studentů a mentorů oddělily, mentoři byli soustředěni na Margaretině ostrově přímo na Dunaji v centru Budapešti, zatímco pro studenty bylo připraveno zázemí v nedalekém městě Gödöle. Mentoři kontrolovali připravenost laboratoří, seznamovali se s praktickými soutěžními úlohami a překládali je do národních jazyků. Studenti se mezitím kromě kulturního progra-

mu seznamovali s pravidly bezpečnosti práce. Následující den si svoji připravenost mohli ověřit během praktické části, na jejíž vypracování je vyhrazen čas 5 hodin. Další den nabírali studenti energii na proslaveném Balatonu. Následovalo řešení teoretických úloh v rozsahu dalších pěti hodin. Po dokončení soutěžní části programu je možné opět spojit studentskou a mentorskou část delegace. V Budapešti došlo k tomuto setkání v rámci párty na parníku plující po Dunaji. Následující dny se již pro studenty nesly v relaxačně-rekreačním duchu. Porota ale ještě musela opravit studentská řešení (hodnocení provádí nezávisle autoři i mentoři, jeden den je pak vyhrazen na „licitaci“ konečných bodových zisků).

Závěrečný ceremoniál se konal v moderní prostorné hale Univerzity Loránda Eötvöse. Ani na tomto ceremoniálu nesměly chybět významné osobnosti maďarského akademického a politického světa. Kulturní program trochu pokulhával kvůli poruchám techniky, ale díky očekávání výsledků udržel všechny účastníky napnuté až do posledního okamžiku.

Úlohy letošního ročníku byly ve srovnání s minulými ročníky náročnější, což se projevilo v celkově nižší úspěšnosti řešení. Soutěžící měli za úkol rozlousknout problémy sahající od elektrochemických rovnováh až po komplikovanou stereoselektivní syntézu léčiva Vinpocetinu, objeveného v Maďarsku. V praktické části měli za úkol připravit pentaacetát glukopyranosy a pomocí tenkovrstvé chromatografie optimalizovat podmínky jeho syntézy, dále určit cerimetrickou titrací stechiometrii komplexu vznikajícího reakcí žluté krevní soli se Zn^{2+} a náročnou úlohu z kvalitativní analýzy. Soutěžní úlohy stejně jako přípravné úlohy je možné najít na stránkách www.icho.hu. Pro lepší představu o charakteru a náročnosti Mezinárodní chemické olympiády jednu z teoretických úloh uvádíme.

Naši studenti letos dopadli již tradičně dobře, získali tři medaile a jeden diplom za úspěšné řešení:

Alan Liška	stříbrná medaile
Daniel Hollas	bronzová medaile
Petr Motloch	bronzová medaile
Petr Stadlbauer	úspěšný řešitel

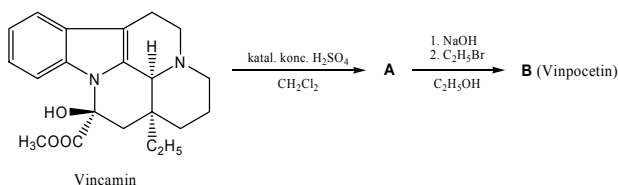
Absolutním vítězem soutěže se stal Yongping Fu z Číny, přičemž Čína a Rusko získali 4 zlaté medaile. 41. ročník Mezinárodní chemické olympiády se příští rok bude konat ve Velké Británii na univerzitách v Cambridge a Oxfordu.

Gratulujeme našim reprezentantům k dosažení výborných výsledků a věříme, že i příští ročník IChO bude pro Českou republiku úspěšný.

*Petr Cígler, head mentor
Petr Holzhauser, předseda ÚK ChO*

Úloha č. 3 ze 40. IChO: Syntéza léčiva Vinpocetinu

Vinpocetin (Cavinton[®], Calan[®]) je jedním z nejlépe prodávaných léčiv vyvinutých v Maďarsku. Jeho příprava vychází z neutrálního prekurzoru (+)-vincaminu (C₂₁H₂₆N₂O₃), který se izoluje z barvínku menšího, *Vinca minor*. Přeměna (+)-vincaminu na vinpocetin probíhá ve dvou stupních:



Všechny sloučeniny (**A** až **F**) jsou čisté enantiomery.

- Elementární analýza **A**: C 74,97 %, H 7,19 %, N 8,33 %, O 9,55 %.
- **B** má 3 další stereoisomery.
- a) Navrhněte strukturu intermediátu **A** a vinpocetinu (**B**).

Studium metabolismu každého léčiva je důležitou součástí jeho charakterizace. Existují 4 hlavní metabolity, které se tvoří z vinpocetinu (**B**): **C** a **D** vznikají hydrolytickou nebo hydratační reakcí, zatímco **E** a **F** jsou produkty oxidace.

Poznámky:

- Kyselost metabolitů se snižuje v pořadí **C** >> **E** >> **D**. **F** neobsahuje žádný kyselý vodík.
- **C** i **E** tvoří další 3 stereoisomery, zatímco **D** i **F** tvoří 7 dalších stereoisomerů.
- **F** je pentacyklický zwitterion (obojetný ion) a má stejné elementární složení jako **E**: C 72,11 %, H 7,15 %, N 7,64 %, O 13,10 %.
- **E** vzniká z **B** po ataku v elektronově bohaté části molekuly.
- Přeměna **B** na **D** je regioselektivní i stereoselektivní.
- b) Pro každý z metabolitů **C**, **D**, **E** a **F** navrhněte jednu *možnou* strukturu!
- c) Nakreslete rezonanční strukturu **B**, která vysvětluje regioselektivní vznik **D** a je z ní patrné, že nevzniká druhý regioisomer.

Diskuse

Chtěl bych upozornit na některé terminologické problémy, které přetrvávají po dlouhou dobu.

Bezrozměrná či bezrozměrová veličina?

Podíváme-li se do pravidel českého pravopisu, najdeme za sebou dvě slova: **rozměrný a rozměrový**. Je patrné, že každé toto slovo znamená něco jiného. Mohu mít rozměrný nábytek, který při stěhování nemohu dostat do bytu, aniž bych boural dveře, a řada lidí mužského i ženského pohlaví mohou mít více nebo méně rozměrné zadní části těla. To se týká i problému dopravy rozměrných předmětů. Rozměrný tedy znamená mající velké rozměry, rozsáhlý, rozlehlý apod. Z tohoto hlediska je nutné posuzovat význam uvedených slov „rozměrný či rozměrový“ v dalším kontextu.

V matematice, fyzice a chemickém inženýrství se často provádí „rozměrová analýza, rozměrový rozbor“, hovoří se o „rozměrových symbolech a rozměrových exponentech“. Zde by asi většinu odborníků nešlo slovo „rozměrná analýza, rozměrný rozbor, rozměrný symbol, rozměrný exponent“ příliš dobře z úst. Proto veličina nemůže být bezrozměrná, jak se někdy uvádí, ale bezrozměrová. Někteří pracovníci uvádějí jako argument, že se tomu tak učili na střední škole. Zde bych chtěl ale oponovat, protože ve většině středoškolských učebnic a tabulek tomu tak není a hovoří se o bezrozměrových veličinách (např. Mikulčák J.: Tabulky matematické, fyzikální a chemické

pro střední školy. Prometheus, Praha 1988. Svoboda E. a kol.: Přehled středoškolské fyziky. Prometheus, Praha 1998, Výkladový slovník fyziky, Prometheus, Praha 1999 aj.).

Naštěstí metrologové, kteří překládali normy ISO 31 Quantities and units (Veličiny a jednotky), část 0: General principles (Všeobecné zásady), část 5: Electricity and magnetism (Elektřina a magnetismus), část 8: Physical chemistry and molecular physics (Fyzikální chemie a molekulová fyzika) (jsou dostupné překlady jako ČSN ISO 31-0, ČSN ISO 31-5 a ČSN ISO 31-8) používají důsledně termín „bezrozměrová veličina“ (veličina s rozměrem jedna). O bezrozměrové veličině se hovoří i v normě ČSN 01 0115 Mezinárodní slovník základních a všeobecných termínů v metrologii.

Myslím si, že by se v tomto směru neměli někteří chemici plést do práce metrologům a měli by důsledně přejímat jejich terminologii a hovořit jen o bezrozměrových veličinách.

Referenční nebo referenční elektroda?

Tak to je zvláštní libůstka. Ve fyzikálně-chemické a analytické literatuře najdeme jak termín „referenční elektroda“ (např. Brdička, Moor, Holzbecher a Churáček aj.), tak i „referenční elektroda“ (Hála a Reiser, Vodrážka, Malijevský aj.). I v současné době je situace obdobná, takže se v literatuře střídavě hovoří jak o referenčních, tak i refe-

rentních elektrodách. U firem (např. Merck, WTW, Hach-Lange), nabízejících různé elektrody, převládá název referenční elektroda, což kvitují s povděkem a doporučují, aby nakupující navštívil příslušného referenta, zda by při koupi referenční elektrody neposkytnul nějakou slevu. Referent se jistě bude touto možností zabývat a při nákupu většího počtu referenčních elektrod nějakou slevu poskytne. V analytické chemii je situace jednodušší. Tam se bez problému hovoří výhradně o referenčních roztocích, referenčních materiálech, referenčních metodách, referenčních etalonech, referenčních vzorcích, tedy všude tam, kde jde o nějaké porovnání, o nějaký vztah k něčemu. Protože oba termíny jsou uváděny v odborné literatuře o elektrochemii přibližně se stejnou četností, pokusil jsem se zamyslet nad oběma termíny a posoudit tak jejich oprávněnost.

Podle mého názoru by nemělo být rozhodující, kde a jak byl autor odborně vychován a podle toho pak preferuje ten či onen název. Terminologie by měla vycházet ze základních jazykových poznatků získaných samostatným studiem definice cizích slov v českém jazyce, bez ohledu na to, jak který významný odborník použil ten nebo onen výraz ve své publikaci, často automaticky jen z tradičního hlediska. Je nutné zamyslet se nad tím, co píšu.

Podíváme-li se do Akademického slovníku cizích slov (Academia, Praha 1997) a i jiných encyklopedických slovníků cizích slov, zjistíme, že „referenční“ znamená z odborného hlediska „porovnávací, porovnatelný, vztahový, systém, k němuž je vztážen hodnocený jev“. A takto právě funguje elektroda argentchloridová, kalomelová aj. Dále ve slovníku uvedena slova *referent*, *referentka*, *referentský*, *referentství* apod. znamenají ovšem něco docela jiného. *Samostatné slovo „referentní“ s vysvětlením významu tohoto slova jsem nikde nenašel. To se týká i dalších*

slovníků (Encyklopedický slovník. Academia, Praha 1982. Malá československá encyklopedie. Academia, Praha 1987. Slovník spisovného jazyka českého. Academia, Praha 1989. Klimeš L.: Slovník cizích slov. SPN, Praha 1981. Slovník cizích slov. Ottovo vydavatelství, Praha 2000). V uvedené literatuře nacházíme názvy referenční systém (systém, k němuž je vztážen hodnocený jev), referenční vzorek, referenční interval, referenční plocha, referenční skupina aj. Pokud se týká slova „referenční“, pak se v této souvislosti uvádějí pouze slova referent (zpravodaj, řečník, pracovník referátu), referentský, referentství (činnost referenta) a referentstvo (sbor referentů).

Obdobně se v technických slovnících anglicko-českých termín „reference electrode“ většinou překládá jako „referenční elektroda“ a v technických slovnících německo-českých obdobně termín *Bezugselektrode* (např. Elman J., Michalíček V.: Anglicko-český technický slovník. Sobotáles, Praha 2003. Česko-anglický technický slovník. SNTL, Praha 1992. Německo-český vědecko-technický slovník. Littera, Brno 1997.)

Nutno dodat, že v encyklopediích existují i výjimky, které jsou však podle mého názoru v menšině. Mezi výjimky patří např. Všeobecná encyklopedie. Díl 3. Dům OP Diderot, Praha 1997 sice s termínem referenční elektroda, ale samostatně význam slova referenční není uveden.

Pokusil jsem se o jazykový výklad termínů „referenční“ a „referentní“ a doporučuji, aby podle mého názoru nesmyslný termín „referenční elektroda“ vymizel z chemické literatury. Doufám jen, že se někteří referenti obchodních společností, referenti úřadů a referenti ministerstev nepostaví proti tomu, aby tak zachránili svůj průnik do vědy a techniky.

Pavel Pitter
emeritní profesor VŠCHT

Zprávy

Medaile Ministra školství, mládeže a tělovýchovy předána doc. Ing. Františku Štěpánkovi

Dne 27.6.2008 byla náměstkem ministra pro vysoké školy prof. Ing. Vlastimilem Růžičkou, CSc. slavnostně předána Medaile Ministra školství, mládeže a tělovýchovy nadějněmu vědci doc. Ing. Františku Štěpánkovi, Ph.D. Doc. Štěpánek jako jediný z mladých českých vědeckých pracovníků získal prestižní grant Evropské výzkumné rady (ERC) v rámci programu IDEAS 7. RP, který je zaměřený na podporu nejtalentovanějších vědců (Bulletin 391/str. 86). Událost byla spojena se zahájením tohoto projektu a otevřením Laboratoře chemické robotiky na Vysoké škole chemicko-technologické v Praze (VŠCHT Praha). Mediální akce se zúčastnili různí hosté, mimo jiné i zástupce Evropské komise (viz foto).

Pro realizaci projektu s názvem CHOBOTIX (Chemical Processing by Swarm Robotics) si doc. Štěpá-



Zástupce Evropské výzkumné rady Kris Piot a rektor VŠCHT Praha doc. Josef Koubek při slavnostním otevření nové laboratoře

nek vybral VŠCHT Praha díky technickému a intelektuálnímu zájmu. Administrativní aspekty podání návrhu projektu, právní a finanční vyjednávání o podmínkách uzavření Grantové dohody s Evropskou komisí, včetně organizace slavnostního zahájení zajišťovala pod vedením Anny Mittnerové kancelář KAMPUŠ, zřízená při Oddělení pro vědu a výzkum VŠCHT Praha. Tým této kanceláře bude zajišťovat i manažerskou podporu projektu po dobu jeho řešení. Více informací o projektu a jeho administrativním zajištění je možné získat na webových stránkách <http://www.vscht.cz/chobotix/Site/News.html> a www.vscht.cz/homepage/veda/index/Profil_vav/kampus.

Hana Bartková

Tisková zpráva
Praha 17.9.2008

Unipetrol RPA má tři nové jednatele



Skupina UNIPETROL posílila nejvyšší vedení dceřiných společností Unipetrol RPA. Do funkcí jednatelů Unipetrolu RPA byli nově jmenováni Francois Vleugels, Arkadius Kotlicki a Wojciech Ostrowski. Společnost Unipetrol RPA bude mít po těchto změnách pět jednatelů.

Jednateli společnosti Unipetrol RPA jsou od konce srpna Francois Vleugels, který je současně předsedou představenstva Unipetrolu a.s., a Arkadiusz Kotlicki, člen představenstva Unipetrolu, a.s.

Místopředseda představenstva Unipetrolu Wojciech Ostrowski byl do funkce jednatele Unipetrolu RPA jmeno-

ván s účinností od 1. října 2008.

Jednateli Unipetrolu RPA i nadále zůstávají Czesław Adam Bugaj (náměstek generálního ředitele koncernu PKN Orlen) a Ivan Ottis (člen představenstva Unipetrolu a.s.).

Představenstvo Unipetrolu a.s., které zastupuje valnou hromadu Unipetrolu RPA, dále přijalo rezignaci dosavadního jednatele Petra Sosika. Ten i nadále zůstává ve společnosti Unipetrol RPA, a to ve funkci ředitele obchodní jednotky Dodavatelský řetězec.

Společnost Unipetrol RPA vznikla 1. srpna 2007 sloučením společností Chemopetrol a Unipetrol Rafinérie. Nástupnická Unipetrol RPA (zkratka RPA znamená: rafinérie, petrochemie, agrochemie) je společností s ručením omezeným a jejím jediným vlastníkem je Unipetrol a.s. O změně zakladatelské listiny Unipetrolu RPA, konkrétně o zvýšení počtu jednatelů z dosavadních tří na pět, rozhodla mateřská společnost Unipetrol a.s. dne 5.9.2008.

UNIPETROL, a.s., je skupinou společností, které působí v petrochemickém průmyslu v České republice. V roce 2005 se stal UNIPETROL součástí skupiny PKN ORLEN, která je největším zpracovatelem ropy ve střední Evropě. Skupina UNIPETROL se zaměřuje především na zpracování ropy, distribuci pohonných hmot a na petrochemickou výrobu. Ve všech těchto oblastech je skupina UNIPETROL významným hráčem v České republice i na středoevropském trhu. V České republice zaměstnává zhruba 4500 lidí, k nejvýznamnějším společnostem patří také z hlediska obrátu (téměř 89 mld. Kč za rok 2007).

Kontakt: Blanka Růžicková, tiskové oddělení
UNIPETROL, a.s., Telefon: 225 001 407, 731 881 111
E-mail: blanka.ruzickova@unipetrol.cz

Akce v ČR a v zahraničí

rubriku kompiluje Lukáš Drašar, drasarl@centrum.cz

Rubrika nabyla takového rozsahu, že ji není možno publikovat v klasické tištěné podobě. Je k dispozici na webu na URL <http://www.konference.wz.cz/> a <http://www.csch.cz/akce9909.htm>. Pokud má některý čtenář

potíže s vyhledáváním na webu, může se o pomoc obrátit na sekretariát ČSCH. Tato rubrika nabyla již tak významného rozsahu, že ji po dohodě přebírají i některé zahraniční chemické společnosti.

Střípky a klípky o světových chemících

Carl Djerassi

Djerassiho rodiče Samuel Djerassi a Alice Friedmanová (oba Židé) se poznali za svých studií medicíny ve Vídni. Usadili se v Sofii, rodném domě manžela. Dr. Djerassi si postupně vybudoval výnosnou praxi. Před narozením syna se manželka přesunula do Vídně, kde se Carl dne 29. 10. 1923 narodil. Vrátili se do Sofie, ale po letech se manželé rozvedli. Matka se synem žila ve Vídni, kde Carl

navštěvoval reálné gymnázium. Po obsazení Rakouska nacistickým Německem převezl otec syna do Sofie, kde Carl chodil na American College. Matka v Londýně zařídila vízum do USA a na italské lodi REX se roku 1939 se synem přeplavila z Janova do New Yorku k příbuzným. V Americe mohla být zaměstnána jen jako asistentka lékaře. Carl studoval na Newark Junior College (New Jersey), díky stipendiu pokračoval na Kenyon College v Gambier (Ohio) a končil s vyznamenáním. Během studií ho zajíma-

la organická chemie, a proto nastoupil u farmaceutické firmy CIBA v Summitu (New Jersey) do skupiny antihistaminik. Roku 1945 Djerassi získal americké občanství a také doktorát z chemie na univerzitě v Madisonu (Wisconsin) na základě disertační práce o steroidech pod vedením Alfreda L. Wildse. Po krátkém působení u firmy Ciba přešel Dr. Djerassi k firmě Syntex v Mexico City. Technickým ředitelem byl George Rosenkranz, bývalý spolupracovník profesora Leopolda Ruzicky na technice v Curychu. Rosenkranz a Djerassi se rozhodli propracovat syntézu kortisonu, o kterém bylo známo, že je účinný proti revmatické artritidě. Doposud byl kortison připraven kolektivem Lewis H. Saretta u firmy Merck mnohastupňovou syntézou z deoxycholové kyseliny, získávané z hovězí žluči (1948). Rosenkranz s Djerassim navázali na zkušenosti R. E. Russela, který u Syntexu syntetizoval hormon progesteron z diosgeninu, z kořene mexických lián rodu *Dioscorea*. Tato syntéza kortisonu, uskutečněná roku 1951, je kratší než Sarettova a vycházela z levného rostlinného zdroje-diosgeninu. Ihned po dokončení syntézy zaslali autoři vzorek svého kortisonu do Basileje profesorovi Tadeusi Reichsteinovi, který na základě směsného bodu tání s originálním kortisonem potvrdil syntetický úspěch obou autorů. Brzy potom Djerassi, Ringold a Rosenkranz publikovali kratší syntézu kortisonu z hekogeninu, z odpadu při výrobě sisalu z agáve sisalové. Ve stejném období popsali i další autoři syntézu kortisonu, dokonce totální (R. B. Woodward a L. H. Sarett). Roku 1952 na konferenci o steroidech v New Hamptonu (New Hampshire) se Djerassi s Woodwardem, Sarettem a Storkem domluvili, že si „vystřelí“ z účastníků konference. Sestavili zprávu dvou fiktivních autorů z Harvardovy univerzity o novém rostlinném steroidu, neohamptogeninu, jehož struktura, až na absenci hydroxyskupiny v poloze 3, souhlasila s kortisonem. Potom profesor Woodward, s křídou u tabule, prezentoval přeměnu domnělého neohamptogeninu na kortison tak přesvědčivě, že posluchači poznali, že jde o žert, až na konci přednášky¹. Vrcholem Djerassioho činnosti u firmy Syntex byla syntéza 17 α -ethynyl-19-nortestosteronu, který se ukázal jako první kontraceptivum s názvem norethisteron (norethindron). Djerassi je proto právem pokládán za „otce pilulky“. Roku 1952 Djerassi odešel na Wayne University v Detroitu a roku 1959 přijal profesuru na Stanford University v San Francisku. Přitom spolupracoval s firmou Syntex, která výborně prosperovala. Roku 1972 Djerassi se Syntexem skončil a přeorientoval se na výzkum pesticidů ve firmě Zeecon v Stanford Industrial Park. Z obou spoluprací získal nemalé finanční prostředky.

Djerassi publikoval přes tisícovku prací, je průkopníkem optické rotační disperze, cirkulárního dichroismu, hmotnostní spektrometrie a nukleární magnetické rezonance při řešení struktury alkaloidů a triterpenů z mexických kaktusů a steroidů z mořských organismů. Profesoru Djerassimu se dostalo mnoha ocenění a čestných doktorátů, dokonce i z evropských vysokých škol. V Rakousku vydali

k jeho osmdesátinám poštovní známku.

Djerassi se oženil už ve dvaceti se čtyřiačtyřicetiletou Virginii (příjmení neuvádí)^{1,2}, ale po šesti letech se rozvedli. V druhém manželství s Normou Lundholmovou měli syna Dalea, který se stal filmovým dokumentaristou, a dceru Pamelu (ve 25 letech spáchala sebevraždu). Po smrti Pamelu založil Djerassi poblíž Woodside v Kalifornii rezidenci pro umělce, kteří této velkorysé možnosti hojně využívali.

Roku 1960 si manželé vybudovali v Portola Valley sídlo s názvem SMIP – (akronym ze Syntex Made it Possible, ale někteří přátelé to četli: „Sexy Man Invents Pill“ nebo „See Me In Private“). Zde si z honoráře za monografii o ORD pořídili bazén s nápisem „Built By Optical Rotatory Dispersion“. Po rozvodu roku 1975 se Djerassi oženil s mnohem mladší profesorkou anglické literatury Dianou Middlebrookovou (zemřela roku 2007).

V mládí utrpěl Djerassi úraz při lyžování. Později ho trápila tuberkulóza kolenního kloubu a nepomáhaly, jak píše², ani dva tucty aspirinů denně. Roku 1957 se podrobil operaci, jejímž následkem byla trvalá rigidita levého kolena. Přesto profesor trochu lyžoval, dost cestoval a účastnil se vědeckých konferencí. Na akci o steroidních hormonech roku 1967 v Amsterdamu v přednášce promítl i hmotnostní spektrum cholesterolu ze žlučnickového kamene po své vlastní operaci. V Praze přednášel už roku 1956 a Ústav organické chemie a biochemie ČSAV profesora Františka Šorma navštívil i v pozdějších letech. Při prvním pobytu se s manželkou zúčastnil operního představení Její pastorkyňa. Památce F. Šorma věnoval roku 1991 publikaci o novém mořském steroidu s názvem Šormosterol³.

Djerassi byl znalcem a sběratelem malířských děl, zvláště si oblíbil obrazy Paula Kleea. Po skončení pedagogické a vědecké činnosti se zabýval psaním poezie, vytvořil i dvě autobiografie^{1,2} a další. Mimo jiné to byly: Cantor's Dilemma (z vědeckého prostředí), The Futurist and Other Stories; The Pill, Pigmy Chimps and Degas' Horse (v překladu Die Mutter der Pille). Djerassi je autorem i několika divadelních her. První „An Immaculate Misconception“ byla přeložena do řady jazyků a roku 2006 byla dokonce vysílána rozhlasem na stanici Vltava pod názvem „Neposkvrnění“.

Miloslav Ferles, Eva Mašková

LITERATURA

1. Djerassi C.: *Steroids Made It Possible*. American Chemical Society, Washington, DC 1990.
2. Djerassi C.: *Die Mutter der Pille*. Haffmans Verlag, Zürich 1992.
3. Silva C. J., Djerassi C.: Collect. Czech. Chem. Commun. 56, 1093 (1991).
4. <http://www.djerassi.com>, staženo 19. května 2008.

Členská oznámení a služby

Docenti jmenovaní od 2.3.2008 do 28.5.2008

Doc. Ing. Mohamed Bakar, Ph.D.
pro obor technologie makromolekulárních látek, UTB Zlín

Doc. Ing. Tomáš Brányik, Ph.D.
pro obor biotechnologie, VŠCHT Praha

Doc. Ing. Libor Čamek, Ph.D.
pro obor metalurgická technologie, VŠB-TU Ostrava

Doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.
pro obor chemie a technologie ochrany životního prostředí, VUT Brno

Doc. Ing. Aleš Horna, CSc.
pro obor technologie makromolekulárních látek,
UTB Zlín/RADANAL Pardubice

Doc. Ing. Pavel Kotrba, Ph.D.
pro obor mikrobiologie, VŠCHT Praha

Doc. Ing. Jan Macák, CSc.
pro obor chemické a energetické zpracování paliv,
VŠCHT Praha

Doc. RNDr. Pavel Pospíšil, Ph.D.
pro obor biofyzika, UP Olomouc

Doc. Ing. Antonín Rek, CSc.
pro obor materiálové vědy a inženýrství,
VŠB-TU Ostrava/VTÚO Brno

Doc. Ing. Květoslav Růžička, CSc.
pro obor fyzikální chemie, VŠCHT Praha

Doc. RNDr. Pavel Stratil, Ph.D.
pro obor zemědělská chemie, MZLU Brno

Doc. Ing. Ivan Víden, CSc.
pro obor chemie a technologie ochrany životního prostředí,
VŠCHT Praha

Profesoři jmenovaní s účinností od 20. května 2008

Prof. Ing. Alena Čejková, CSc.
pro obor biotechnologie
návrh Vědecké rady Vysoké školy chemicko-technologické v Praze

Prof. Ing. Zdeněk Černošek, CSc.
pro obor chemie a technologie anorganických materiálů
návrh Vědecké rady Univerzity Pardubice

Prof. Ing. Jana Čopíková, CSc.
pro obor technologie potravin
návrh Vědecké rady Vysoké školy chemicko-technologické v Praze

Prof. Ing. Vladimír Filip, CSc.
pro obor technologie potravin
návrh Vědecké rady Vysoké školy chemicko-technologické v Praze

Prof. Ing. Pavel Hasal, CSc.
pro obor chemické inženýrství
návrh Vědecké rady Vysoké školy chemicko-technologické v Praze

Prof. Ing. Pavel Hradil, CSc.
pro obor organická chemie
návrh Vědecké rady Univerzity Palackého v Olomouci

Prof. Ing. Miloš Sedlák, DrSc.
pro obor organická chemie
návrh Vědecké rady Univerzity Pardubice

Prof. Ing. Helena Tichá, CSc.
pro obor chemie a technologie anorganických materiálů
návrh Vědecké rady Univerzity Pardubice

Evropský koutek

Druhý chemický kongres EuCheMS

Ve dnech 16. až 20. září 2008 se v Torinu uskutečnil druhý kongres evropských chemiků. Kongres navázal na tradici zahájenou před dvěma lety v Budapešti. Kongres byl kromě pořádající Italské chemické společnosti silně podpořen Národním spolkem chemiků Itálie, Londýnskou Královskou chemickou společností, Společností německých chemiků a Francouzskou chemickou společností.

V Torinu se sešlo přes 2000 účastníků, z nichž polovina byla pod 35 let a přes 150 pozvaných hostů. V programu vystoupili čtyři laureáti Nobelovy ceny P. Agre, R. H. Grubbs, H. Michel a K. B. Sharpless. Kromě

toho bylo prezentováno téměř 1500 posterů a 350 ústních sdělení během kongresového maratónu, který trval přes 100 hodin.

K nejzajímavějším přednáškám patřila letošní „EuCheMS Lecture“ přednesená prof. Martynem Poliakovem z University v Nottinghamu, který se zaměřil na reakce v superkritických „kapalinách“. Tato přednáška předvedla, že soudobá chemie může být kreativní, vědecky špičková, ale také orientovaná na praktické využití vědeckých výsledků.

Stojí za pozornost, že mezi přednášejícími byli i 3 Češi, prof. Jana Hajšlová (keynote speaker, VŠCHT Praha), prof. Jiří Barek (PřF UK Praha) a Ing. Ondřej Jurček

(VŠCHT Praha). Celková účast z ČR nebyla oslňující, čítající na necelých 30 chemiků.

Kongres jednal v mnoha paralelních sekcích a dlužno říci, že organizátoři zajistili naprosto bezchybný chod velmi složitého mechanismu. Možná i o mnoho složitějšího, než byl koncert moderní hudby, která jakoby měla původ v masivním zvuku tovární haly, do kterého se místy včleňoval „vítr z hor“ Jára Cimrmana a jindy názvuky mistr-

ných oratorií a riffů Franka Zappy.

Organizátorům, vedeným profesorkou Lorenzou Operti, patří naprosto absolutorium a vřelý dík. Kongres patřil odborně i společensky ke špičkovým událostem chemického roku. Na další pokračování série evropských kongresů se můžeme těšit mezi 29/8 a 2/9 2010 v Norimberku (<http://www.euchems-congress2010.org/>).

Pavel Drašar

Osobní zprávy

Prof. Miroslav Raab sedmdesátníkem

Nedávno oslavil svou sedmdesátku prof. RNDr. Miroslav Raab, CSc., pracovník Ústavu makromolekulární chemie AV ČR (kde ho také autor tohoto článku poznal), který si podle mého soudu zaslouží toto *laudatio* i přesto, že již několik let není členem České chemické společnosti, a navzdory tomu, že je vzděláním fyzik. Ostatně, v oboru polymerů se chemie a fyzika natolik prolínají, že fyzik se bez chemie neobejde a naopak.

Rozsah oslavencových zájmů, ať již vědeckých nebo mimovědeckých, je tak velký, že vzbuzuje obdiv. V oblasti vědecké se může pochlubit rozsáhlou publikační aktivitou v problematice polymerních materiálů (a vlastně materiálů všeobecně), na poli pedagogickém pak působením na Univerzitě Tomáše Bati ve Zlíně a také na Technické univerzitě v Liberci; významná je jeho činnost vědecko-popularizační (dá se říci, že je v tomto ohledu „vzácným ptáčkem“). Přitahují jej i oblasti netradiční, dalo by se říci kuriózní, např. tzv. molekulární gastronomie, tedy věda aplikovaná na příjemnou oblast mimovědeckou. Zajímá se i o lingvistiku obecně, českou i cizí; vzpomínám si, jak mi kdysi líčil, že když si neví rady s některým speciálním jazykovým problémem, chodívá na pivo do restaurace u Černého vola, kde se vždy nějaký vzdělaný a k pomoci ochotný cizinec vyskytne. Z těch mimovědeckých oblastí musím zmínit aktivity výtvarné (maluje pod pseudonymem *wurm*): jeho dílka lze nalézt jak zarámovaná na zdech našeho rekreačního zařízení, tak i porůznu v odborných časopisech. Má dar poutavě a vtipně přednášet a vyprávět – o vědě i o tom ostatním. Všeobecně se dá říci, že M. R. patří k těm renesančním lidem, kteří umějí vychutnat život ve všech jeho aspektech i absurditách. Pokud bych měl použít jediné slovo pro charakterizaci této svérázné osobnosti, pak snad „pábitel“. Podrobnější vylíčení jeho činností lze nalézt v rozhovoru, který nedávno poskytl časopisu *Plasty a kaučuk*, a který vřele doporučuji¹.

Letos v srpnu uspořádal pro své kolegy a přátele narozeninovou oslavu vskutku netradiční (měl jsem to štěstí, že jsem se mohl účastnit): pronajal jednak „salonní“ vagon v úzkokolejce na trati Jindřichův Hradec – Nová Bystřice, jednak dřevěnou bývalou drážní budovu, upravenou pro podobné účely vedle zastávky Hůrky „hlavní nádraží“ na zmíněné trati. Součástí oslavy byla živá dixielandová ka-

pela, opékání prasete, tanec apod. Společně jsem tam s ním obdivoval malou parní lokomotivku, kterou příslušná soukromá železnice zakoupila jako vyřazenou kdesi v Polsku a opravila, a která nesla hrdou cedulku „PKP – Fabryka lokomotywna Feliksa Dzierzinskiego“ (omlouvám se, pokud je to chybný pravopis). Ocenili jsme tu krásnou absurditu, že krvavý zakladatel Čeky pomohl po mnoha desetiletích vytvořit tak pohodovou atmosféru kdesi v jižních Čechách.

Mirku, do dalších let Ti přejeme mnoho zdraví, nápadů a elánu!

Jiří Podešva

LITERATURA

1. Čermák R., Navrátilová J.: *Plasty Kauč.* 45, 211 (2008).

80. narozeniny Ing. Jaromíra Škarky CSc. (* 12.9.1928)

V životech technických a vědeckých pracovníků, naplněných pracovními povinnostmi, psaním zpráv a publikací, se čas od času objevují osvěžující a inspirující údobí, jimiž jsou odborná setkání, konference a symposia. Mají velký význam pro povzbuzení k další odborné činnosti, podporují výměnu informací a umožňují vzájemná setkání odborníků. Jedním z aktivních organizátorů odborných setkání v České republice je i jubilant Ing. Jaromír Škarka.

Ing. Jaromír Škarka byl členem skupiny nadšených aktivních mladíků, kteří založili tradice národních a mezinárodních konferencí CHISA (Chemické Inženýrství, Strojnictví, Automatizace), a to v dobách, kdy nebylo jednoduché pořádat odborné akce, a zejména akce s účastí zahraničních odborníků. Sám jsem jel, jako vědecký aspirant, na 1. mezinárodní konferenci CHISA do Brna (nočním vlakem), abych viděl na vlastní oči „živé zahraniční odborníky“. Kongresy CHISA se staly uznávanými vědeckými kongresy světového významu, na nichž se v minulosti setkával „východní a západní svět“. Ing. Jaro-

mír Škarka byl jedním z členů kolektivu, který se o zavedení tradice těchto kongresů zasloužil, který svojí houževnatostí, pracovitostí, a někdy i tvrdohlavostí a umíněností, které projevoval, když dospěl k názoru, že některé z opatření je nutné, přispěl k realizaci těchto odborných akcí. Obětavým a trpělivým členem pracovního kolektivu, který zajišťoval odborná setkání, byla i jeho manželka, té chci také poděkovat. Později se stal Ing. Jaromír Škarka aktivní silou v organizaci národních konferencí APRO-CHEM (konference zaměřené na technickou chemii).

Chtěl bych na tomto místě poděkovat, nejen Ing. Jaromíru Škarkovi, ale všem členům pracovních kolektivů, za práci, kterou odvedli, aby zajistili konání uvedených kongresů, které hrály a hrají ve vědeckém životě České republiky v oblasti chemického inženýrství a technické chemie významnou úlohu. Práce členů kolektivu také nebyla jednoduchá. Na jedné straně museli zajistit organizačně setkání, často řešit i politicko-administrativní problémy, na straně druhé se museli vyrovnat s neukázněným a „akademickým“ chováním účastníků kongresů, kteří nerespektovali „pokyny pro autory“, zapomínali doklady, pletli čísla pokojů a vyvolávali jiné zmatky. Kolektivu,



Obr. 1. Ing. Jaromír Škarka s „ježkem“ nebo „krtkem“ na čištění ropného potrubí



Obr. 2. Ing. Jaromír Škarka s velbloudem, velbloud je vlevo, Ing. Škarka vpravo

jehož aktivní silou byl i Ing. Jaromír Škarka se dařilo, a daří, vytvářet na kongresech a konferencích prostředí, které bych charakterizoval jako „user friendly“.

Ing. Jaromír Škarka prožil mládí v Kyšperku (nynějším Letohradu). Byl (a je) nadšeným Sokolem. Cvičil na Sokolských sletech. Myslím, že sokolské heslo „ve zdravém těle – zdravý duch“ si přetvořil na heslo „ve zdravém těle – nezdolný duch“. Zdravé tělo měl a nezdolnost ducha v životě potřeboval a uplatnil. Po reálném gymnáziu v Kostelci nad Orlicí studoval na Vysoké škole chemicko-technologické v Praze, na katedře fyzikální chemie. Na této katedře chtěl pokračovat v postgraduálním studiu (v minulosti označovaném jako vědecká aspirantura), což mu nebylo umožněno. Přešel tedy jako vědecký aspirant na Výzkumný ústav acetylenové chemie v Novákách, kde obhájil titul CSc. Svoji profesionální dráhu pak svázal s organizací Chemoprojekt. Jeho životní dráha, bez jakýchkoliv pochyb, vyžadovala jak zdravé tělo, tak nezdolný duch. Pracoval na projektech souvisejících s vývojem petrochemie ve světě, a to nejen v Československé republice (výroba syntetického lihu, využití rafinérských plynů, petrochemické komplexy v Litvínově, Slovnaftu Bratislava a ve Spolaně Neratovice), ale i v krizových oblastech světa. Byl pověřován i úlohami v Jugoslávii, Egyptě, Iráku, Alžíru, Turecku a Pákistánu, a to i v rámci mezinárodních organizací. Jeho angažovanost v těchto oblastech ilustrují fotografie 1 a 2 ze Sýrie. Tyto aktivity vyžadovaly bez jakýchkoliv diskusí „jak zdravé tělo, tak nezdolný duch“. Prokázal, že obojí má, a prokazuje to i nyní.

Ing. Jaromír Škarka byl samozřejmě aktivní i v mezinárodních organizacích, např. ve skupině Loss Prevention (zábrana škodám) Evropské federace chemického inženýrství. Díky této aktivitě bylo např. v Praze v roce 2004 pořádáno 11. mezinárodní symposium EFCE o bezpečnosti chemických výrob.

Příklad aktivit Ing. Jaromíra Škarky by mohl být případně i rizikový precedens. Kdyby se některý z reforem a úsporčtivých politiků seznámil s aktivitami Ing. Jaromíra Škarky, mohl by dospět k názoru, že optimální doba odchodu mužů do důchodu je 90 let. Přeji Jaromírovi, aby mu jeho životní aktivita alespoň do 90 let vydržela.

Josef Horák

K rozloučení s RNDr. Jiřím Medkem, CSc.

Před rokem jsem blahopřál Dr. Medkovi k jeho 85. narozeninám a k jeho trvalé vědecko-výzkumné činnosti, o které jsem předpokládal, že v ní bude při své obdivuhodné aktivitě ještě dále dlouho pokračovat¹. Bohužel nečekaně zemřel 24. 7. 2008 ve věku 86 let, když ještě krátce před tím plný nových vědeckých myšlenek a výzkumných plánů pravidelně sám dojížděl svým vozem z domova na své pracoviště v Ústavu struktury a mechaniky hornin AV ČR, v němž byl od počátku své vědecké činnosti po dlouhá léta trvale zaměstnán.

Dr. Medek byl členem výboru Odborné skupiny pro

povrchovou a koloidní chemii v České společnosti chemické. Jeho hlavním zájmem bylo studium uhlíkatých látek a mikroporozity minerálů, z níž do chemické literatury přešla citace jeho jména jako Medkova rovnice. Publikoval řadu prací a očekávám, že ještě budou uveřejněny výsledky jeho dosud nepublikovaného posledního výzkumu. Nevádím zde podrobnosti o jeho činnosti, protože si je zájemci mohou vyhledat v literatuře a stručný přehled najdou např. ve vzpomínce k jeho 80. narozeninám².

Mimořádná osobnost Dr. Medka zůstane dlouho v paměti jeho přátel a spolupracovníků a výsledky jeho práce jistě budou cenným vodítkem pro jeho následovníky.

J. Kloubek

LITERATURA

1. J. Kloubek: Chem. Listy 101, 625 (2007).
2. J. Kloubek: Chem. Listy 96, 843 (2002).

Ing. Dr. Josef Arient, DrSc. (1922–2008)

Ve věku nedožitých 86 let se v květnu letošního roku uzavřel mimořádně pestrý a plodný život pana doktora Arienta, jak byl svými známými a spolupracovníky titulován Ing. Dr. Josef Arient, DrSc. Oklikou přes Prahu a půl Evropy se dostal ze Žlebů do Pardubic, aby s tímto městem chemie spojil téměř 59 let svého aktivního života.

Narodil se tři dny před Štědrým dnem roku 1922. Tatínek byl hudebníkem z povolání, vyučoval hře na různé nástroje, a tak jeho první dny a roky ovlivňovala hlavně hudba. Zkoušel hrát na kde co, ale prvním nástrojem, na němž už i vypomáhal v tatínkově orchestru, byla basa, pravda doplněná stoličkou, aby na ni malý muzikus dosáhl. V 10 letech se začal učit hře na klavír, a to tak důkladně a cílevědomě, že byl v roce 1942 přijat do klavírní školy prof. Klíra na Pražské konzervatoři. Mezi tím ovšem stačil vystudovat gymnázium v Čáslavi a najít jistou zálibu ve fyzice a chemii. První váhání mezi hudbou a technickými obory za něj po maturitě vyřešila válka, protože v Protektorátu Čechy a Morava byly vysoké školy zavřeny, zatím co konzervatoř, jako škola střední, měla vyučování povolené. Jeho radost ze studia hudby však trvala pouze dva měsíce, protože již 1. listopadu 1942 odjížděl s transportem „totálně nasazených“ mladých Čechů do Německa. Přes kratší pobyty v pracovních táborech v Berlíně a Falkenburgu byl poslán stavět bunkry pro ponorky v norském Trondheimu a posléze železniční trať v Narviku. Když se v květnu následujícího roku dostal na dovolenou domů, pokoušel se návrat co nejvíce oddálit, ale jen s částečným úspěchem, takže zbytek roku 1943 už opět pracoval v Berlíně. Naštěstí byla v té době německá mašinerie spojeneckými nálety už tak narušena, že se mu z ní v roce 1944 podařilo vyklouznout a vrátit se do Prahy. V pracovních táborech vyniklá vidina pokračování studia hudby na konzervatoři se ale rozplynula, protože i tato škola už byla zavřená. Hru na klavír proto studoval soukromě, ovšem při zaměstnání v pražské zasilatelské firmě Frýdl a Hampacher, kde se dočkal konce války.

Po osvobození musel už volbu mezi hudbou a techni-

kou rozhodnout sám. Promarněná válečná léta vyklonila miskou vah ve prospěch chemie, kterou pak na ČVUT studoval v mimořádném režimu pro válkou postižené ročníky do ledna 1948 s plynule navazující stáží u prof. F. Šorma. Tam se seznámil s řadou významných osobností naší chemie a vstřebal vzácný tvůrčí elán tohoto pracoviště. Během dvou let vypracoval doktorskou práci na téma „Synthesa 3,5,6- a 3,5,7-trimethyldodekanu“ a již v listopadu 1949 byl promován doktorem technických věd.

Vidina další výzkumné práce se ale rozplynula za pouhé dva týdny a mladý chemik na prahu vědecké kariéry byl poslán „do výroby“. Volba mezi Spolkem pro chemickou a hutní výrobu v Ústí nad Labem a vznikajícími Východočeskými chemickými závody v Rybitví u Pardubic padla na druhé pracoviště. Tehdejší ředitelem rybitevského závodu, Ing. J. Herynkem, byl zařazen na podnikové výzkumné pracoviště, které se ale hned od následujícího 1.1.1950 stalo Výzkumným ústavem Rybitví, jedním ze středisek Československých chemických závodů. Byl to ústav velkoryse a koncepčně budovaný od válečných let dr. V. Ettelem a v tu dobu v něm pracovalo již 350 zaměstnanců. V době překotných reorganizací byl za pouhý rok ústav změněn na samostatnou organizaci s názvem Výzkumný ústav organických syntéz a dr. J. Arient jmenován zástupcem Ing. M. Stodoly, pověřeného řízením ústavu. Nebylo mu ještě ani 29 let, když se v polovině následujícího roku stal prvním řádným ředitelem VÚOS a tuto funkci zastával dalších 19 let. V nelehkých podmínkách 50. a 60. let se mu podařilo ústav rozšířit na téměř 600 pracovníků a hlavně doplnit jeho strukturu tak, že byl schopen řešit i nejsložitější technologické úkoly. Vedle zrušení některých menších oddělení byl v ústavu bohužel ukončen i výzkum farmaceutické chemie, ale naopak byl převzat výzkum silikonů, částečně fluidní chemie, dočasně koloristika a hlavně vybudována oddělení automatizace, projekce, výpočetní techniky, nadstandardně vybavené prototypové dílny a podstatně posílena činnost dokumentační, patentová a technicko-informační. Vedle náročné řídicí činnosti se dr. J. Arient po celou dobu věnoval výzkumné práci v oboru heterocyklických a polycyklických barviv, od zřízení katedry organických barviv na VŠCHT v Pardubicích přednášel vybrané lekce tohoto studijního oboru a vychoval řadu vědeckých aspirantů. Velmi záhy navázal spolupráci s Ing. R. Zahradníkem, který pak dojížděl do Rybitví na pravidelné semináře „anthrachinonářů“. V roce 1970 byl ale z funkce ředitele odvolán a bylo mu nejprve umožněno pracovat ještě 4 roky v ústavu jako chemik. Pak byl ale přinucen ústav opustit úplně a dalších 15 let strávil v n.p. Fotochema v Hradci Králové, kde se zabýval – opět úspěšně – výzkumem barvotvorných složek pro barevnou fotografii. Ani po odchodu do důchodu nesošlžil ruce v klín a společně se svojí dcerou založili firmu Ing. Lea Tomášová, s.r.o., jako technicko-obchodní zastoupení švýcarské firmy W. A. Bachofen, s níž úzce spolupracoval ještě za dob řízení VÚOS.

Od svých 75 let se už věnoval jen své rodině. S manželkou prožili 58 roků života, naplněného poctivou prací a společnými ušlechtilými zájmy, z nichž na předním

místě byla samozřejmě hudba. Snad jen jednu zálibu provozoval sám – byl totiž vášnivým myslivcem. Vychovali dvě děti, z nichž starší syn v rané dospělosti bohužel zemřel, ale rodina dcery a celkem 5 vnoučat pro něj byli potěšením závěru života. A aby se jim na něj a jeho bohatý život dobře vzpomínalo, sepsal pro ně mimořádně poutavým a laskavým způsobem osobní memoáry.

J. Marhan a I. Herynk

Poděkování Ing. L. Tomášové za zapůjčení otcových osobních vzpomínek.

Takový byl Otto Exner

Bylo to jednoho jarního dopoledne roku 1985, kdy jsem poprvé v budově Ústavu organické chemie a biochemie tehdejší ČSAV navštívil prof. Otto Exnera, mého školitele-specialisty v rámci mé, v tehdejším žargonu vědecké aspirantury. Po zaklepaní na dveřích se skromnou vizitkou „Exner“ mě přivítal štíhlý muž noblesního vzhledu, s vyčesanými šedými kadeřemi, stále si pamatují na slušivé modré sako. Po nastínění svého tématu v tzv. vědecké výchově, určování struktur a konformací vybraných (*E*)- a (*Z*)-olefinů, jsme s panem profesorem začali hovořit o možných způsobech řešení. Téma dizertační práce vyplynulo totiž ze závěrů mé práce diplomové, což bylo určení empirických parametrů (*E*)-(*Z*)-isomerace pomocí mnohorozměrných statistických metod, tj. chemometricky¹. Lineární vztahy volných energií (LFER, linear free energy relationships), jak se chemometrii též říká, byly totiž jednou z domén vědeckého života Pana Profesora², např. práce o isokinetickém vztahu je světoznáma³, a tak ho celkově téma zaujalo i po této stránce a začal navíc vyprávět o určování konformací pomocí dipólových momentů, své další významné vědecké doméně. Kládl důraz na skutečnost, že dipólový moment je vlastnost molekuly, nikoliv metoda. A právě vektorový charakter dipólového momentu pak poskytuje žádanou informaci⁴. Skutečně, konformace jednoho páru (*E*)- a (*Z*)-isomerů byly takto v průběhu dizertačního snažení vyřešeny⁵, i když elektronová difrakce v plynné fázi se pro tento druh látek ukázala jako stěžejní. Nicméně výsledky našich pracovních schůzek se přenesly i do řešení problémů, které s mojí dizertací nesouvisely, a to jak do oblasti LFER vztahů⁶, tak i do řešení konformací aromatických amidinů⁷ a acylhalogenidů⁸ pomocí dipólových momentů, a to i díky unikátnímu DK-metru, který zkonstruoval doc. Všetečka, aspirant Otto Exnera z dob dřívějších, na Katedře organické a jaderné chemie PřF UK a kde jsem jako aspirant působil. V průběhu plynoucích let se naše setkávání přenesla často k Exnerům v Nedvězské ulici v Praze 10, ve Strašnicích, shodou okolností a k mé velké radosti do sousedství mého bydliště. Většina setkání byla ryze pracovních, a to zejména v době, kdy byl Pan Profesor v ÚOCHB AV ČR již na částečný úvazek a já byl již zaměstnán ve skupině chemie boru na ÚACH AV ČR. Z této doby pochází práce o určo-

ení směru dipólového momentu v tzv. *o*-karboranu⁹, jakož i elektronově-difrakční studie struktury a konformací 2-methyl methylbenzoátu¹⁰ za účelem potvrzení či vyvrácení obecně přijímaného konceptu sterické zábrany rezonance, čímž se Otto Exner v posledních letech velmi zabýval a já takovou studii pro Pana Profesora jako vždy velmi rád udělal, byť „mimo soutěž“. Kromě těchto pracovních schůzek jsem měl možnost u Exnerů využívat pohostinství paní Radmily při setkávání s širší vědeckou komunitou. Jedinou „povinností“ návštěvníků takových setkání bylo napsat do zápisníku něco o kočkách. Pan Profesor v tomto směru rád soutěžil s prof. P. von Ragué Schleyerem. Kolik měl Otto Exner písemných postřehů o kočkách, téměř tolik jich prof. Schleyer choval a chová. Rád v tomto smyslu hovořil o své návštěvě v Erlangen, a to i jemným humorem jemu tak blízkým. Otto Exner měl rád dobré bílé víno a popíjel ho se stejnou noblesností, s jakou hovořil o problémech vědeckých. Se stejnou noblesností hovořil o svých cestách, jak turistických, tak i pracovních. „Stačí, když mi dovolí překročit ty hranice“, říkával s úsměvem Pan Profesor a s ještě větším úsměvem hovořil o „banánové dietě“, se kterou přežíval nevybaven dostatkem západních valut. Měl jsem možnost se s ním a paní Radmilou při jedné takové jeho cestě pozdravit a pozvat ho na skleničku „Chardonnay“ do svého příbytku v době pobytu v laboratoři elektronové difrakce ve skotském Edinburghu. Rád hovořil o svém ranním „joggingu“ ve švédském Umeå, kam občas a rád jezdil a kde se se S. Woldem intenzivně zabýval chemometrií. Měl jsem možnost s Panem Profesorem odcestovat na X. mezinárodní kongres o fyzikální organické chemii konaném v srpnu roku 1990 v izraelské Haifě¹¹. Po skončení kongresu jsme spolu pobývali dva dny v Jeruzalémě. Otto Exner dal vždy ráno po krátkém cvičení pozdrav Slunci a poté jsme vyrazili do rozpáleného města, abychom ho prochodili křížem krážem. „...pokud máte žízeň, tak si klidně něco kupte, já tu na Vás počkám“, řekl s jemným a noblesním úsměvem. Po napití jsme pokračovali svižnou chůzí vyprahlou izraelskou metropolí. I takový byl Otto Exner...

Drahomír Hnyk

LITERATURA

1. Hnyk D., Procházka M., Juška L.: Collect. Czech. Chem. Commun. 50, 2884 (1985).
2. Např.: Exner O.: *Korelační vztahy v organické chemii*, SNTL, Praha 1981.
3. Exner O.: Collect. Czech. Chem. Commun. 40, 2762 (1975).
4. Exner O.: *Dipole Moments in Organic Chemistry*, Thieme, Stuttgart 1975.
5. Hnyk D., Fajgar R., Všetečka V., Exner O.: Collect. Czech. Chem. Commun. 54, 1291 (1989).
6. Hnyk D.: Collect. Czech. Chem. Commun. 55, 55 (1990).
7. Exner O., Buděšinský M., Hnyk D., Všetečka V., Raczynska E. D.: J. Mol. Struct. 178, 147 (1988).

8. Exner O., Hnyk D., Vřetečka V.: *J. Phys. Org. Chem.* 2, 476 (1989).
9. Hnyk D., Vřetečka V., Drož L., Exner O.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 66, 1375 (1985).
10. Hnyk D., Borisenko K. B., Samdal S., Exner O.: *Eur. J. Org. Chem.* 2063 (2000).
11. Hnyk D., Exner O.: *10th IUPAC Conference on Physical Organic Chemistry, Technion, Haifa, Israel, August 5-10, 1990*, str. 136.

K sedmdesátinám

doc. Ing. Bohumíra Dvořáka, CSc.

S doc. Dvořákem máme ještě jeden důvod k oslavě. Před 50 lety se v naší laboratoři objevil student a žádal o účast na výzkumu. Celých těch 50 let s B. Dvořákem spolupracuji a pokud pamatuji, nikdy jsme se ani nepohádali. Bohouš je pohodový člověk. Tenkrát koncem 50. let jsme spolu vyvíjeli katalyzátor pro hydrogenaci anilinu na cyklohexylamin. Kobaltový katalyzátor podle našeho receptu se dodnes využívá a BC-MCHZ Ostrava jsou dnes asi největším výrobcem cyklohexylaminu na světě. Za zmínku stojí, že poslední náplň katalyzátoru byla do reaktoru vložena v r. 1991. Neznám jiný proces s životností katalyzátoru 17 let. Dnes doc. Dvořák připravuje výrobu další vsádky katalyzátoru jako rezervu pro případ, že katalyzátor se přece jen jednou deaktivuje.

Většinu své kariéry výzkumníka věnoval doc. Dvořák katalyzátorům na bázi mědi. Nosným programem byl vývoj měděného katalyzátoru pro hydrogenaci nitrobenzenu na anilin. Na složení katalyzátoru závisí rozsah nežádoucí

hydrogenace benzenového kruhu anilinu a také životnost katalyzátoru. Nitrobenzen má na katalyzátor velice destruktivní vliv a většina katalyzátorů se během krátké doby rozpadne. Vytvořit proto vhodný katalyzátor nebylo jednoduché. BC-MCHZ postupně zvyšovaly výrobní kapacitu anilinu až na dnešních 170 kt rok⁻¹. BC-MCHZ prodaly know-how japonské firmě Tosoh a v městě Tokuyama dnes stojí asi největší výrobní anilinu na světě s kapacitou 300 kt rok⁻¹. Jsme hrdi na to, že se náš proces podílí na světové výrobě anilinu asi 11 %. Práce doc. Dvořáka na vývoji katalyzátoru mají na tomto úspěchu české průmyslové chemie významný podíl. Katalyzátor pro anilin vyrábí firma Eurosupport v Litvínově pro naši i japonskou jednotku.

Doc. Dvořák rozšířil své aktivity v oblasti měděných katalyzátorů na jejich aplikaci při katalytické N-alkylaci 4-aminodifenylaminu (Duslo Šal'a) a na katalyzátor pro nízkoteplotní konverzi syntézního plynu. Dnes představuje výroba měděných katalyzátorů velký podíl v produkci Eurosupport. V současné době doc. Dvořák vyvíjí měděný katalyzátor pro hydrogenaci furalu na furfurylalkohol a tak na penzijní odpočinek nemá ani pomyslení. Lidé pracují, někteří velmi usilovně, ale jen málo z nich může při 70. narozeninách za sebou vidět hmatatelné výsledky své práce. Mezi ty šťastnější patří i Bohouš Dvořák.

Zmínil jsem se jen o výzkumných aktivitách doc. Dvořáka, na jeho sportovní aktivity, dlouholetou činnost v českém a moravském folklóru, na práci se studenty a aspiranty není v krátkém článku místo. Všichni ho máme rádi a přejeme mu i do dalších let jeho pověstný životní optimismus.

Josef Pašek

Výročí a jubilea

Jubilanti v 1. čtvrtletí 2009

85 let

Prof. RNDr. PhMr. Karel Palát, CSc., (28.1.), FaF UK Hradec Králové
Doc. Ing. Vladimír Medonos, CSc., (24.3.), VŠCHT Praha

80 let

Prof. RNDr. Lumír Sommer, DrSc., (19.1.), VUT Brno
Ing. Jacqueline Prausová, (3.2.), KHS Praha
Prof. Ing. Dušan Čurda, CSc., (8.3.), VŠCHT Praha
Prof. Ing. Karel Kopec, DrSc., (9.3.), MZLU Brno
RNDr. Viktor Trkal, CSc., (13.3.), ÚRE AV ČR Praha
Ing. Milan Morák, (17.3.), Spolchemie Ústí nad Labem
Doc. Ing. Milan Wurst, DrSc., (19.3.), MBÚ AV ČR Praha

75 let

Ing. Irena Červená, CSc., (12.1.), Praha

Doc. RNDr. Antonín Havránek, CSc., (16.1.), MFF UK Praha

RNDr. Rudolf Polák, CSc., (12.2.), ÚFCH J. H. AV ČR Praha

Ing. Mgr. Jaromír Virt, (4.3.), VÚ syntetického kaučuku Kralupy nad Vltavou

Doc. Ing. Milan Popl, DrSc., (10.3.), VŠCHT Praha

Ing. Otakar Süsler, (13.3.), Silon Planá nad Lužnicí

Ing. Radomil Kačerovský, (14.3.), OPS Dvůr Králové nad Labem

70 let

Prof. RNDr. Jan Vřešťál, DrSc., (16.2.), PřF MU Brno

Prof. RNDr. Josef Michl, CSc., (12.3.), University of Colorado, Boulder

Ing. Dieter Lath, CSc., (20.3.), SAV Bratislava, Slovensko

RNDr. Milan Stuchlík, (29.3.), IVAX Opava

65 let

Ing. Eva Nezbedová, CSc., (10.1.), Polymer Institute
Brno

Ing. Jiří Křepelka, CSc., (13.1.), Inventia Praha

Doc. Ing. Ladislav Kniežo, CSc., (22.1.), VŠCHT Praha

Prof. Ing. Ivan Stibor, CSc., (2.2.), VŠCHT/ÚOCHB AV
ČR Praha

Ing. Josef Sedláček, CSc., (4.3.), SÚJB Praha

60 let

RNDr. Svatopluk Krýsl, CSc., (1.1.), ZÚ Plzeň

Ing. Václav Černý, (8.1.), Aktiva Kaznějov

Prof. Ing. Jiří Drahoš, DrSc., (20.2.), ÚCHP AV ČR

Ing. Marie Podubecká, (2.3.), Střední škola informatiky
a služeb Dvůr Králové nad Labem

RNDr. Jaroslav Stejskal, CSc., (8.3.), ÚMCH AV ČR
Praha

Prof. Ing. Vlastimil Růžička, CSc., (16.3.), MŠMT ČR
Praha

RNDr. Hynek Balcar, CSc., (21.3.), ÚFCH J. H. AV ČR
Praha

Blahopřejeme

VŠEM PŘEDPLATITELŮM CHEMICKÝCH LISTŮ

Vážení předplatitelé,
 pokud jste tak dosud neučinili, obracíme se na vás s prosbou o potvrzení vašeho dalšího zájmu o odběr Chemických listů v roce 2009 formou objednávky.
 Objednávku můžete zaslat písemně na adresu společnosti: ČSCH, Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1, faxem na číslo: 222 220 184, e-mailem: chem.ekonom@csvts.cz

Předplatné Chemické listy	Cena včetně DPH
1 výtisk – volná prodejní cena	170,- Kč
Plné předplatné (instituce, nečlenové ČSCH)	1730,- Kč
Individuální členské předplatné	865,- Kč
Individuální studentské předplatné	480,- Kč
Individuální členské předplatné v SR (doruč. via ČSCH)	70,- Eur
Plné předplatné v SR	92,- Eur
Individuální členské předplatné v zahraničí mimo SR	115,- Eur
Plné předplatné v zahraničí	258,- Eur

Pokud nebudete mít zájem o odběr časopisu v r. 2009, prosíme rovněž o písemné potvrzení.
 Předem děkujeme.

Sekretariát České společnosti chemické



GESELLSCHAFT
ÖSTERREICHISCHER
CHEMIKER



CZECH CHEMICAL
SOCIETY



SLOVAK CHEMICAL
SOCIETY

**Vienna University of
Technology**

August 24 – 27, 2009

1st CIRCULAR

13. Österreichische Chemietage 13th Austrian Chemistry Days (August 24 to 27, 2009)

Aim of the Conference:

Considering the responsibility of chemists for the environment, one main focus will be on the topic

“Chemistry for the World of Tomorrow”

“*Chemie für die Welt von morgen*“

However, as always during the *Austrian Chemistry Days*, the whole field of chemistry will be presented. Chemists from Austria, Slovakia, the Czech Republic, and other neighboring countries will have the possibility to meet and to discuss science. In particular, young colleagues are invited to present their scientific results either as a lecture or as a poster.

The 13th Austrian Chemistry Days, in a scientific partnership between three neighboring EU countries, will be a joint meeting of the Slovak, the Czech and the Austrian Chemical Society. Therefore, as in 2007, the language of the conference will be English. So all participants are invited to submit their abstracts in English. However, if necessary, abstracts and presentations will also be accepted in German, but no translation can be provided.

Program:

Monday, Aug. 24, 2009

Chemistry after University – Job information (with friendly support of FCIO – Fachverband der chemischen Industrie Österreichs)

Mini Symposia

Opening of the Exhibition

Tuesday, Aug. 25, and Wednesday, Aug. 26, 2009

Plenary lectures, short lectures and poster sessions

Thursday, August 27, 2009

Excursions to various companies

Sightseeing tour

Registration fee (€)

	Early bird	Regular
Full Members of GÖCH, CCHS, SCHS, and VCO	98,-	140,-
Non-Members	168,-	210,-
Students	38,-	58,-
Student members of GÖCH CCHS, SCHS	Free	40,-
Book of Abstracts	22,-	22,-

Deadlines:

Second circular February 2009

Submission of abstracts April 30, 2009

Participation Early bird May 31, 2009

Abstracts:

Find author's guidelines for abstracts at <http://chemietage2009.chemit.at/abstracts.html>. Abstracts should be sent **exclusively online** via the congress web site. The final draft in the proceedings should not exceed one page. Accepted titles will be published in the book of abstracts.

Registration:

Information about the conference can be found at the www.goech.at web site. The registration process starts in January 2009. You will be able to register online at <http://chemietage2009.chemit.at/registration.html>. Register online till 14.8.2009. After 14.8.2009 you can register at the conference site only.

Further Information:
GÖCH, CCHS, SCHS, and VCO-members will receive second circular in the middle of February 2009. Non-members may request the second circular via email at office@goech.at.

Exhibition:
Companies who participate as an industrial exhibitor will receive specific information. For detailed information, go to www.goech.at

Accommodation:
Hotels and students' hostels near the congress venue are available.
A list of accommodations can be found at <http://chemietage2009.chemit.at/accommodation.html>

Scientific Committee:

Herbert Ipser	University of Vienna
Head	
Rolf Breinbauer	Graz Univ. of Technology
Franz Dickert	University of Vienna
Haio Harms	Lenzing AG
Wolfgang Kautek	University of Vienna
Guido Kickelbick	Vienna Univ. of Technology
Regina Krachler	University of Vienna
Christoph Luef	AECC Chemie / VCO
Viktor Milata	Slovak Chemical Society
Werner Sitte	Montan University Leoben
Jitka Ulrichová	Czech Chemical Society

Organizing Committee:

Gabriela Ebner	GÖCH
Erich Leitner	GÖCH
Marko Mihovilovic	Vienna Univ. of Technology
Adolf Mikula	University of Vienna

Supported by
FCIO Fachverband der
chemischen
Industrie Österreichs



OMV Aktiengesellschaft



Bundesministerium für Verkehr,
Innovation und Technologie



Bundesministerium
für Wissenschaft und Forschung



Wiener Tourismusverband



Vienna University
of Technology



University of Vienna



Social Program:
Monday evening: Welcome Party – Vienna University
of Technology

Tuesday evening:
Social evening at the University of Vienna – Central
Court Yard, Dr. Karl Lueger Ring 1, 1010 Wien

Venue:
Vienna University of Technology, TU Wien, Freihaus,
Wiedner Hauptstrasse 8 – 10, 1040 Wien

Contact:

Gabriela Ebner / Dr. Erich Leitner
Austrian Chemical Society
Nibelungengasse 11/6

1010 Wien
Tel: 0043 1 587 42 49, 587 39 80
Fax: 0043 1 587 89 66
E-Mail: office@goech.at
Web: www.goech.at

Prof. Dr. Jitka Ulrichova
Czech Chemical Society
Novotného lávka 5, CZ-116 68 Praha 1
Czech Republic
Phone/ fax: 00 420-221 082 383
E-mail: csch@csch.cz
Web: <http://www.csch.cz/>

Prof. Dr. Viktor Milata
Slovak Chemical Society
spoločnosť
Radlinského 9
812 37 Bratislava
Phone: 00 421 02 5932 5299
Fax: 00 421 02 5249 5205
Email: viktor.milata@stuba.sk
Web: www.schems.sk

IMPORTANT DATES

Preregistration

October 31, 2008

If you want to be sure to get further information

Early registration

November 30, 2008

Recommended if you intend to present oral presentation and be considered as a key lecture, please, sent a short abstract.

Notification of Acceptance

December 31, 2008

Regular registration

January 31, 2009

Abstract submission

January 31, 2009

(two pages abstract for the conference proceedings)

CONTACTS

Prof. Ivan Hudec

Faculty of Chemical and Food Technology
Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovakia

Phone

421 2 5932 5446

Fax

421 2 5292 3198

Email

ivan.hudec@stuba.sk

Website

www.fchpt.stuba.sk

Prof. Ivan Chodák

Polymer Institute, Slovak Academy of Sciences,
Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava, Slovakia

Phone

421 2 5477 1603

Fax

421 2 5477 5923

Email

upolchiv@savba.sk

Polymer Institute
Slovak Academy of Sciences
Mrs. Katarína Csomorová
PMA 2009
Dúbravská cesta 9
842 36 Bratislava
Slovakia

SECRETARY

Katarína Csomorová

Polymer Institute, Slovak Academy of Sciences,
Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava, Slovakia

Phone

421 2 5477 1626

Fax

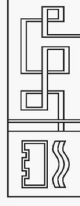
421 2 5477 5923

Email

upolkata@savba.sk



Slovak University of Technology
Faculty of Chemical and Food
Technology



Polymer Institute
Slovak Academy of Sciences



in cooperation with
INCHEBA EXPO BRATISLAVA



3rd International Conference Polymeric Materials in Automotive PMA 2009

&

20th Slovak Rubber Conference



21 – 23 April, 2009

Bratislava, Slovak Republic

First Announcement and Call for Papers

In May 2005, the first International Conference on Polymeric Materials in Automotive was organized in Bratislava followed by the second PMA in 2007. The events reflected steeply rising importance of automotive industry in Slovakia, derived from the presence of dominant investors in Slovakia, namely Volkswagen, PSA and Kia including a number of other companies – suppliers of plastics and rubber parts being a significant part of them – building up their new facilities in the country. Almost 350 participants from 25 countries attended the two conferences which were ranked as successful and interesting. The appreciated feature consisted in a fact that, although targeted to polymeric materials used in automotive industry, the scope of the conference was kept highly scientific. Thus, new ideas have been presented, many of these being far away from industrial application, still contributing significantly to a progress in the area.

Similar to the PMA 05 and PMA 07, the upcoming conference PMA 2009 is targeted on various aspects related to plastics and rubber in the automotive industry, with the aim to exchange the innovative approaches towards new polymer products increasingly having a decisive influence on the design and appearance of new generation of cars. Developing goals such as aesthetic appeal and comfort, safety and lightweight construction, as well as quality and cost are affected directly by the material concept and the corresponding processing and product technology.

International scientific conference on rubber, Slovak Rubber Conference, was organized every year by the Rubber Research Institute of Matador Púchov. From 2007 this traditional event was organized only as a part of the International Conference on Polymeric Materials in Automotive and in 2009 the 20th Slovak Rubber Conference will be held.

In next year the International Conference Polymeric Materials in Automotive PMA 09 for the first time will be connected with International Fair of Plastics, Rubbers and Composites for Car Industry – CARPLAST and International Fair of Producers and Subsuppliers for the Car Industry and Logistics – C.S.I.L.. The 19th International Car Show AUTOSALON which ranks among significant motor events in Central Europe will be running parallel.

ORGANIZING COMMITTEE

Chairman Ivan Hudec (organization)
Ivan Chodák (scientific committee)

SCOPE

Advances in development of plastics and rubber-based materials for application in automotive industry.

TOPICS

- Materials Based on Plastics for Exterior and Interior (tailor-made modification, reinforced plastics and rubber, nanocomposites)
- Surface Materials and Technologies
- Adhesives, Seals
- Polymeric Foams in Automotive
- Flammability and Flame Retardancy of Materials
- Materials and Procedures for Advanced Tyre Design
- Recycling of Plastics and Rubber Materials from Cars
- Advances in Testing of Polymeric Materials for Automotive (new test methods)

SCIENTIFIC PROGRAMME

Limited number of plenary lectures will be presented by invited speakers. Two parallel sessions are planned, one of these will be devoted to rubber products in cars. In each session few key lectures and a number of contributed lectures will be presented by either invited speakers or by registered participants. A poster session is planned to provide a broad opportunity for poster presentation and appropriate discussion.

CALL FOR PAPERS

Scientists are invited to submit contributions presented as contributed lectures or posters. Few invited key lectures will be selected from this first bid.

GENERAL INFORMATION

The registration fee is expected to be 420 Euro with discount for students, early registration, etc. Accommodation will not be provided by Conference organization. Each participant is supposed to book the hotel individually. Preliminary reservation was made in hotel Bonbon (<http://www.bonbon.sk>) – a part of conference center, in which the PMA 2009 will hold.

All necessary information on the travel, invited lectures, registration details will be announced in the 1st circular issued in October 2008 or on conference website www.polykonf.sav.sk.

PRELIMINARY REGISTRATION FORM

Title

.....

Surname

First name

Affiliation

Postal address

.....

.....

Phone

Fax

Email

I am interested in attending the PMA 2009, please send further information

I intend to give a presentation as a

poster contributed lecture

Tentative title

.....

.....

.....

.....



Eurobachelor and Euromaster: the end of the beginning

Following the successful Eurobachelor project, during which 20 institutions from eleven countries were awarded the Eurobachelor Quality Label for a total of 30 programmes, the European Chemistry Thematic Network Association (ECTNA) carried out a Bologna second cycle project called Euromaster, also funded by the European Commission under the programme Socrates.

20 institutions from twelve countries applied for the Euromaster or the Eurobachelor label. Three applications came from international consortia running joint programmes; the largest of these, the "European Master in Theoretical Chemistry and Computational Modelling" group, involves 47 universities from eight countries. Such applications presently fall through the net of national accreditation procedures, but ECTNA as an international organisation was



able to devise a satisfactory accreditation and documentation procedure.

During the pilot projects, ECTNA emphasized sustainability for its Labels. Four cooperation agreements have now been signed. In the future Labels can be awarded by the German accreditation agency ASIIN, the Royal Society of Chemistry (UK), the Italian Chemical Society and the Polish Accreditation Council UKA. ASIIN has already awarded Labels to three institutions, and the first round of Polish applications was planned for Spring 2008.

ECTNA itself will continue to award its Labels, which will also be available to institutions outside the Bologna area. Here, however, there will be new problems to be solved, as the award of the Labels within the Bologna area requires the correct use of the ECTS system.

Terence N. Mitchell
terence.mitchell@tu-dortmund.de

Young Chemists celebrated first anniversary

The EuCheMS Young Chemists Network (EYCN) celebrated its first anniversary in Madrid, Spain, during the Delegate Assembly in March 2008. During its first year EYCN grew significantly and has now representatives from 20 member societies and one affiliated member society. In this year's meeting 31 delegates from member societies participated at discussions and workshops. The main objective of the meeting was sharing experiences, achieved by presentations of the main projects and activities developed by each chemical society.

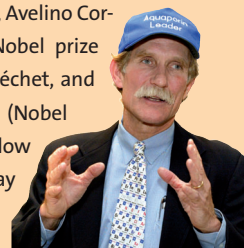
Younger chemist sections are established by the national EuCheMS societies. Creating contacts within the chemical community are considered to be at least as necessary as the scientific discussion itself. Therefore in-



formal meetings are important, since they lower the barrier for starting discussions. Sharing events, even if the topic is not strictly chemistry, deepens the feeling of togetherness and encourages participating to actions organised by the society. The first EYCN Congress will be held together with the Spring Symposium of the German JCF (JungChemikerForum) in Essen, Germany, and so be joining an established conference. *Cristina Todasca, cris@eycn.eu, www.eycn.eu*

Chemists meet in Torino

The 2nd EuCheMS Chemistry Congress will start on 16 September in Torino, Italy with about 2 000 chemists coming from all over the world. During the opening session two plenary lectures will be delivered by Kyriacos C. Nicolaou, awarded the August-Wilhelm-von-Hofmann-Denkünze by the Gesellschaft Deutscher Chemiker, and Martyn Poliakoff, awarded the EuCheMS Lectureship 2008. The other plenary lectures by K. Barry Sharpless (Nobel prize 2001), Avelino Corma, Peter Agre (Nobel prize 2003), Jean M. J. Fréchet, and Robert H. Grubbs (Nobel prize 2005) will follow one or two each day of the Congress.



Peter Agre will give a plenary lecture.

The Scientific Programme contains more than 1600 presentations. Among them about 1 300 posters will be displayed during two sessions every day. A special "Wine and Cheese" poster session is organised on Thursday evening. In order to satisfy as many authors as possible, asking for an oral presentation, two "jam" sessions have been added on Wednesday and Friday late afternoon. Moreover, every afternoon a special session will be devoted to presentations by the candidates for the 2008 European Young Chemist Awards, sponsored by the Italian Chemical Society. Many different events have been organised on the occasion of the Congress such as the Satellite Meeting on "Chemistry funding in Europe: Where do we stand" or the "1st Silver Flask Trophy: A European magic of chemistry contest" with the participation of wizards coming from France, Germany, Italy, Serbia and United Kingdom. Last, but not least, the Social Programme includes the Welcome Reception in the Lingotto Conference Centre, the Concert at Palavela (famous venue of the Winter Olympic Games in 2006), and the Gala Dinner at Palazzo dell' Arsenal, an ancient building of the 17th century.

Lorenza Operti, lorenza.operti@unito.it
www.euchems-torino2008.it



Wolfgang Fritsche 80

Wolfgang Fritsche, Honorary Life President of EuCheMS and former Secretary General of the Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh), celebrated his 80th birthday on 11 March. Fritsche was among the leading figures in the creation of the Federation of European Chemical societies (FECS), the predecessor organisation of EuCheMS and served as FECS Secretary General (1976-88) and President (1989-92). On behalf of EuCheMS, Wolfram Koch (right on the photo), GDCh's Executive Director and member of the EuCheMS executive committee presented a letter of congratulations from EuCheMS President Giovanni Natile. *ks/wk*



Sustainable Chemistry Award

At its meeting last October in Frankfurt the EuCheMS General Assembly approved the principle of establishing a European Sustainable Chemistry Award, working in cooperation with the European Technology Platform SusChem. In the meantime SusChem has agreed to support this initiative and also the European Commission has indicated its support in principle. The Award should be designed to promote innovations for the sustainable production and use of chemical products. It will recognize European companies, research teams and other organisations that make an outstanding contribution to sustainable development by applying green and sustainable chemistry. The EuCheMS Strategy and Finance Committee established a working group to explore the criteria of the award as well as issues regarding funding and promotion.

Wolfram Koch, w.koch@gdch.de
Giovanni Natile, natile@farmchim.uniba.it

Platform Food for Life identifies key thrusts

A draft of the Implementation Plan (IP) of the European Technology Platform (ETP) Food for Life has been published in advance of a consultation in Brussels. The IP identifies three key thrusts that are most important for the future competitiveness of the European food and drink sector and focuses on areas that would help to meet the European consumers' desires for healthy, safe, varied and affordable food as well as society's increasing concern about the environment:

- Improving health, well-being and longevity,
- building consumer confidence, and
- supporting sustainable and ethical production.

The draft identifies the research (much of it chemistry and molecular science), training and knowledge-transfer requirements, identifies where there is a need to build new capacities in Europe and identifies, for the first time, the level of resource needed to deliver the programme.

Currently, there are 31 national food platforms being developed across Europe and Israel, and these will have a vital role in en-



Photo: TU Berlin Pressestelle/Böck

hancing information flows to and from the ETP, identifying regional challenges and opportunities, and ensuring that all parts of the continent can benefit from the outputs of the ETP.

Because the food chain sector is composed overwhelmingly of 96 percent of small companies, particular attention is paid to facilitating knowledge-transfer and extending the innovation culture to such companies. International links are also important so that best practices developed in other parts of the world can be captured, adapted and exploited across Europe.

Roger Fenwick,
roger.fenwick@BBSRC.AC.UK
www.etp.ciaa.eu

New Working Party on Green and Sustainable Chemistry

The Working Party (WP) on Green and Sustainable Chemistry defined its priorities to avoid overlapping with other EuCheMS Divisions and to collect information from national societies on activities in sustainable chemistry. Future networking activities will include industrial interlocutors and their sponsorships to promote the involvement of young scientists and contacts with European institutions. The WP will ask suitable journals to host a column dedicated to the activities of the WP and will endorse congresses. The WP intends to hold regular outreaching meetings in Brussels as well as itinerant internal meetings. The second meeting of the WP will take place in Venice on 11 to 12 October 2008.

Pietro Tundo, tundop@unive.it

Energy policy: EuCheMS visited European Commission

In April 2008, Richard Pike and Wolfram Koch visited the European Commission and met with Stefan Tostmann, Head of Unit Energy Innovation and Technology and his co-worker Inigo Sabater Eizaguirre within the Directorate General for Energy and Transport. Pike and Koch focused on the role of chemical sciences in energy policy and exchanged copies of a report produced by the Working Party on Chemistry and Energy. They pointed out that EuCheMS is a one-stop shop for accessing impartial advice on topics relevant to the Directorate. The meeting concluded with the understanding that Tostmann and his colleagues would consider approaching EuCheMS for advice in the future.

Wolfram Koch, w.koch@gdch.de

From Ispra to Helsinki: the REACH agency

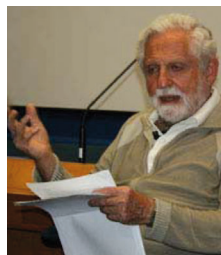
The year 2008 represents a landmark in the history of the European Chemicals Bureau (ECB), part of the European Commission's Joint Research Centre (JRC) located in Ispra, Italy. Although the closing of the ECB may be viewed with nostalgia, it also marks a 15-year remarkable history. Moreover, the accomplishment of the ECB chapter ushers in phoenix-like a new episode with the start-up of the European Chemicals Agency (ECHA) in Helsinki, Finland in June 2008.

This year can therefore be considered as a double celebration drawing the curtain on 15 years of success, whilst reopening it on a new and challenging landscape in the development of the evolving chemicals legislation REACH. REACH is the EU's new chemicals regulation that replaces some 40 separate legal texts under one coherent piece of legislation. It will have international impact due to the requirement it puts on industry itself to provide proof of the safety of chem-

icals produced or imported. ECB has been a key instrument in the development of REACH and played a major role in the development of the database for the collection and exchange of chemical data. The JRC will continue to support REACH and ECHA in its start-up phase.

The JRC celebrated the ECB anniversary with Science & Art Days at the end of April 2008. Carl Djerassi (photo) held a lecture and the play "Oxygen", written by Carl Djerassi and Roald Hoffmann was performed. Speeches from representatives of the European Commission, Industry, EU Member States, and ECHA stated the relevancy of the ECB work.

*Elke Anklam, Elke.anklam@ec.europa.eu
<http://echa.europa.eu>*



Charter for researchers

Members of the EuCheMS Finance and Strategy Committee met Massimo Serpieri, policy developer in the European Commission's Directorate General for Research, to discuss the implementation of the "European Charter for Researchers" and "Code of Conduct for the Recruitment of Researchers". These documents are focused at consolidating and giving structure to European research policy.

Member states are invited to offer researchers framework conditions for recruitment, professional treatments and career developments by removing all administrative, legal, geographical and cross-sector obstacles. The recommendation also provides a valuable instrument for undertaking the researchers' career prospects in EU. EuCheMS and member societies could raise awareness on the Charter and Code.

*Francesco De Angelis, deangelis@univaq.it
http://ec.europa.eu/eracareers/pdf/am509774CEE_EN_E4.pdf*

Roadmap for chemical sciences

The Royal Society of Chemistry (RSC) is mapping out priorities for the chemical sciences over the next five to ten years and is asking the chemical community to contribute their expertise. The RSC has identified ten potential areas including food, water and energy and, through a series of scoping workshops, has assigned key issues and visions for each.

The project is now at its most crucial stage and the community is asked to assess the priority areas. For example, should chemists focus their research efforts in developing technologies to harness and store energy from sunlight? Chemical scientists are invited to comment on areas that match their interest.

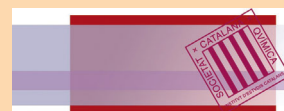
The Roadmap has the potential to influence the work of industry, academia and the broader community as well as allowing a better mechanism to inform government and policy.

*Fiona Miller, millerf@rsc.org
Online consultation on www.rsc.org/roadmap*

Portrait: the Catalan Society of Chemistry

The Catalan Society of Chemistry (Societat Catalana de Química, SCQ) is affiliated to the Institute of Catalan Studies, which is the most important Catalan scientific institution. The society promotes the cultivation of chemistry, to foster research activities and to divulge the results in the territories of Catalan language and culture. SCQ is now 75 years old, and has around 700 affiliated members.

SCQ organises a biannual chemistry symposium for young Catalan researchers. This year the fifth meeting was held in January at the University of Vic with more than 200 participants. SCQ also organises and gives support to several other conferences, meetings and workshops. Especially relevant are debates and working days focused on chemistry for high school teachers.



SCQ collaborates with other European Chemical Societies and participates in international events such as the Great French South-West working days organised by the French Chemical Society, the co-organisation of a conference with the Royal Spanish Society of Chemistry, and the organisation of a scientific conference together with the Andorran Science Society. Finally, tasks of SCQ include publication of the Journal of the Catalan Chemical Society and the publication of book series such as the collection "Clàssics de la Química" aimed at highlighting the most influential scientific papers in Chemistry.

*Antoni Riera
antoni.riera@irbbarcelona.org
<http://scq.iec.cat>*

New members of EuCheMS

The Catalan Society of Chemistry has joined EuCheMS as full member in 2007 (see article above). The European Federation of Chemical Engineering (EFCE) became an Associated Organisation in 2008. *ks*

Supramolecular chemistry met nanoscience in France

The symposium on “Functional Supramolecular Architectures for organic electronics and nanotechnology” held



at the Spring meeting of the European Materials Research Society in May in Strasbourg, France, was organised in the frame of the EUROCORES (European Collaborative Research) SONS (Self-Organised Nanostructures) Programme. The Symposium was opened by Jean-Marie Lehn, Nobel Prize winner 1987, who set the stage for a succession of 47 speakers and more than 250 poster presentations. Topics ranged from synthetic chemistry, liquid crystals, nanoparticles, polymers, macromolecules to advanced imaging and processing. The speakers showed the advancement in the field which is gradually evolving from pure basic chemistry towards a more multidisciplinary approach, where chemists work together with physicists, material scientists and engineers. Self-organised organic and inorganic molecular structures form supramolecular architectures which are exploited in several areas of nanotechnology, for example for the production of light-emitting diodes and other electronic devices.

In his talk Lehn remarked that chemistry is a tool to understand the processes that govern self-assembly of supramolecular structures and thus forms the bases of nanotechnology.

Antonella Di Trapani, aditrapani@esf.org

Science week in Jersey

The School of Chemistry, University of Bristol working with the States of Jersey Education Department held the inaugural Jersey Science Week in April 2008. In chemistry, a team of six Bristol chemists worked with primary and secondary-aged students in five days. 1200 pupils from ten primary schools visited the primary chemistry workshops and more than 3000 students of eight secondary schools were engaged by a total of 19 performances of ‘A Pollutant’s Tale’, a lecture demonstration designed to support the chemistry curriculum.

Tim G. Harrison, t.g.harrison@bristol.ac.uk

Events

3 – 8 October 2008, Acquafredda di Maratea, Italy
ESF-COST High Level Research Conference on Systems Chemistry, www.esf.org/conference/08267

5 – 8 October 2008, Rhodes, Greece
EUROTOX 2008 From toxins to omics: health, safety and well-being, <http://eurotox2008.org>

16 – 19 October 2008, Athens, Greece
3rd International Conference AQUA 2008: Water Science and Technology, www.leaderexpo.gr

13 – 15 May 2009, Prague, Czech Republic
6th Chemical Reactions in Food, www.carolina.cz/crfvi

14 – 17 June 2009, Stockholm, Sweden
12th International Conference on Chemistry and the Environment
www.chemsoc.se/sidor/KK/icce2009.htm

3 – 5 September 2009, Frankfurt am Main, Germany
3rd European Conference on Chemistry in Life Sciences, www.gdch.de/3ecclsc

6 – 10 September 2009, Innsbruck, Austria
EuroAnalysis 2009, www.euroanalysis2009.at

EuCheMS Chemistry Congresses 2010 and 2012

“Chemistry – the Creative Force” will be the motto of the 3rd EuCheMS Chemistry Congress, to be held in Nuremberg, Germany, from 29 August to 2 September 2010. The scientific committee chaired by Francois Diederich, ETH Zürich, and Andreas Hirsch, University of Erlangen-Nürnberg (co-chair) has identified seven main congress themes, each hosting three symposia, spanning from innovative materials over molecular life sciences to resources and environment. In the planning stage is also a symposium on sustainable chemistry in chemistry education. Regular updates can be found on the web site of the congress (www.euchems-congress2010.org).

The 4th consecutive Congress of European chemists will be organised on 26 to 30 August 2012 in Prague by the Czech Chemical Society. The organisers wish to bring together people



Photo: Tourismus-Zentrale Nürnberg

Nuremberg in Germany.

from the whole chemical world. Hence they ask all colleagues not to organise any competing scientific meetings during this period. All ideas and suggestions about the programme, satellite meetings, topics, slogans, public performances etc. are welcome and should be sent to Pavel Drašar (Pavel.Drasar@vscht.cz).

EuCheMS Newsletter

Newsletter coordinator: Karin Schmitz
Please send all correspondence and manuscripts to k.schmitz@gdch.de

Editors: Wolfram Koch (responsible), Uta Neubauer, Frankfurt am Main

Advisory board: Reto Battaglia (Switzerland), Claudine Buess Herman (Belgium), Pavel Drašar (Czech Republic), Roger Fenwick (UK), Philippe Garrigues (France), Wolfram Koch (Germany), Minos Leontidis (Cyprus), Evelyn McEwan (EuCheMS Secretariat) and Giovanni Natile (Italy).

Layout: Jürgen Bugler, Frankfurt am Main

Production: *Nachrichten aus der Chemie*

Publisher: Gesellschaft Deutscher Chemiker on behalf of EuCheMS
Postfach 900440, D-60444 Frankfurt am Main
euchems@gdch.de

EuCheMS General Secretary:
Evelyn McEwan, c/o RSC, Burlington House, Piccadilly, London W1J 0BA, UK
secretariat@euchems.org
www.euchems.org

EuCheMS is registered as “Association internationale sans but lucratif” (AISBL, international non-profit association)
AISBL-Registered office: Avenue E. Van Nieuwenhuysse 4, B-1160 Brussels

OBSAH		CONTENTS	
ÚVODNÍK	861	EDITORIAL	861
REFERÁTY		REVIEW ARTICLES	
<i>Ab initio</i> výpočty v chemii po 28 letech P. Čársky a M. Urban	865	<i>Ab Initio</i> Calculations in Chemistry after 28 Years P. Čársky and M. Urban	865
Katalýza radikálové polymerace jednoduchých alkenů lithiovými kationty J. Michl	873	Li ⁺ Catalyzed Radical Polymerization of Simple Alkenes J. Michl	873
Kvantový Zenonův jev aneb Co nesejde z očí, nezestárne M. Lemeshko a B. Friedrich	880	Quantum Zeno Effect M. Lemeshko and B. Friedrich	880
Nekovalentní interakce s přímou participací vodíku: vodíková vazba, nepravá vodíková vazba a dvouvodíková vazba P. Hobza	884	Non-Covalent Interactions with Participation of Hydrogen: Hydrogen Bond, Blue-Shifting Hydrogen Bond and Dihydrogen Bond P. Hobza	884
Co nabízí současná RTG strukturní analýza? B. Kratochvíl, M. Hušák, J. Brynda a J. Sedláček	889	What Can the Current X-Ray Structure Analysis Offer? B. Kratochvíl, M. Hušák, J. Brynda, and J. Sedláček	889
O tautomerii. Příběh objevu absolutní tautomerie, ojedinělého jevu v chemii B. Štíbr	902	On Tautomerism. The Story of Absolute Tautomerism, an Unique Phenomenon in Chemistry B. Štíbr	902
Hypervětvené polymery R. Hobzová, J. Peter a P. Sysel	906	Hyperbranched Polymers R. Hobzová, J. Peter, and P. Sysel	906
VÝUKA CHEMIE	914	EDUCATION IN CHEMISTRY	914
RECENZE	916	BOOK REVIEWS	916

BULLETIN ČESKÝCH CHEMICKÝCH SPOLEČNOSTÍ

**Polarografie na světové výstavě EXPO 58
v Bruselu** 923
R. Kalvoda

**Zpráva o Impaktových faktorech časopisů
vydávaných v České republice za rok 2007** 926
R. Kizek a V. Adam

Ze života chemických společností 929
Odborná setkání 931
Diskuse 933
Zprávy 934
Akce v ČR a v zahraničí 935
Střípky a klípky o světových chemících 935
Členská oznámení a služby 937
Evropský koutek 937
Osobní zprávy 938
Výročí a jubilea 942

BULLETIN OF THE CZECH CHEMICAL SOCIETIES

Polarography at EXPO 58 in Brussels 923
R. Kalvoda

**Impact Factors of the Journals Published
in the Czech Republic in 2007** 926
R. Kizek and V. Adam

From the Chemical Societies 929
Meetings and Conferences 931
Discussion 933
News 934
Meetings Calendar 935
Biographical Sketches of World Chemists 935
Member Services and Announcements 937
European Column 937
Personal News 938
Anniversaries and Jubilees 942

CHEMICKÉ LISTY • ročník/volume 102 (2008), čís./no. 10 • LISTY CHEMICKÉ, roč./vol. 132, ČASOPIS PRO PRŮMYSL CHEMICKÝ, roč./vol. 118 • ISSN 0009-2770, ISSN 1213-7103 (e-verze) • evidenční číslo MK ČR E 321 • Vydává Česká společnost chemická jako časopis Asociace českých chemických společností ve spolupráci s VŠCHT Praha, s ČSPCH a ÚOCHB AV ČR za finanční podpory Nadace Český literární fond a kolektivních členů ČSCH • IČO 444715 • Published by the Czech Chemical Society • VEDOUCÍ REDAKTOR/EDITOR-IN-CHIEF: B. Kratochvíl • REDAKTOŘI/EDITORS: J. Barek, Z. Bělohav, P. Drašar, J. Hetflejš, P. Holý, J. Horák, P. Chuchvalec, J. Podešva, P. Rauch, J. Volke; Bulletin: I. Valterová; Webové stránky: R. Liboska, P. Zámstný • ZAHRANIČNÍ A OBLASTNÍ REDAKTOŘI/FOREIGN AND REGIONAL EDITORS: F. Švec (USA), V. Větvicka (USA), L. Opletal (Hradec Králové), P. Tarkowski (Olomouc), Z. Kolská (Ústí nad Labem) • KONZULTANT/CONSULTANT: J. Kahovec • VÝKONNÁ REDAKTORKA/EDITORIAL ASSISTANT: R. Řápková • REDAKČNÍ RADA/ADVISORY BOARD: E. Borsig, M. Černá, L. Červený, E. Dibuszová, J. Hanika, Z. Havlas, I. Kadlecová, J. Káš, J. Koubek, T. Míšek, J. Pacák, V. Pačes, O. Paleta, V. Růžička, I. Stibor, V. Šimánek, R. Zahradník • ADRESA PRO ZASÍLÁNÍ PŘÍSPĚVKŮ/MANUSCRIPTS IN CZECH, SLOVAK OR ENGLISH CAN BE SENT TO: Chemické listy, Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1; tel./phone +420 221 082 370, fax +420 222 220 184, e-mail: chem.listy@csvts.cz • INFORMACE O PŘEDPLATNÉM, OBJEDNÁVKY, PRODEJ JEDNOTLIVÝCH ČÍSEL A INZERCE/INFORMATION ADS: Sekretariát ČSCH, Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1; tel/fax +420 222 220 184, e-mail: chem.spol@csvts.cz, chem.ekonom@csvts.cz • PLNÁ VERZE NA INTERNETU/FULL VERSION ON URL: <http://www.chemicke-listy.cz> • TISK: České Tiskárny, s.r.o., Generála Svobody 335, 533 51 Pardubice - Rosice nad Labem; SAZBA, ZLOM: ČSCH, Chemické listy • Copyright © 2008 Chemické listy/Česká společnost chemická • Cena výtisku 153 Kč, roční plné předplatné 2008 (12 čísel) 1570 Kč, individuální členské předplatné pro členy ČSCH 785 Kč. Roční předplatné ve Slovenské republice 83 EUR (doručování via SCHS), individuální členské předplatné pro členy ČSCH 63 EUR (doručování via SCHS), 234 EUR (individuální doručování), ceny jsou uvedeny včetně DPH • DISTRIBUTION ABROAD: KUBON & SAGNER, POB 34 01 08, D-80328 Munich, FRG; Annual subscription for 2008 (12 issues) 225 EUR • This journal has been registered with the Copyright Clearance Center, 2322 Rosewood Drive, Danvers, MA 01923, USA, where the consent and conditions can be obtained for copying the articles for personal or internal use • Pokyny pro autory najdete v čísle 1/2002 a na internetu, zkratky časopisů v čísle 10/97 na str. 911 • Chemické listy obsahující Bulletin jsou zasílány zdarma všem individuálním a kolektivním členům ČSCH a ČSPCH v ČR i zahraničí, do všech relevantních knihoven v ČR a významným představitelům české chemie a chemického průmyslu; v rámci dohod o spolupráci i členům dalších odborných společností • Molekulární námět na obálce: M. Pojarová • Dáno do tisku 29.9.2008.