

## CHEMIE 2012

## RUDOLF ZAHRADNÍK

Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8  
rudolf.zahradnik@jh-inst.cas.cz

*Následující stat' představuje zamyšlení uznávané osobnosti české chemie nad některými perspektivními a lákavými tématy a výzvami, které před chemií do budoucna stojí. Redakce se domnívá, že tento článek patří – z mnoha důvodů – právě do tohoto čísla Chemických listů.*

Došlo 26.2.13, přijato 10.6.13.

Klíčová slova: transformace, methan, oxid uhličitý, dusík, produkce vodíku, katalýza, kvantová chemie, van der Waalsovy systémy, molekulová elektronika, studené molekuly

## Obsah

1. Úvod
2. Velká témata chemie
3. Několik lákavých témat
4. Závěr

## 1. Úvod

Před deseti lety vyšla v tomto časopise zpráva o stavu a rozmachu několika významných partií chemie<sup>1</sup>. Několik kolegů mi v poslední době naznačilo, že by jakési pokračování bylo vhodné. Nebylo mi to proti mysli mimo jiné proto, že určitým způsobem, ovšem velice neúplným a dosti libovolným, sleduji literaturu v několika oblastech chemie. O sepsání jsem se pokusil, neuspěl jsem však. Uvědomil jsem si, že harmonickou zprávu o badatelství v chemii s přihlédnutím k oblastem překryvu s fyzikou na jedné straně a s biodisciplínami na straně druhé, je nad moje síly. Příčin selhání je vícero. Především počet nových prací rok od roku rychle roste, přibývá nových, často kvalitních časopisů, a navíc roste počet nových oblastí velké důležitosti. A je třeba přiznat, že i chemik zdatnější než já, chemik zkušený a moderní, má opravdu co dělat, aby mohl s čistým svědomím říci, že vskutku rozumí odhadem okolo 70 % článků v posledních číslech časopisů, jako jsou, řekněme, *Journal of the American Chemical Society*, *Angewandte Chemie*, či *European Journal of Che-*

*mistry*, jež leží před ním na stole. A tak mne napadlo pokusit se o cosi mnohem skromnějšího, o článek o tématech, jež se mi zdají vhodná, spíše pro pobavení, než pro co jiného.

Rád bych dodal, že navzdory tomu, že v posledním čtvrtstoletí se pronikavě rozvinuly metody, které zdokonalují a velice urychlují literární rešerši při zahajování nové studie, mívám pocit, že literární části publikací i v řádných časopisech někdy nedosahují úrovně, jež před lety bývala běžná. Není lehké říci, co je toho příčinou.

Při výběru prací citovaných v tomto článku jsem byl veden snahou vybírat publikace, jež se mi zdají nejen lákavé, ale i užitečné. Jsem si ovšem vědom toho, jak je ošidné být ovlivněn lákavostí, či být dokonce v jejím vleku.

V první části článku bude zmíněno několik, na první pohled prostých, témat, jež jsou však tvrdým oříškem i pro velmi zdatné, témat, o nichž lze soudit, že leží na cestě vedoucí k metám nejvyšším. Tato témata připomínají, z ryze formálního hlediska, Haberovu-Boschovu syntézu amoniaku. Tato syntéza se zprvu jevila jako málo nadějná z hlediska čisté chemie a později stejně málo nadějná z hlediska průmyslového. A přece nakonec díky Haberovi (čistá chemie) a později Boschovi (průmyslové provedení) vše dobře dopadlo.

V části druhé je uvedeno několik provokativních či lákavých procesů, jakož i nových struktur, jež udivují i chemika, který začínal s dmuchavkou a křivulí a pozoroval zpovzdálí enormní rozmach syntetické a analytické chemie, jakož i takřka divů v oblasti určování struktury; korunu všemu nasadil průnik kvantové mechaniky do oblasti atomů a molekul a jejich transformací.

Úvodem je ještě namístě upozornit na každoroční zprávy o pokrocích v deseti a až patnácti aktuálních oblastech chemie, které – na velmi čitelné úrovni – vycházejí z jara v časopise Německé chemické společnosti pod názvem *Nachrichten aus der Chemie*. Pro dnešní mladou generaci není možná dobré, že práce jsou publikovány v němčině.

## 2. Velká témata chemie

Tímto označením rozumím témata, jejichž zdárné zvládnutí by mělo velký význam v národním hospodářství. Jde o zadání na pohled velice prostá, ve skutečnosti však náročná tak, že i pouhý odhad vyhlídek na úspěch je svízelný.

V této části půjde o poznámky k chemii methanu, oxidu uhličitého, k produkci molekulového vodíku a k chemii molekulového dusíku.

**Methan.** Velké zásoby v přírodě a velice nízká reaktivita tohoto pokladu jsou dvě okolnosti, jež představují

hnací sílu pro aktivity v této oblasti. Úsilí o dobré využití je letité a v současnosti se zdá, že se ještě stupňuje. H. Schwarz a jeho škola patří k nejaktivnějším<sup>2</sup>. Zkoumají se především čtyři procesy: kovem iniciovaná dehydrogenace vedoucí ke komplexu kov...karben, abstrakce atomu H, přeměna CH<sub>4</sub> na CH<sub>3</sub>OH a pátrání po rychlost určujícím kroku v selektivní oxidaci CH<sub>3</sub>OH na CH<sub>2</sub>O. Veliký rozmach pokusných technik dovoluje provádět vyspělé studie s methanem v plynné fázi. V kombinaci s kvantově-chemickými výpočty odhalují detailní mechanismus sledovaných procesů.

Toliko pro ilustraci šíře a rozsahu pátrání po vhodných reakčních partnerech pro methan upozorňují na nevšední kationtový komplex [Ni(H)(OH)]<sup>+</sup>, jenž je vůči CH<sub>4</sub> velmi reaktivní<sup>3</sup>. Oxidace methanu poutá dlouhodobě pozornost. Je pozoruhodné, že při oxidaci soustavou OsO<sub>4</sub> a NaIO<sub>4</sub> je další oxidace vzniklého methanolu inhibována methanem<sup>4</sup>. Dlouho se soudilo, že bez katalýzy oxidy kovů methan nelze oxidovat. Teorie však naznačuje, že radikálové kationty SO<sub>2</sub><sup>•+</sup> a P<sub>4</sub>O<sub>10</sub><sup>•+</sup> mají podobnou způsobilost<sup>4</sup>. Aktivace uhlovodíků ionty kovů v plynné fázi: hojně se na tom pracuje<sup>5</sup>, velmi mnoho toho však pořád zbývá. Snem je oxidace

CH<sub>4</sub> + ½ O<sub>2</sub> → CH<sub>3</sub>OH za mírných podmínek. Jde o to zastavit oxidaci na tomto stupni. Aktivaci uhlovodíků, především alkanů ionty kovů v plynné fázi je věnováno mnoho pozornosti<sup>6</sup>.

**Oxid uhličitý.** V posledních desetiletích se věnuje velké úsilí pokusům o využití této jednoduhlíkové suroviny, jež je k dispozici v ohromném množství. Vůči rozmanitým činidlům je oxid uhličitý málo reaktivní či nereaktivní. Lákavá přeměna na CO, či na CH<sub>3</sub>OH je termodynamicky velice nevýhodná. V laboratoři je však zvládnuta cesta k rozmanitým molekulám: kyselina mravenčí, cyklické uhličitany, γ-pyron, kyselina akrylová, močovina a četné další. Soustavně byly studovány mnohé přeměny pomocí homogenní katalýzy<sup>7</sup>. Katalýza pomocí komplexů přechodných kovů patří k nejrozšířenějším. Někteří pokládají fotokatalytickou přeměnu na CO za perspektivní. Pokud jde o rozsáhlejší průmyslové využití, je současná situace nepříliš utěšená a připomíná situaci v oblasti snah o průmyslové využití methanu: naděje, že budou vypracovány postupy přípravy rozmanitých derivátů je oprávněná, avšak chemiky čeká ještě dlouhá cesta k cíli.

Ve studii o recyklaci CO<sub>2</sub> je tížadostí<sup>8</sup> snížit naši závislost na petrochemikáliích, produkovat deriváty a vyvinout nová paliva. Prozatím je využívání nedostatečné, protože ročně lidská společnost produkuje téměř 7 gigatun recyklovatelného CO<sub>2</sub> (celková produkce činí zhruba trojnásobek). Horlivě se studuje redukce na kyselinu mravenčí, formaldehyd a methanol pomocí elektrochemických, fotoelektrochemických a chemických metod. Jen pro ilustraci budiž řečeno, že CO<sub>2</sub> lze redukovat na deriváty kyseliny mravenčí s H<sub>2</sub> za použití homogenní katalýzy. Syntéza močoviny je běžně využívána. Je k dispozici pěkný článek<sup>9</sup> o chemii spjaté s CO<sub>2</sub>. Z energetických důvodů jsou syntézy založené na CO<sub>2</sub> „eine harte Nuss“. Vypudit CO<sub>2</sub>

z energetického minima vyžaduje hodně energie v té či oné formě, nebo reaktivního partnera; bez katalyzátorů to většinou nejde.

S ohledem na energetickou náročnost je nejsnazší použít CO<sub>2</sub> na přípravu uhličitánů, urethanu a močoviny. Avšak to dovoluje využít jen 1 % roční produkce CO<sub>2</sub> vzniklého spalováním fosilních materiálů proto, že spotřeba těchto produktů je omezená. Pomocí vodíku získaného elektrolýzou vody (s energií z obnovitelných zdrojů) katalytickými reakcemi se získává kyselina mravenčí a methanol<sup>10</sup>.

Přes rozmach reakcí dovolujících využití CO<sub>2</sub> stará svízele přetrvává: nedostává se hospodárných metod<sup>9</sup>. Pozornost se upírá k fotokatalytickým procesům a inspirace se hledá u procesů hladce probíhajících v přírodě. Lze sledovat dvojí cíl: jednak jde o využití CO<sub>2</sub> jako komponenty v reakcích vedoucích k užitečným molekulám pomocí vytváření vazeb C–C, C–O, C–N, či C–H, jednak jde o snahu zmenšovat obrovské množství CO<sub>2</sub> vznikající spalováním fosilních paliv. Do první skupiny patří pozoruhodné přeměny, jako např. katalyzovaná reakce CO<sub>2</sub> s benzenem za vzniku fenolu a CO.

**Produkce H<sub>2</sub>.** To se rozumí, že otevření hospodárné cesty ke generování vodíku z vody by byla událost mimořádného významu. Mezi průmyslově významné patří exothermický Boschův proces CO + H<sub>2</sub>O ⇌ CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>. Jako katalyzátor sloužívá měď dispergovaná na soustavě ZnO a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Účinné je použití zlata či platiny na CeO<sub>2</sub>. Nedávno se ukázala mimořádná účinnost platiny dispergované na soustavě SiO<sub>2</sub> a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aktivovaná malým množstvím sodných či draselných iontů<sup>11</sup>. Trvale se hledají cesty obejít vzácných kovů. Nadějnými se jeví katalyzátory využívající Fe, Ni, Mn<sup>2+</sup> a především kobalt pro fotochemický děj<sup>12</sup>. Protože vodík je ideálním palivem, je snahou pro onu fotokatalýzu použít solární energii<sup>13</sup>. Molekulový vodík lze převést katalytickou reakcí s CO<sub>2</sub> na kyselinu mravenčí. Nejen generování, ale i vhodné ukládání vodíku je velice aktuální téma.

Disilicid titanu (TiSi<sub>2</sub>) je dostupný polovodič, který absorbuje účinně světlo a iniciuje fotokatalytický rozklad vody na H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>. Katalyzátor navíc reverzibilně absorbuje O<sub>2</sub> i H<sub>2</sub> a uvolnění lze snadno provést konsekutivně, takže je to slibné<sup>14</sup>.

Adiční sloučenina boranu s amoniakem H<sub>3</sub>N-BH<sub>3</sub> reprezentuje rezervoár molekulového vodíku<sup>15</sup>. Katalyticky lze H<sub>2</sub> uvolnit za tvorby polymeru BN.

Vodík je palivo „snů“. Ideální by bylo produkovat vodík fotokatalytickým štěpením vody pomocí solární energie. Vedle generování H<sub>2</sub> má i otázka jeho ukládání klíčovou úlohu<sup>13</sup>. Hodně pozornosti se věnuje ukládání H<sub>2</sub> v mikroporézních materiálech, v nichž je kov vázán na organický materiál.

Přes horlivé úsilí v posledních 20ti letech není problém skladování vodíku vyřešen. Úsilí se ubírá ve dvou směrech: uskladňování na fyzikální či na chemické bázi<sup>16</sup>. Možnosti jsou velmi pestré. Pozoruhodné vlastnosti má např. systém kyselina mravenčí – bikarbonát. Jak absorpce

ní, tak desorpční děj lze dobře katalyticky urychlit.

Je známo, že hydridy kovů jsou dobrými materiály pro skladování  $H_2$ . Superiorní vlastnosti má ternární komposit  $LiNH_2$ ,  $LiBH_4$ ,  $MgH_2$ . Vedle sorpční mohutnosti má navíc velmi dobré vlastnosti při desorpčním procesu<sup>17</sup>.

**Přeměna  $N_2$ .** Ač průmyslově je syntéza  $NH_3$  z  $N_2$  na železném katalyzátoru uspokojivě vyřešena, přesto poutá trvale pozornost. To se týká především procesu katalyzovaného nitroenasou. Přeměnu umožňuje klastr z atomů železa a molybdenu. Zatímco snahy porozumět procesu pokusně zatím k cíli nevedly, úsilí teoretiků bylo úspěšnější. Ukazuje se, že jde o velice komplikovaný sled procesů; k cíli nutno urazit dlouhou cestu.

### 3. Několik lákavých témat

**Katalýza.** Mám letitý pocit, že tři oblasti klasické katalýzy (homogenní, heterogenní a enzymatická) nemají být trvale odděleny, naopak symbolicky i doslova řečeno, mají být pod jednou střešou. Navíc tato sjednocená oblast potřebuje naléhavě kvalitní teorie.

Hodně si lze slibovat od pokusů o přenášení výrazných rysů enzymatické katalýzy do celé oblasti, především do oblasti průmyslově důležitých katalytických dějů. Významné informace obsahuje práce<sup>18</sup> týkající se teorie absolutních reakčních rychlostí, dynamiky a počítačových pokusů v enzymové katalýze. Konkrétní ilustrace se týkají šestnácti enzymů. Podrobně se zabývají veličinou klíčové důležitosti pro tuto oblast, tzv. fenomenologickou Gibbsovou energií. V souvislosti s výrazem pro transmisní koeficient zdůrazňují roli diagramů Gibbsovy energie<sup>19</sup>.

Děje, odehrávající se v kavitách biomakromolekul, bývají rozhodující pro reaktivitu v živé hmotě. Pozoruhodná je studie, jež umožňuje určit spolehlivě a rychle cestu, kterou se ubírá reakční složka z kavity do okolního rozpuštědla<sup>20</sup>.

Mimořádně inspirativní a velice užitečná ze širšího hlediska<sup>21</sup> je studie o oxidaci CO. Autoři pojímají tento proces jako prototyp heterogenně katalyzovaných reakcí.

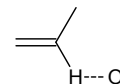
**Kvantová chemie.** Pro rámcovou informaci může dosud posloužit referát předešlý<sup>1</sup>. Největší pozornost i pro ryze chemické použití se těší teorie hustoty funkcionálu (DFT). Exploatace této metody v posledních desetiletích je opravdu mohutná a mnohostranná<sup>22,23</sup>. Seriózní zájemce by však měl číst varovné řádky<sup>24</sup>, týkající se omezení použitelnosti při výpočtu energie. Naproti tomu procedura je velmi obecně použitelná pro výpočet optimalizovaných struktur včetně extrapolace k nekonečným bázím<sup>23</sup>. Přesto znalí jsou schopni v mnoha případech dobře pochodit i při výpočtech energie.

**Výpočty QM/MM.** Mám pocit, že tato lákavá procedura nedává tolik, kolik mnozí očekávali, avšak v současnosti není jiná možnost při studiu reakcí ve velkých biomolekulových systémech. Popis reaktivity vyža-

duje řádný kvantověmechanický výpočet (QM), avšak to lze zvládnout jen u systémů obsahujících nejvýše několik set atomů. Naproti tomu je molekulová mechanika (MM) použitelná u soustav až do 100 000 atomů a navíc dovoluje sledování procesu po dobu desítek nanosekund – to umožňuje studium enzymových reakcí či studium soustavy bílkovina – rozpouštědlo<sup>25</sup>.

**Symetrie a zlomení symetrie.** Ač zákony zachování orbitalové symetrie vnikly do chemie téměř bouřlivě už před polovinou století, přesto chemici mají k dispozici jen málo zdrojů informací o rysech symetrie, jež jdou kousek za zcela elementární případy. V informativním článku<sup>26</sup> se píše o pojmech jako parita, nábojová konjugace (přechod od částic k antičásticím), permutační symetrie, o narušení symetrie, jakož i o teorému CPT (kde P značí paritu, C přechod od částic k antičásticím, T je inverze času).

**Van der Waalsovy systémy.** Jejich mimořádná role ve všech možných partiích chemie, jakož i biologických věd již vstoupila do povědomí přírodovědců<sup>27</sup>. Mezi významné reprezentanty těchto systémů patří útvary zahrnující vodíkové vazby. Jako jediná ilustrace, jako jakési unikum, je zde zmíněna vazba, v níž je donorem protonu vazba C–H arenu. Chemisorpce na povrchu kovu (např. Pt) má udivující účinek na možnost tvořit vodíkovou vazbu tohoto typu v případech, kdy v plynné či kapalně fázi neexistuje<sup>28</sup>. Toho lze využít k tvorbě supramolekulových útvarů na kovovém povrchu. Vazby C–H arenu se zúčastní těchto vodíkových vazeb! Karbonylová skupina je vhodný akceptor.



**Farmaceutická chemie.** U nás byla výrazně ovlivněna M. Protivou ve druhé polovině minulého století a A. Holým a jeho týmem v posledních třiceti letech. Ve Folkersově skupině na ETH v Curychu jsou konány studie v rámci zkoumání souvislosti struktura–aktivita. Kombinací biofyzikálních metod (krystalografie bílkovin, hmotnostní spektrometrie a NMR) s teoretickými postupy jako QSAR za využití molekulové a kvantové mechaniky bylo dosaženo povzbudivých výsledků<sup>29</sup>.

**Nanochemie.** Kvantové tečky<sup>30</sup> poutají už léta velkou pozornost. Jsou předmětem zájmu proto, že slibují rozsáhlé aplikace v oblasti mikroelektroniky. Jde o klastry molekul, mající polovodivé vlastnosti, jejichž barva závisí na velikosti klastru. Mají významnou úlohu při výrobě transistorů. Aplikace v biologii se často týkají ve vodě rozpustných biomolekul konjugovaných s kvantovými tečkami, jejichž příprava je obvykle mnohastupňová. V nedávné práci je však popsána výhodná syntéza zahrnující jediný krok<sup>31</sup>. Dosud aktuální je série třinácti přehledných článků o chemii, fyzice i biologii systémů nanočástic<sup>32</sup>. Články se týkají např. přípravy polovodivých na-

nodrátů, elektrochemie, spektroskopii i mikroskopii.

**Molekulová elektronika.** Trvalá snaha zmenšovat stavební elementy elektronických zařízení dospěla už před léty k myšlence použít pro tyto účely molekul či organizovaných klastrů molekul. Touto ideou se myšlenkově zabýval O. Wichterle na konci prvé poloviny minulého století. Z jeho podnětu jsme kvantověchemicky studovali elektrické vlastnosti organických polymerů různých typů<sup>33</sup>. O 20 let později vyšla práce, aktuální v této (a nejen této) oblasti, o molekulovém inženýringu<sup>34</sup>. Jedno z čísel časopisu *Chimia* bylo věnováno této tematice. Úvodní článek<sup>35</sup> následuje 11 přehledných článků spjatých s molekulovou elektronikou. Z nich je zřejmá jak aktuálnost, tak fakt, že na prvá zařízení na této bázi postavená budeme muset čekat. Mám však pocit, že toto úsilí skončí úspěšně. Rozmach skenovací tunelovací mikroskopie nepochybně přispěje k pokroku v této oblasti<sup>36</sup>.

**Spektroskopie.** Za svou dnešní tvář vděčí chemie spektroskopii pracujícím se zářením ve velmi širokém oboru vlnových délek. Monografie o této oblasti by zaplnily mohutnou knihovnu. Ve 30. a 40. letech se autoři snažili využívat elektronických spekter pro ozřejmování struktury, pak následovalo dvacetiletí dominance vibračních spekter a nyní jsme svědky, už řadu desetiletí, vlády spektroskopii v radiofrekvenční oblasti, především nukleární magnetické rezonance (NMR). Nedávno vydaný svazek, ač věnovaný rozmachu NMR ve Švýcarsku, má daleko širší platnost<sup>37</sup>.

Budiž zde uvedena jediná konkrétní práce, jež demonstruje ohromnou způsobilost magnetické rezonance pro rozlišení 48 struktur aniontů pomocí vyspělé cerze <sup>29</sup>Si COSY NMR. Jde o silikátové anionty v alkalických vodných roztocích<sup>38</sup>.

**Ultrastudené molekuly.** V posledních letech jsme svědky pozoruhodného rozmachu v této oblasti. Vyžaduje to znalosti mezičásticových interakcí a srážkových procesů (elastické, neelastické a reaktivní srážky)<sup>39</sup>. Ultrastudené atomy a molekuly mají teplotu nižší než jeden milikelvin (mK); při teplotách vyšších až do 1 K jde o studené částice. U atomů lze použít laserového chlazení. Fotony laserového paprsku předávají své momenty atomům, což provází snížení jejich rychlosti a o to právě jde. Ukazuje se, že tento postup není obecně použitelný u molekul, které vyžadují jiné metody. Studené molekuly poskytují pozoruhodná spektra vysokého rozlišení. Dramaticky bývá změněna

chemická reaktivita proto, že u studených molekul hraje velkou roli kvantověmechanické tunelování<sup>40</sup>.

**Vybrané lineární a cyklické systémy.** Konjugované polyyny a kumuleny jsou po léta lákavé pro svá spektra v UF a viditelné oblasti a navíc, ovšem, pro překvapivou nelineárnost dlouhých řetězců<sup>41</sup>. Impozantní pokusná práce vedla k přípravě osmi polyynů, majících 6 až 28 uhlíkových atomů. Stabilizaci přispívají dva atomy platiny na koncích řetězce; stanovena byla elektronická spektra a geometrie<sup>42</sup>. Polyyny a kumuleny byly studovány jako potenciální elementy pro molekulové stroje<sup>43</sup>.

Už téměř 50 let žije – zásluhou E. Heilbronnera – idea Möbiovy aromaticity. Möbiův kroužek poutá pozornost školáků, když je jim okolo deseti let. Podle Hückelova pravidla jeví cykly mající  $4n+2$  uhlíků aromatické vlastnosti; u Möbiových cyklů je tomu naopak, aromaticita přísluší cyklům se  $4n$  uhlíky. Teprve po mnoha letech byl připraven prvý Möbiův uhlovodík<sup>44</sup>.

Nedávno byly připraveny cykly u velkých porfyrinů, a to jak ve formě Hückelově, tak Möbiově. Obě formy mohou navzájem přecházet<sup>45</sup>.

Katenany, cyklické sloučeniny, jejichž cykly se vzájemně pronikají, představovaly po léta provokaci pro organické chemiky. Pronikající se cykly se uplatňují ve znaku rodiny Borromějských z doby italské renesance. Letité spekulace vyvrcholily úspěšnou syntézou<sup>46</sup>.

Grafen, uhlovodík poutající velkou pozornost, má dlouhou historii. Už v r. 1940 bylo upozorněno pomocí teoretické analýzy, že elektrická vodivost v rovině vrstvy v grafitu je stonásobná vůči vodivosti mezi rovinami<sup>47</sup>. To se týká i mnoha dalších fyzikálních charakteristik a toto slibuje zajímavé aplikace, např. pro uchovávání energie a v optoelektronice.

Zde lze také zmínit pokusy o přípravu velmi krátké jednoduché vazby mezi dvěma uhlíky. Jako typická hodnota se uvádí 0,153 nm, avšak zpracování velkého souboru délek vazeb C–C vede k hodnotám v oblasti 0,144 až 0,161 nm. Pro pokusy o přípravu sloučeniny s extrémně krátkou vazbou C–C se doporučuje umístit reaktanty v kavitě, tedy usilovat o přípravu „přeplněné“ struktury<sup>48</sup>.

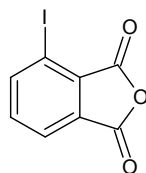
I když doba velkého zájmu o planární konjugované uhlovodíky už minula, přesto se objevují znovu a znovu práce, které buď rozšiřují známé řady (např. pokračování řady lineárních acenů za pentacen až po oktacen), nebo se týkají neklasických odvozenin těchto uhlovodíků. Sluší se poznamenat, že velmistř v oblasti benzenoidních uhlovodíků, Erich Clar, připravil už ve 30. letech v Čechách aceny



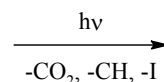
(1)



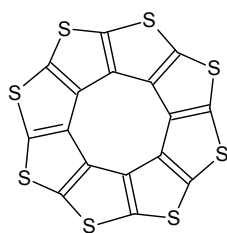
(2)



(3)



(4)



(5)

s pěti benzenovými cykly. Tři isomery didehydrobenzenu jsou známy jako reaktivní meziproducty v četných organických syntézách<sup>49</sup>. Speciální postavení má ortho isomer (1) a to proto, že mezi oběma nepárovými elektrony se uplatňuje taková vazebná interakce, že vhodná formulace odpovídá struktuře (2), tedy benzynu<sup>50</sup>. Tridehydrobenzen (isomer 1, 2, 3) se připravuje dekarboxylací anhydridu kyseliny iodftalové (3) v neonové matici při 3 K. IR spektrum nasvědčuje tomu, že základní stav není kvartet (4), ale dublet  ${}^2A_1$ . Lze tedy říci, že jde o radikál odvozený od benzynu (2).

„Slunečnice“ (5) představuje cyklickou formu sulfidu uhlíku,  $C_{16}S_8$  (cit.<sup>51</sup>). Jde o první heterocyklický cirkulen. Jedná se o osm do kruhu anulovaných thiofenů; molekula neobsahuje žádný atom vodíku, a tak autoři soudí, že je stejně anorganická jako organická.

Přibývá molekul, majících dvojnou či trojnou vazbu mezi atomy, o nichž se dlouho soudilo, že neexistují. Autoři zpravidla naznačují příčiny nestability látek, jejichž syntéza byla lákavá (více o takových molekulách se hovoří v práci Appelmannově<sup>52</sup>). Příprava sloučeniny s vazbou  $C\equiv Si$  není bez vyhlídek. Kvalitní kvantověchemické výpočty ukazují, že nikoli lineární (6), ale *trans*-ohnutá struktura (7) má šanci.

Nedávno byl připraven<sup>53</sup> „silin“, v jehož molekule je strukturální jednotka (8).

**Biodisciplíny.** Už léta je patrný rozmach chemie směrem k větším a větším systémům. Týká se to, jak experimentálního, tak teoretického úsilí. Před nedávnem nemyslitelná kombinace IR spektroskopie s hmotnostní spektrometrií dovoluje rozlišit isomery bílkovin. Spektra se zaznamenávají při teplotě okolo 25 °C po vypaření bílkoviny pomocí multifotonového ozáření.

Změny na jednotlivé buňce lze studovat pomocí mi-

krofluidních čipů. V určitém časovém momentě se sleduje odezva na změnu vnějších parametrů od teploty až po vnější elektrické pole. Poznatky takto získané rozšiřují znalosti o povaze dějů v živých organismech, a tak přispívají k lepšímu porozumění mechanismu vzniku chorob a tím též k vývoji léčiv<sup>54</sup>.

Poměry na rozhraní fází někdy bývají nedocenené. Studie rozhraní voda-vzduch a chování iontů na rozhraní hrají roli pro řadu oborů od atmosférické chemie až po biologické procesy. Molekulová dynamika pro tyto studie je nenahraditelná<sup>55</sup>.

#### 4. Závěr

Chemie má velký vliv na integraci přírodních věd. Je partnerem a slouží směrem k fyzice, jakož i k bi-disciplínám. To je sympatická role, jež však klade nové a nové požadavky na vzdělávání chemiků. Dobré odborné a vysoké školy na to dbají.

Mnohé úspěchy čistě badatelské chemie se po čase dočkají odezvy a využití v průmyslu. Omezeně vzdělaní lidé dělají škody vznášením požadavku, aby se zkoumaly pouze reakce molekul a látek, jež budou co nejdříve sloužit praktickému použití. Tato cesta je myslitelná a bývá úspěšná, jde-li např. o nové lepidlo, krém na boty či kosmetické prostředky. Dávat zadání tohoto typu badatelskému výzkumu na vysokých školách či badatelským institucím mimo univerzitního typu je pokleslým činem. Jde o úlohy, jež patří do firemního výzkumu. U rozumné firmy podporují své zaměstnance ve snahách o konsultace se zástupci badatelského výzkumu. A je hanebné, požaduje-li někdo od státu finanční podporu pro průmyslový výzkum.

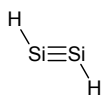
Neblaze působí nesmyslné zatěžování vysokoškolských učitelů přehnaně velkým počtem studentů, kteří se mohou stát za čas nezaměstnanými. A navíc chrlit o mnoho procent víc absolventů často mdlé kvality, je hrozný jev.

Pokud jde o badatelství, mnozí si dobře uvědomujeme nedobré (vedlejší) efekty současného grantového systému. Zde není místo na obšírnější pojednání, dvě poznámky jsou snad přípustné. Grantový systém by bylo radno omezit na (velice) nákladné projekty a za druhé bylo by dobře věnovat mnohem větší pozornost způsobilosti odborné i mravní u vedoucích všech úrovní ve školách a v badatelských institucích.

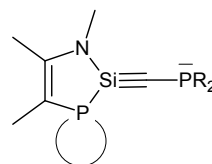
Sluší se zmínit ještě jeden jev, který působí tísnivě: podvody ve vědě<sup>56</sup>. Jde o jeden z průvodních znaků mrav-



(6)



(7)



(8)

ního stavu současné lidské společnosti. Chemické listy nejsou časopis pro etiku, sociologii a psychologii, přesto snad slovo o tomto jevu je přípustné. K nápravě může více přispět, místo nových zákonů a vyhlášek, renesance výchovy v rodině a ve školách od základních po vysoké. Mám pocit, že jako učitelé jsme v této oblasti něco dlužní lidské společnosti.

A nakonec se mi chce zvolat *a přesto!* Chemie (jako významná část přírodních věd) je podmanivě krásná, ať pracuje s gramy či tunami, ať se soustředí na práci s reakčními nádobami (nádobkami) či výkonným počítačem. Je věru štěstí patřit k těm, kteří zvládají oba póly; v dobrých školách jich přibývá.

## LITERATURA

- Zahradník R.: Chem. Listy 96, 725 (2002).
- Schwarz H.: Angew. Chem. Int. Ed. 50, 2 (2011).
- Dede Y., Zhang X., Schlanger M., Schwarz H., Baik M.-H.: J. Am. Chem. Soc. 131, 12634 (2009).
- Osako T., Watson E. J., Dehastani A., Bales B. C., Mayer J. M.: Angew. Chem. Int. Ed. 45, 7433 (2006).
- Crabtree R. H.: Nat. Chem. 1, 348 (2009).
- Roithová J., Schröder D.: Chem. Rev. 110, 1170 (2012).
- Cokoja M., Bruckmeier Ch. Herrmann W. A., Kühn F. E.: Angew. Chem. Int. Ed. 50, 8510 (2011).
- Gomes C. D. N., Jacquet O., Villievs C., Thuéry P., Ephritikhine., Cantat T.: Angew. Chem. Int. Ed. 51, 187 (2012).
- Walther D.: Nachr. Chem. 55, 1188 (2007).
- Federsel C., Jackstell R., Beller M.: Angew. Chem. Int. Ed. 49, 6254 (2010).
- Rhomas J. M.: Angew. Chem. Int. Ed. 50, 49 (2011).
- Artero V., Chavarot-Kerlidou M., Fontcave M.: Angew. Chem. Int. Ed. 50, 7238 (2011).
- Fukuzumi S.: Eur. J. Inorg. Chem. 2008, 1351.
- Ritterskamp P., Kuklya A., Wüstkamp M. A., Kerpen K., Weidenthaler C., Demuth M.: Angew. Chem. Int. Ed. 46, 7770 (2007).
- Smythe N. C., Gordon J. G.: Eur. J. Inorg. Chem. 2010, 509.
- Boddien A., Junge H., Beller M.: Nachr. Chem. 59, 1142 (2011).
- Yang J., Sudik A., Siegel D. J., Halliday D., Drews A., Carter III R. O., Wolverton C., Lewis G. J., Sachtler J. W. A., Low J. J. Faheem S. A., Lesch D. A., Ozolinš V.: Angew. Chem. Int. Ed. 47, 882 (2008).
- Garcin-Viloca M., Gas J., Karplus M., Truhlar D. G.: Science 303, 186 (2004).
- Kollman P. A.: Acc. Chem. Res. 34, 72 (2001).
- Petřek M., Otyepka M., Banáš P., Kosinová P., Koča J., Damborský J.: BMC Bioinf. 7, 1471 (2006).
- Freund H.-J., Meier G., Scheffler M., Schlögl R., Wolf M.: Angew. Chem. Int. Ed. 50, 10164 (2011).
- Šroubková L., Zahradník R.: Helv. Chim. Acta 84, 1328 (2001).
- Zahradník R., Šroubková L.: Isr. J. Chem. 43, 243 (2003).
- Schreiner P. R.: Angew. Chem. Int. Ed. 46, 4217 (2007).
- Senn H. M., Thiel W.: Angew. Chem. Int. Ed. 48, 1198 (2009).
- Berger R.: Nachr. Chem. 57, 132 (2009).
- Hobza P., Zahradník R., Müller-Dethlefs K.: Collect. Czech. Chem. Commun. 71, 443 (2006).
- Lavoie S., Mahieu G., McBreen P. H.: Angew. Chem. Int. Ed. 45, 7407 (2006).
- De Graaf C., Pospisil P., Tos W., Folkers G., Vermeulen N. P. E.: J. Med. Chem. 48, 2308 (2005).
- Alivatos A. P.: Science 271, 933 (1996).
- Wang Q., Liu Y., Ke Y., Yan H.: Angew. Chem. Int. Ed. 47, 316 (2008).
- Chimia 60, č. 11 (2006).
- Koutecký J., Zahradník R.: Collect. Czech. Chem. Commun. 25, 811 (1960).
- Kuhn H., Möbius D.: Angew. Chem. Int. Ed. 10, 620 (1971).
- Mayor M.: Chimia 64, 348 (2010).
- Böhringer M., Berndt R., Scheider W.-D.: Chem. Unserer Zeit 39, 326 (2005).
- Ernst M., Riek R.: Chimia 66, 732 (2012) a 12 prací následujících.
- Knight C. T. G., Balec R. J., Kinrade S. D.: Angew. Chem. Int. Ed. 46, 8148 (2007).
- Krems R. V., Stwalley W. C., Friedrich B. (ed.). *Cold Molecule*. CRC Press, Boca Raton, London, New York 2009.
- Scmell M., Meijer G.: Angew. Chem. Int. Ed. 48, 6010 (2009).
- Zahradník R., Srnc M., Havlas Z.: Collect. Czech. Chem. Commun. 70, 559 (2005).
- Zheng Q., Bohling J. C., Peters T. B., Frisch A. C., Hampel F., Gladysz J. A.: Chem. Eur. J. 12, 6486 (2006).
- Zahradník R., Šroubková L.: Helv. Chim. Acta 86, 979 (2003).
- Tanaka Y., Saito S., Mori S., Aratani N., Shinokubo H., Shibata N., Higuchi Y., Yoon Z. S., Kim K. S., Noh S. B., Park J. K., Kim D., Osuka A.: Angew. Chem. Int. Ed. 47, 681 (2008).
- Stepień M., Latos-Grażyński L., Sprutta N., Chwalisz P., Sztrenberg L.: Angew. Chem. Int. Ed. 46, 7869 (2007).
- Cantrill S. J., Chichak K. S., Peters A. J., Stoddart J. F.: Acc. Chem. Res. 38, 1 (2005).
- Dreyer D. R., Ruoff R. S., Biekawski C. W.: Angew. Chem. Int. Ed. 49, 9336 (2010).
- Siegel J. S.: Nature 439, 801 (2006).
- Sander W.: Acc. Chem. Res. 32, 669 (1999).
- Radziszewski J. G., Hess Jr., B. A., Zahradník R.: J. Am. Chem. Soc. 114, 52 (1992).
- Chernichenko K. Y., Sumerin V. V., Shpanchenko R. V., Balenkova E. S., Nenajdenko V. G.: Angew. Chem. Int. Ed. 45, 7367 (2006).
- Appelman E. H.: Acc. Chem. Res. 6, 113 (1973).

53. Lühmann N., Müller T.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 49, 10042 (2010).
54. Kuhn P., Dittrich P. S.: *Nachr. Chem.* 58, 314 (2010).
55. Jungwirth P., Tobias D. J.: *Chem. Rev.* 106, 1259 (2006).
56. Hoag H.: *Nature* 400, 720 (2006).

**R. Zahradník** (*J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **Chemistry 2012**

This is a brief outline of selected subjects of contemporary chemistry. Transformations of methane, carbon dioxide, and nitrogen, available in huge amounts, are extremely topical from the practical point of view. Moreover, various features of these transformations are of great interest for computational chemists. The same concerns economic molecular hydrogen production. In addition, some tempting subjects and areas (e.g., catalysis, quantum chemistry, symmetry and broken symmetry, van der Waals systems, nanochemistry, molecular electronics, ultracold molecules) are briefly mentioned.