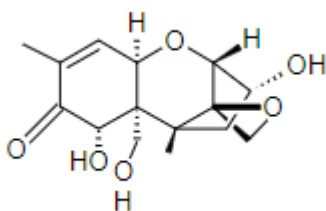


Kreslení chemických strukturních vzorců

Redakce časopisů Chemické listy a Czech Chemical Society Symposium Series (CCSSS) se střetávají velmi často s výplody chemické tvořivosti, které mají daleko do splnění požadavků na zasílané rukopisy. Z nepozornosti a často i ignorance autorů a (bohužel) vyčerpání duševních sil redaktorů vznikají buď nehezké ale i nesprávné verze strukturních vzorců. Příkladem budiž



z článku na straně Chem. Listy 112, 161 (2018). Znázorněná katenanová struktura, kde ve vzorci je pomalu každá vazba jinak dlouhá je pregnantním příkladem takového samokutilství a bezbřehého chemického nesmyslu.

Redakce se proto rozhodla poohlédnout se po svém vlastním časopise Chemické listy a zveřejnit v malém balíčku články, které o znázorňování trojrozměrných molekul na dvourozměrném papíře pojednávají.

Výsledkem budiž toto číslo CCSSS.

redakční kolektiv

☞

KRESLENÍ STRUKTURNÍCH VZORCŮ

Původně publikováno jako Chem. Listy 112, 255-288 (2018).

**RADMILA ŘÁPKOVÁ^a, PETR HOLÝ^a,
VLASTIMIL VYSOČIL^b, JIŘÍ PODEŠVA^c,
PAVEL DRAŠAR^d**

^a *Chemické listy, redakce, Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1,* ^b *Katedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova, Hlavova 2030/8, 128 43 Praha 2,*

^c *Ústav makromolekulární chemie AV ČR, Heyrovského 2, 162 06 Praha 6,* ^d *Ústav chemie přírodních látek, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6*
drasarp@vscht.cz

Základní pravidla kreslení strukturních vzorců prodělala svěbytný vývoj^{1,2}, dnes je udávají pravidla IUPAC (cit.³) „Graphical Representation Standards for Chemical Structure Diagrams (IUPAC Recommendations 2008)“. Protože se zdá, že se správným uchopením tohoto tématu mají autoři článků v Chemických listech potíže, usoudila redakce, že bude užitečné se k tématu vrátit. Na příkladu článků z minulého ročníku ukážeme na nejčastější chyby. Mnoho užitečného zájemci naleznou také ve velmi kvalitní příručce dr. Julákové⁴.

Strukturní vzorec má být jednoznačný, úhledný, má obsahovat homogenní prvky (čáry, písmo, symboly...). Časopis Collection of Czechoslovak Chemical Communications používal pro kreslení strukturních vzorců normu pro časopisy Americké chemické společnosti⁵ (obr. 1) s tím, že nakreslený vzorec zmenšil na 75 %. Chemické listy se drží této uzance. V našich „doporučených“ chemických editorech (např. ACD/ChemSketch (v „plné“ verzi zdarma⁶) a CS/ChemDraw) jsou kresleny vzorce jako smysluplné uzlové grafy (kde uzly a jejich spojnice mají daný smysl a řád) s tím, že software „rozumí“ stereochemii. Navíc technická redakce je může otevřít a upravit,

Drawing Settings	chain angle	120 degrees
	bond spacing	18% of width
	fixed length	14.4 pt (0.2 in.)
	bold width	2.0 pt (0.0278 in.)
	line width	0.6 pt (0.0083 in.)
	margin width	1.6 pt (0.0222 in.)
	hash spacing	2.5 pt (0.0345 in.)
	Text Settings	page setup
	scale	100%
	font	Helvetica (Mac), Arial (PC)
	size	10 pt
Preferences	units	points
	tolerances	3 pixels

Obr. 1. Definice základních parametrů podle cit.⁵

a ušetřit tak mnoho korespondence mezi redaktorem a autory. Opakem jsou kresliče, které kreslí chemické struktury jako pouhé obrázky bez jakéhokoliv vnitřního smyslu. Takový grafický program pak klidně zamíří čáru, která měla znamenat vazbu, mimo střed symbolu prvku či nakreslí každý symbol a čáru jinak daleko od sebe či jinak veliké – a to potom s chemií pramálo souvisí.

Někomu se může zdát, že program ACD/ChemSketch tím, že je poskytován v akademické verzi zdarma, je něčím podřadným. Není tomu tak^{7,8}: jak jeho schopnosti kreslit a editovat chemické struktury (mód „Structure“), tak mód umožňující kreslení vektorových obrazů („Draw“, kterému lze z legrace říkat „malý Corel Draw“) jsou v plné verzi. Do plné verze celého programu chybí encyklopedie biologicky aktivních látek (téměř 170 tisíc položek), prohledávání souborů v počítači přes struktury, a těm, kteří mají i další moduly programů ACD/Labs, bude chybět jeden z nejkvalitnějších nomenklaturních programů na zeměkouli pro větší molekuly (více než 50 „těžkých“ atomů a 3 kruhy, pro které funguje zdarma). Pro tento program existuje i český překlad firemního manuálu pro starší verzi⁹.

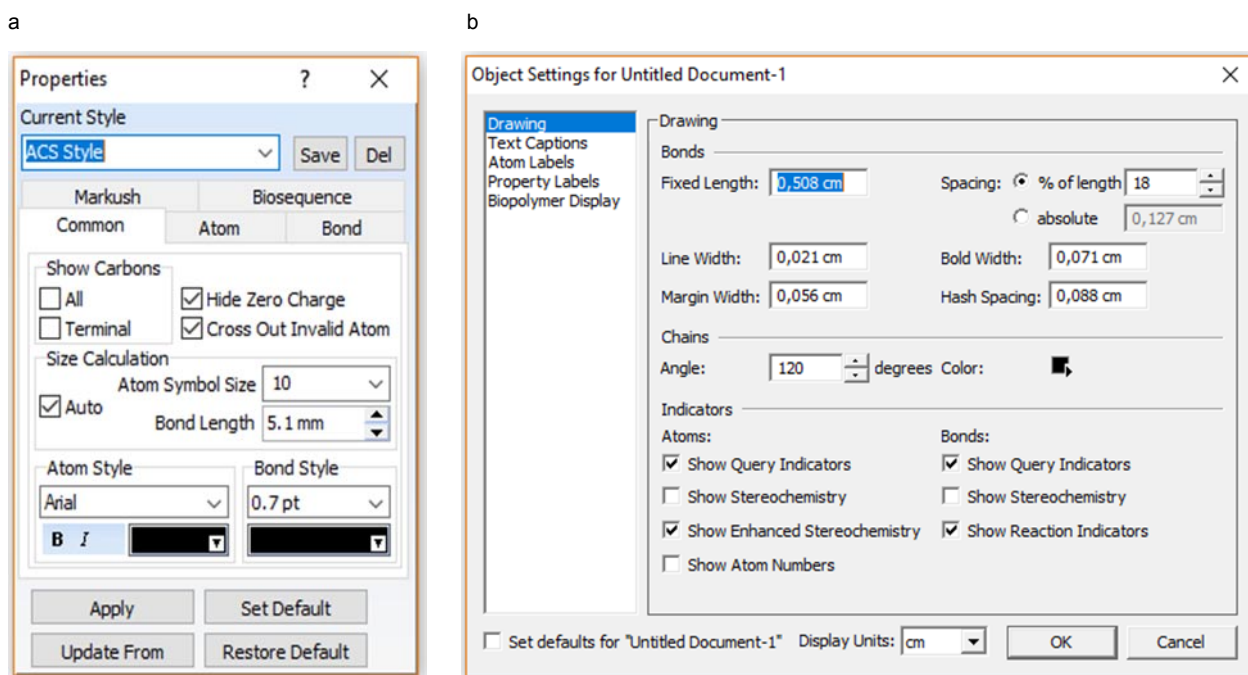
Pokud to lze učinit, je vhodné „zamknout“ délku vazeb a vazebné úhly (mód fixed), protože různé dlouhé vazby a pokroucené vzorce nepůsobí esteticky a zhoršují čitelnost. Také různě velké vzorce nepřidávají dílu na úhlednosti.

Kvalitní editory dodržují uzanci i v tom, že např. znázorňují ve vzorci symbolem atomu pouze heteroatomy a uhlíky kreslí jako uzlový bod našeho grafu. Činí tak homogenně a ne „jak se jim zlíbí“, čehož může autor dosáhnout, pokud buď znásilní vnitřní definici „stylu“, anebo použije cokoli jiného než kvalitní strukturní editor. Naše doporučené chemické editory jsou vybaveny procedurou, která na požádání zadaná pravidla (styl) použije (obr. 2). Ne vždy však dojdeme k ustálenému způsobu kreslení vzorců (steroidy, cukry aj.) a někdy k dosažení „hezkého“ vzorce musíme tlačítko „clean-up“ použít několikrát (obr. 3).

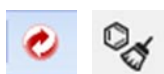
Navíc je užitečné, že programy ACD/ChemSketch a CS/ChemDraw umožňují otevření souboru nakresleného v jednom z nich i v tom druhém, a co víc, umožňují i kopírování struktur z jednoho do druhého (cut/paste).

Pro získání hezkých vzorců můžeme často (ne vždy!) použít i nepřeberné množství předpřipravených šablon (templates), které jsou k dispozici ve většině „prvoligových“ programů, a co víc, v našich programech ACD/ChemSketch a CS/ChemDraw můžeme sami takové šablony i vytvořit. Jsou k dispozici i šablony pro buněčné organely, orbitaly, ale i laboratorní vybavení a sklo. Jen si musíme dát např. pozor, aby nám do Liebigova chladiče netekla chladičí kapalina do olivky, která je nahoře.

Nevýhodou strukturních vzorců převzatých (ukradených) je to, že již mají začasť bodovou tiskovou



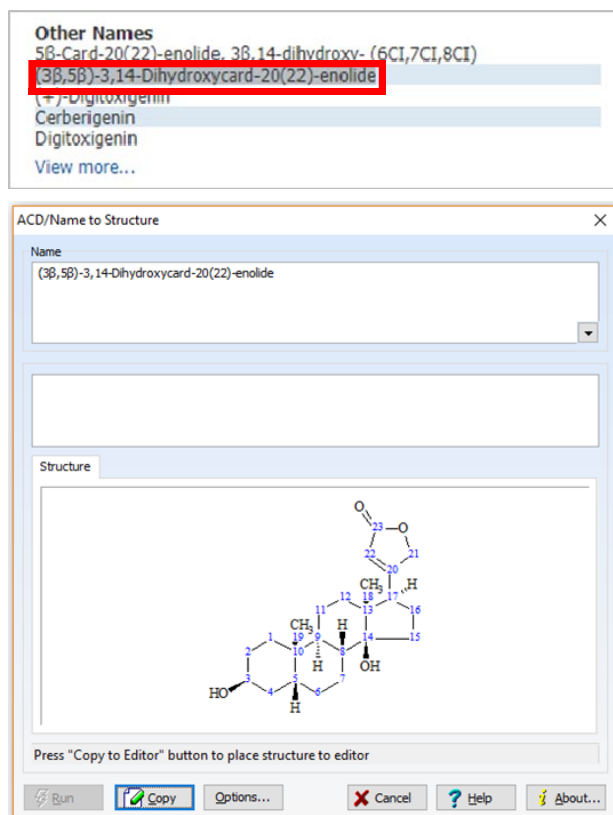
Obr. 2. Otevřená definice stylu ACS u programu a) ACD/ChemSketch a b) CS/ChemDraw



Obr. 3. Ikony nástroje pro úpravu strukturního vzorce ACD/ChemSketch a CS/ChemDraw

strukturu (nejsou vektorové) a po dalším tisku vypadají šikmé čáry jako zubaté. Stěží se dá doporučit, kde by měli autoři získávat již nakreslené vzorce, protože i v recenzované chemické literatuře se nacházejí chyby a nedostatky větší či menší. K získání strukturního vzorce může autor, který neovládá chemický editor, použít vzorec z Wikipedie či z katalogu renomované firmy a opatřit jej náležitou citací. Velmi elegantní je nalezení příslušné sloučeniny v databázi SciFinder (nomenklatura dle Chemical Abstracts i IUPAC), zkopírování názvu do systémového „clipboardu“, přenesení do generátoru strukturních vzorců z názvů a zobrazení (obr. 4). Samotné vzorce použité v databázi nejsou pro kopírování vhodné. Ti, kteří nemají k dispozici kvalitní názvoslovný program, mohou použít názvoslovnou pomůcku z portálu ACD/I-lab¹⁰ (<https://ilab.acdlabs.com/>), která je přístupná po jednoduché registraci částečně i zdarma.

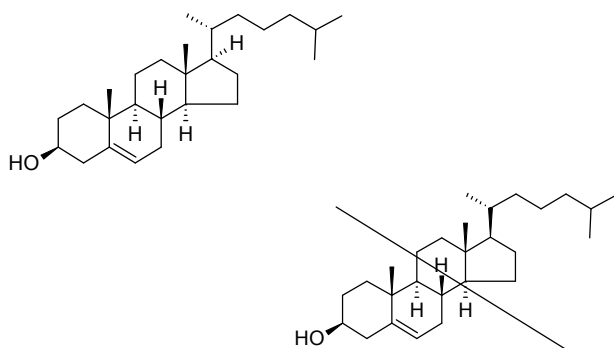
Nanejvýš důležité zachycení chiralidy v projekci do dvourozměrné průmětny (papíru, obrazovky...) definuje několik základních konvencí^{11,12}. Norma IUPAC požaduje,



Obr. 4. Generování strukturního vzorce pomocí názvu

aby strukturální vzorce, v nichž je znázorněna stereochemie, byly zhotoveny s maximální péčí tak, aby se předešlo jakékoliv nejasnosti. Obecně pak normální čáry značí vazby, jež jsou (přibližně) v rovině nákresny. Tento požadavek je nutno vysvětlit: vždy, když vyšetřujeme stereochemii nějakého uzlového bodu, posuneme jej tak, aby ležel v nákresně, a zbytek struktury umístíme tak, aby okolí uzlového bodu bylo pokud možno co nejvíce v nákresně spolu s ním. Vazby „v nákresně“ pak kreslíme normální čarou. Vazby, které z uzlového bodu půjdou nad nákresnu, nakreslíme plným klínem \blacktriangleleft (příčmě začátek, tj. tenký konec klínu, musí být připojen k našemu uzlovému bodu či stereogennímu centru); jako alternativa je použita plná stužka \blacksquare . Vazby směřující pod nákresnu znázorníme příčně šrafovanou (pruhovanou) stužkou ||||| . Použití příčně šrafovaného klínu ||||| není názvoslovím doporučováno, protože řada autorů nedodrží to, že tenký začátek je připojen k vyšetřovanému uzlu, a použije vazbu ve shodě se svým citem pro perspektivu a je zaděláno na nedorozumění. Starší norma definovala pár vyznačený klíny \blacktriangleleft a ||||| pro znázornění absolutní konfigurace a pár \blacksquare a ||||| pro konfiguraci relativní. Použití klínů \blacktriangleleft a ||||| je doporučeníhodné, leč za úzkostlivého dodržení pravidla, že tenký konec klínu musí být připojen k našemu uzlovému bodu či stereogennímu centru. Klínem, plnou stužkou ani stužkou příčně šrafovanou pak není v žádném případě možno spojit dvě stereogenní centra, neboť jedno z nich by určení chiralitě postrádalo (obr. 5). Musíme tak učinit pomocí ostatních vazeb a spojení stereogenních center umístit do nákresny. Pokud by to nešlo, umístíme vedle stereogenního centra příslušný stereodeskriptor. Čárkovaná čára $----$ je vyhrazena pro znázornění vazeb řádu menšího než jedna, částečnou vazbu, delokalizaci, vodíkovou vazbu apod. Pokud je stereochemie (konfigurace) neznáma, použijeme vlnovku ~~~~ s tím, že je na obou koncích stejně široká, aby nedošlo k dojmu, že znázorňuje chiralitu nebo nějakou trojdimenzionální vlastnost. Použití tlustých teček a kroužků užívaných v minulosti je velmi silně nedoporučeno.

Od znázornění chiralitě musíme odlišit všechny pokusy o perspektivní znázornění trojrozměrné struktury (i tzv. „sawhorse projection“), s čímž výše popsaná konvence



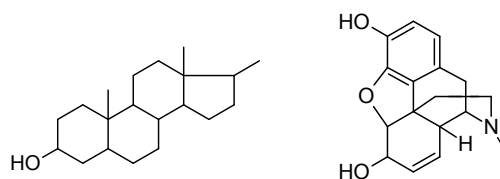
Obr. 5. Správně nakreslená struktura cholesterolu a struktura nesprávná

nemá pranic společného. Dalšími svěbytnými konvencemi jsou vzorce Fischerovy, Tollensovy a Newmanovy¹³ (používané zejména u cukrů). Starší konvence používající klíny („wedge projection“) je obsoletní. Nejnovější uzanci jsou vzorce Markuschovy¹⁴.

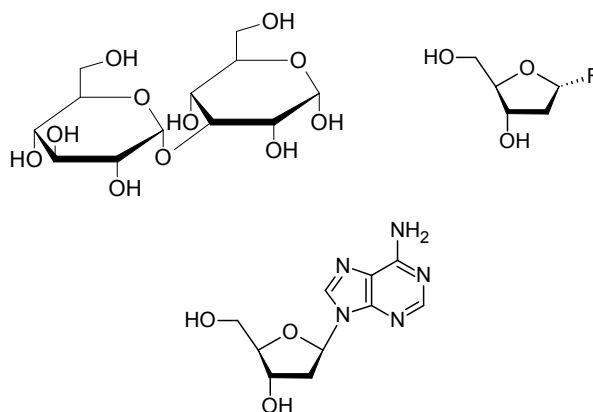
I přes známá a mnohokrát opakovaná pravidla se autoři dopouštějí velmi často chyb a nectností, které ve svých důsledcích mohou způsobit např. totální zmatení popisu konfigurací. Např. u látek popisovaných v biochemii obvykle chybí jakákoliv zmínka o stereodeskriptorech, přičemž zástupce jmenovaného oboru téměř vždy na námitku odpoví „ale my víme, jak to je“, a to je chyba! Termíny jako glukóza, alanin apod. se mohou vyskytnout v denním tisku (lze je považovat v nejčtetnější skupě za triviální názvy), ale v tisku odborném budiž α -D-glukosa a L-alanin, protože všichni víme, že homochiralita nezašla až tak daleko, aby byla stoprocentní, a že chemici píšou „-osa“. Při použití strukturálních vzorců pak struktury bez vyznačení chiralitě (kterým se někdy říká „placaté“) jako na obr. 6 odbornému použití nevyhoví, i když se vyskytují v řadě renomovaných učebnic, což ale nemůže být omluvou.

Ve struktuře morfinu na obr. 6 se navíc kříží dvě vazby, aniž je ta z nich, která má být „od pozorovatele vzdálenější“, přerušena.

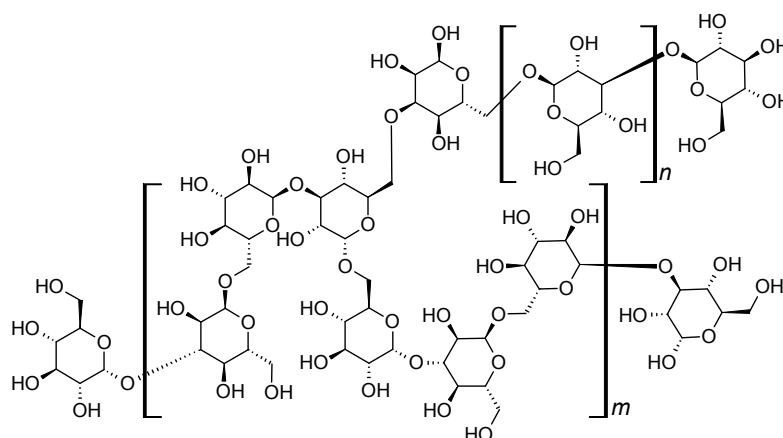
Často se setkáváme se znásilňováním Haworthových vzorců (obr. 7), ať již jsou použity pro znázornění cukrů či jiných podobných sloučenin. Pravidlem je, že vazba jdoucí



Obr. 6. Chybně znázorněné sekundární metabolity „bez uvedení chiralitě“



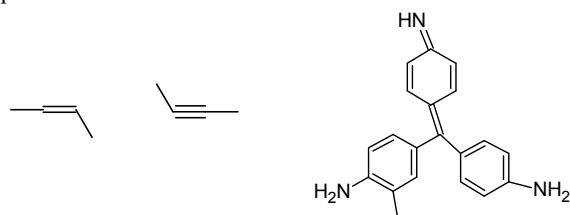
Obr. 7. „Znásilněné“ Haworthovy vzorce




Obr. 8. Použití Millsovy konvence při kreslení složitějších struktur

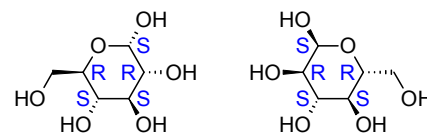
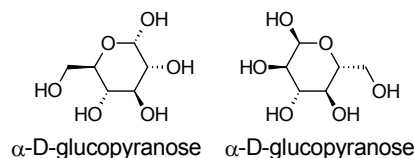
ven z kruhu v konvenci Haworthova vzorce jde buď nahoru, nebo dolů, jinak je konvence porušena. U disacharidu na obr. 7 není zřejmé, že oba cukry jsou D-glukosa, „ohýbání vazeb“ ze sterických důvodů není třeba, protože můžeme (až na naprosté výjimky) daný derivát cukru nakreslit pomocí vzorců Millsových (obr. 8). Millsovy vzorce cukrů jsou jediné, které dokáže bezchybně přečíst počítač. Kombinace konvence Fischerovy, Tollensovy, Haworthovy, Millsovy, či jakékoliv jiné, je zlý sen a je naprosto nepřijatelná. Jediné, co smíme udělat, a co se často dělá u nukleosidů, je prodloužení některé vazby, avšak bez změny jejího směru.

Pokud se týče „ohýbání“, jasnou chybou je zalomená či naopak rovná vazba vycházející z vazby násobné (obr. 9). Grafická struktura, je-li to možné, má odpovídat přírodě.



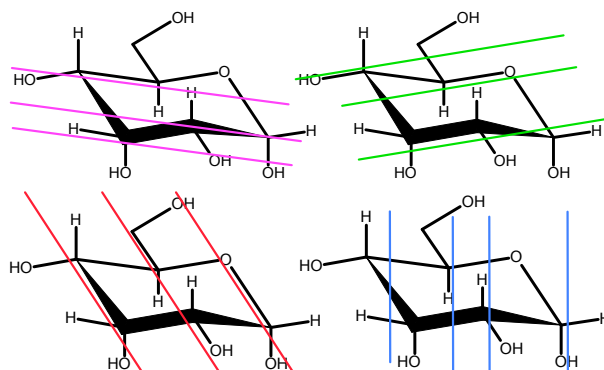
Obr. 9. Chybné „ohýbání“ vazeb

Při kreslení struktur jako na obr. 8 se nevyhneme tomu, že někdy potřebujeme vzorec nikoli jenom otočit v rovině nákresny (což se beze změny stereodeskriptorů smí), ale že jej musíme ze sterických důvodů „překlopit“. Inteligentní chemický editor strukturálních vzorců to dovede bez chyby (k takovým řadíme zmíněné ACD/ChemSketch a CS/ChemDraw, protože překlopením změní i grafický stereodeskriptor (klín) na  a naopak) (obr. 10). Zkontrolovat to pak můžeme tak, že necháme editor odvodit buď název (software nepoužívá kapitálky), či vyznačit stereodeskriptory.



Obr. 10. Překlopený cukr s názvy a stereodeskriptory

Aby bylo možno řádně určit konfiguraci u projekčních vzorců, nanejvýše nasycených cyklických sloučenin, musíme i zde dodržovat pravidla pro „sawhorse“ (pro „kozu na řezání dřeva“ nemáme český ekvivalent, říkejme např. projekční) vzorce. Obr. 11 zdůrazňuje požadavek rovno-



Obr. 11. Projekční vzorce se smysluplným vyjádřením konformace



Obr. 12. Špatně zesílená přední část vzorce

běžnosti určitých čar na příkladu struktury cukru (na tomto obrázku je úmyslně zanedbán poměr mezi strukturou a velikostí písma). Pouze dodržením této rovnoběžnosti je stereochemie čitelná. Axiální vazby budiž vždy rovnoběžné s osou kolmou na rovinu proloženou kruhem.

Pokud v projekčním či Haworthově vzorci zesílíme „přední“ část, musí to mít logiku, protože směšování těchto vzorců s trojdimenzionální strukturou vede k paskvilu (obr. 12).

Chemický vzorec je *lingua franca* chemiků po celém světě, a není tudíž divu, že časopisy věnují jejich úpravě a použití nemalou pozornost. Náš časopis nechť není výjimkou.

LITERATURA

1. Drašar P., Valter B., Paleta O.: *Chem. Listy* 97, 1027 (2003).
2. Drašar P.: *Chem. Listy* 100, 690 (2006).
3. Brecher J.: *Pure Appl. Chem.* 80, 277 (2008); <https://www.iupac.org/publications/pac/pdf/2008/pdf/8002x0277.pdf>, staženo 31. 1. 2018.
4. Juláková E.: *Jak prezentovat odborné výsledky: Průvodce pro autory, lektory, studenty i začínající redaktory technické literatury*, VŠCHT Praha, Praha 2015.
5. Williams A.: *The ACS Style Guide*, str. 375. ACS, Washington 2006.
6. <http://www.acdlabs.com/resources/freeware/chemsketch/>, staženo 8. 2. 2018.
7. [http://www.acdlabs.com/download/technotes/2016/](http://www.acdlabs.com/download/technotes/2016/technote_chemsketch_advanced.pdf)

[technote_chemsketch_advanced.pdf](http://www.acdlabs.com/download/technotes/2016/technote_chemsketch_advanced.pdf), staženo 8. 2. 2018.

8. http://www.acdlabs.com/resources/movies/chemsketch_overview/movie.mp4, staženo 8. 2. 2018.
9. <http://www.gyvv.sk/down/pk/chem/chemsk10cz.pdf>, staženo 8. 2. 2018.
10. <http://www.acdlabs.com/resources/ilab/>, staženo 31. 1. 2018.
11. Moss G. P.: *IUPAC, Organic Chemistry Division, Commission on Nomenclature of Organic Chemistry, Commission on Physical organic Chemistry, Basic Terminology of Stereochemistry* (IUPAC Recommendations 1996); <http://www.sbcs.qmul.ac.uk/iupac/stereo/>, staženo 31. 1. 2018.
12. Moss G. P.: *IUPAC & IUBMB Joint Commission on Biochemical Nomenclature (JCBN), Nomenclature of Carbohydrates* (Recommendations 1996); <http://www.sbcs.qmul.ac.uk/iupac/2carb/>, staženo 31. 1. 2018.
13. Černý M., Trnka T., Buděšinský M.: *Sacharidy*. ČSCH, Praha 2016.
14. Drašar P.: *Chem. Listy* 96, 833 (2002).

R. Řápková^a, P. Holý^a, V. Vyskočil^b, J. Podešva^c, and P. Drašar^d (^a*Chemické listy, Editorial office, Prague*, ^b*Department of Analytical Chemistry, Faculty of Science, Charles University, Prague*, ^c*Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*, ^d*Department of Chemistry of Natural Compounds, University of Chemistry and Technology, Prague*): **Drawing of Chemical Structures**

Based on the experience of the Editorial office of *Chem. Listy*, this article brings for authors some hints of how to draw the chemical structures in a good quality.

GRAFICKÉ VYJÁDRĚNÍ CHIRALITY CHEMICKÝCH SLOUČENIN

Původně publikováno: Chem. Listy 97, 1027–1046 (2003)

PAVEL DRAŠAR^{a,b,‡,*}, BOHUMÍR VALTER^{b,#} a
OLDŘICH PALETA^{a,‡}

^a Vysoká škola chemicko-technologická, 166 28 Praha 6

^b Ústav organické chemie a biochemie AV ČR, 166 10 Praha 6

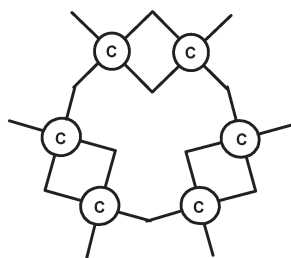
Klíčová slova: stereochemie, konfigurace, chiralita, software, prostorové znázornění struktur

Pohled do historie

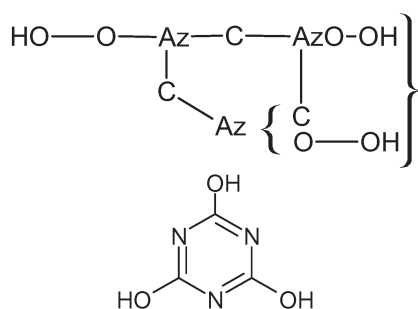
Problém grafického ztvárnění modelu molekul existuje již od dob jejich prvního poznání a popisu. Základním problémem bylo jednoznačné nakreslení trojrozměrné molekuly do plochy nákresny tak, aby strukturální (konstituční) prostorové (konfigurační a konformační) aspekty bylo možno jednoznačně vyčíst z nakreslené struktury. Jakkoliv se hodně zásluh o ztvárnění prvotních strukturálních vzorců připisuje Kekulému^{1,2}, nelze nevidět mnohem lepší grafické modely vypracované Couperem³, Loschmidtem⁴, Crum Brownem⁵ a dalšími.



Obr. 1. Kekulého „uzenkové“ zobrazení benzenu¹ z r. 1861



Obr. 2. Kekulého zobrazení benzenu² z r. 1865

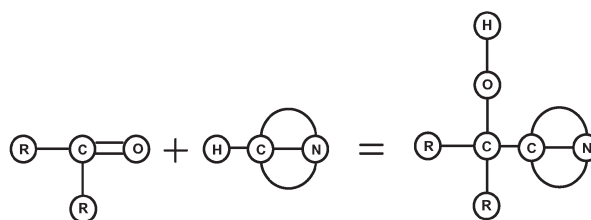


Obr. 3. Couperova³ představa kyseliny kyanurové (1858) a soudobé znázornění

‡ Autoři (PD a OP) jsou členy Komise pro názvosloví a terminologii organické a bioorganické chemie Asociace českých chemických společností.

* Autor (adresa a) pro korespondenci.

Autor (BV) je členem komise IUPAC (CPEP).



Obr. 4. Crum Brownovo⁵ znázornění adice HCN na keton (1867)



Obr. 5. Loschmidtův vzorec⁴ kyseliny benzoové z r. 1861

Tyto klasické pokusy (Obr. 1–5) se však stereochemickými (konformačními a konfiguračními) aspekty znázornění struktury ještě nezabývaly.

Soudobé možnosti znázornění prostorové struktury

Je zřejmé, že poznání a znázornění prostorové stavby molekul prodělalo enormní vývoj mj. díky počítačům. Jednou z dnešních možností je využití výsledků rentgenové krystalografie, která věrně zobrazí prostorový tvar molekuly v krystalu a často i molekuly, která není v potřebné krystalové podobě. Moderní software umožní převést krystalografická data do prostorového zobrazení mj. v podobě tyčinkového, kalotového nebo kuličkového modelu.

Další grafické možnosti nabízejí programy určené pro trojrozměrné znázornění objektů a pro molekulové modelování. Například možnosti chemicky orientovaného použití programu POV-Ray (Persistence of Vision Ray-Tracer)⁶, který je zabudován mj. do posledních verzí programu Hyperchem, jsou nedocenitelné. Jde o jednu z nejdříve vyvinutých metod pro vytváření téměř fotorealistických prostorových obrazů molekul pomocí počítačů⁷. Podobně kvalitní zobrazení již umožňuje CS Chem3D v. 8.0/2004. „Raytracing“ je metoda vytvoření trojrozměrného znázornění molekuly s prostorovým nasvícením a s téměř libovolnými aspekty prostorového vjemu. (Pro termín „raytracing“ není zatím doporučen český ekvivalent; lze jej přiblížit takto: „renderování paprskem“ je výpočet cesty světelného paprsku od zdroje až k cílovému objektu pro každý bod na obrazovce, čímž je umožněno realistické trojrozměrné znázornění a ovládnutí jak tohoto znázornění (typ modelu, barvy aj.), tak vlastností znázorněného předmětu (molekuly)¹² (viz též poznámku k renderingu, dále v textu)). Zobrazení je stereochemicky jednoznačné a není třeba je dále upřesňovat či popisovat. Novější verze programů

(např. CS Chem3D v. 8.0/2004) již umožňují i několik standardních způsobů trojrozměrného zobrazení [červenomodrá stereoskopie (tzv. „red-blue“), Chromatek, klasická stereoskopie ze dvou separovaných obrazů, perspektivní projekce a projekce znázorňující vzdálené objekty méně zřetelně (tzv. „depth-fading“) či zamlženě (tzv. „GaussView 03 fog-fading“)].

Na druhé straně je zřejmé, že takové zobrazení např. reakčních schémat by bylo značně nepřehledné a vysoce náročné na plochu, tedy neekonomické. Z toho důvodu se používají způsoby co nejjednodušší, ale přitom co nejpřesněji vystihující prostorovou strukturu. Tento časopis se již problematikou několikrát zabýval⁸⁻¹¹.

Moderní stereochemický software

Chemické strukturální editory, z nichž jmenujeme ACD/Labs ChemSketch firmy Advanced Chemistry Development, Inc. (ACD/Labs)¹³ a CS ChemDraw firmy CambridgeSoft (CS)¹⁴ umožňují téměř dokonalé znázornění molekuly jako vektorové entity ve formě grafu konektivit s přiřazením významových funkčních parametrů jak uzlovým bodům, tak spojnicím a v některých případech i vazbám (např. uvedení řádů vazeb). Oba tyto programy ve verzích r. 2002-4 vyčtou ze strukturálního vzorce správně konfiguraci R/S nebo Z/E. Kromě toho dokáží z názvu obsahujícího správné strukturální deskriptory a lokanty nakreslit prostorovou strukturu. Oba editory umožňují přejít do trojrozměrného zobrazení s výběrem znázornění, tzv. „rendering“. (Také termín „rendering“¹⁵ nemá zatím ustálený český ekvivalent, nejvíce bychom se mu přiblížili pojmy „zpodobnění, ztvárnění“, či „vykreslování“¹⁶. Jde v tomto případě např. o výběr, zda bude molekula znázorněna v podobě kalotového nebo tyčinkového modelu či s van der Waalovými poloměry apod. Nelze pro toto použití přijmout technickou definici: „renderování je funkce 3D-akceleratorů; převod barevného obrazu na jednotlivé barevné body obsažené na obrazovce“¹².)

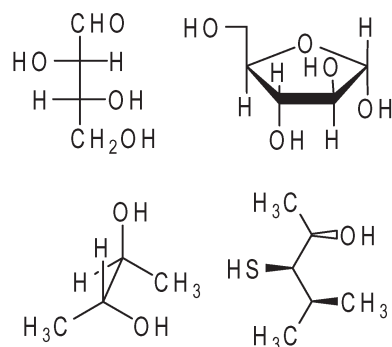
Populární ISIS/Draw¹⁷ a dříve používaný ChemWindow¹⁸ (později KnowItAll's ChemWindow® Edition) toto zatím neumožňují. V editoru ChemWindow se již pokroku nedočkáme, jeho podpora byla, podle informace pracovníků firmy, ukončena poté, co se vývoj produktu zastavil před dvěma roky. Vývojáři fy Bio-Rad, kteří převzali produkt po akvizici firmy SoftShell a Sadtler Division, se věnují pouze novému editoru DrawIt¹⁹. Bohužel ani v planární projekci struktur pomocí KnowItAll (DrawIt²⁰) není stereochemie náležitě zohledněna a editor je tudíž z hlediska tohoto článku téměř nepoužitelný („téměř“, protože lze v tomto editoru chiralitu znázornit, ale jen v trojrozměrné projekci).

Z předchozího vyplývá, že znázornění chemických struktur s ohledem na jejich počítačové a tiskové zpracování musí být provedeno tak, aby umožňovalo jednoznačné určení chiralidy. Vhodně znázorněný strukturální vzorec je pak do detailů rozeznatelný k tomu určeným počítačovým programem. Jednoznačně definované parametry chiralidy absorbované grafickým programem může přímo využít molekulární modelování např. k výpočtu veličin s chiralitou souvisejících (biologická účinnost, chirální indukce, vazba receptor-substrát aj.).

Pravidla IUPAC pro grafické znázornění chiralidy v rovině projekci

Pravidla IUPAC z roku 1996 v úvodu zdůrazňují²¹, že strukturální vzorce (diagramy) znázorňující stereochemii musejí

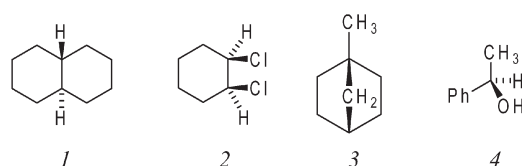
být zpracovány velmi pečlivě tak, aby se předešlo nedorozumění. V české normativní literatuře cituje a používá novelizovanou grafickou notaci poprvé Názvosloví sacharidů²². Podle mezinárodní normy²¹ jsou vazby ležící přibližně v rovině nákresny znázorněny čarami o základní tloušťce. Vazby směřující nad tuto rovinu jsou označeny plným klínem \blacktriangle (angl. bold wedge) s tím, že špička klínu je připojena k atomu ležícímu v rovině nákresny. Vazby směřující pod nákresnu značíme krátkými rovnoběžnými čárkami (příčně šrafovanou stužkou; short parallel lines) ||||| . Alternativně ke klínu může být použito pro znázornění vazby směřující nad rovinu i tučné čáry — (bold bond). Někdy se této tučné čáry používá i ke znázornění vazby ležící blíže k pozorovateli, která je rovnoběžná s jinou vazbou, ležící dále od něho, již znázorníme čarou tenkou. Podélně čarovaná čára (broken line) $- - -$, která bývala používána ke znázornění vazby za nákresnu, se nyní v souvislosti znázornění chiralidy či perspektivy nepoužívá, neboť je vyhrazena pro vazbu částicovou (řádu vazby menšího než 1), vyznačení delokalizace nebo vazbu vodíkovou. Použití krátkých, klínovitě se prodlužujících rovnoběžných čar ||||| (příčně šrafovaného klínu, wedge of parallel lines) není doporučeno, neboť používání tohoto znázornění nebývá jednotné. Někteří autoři považují užší konec za výchozí, tj. ten atom, který je v nákresně, a jiní (ve shodě s perspektivou) naopak. Pokud není konfigurace na stereogenním centru známa, použije se vlnovky, která je na obou koncích stejně silná ~~~~ event. ~~~~ (wavy line). Vlnovka formovaná do klínu ~w nemá opodstatnění a může být zavádějící, podobně jako prázdný klín ◁ (hollow wedge), který se používá pouze v tzv. wedge projekci. Použití tečky či kolečka, jak se například používalo dříve u steroidů pro znázornění konfigurace stereogenního centra, je odmítáno. Ostatní, jinak specificky definované projekční konvence^{22,23} jako Fischerova a Newmanova projekce, perspektivní znázornění řetězce (sawhorse projection) a použití klínů (wedge projection) se řídí vlastními pravidly. (Sawhorse je v angličtině koza na řezání dřeva, kterou taková projekce může připomínat.)



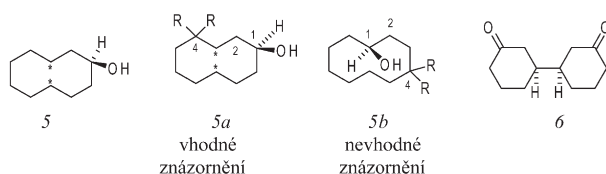
Obr. 6. Fischerova, Haworthova, perspektivní („sawhorse“) a klínová projekce

Jediné univerzální pravidlo pro znázornění stereogenních center nelze specifikovat, protože se někdy mohou nabízet i různé, avšak rovnocenné alternativy. Zejména u složitějších struktur bychom s jediným grafickým znázorněním nevystačili. Za připomenutí stojí, že v rámci zde popisovaných způsobů kreslení vzorců, ve většině případů neznázorňujeme prostorovou projekci ani perspektivu ale konvenční přepis do dvouroz-

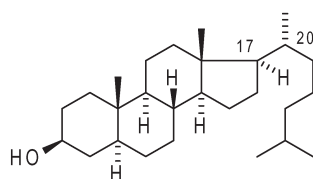
měrného grafu. V případě cyklů pravidla IUPAC doporučují, aby všechny *ortho*-kondenzované kruhové systémy (a jejich nasyčené deriváty, 1) byly znázorněny (jakoby rovinné) v rovině náčrtny a substituenty např. na spojení kruhů směřovaly nad nebo pod tuto rovinu (1). Podobně substituenty na kruhu (2) nebo přemostění kruhů (3) se znázorňují stejně, tj. jako směřující pod a nad náčrtnu. Atomy vodíku na stereogenních centrech se uvádějí vždy (2). V acyklických strukturách (4) se substituenty na stereogenních centrech uvádějí jako směřující nad a pod rovinu náčrtny; vazby znázorněné čarou základní tloušťky leží v rovině položené do náčrtny. Špička klínu je vždy připojena ke stereogennímu centru.



K označení stereochemie na větších cyklech je třeba zvolit vhodnou orientaci cyklu a začátek číslování. Např. ve struktuře 5 je vhodné znázornit stereochemii způsobem 5a, naproti tomu není vhodné znázorňovat stereochemii na skeletových atomech vstupujících dovnitř cyklu (atomy označené hvězdičkou ve vzorci 5a, příklad 5b). Jakákoliv vazba mezi dvěma stereochemicky označenými centry se kreslí čarou normální tloušťky, jako by ležela v rovině náčrtny (viz 6).



Jako důležitý příklad uvedme steroidy, kde jsou často kresleny boční řetězce tak, že vazba mezi atomy C-17 a C-20 je znázorněna spojením klínem. Není to správně, neb oba tyto uhlíky jsou asymetrické. Konfiguraci na C-17 musíme vyjádřit tím, že se znázorní konfigurace vazby C-H.



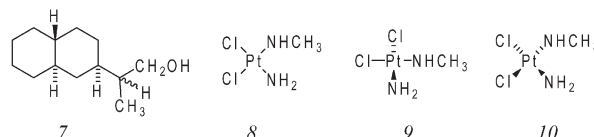
Obr. 7. Znázornění konfigurace na C-17 steroidu

V tetraedrických strukturách se doporučuje vyznačit stereochemii takto:

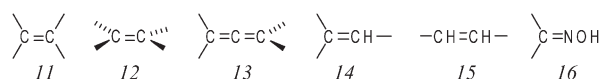


Vlnovka se používá k vyznačení neznámé konfigurace (7), ale jen za té okolnosti, že se znázorňuje pouze jeden stereoisomer, anebo, pokud je vysvětleno doplňujícím textem, že jsou znázorněny oba stereoisomery a že mohou být konfiguračně definovány v případě potřeby. Pokud nechceme zdůrazňovat žádný stereochemický aspekt, doporučuje se používat pouze normální tloušťku čáry.

Všimněme si, že čtvercová planární molekula 8 může být rovněž znázorněna jinak než v rovině náčrtny, např. jako 9 či 10.



Dvojně vazby se znázorňují (viz 11, 12 a 13) tak, že se snažíme vystihnout vazebný úhel (ca. 120°), pokud vyjadřujeme aspekty stereochemie. Jestliže nepodáváme stereochemickou informaci, použijte se lineární znázornění (viz 14, 15 a 16).



Při perspektivním znázornění části molekuly, která je blíže pozorovateli, používáme prostorové směřování tučné čáry (viz 17, 18 a 19) s tím, že přerušíme čáry u křížení projekce na vazbě, která je vzadu (viz 17 a 18). V této projekci je prostorové směřování vazeb k substituentům obvykle vyjádřeno pouze geometricky (v projekci) a kreslí se základní silou čáry.



Povšimněme si, že axiální vazby jsou v této projekci (viz 17, 18 a 19) rovnoběžné (axiální vždy a ekvatoriální např. na protilehlých koncích židličky), podobně určité vazby ekvatoriální jsou pro danou orientaci rovnoběžné též, neb taková orientace patří k projekční konvenci. Je také velmi důležité, aby vazba „vzadu“ byla řádně přerušena. Za zdůraznění stojí, že nelze dělat libovolné úpravy v konvenčním kreslení prostorových vzorců. Např. u Haworthových vzorců (např. sacharidů) jsou všechny vazby atomů vodíku a substituentů na kruhu kolmé k myšlené rovině kruhu (a rovnoběžné s osou kruhu). Ve Fischerových (a Tollensových) projekčních vzorcích (např. sacharidů či aminokyselin) jsou výše uvedené vazby kresleny kolmo na základní řetězec molekuly (viz obr. 6).

Je třeba upozornit čtenáře na skutečnost, že některé významné učebnice, monografie a časopisy organické chemie, které se dají svým způsobem považovat za „normy“ v oboru, tato pravidla nezahrnuly do kreslení stereochemických vzorců ani ve svých posledních vydáních; např. nadále používají čárkovanou čáru k vyznačení vazby směřující za náčrtnu.

Bude blíže vymezeno používání klínových a „stužkových“ vazeb?

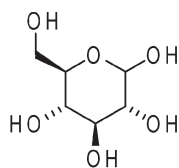
Je pravděpodobné, že v nejbližší době bude komise IUPAC muset zaujmout stanovisko k návrhu, který je zatím diskutován

mezi odborníky a který doporučuje změnu těchto pravidel tak, že označení stereochemie bude znázorněno dvěma symetrickými páry grafických deskriptorů, tj. plným klínem \blacksquare a příčně šrafovaným klínem \dashv u známé absolutní konfigurace (špička klínu je vždy připojena k stereogennímu centru) a tučnou čarou — a krátkými rovnoběžnými čárkami ||||| u konfigurace relativní (kdy není určena konfigurace absolutní, např. pouze víme, že OH skupiny cukru jsou vzájemně *trans*, ale neznáme absolutní konfiguraci na těchto stereogenních centrech). Protože takový návrh je logický a v zásadě neodporuje výše uvedeným pravidlům²¹ IUPAC a nezavádí případně do jejich použití zmatek, lze jej považovat za upřesnění pravidel IUPAC a jeho použití tolerovat.

Základní pravidlo kreslení stereochemických struktur pro tisk

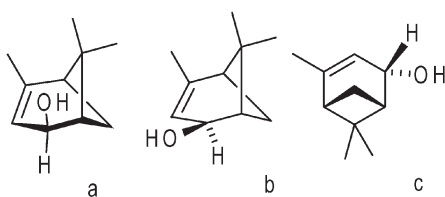
Je důležité, aby se vždy v celé práci používala jednotná stereochemická notace. Jestliže se např. zvolí plná klínová vazba a šrafovaná stužka, je třeba tento způsob dodržovat. Ve složitějších chirálních strukturách jsou konfigurace čitelné výše zmíněnými editory jen za této grafické podmínky.

U cyklických vzorců sacharidů k tomu přistupuje skutečnost, že Haworthovy vzorce jsou grafickými programy špatně čitelné a že je z toho důvodů vhodnější používat Millsovy vzorce.



Obr. 8. Millsův vzorec D-glukopyranosu

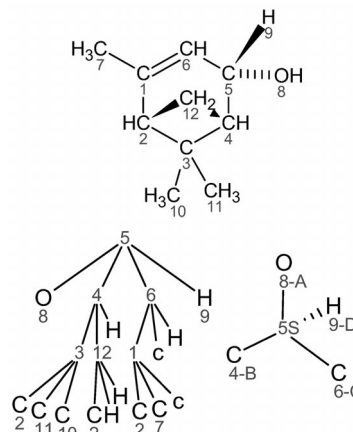
Jiným příkladem špatné programové čitelnosti konfigurace z nakreslené struktury může být (*S*)-*cis*-verbenol, {(1*S*,2*S*,5*S*)-4,6,6-trimethylbicyklo[3.1.1]hept-3-en-2-ol} (srov.²⁴), jehož znázornění projekcemi vzorců není snadné a nemusí být pro příslušný editor jednoznačné.



Obr. 9. (*S*)-*cis*-verbenol v různých projekcích

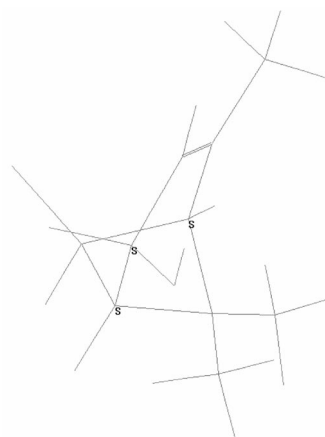
Vzorec na obrázku 9a) a 9b) není plně rozpoznán ani programem CS ChemDraw verze 7.0.1, či 8.0, ani programem ACD/ChemSketch verze 7.05 či ACD/Name 7.06 (cit.²⁵). Stereogenní centrum vzorce 9c) je správně označeno jako S na všech třech asymetrických uhlících všemi třemi výše uvedenými programy. Program ACD/ChemSketch verze 7.05 doplní ještě tzv. stereograf, znázorňující odvození priorit podle Cahnových-Ingoldových-Prelogových (CIP) pravidel²⁶. Bohužel, na nižší verze programů CS ChemDraw (Pro 6.0) a ChemSketch nebylo spolehnout, experiment ukázal, že záleželo i na pořadí kreslení příslušných vazeb. Za určitou nevýhodu lze považovat i to, že program ACD/ChemSketch při tvorbě stereografu očíslovuje

atomy, přičemž toto pomocné číslování není shodné s číslováním podle názvoslovných pravidel. (Malý symbol prvku ve stereografu označuje zdvojený (phantom) atom prvku napojeného k násobné vazbě.)



Obr. 10. Odvození chiralit uhlíku označeného č. 5 v (*S*)-*cis*-verbenolu programem ACD/Name a znázornění jeho stereografu

Chiralitu je možno zjišťovat z grafické reprezentace i v programu Hyperchem (Display – Labels – Chirality - OK)²⁷, ve verzi 6.0.1 a 7.0. Bohužel, jen v trojrozměrném znázornění.



Obr. 11. Odvození chiralit u (*S*)-*cis*-verbenolu v programu Hyperchem

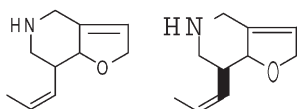
Stereochemické formalismy v odborných časopisech a sazba

Pokud se týká sazby, některé časopisy připouštějí téměř libovolný formát elektronické podoby vzorců (ACD/ChemSketch, CS/ChemDraw, ISIS/Draw, ChemWin), jiné připouštějí pouze CS/ChemDraw, a další zásadně s elektronickou podobou dále nepracují a stačí jim dobrý tisk. To, že některé redakce připouštějí pouze formát CS/ChemDraw, může být způsobeno tím, že jenom CS/ChemDraw má funkční export struktur do podoby zapouzdřeného postskriptu s náhledem (EPS), který se používá v počítačové sazbě časopisu přímo. Pro elektronické zpracování struktur jsou kvalitní editory vybaveny definicí grafické podoby přesně podle požadavku časopisu (viz Tab. I), která definuje veškeré požadavky na grafické znázornění molekul. Časopisy

Tabulka I
Specifikace strukturních vzorců dle ACS

	US-míry (v angl. definici)	metrický ekvivalent
<i>Zvolte styl struktury: (drawing settings)</i>		
Úhel vazeb v řetězci (chain angle)	120 °	120 °
Vzdálenost vazeb (bond spacing)	18 % šířky (width)	18 %
Pevná délka (fixed length)	14.4 pt (0.2 in.)	5,08 mm
Šířka tučné čáry (bold width)	2.0 pt (0.0278 in.)	0,71 mm
Šířka čáry (line width)	0.6 pt (0.0083 in.)	0,21 mm
Šířka okraje (margin width)	1.6 pt (0.0222 in.)	0,56 mm
Hustota šrafování (hash spacing)	2.5 (0.0345 in.)	0,88 mm
<i>Zvolte styl textu: (settings):</i>		
Typ písma (typeface, „font“)	Helvetica	
Velikost písma v bodech (size)	10 pt	
<i>Zvolte preference:</i>		
Jednotky (units)	points	body
Tolerance	3 pixels	3 pixely

Collection of Czechoslovak Chemical Communications a Chemické listy používají upravenou definici platnou pro časopisy Americké chemické společnosti (ACS). Vyspělé editory umožňují dokonce editování jednotlivých parametrů atom po atomu a vazba po vazbě. Je pak možno ovlivnit vzdálenost vazeb (aby vazba byla úměrná okolí), písmo, velikost, tloušťku čar. Možné by měly být alternativy „běžná vaznost“ a „libovolná vaznost“ prvků. Příklad možností grafické úpravy vzorce uvádí obr. 9.



Obr. 12. Možnosti grafických úprav znázornění těžé struktury

ACS požaduje, aby struktury zaslané k publikaci měly v editoru CS/ChemDraw²⁸ parametry tak jak jsou uvedeny v Tabulce I.

Takové uspořádání se pro časopisy v naší republice bude lišit pouze velikostí okrajů strany a šířkou strany (Collection) či sloupce (Chemické listy). Pro ACD/ChemSketch lze tyto definice snadno upravit²⁹. Je naprosto samozřejmé, že pokud by takto definované míry vzorců vedly k nepřehledným či nejednoznačným znázorněním, lze například některou z vazeb prodloužit, zkrátit apod.

Dovolujeme si popřát autorům publikací mnoho úspěšných prací a redaktorům časopisů minimum práce s technickou stranou rukopisů. Pro pokusníky připomínáme, že je zdarma k dispozici plná poslední verze CS/ChemOffice³⁰, kterou je možno

bezplatně používat 14 dnů, a časově neomezená, plná verze ACD/ChemSketch verze 5.0 (ref.³¹) i s českým návodem²⁹.

Autoři jsou zavázáni dr. Jaroslavu Kahovcovi a dr. Jitce Moravcové za významné připomínky k rukopisu a dr. Ireně Valterové za cenné konzultace v oblasti projekčních vzorců přírodních látek. Práce byla podpořena výzkumným záměrem MŠMT ČR 223300006 (PD). Příspěvek používá anglické termíny pro jejich jednoznačné definování v českém překladu.

LITERATURA

1. Kekulé A.: *Lehrbuch der organischen Chemie, oder der Chemie der Kohlenstoffverbindungen*, Enke, Erlangen, 1861.
2. Kekulé A.: *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3, 98 (1865).
3. Couper S. A.: *Ann. Chim. Phys. (Paris) Sér.* 3, 53, 488 (1858).
4. Loschmidt J. J.: *Chemische Studien und Konstitutions-Formeln der organischen Chemie in graphischer Darstellung* (reprodukce originálu z r. 1861, Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI, 1989.); Loschmidt J.: *Konstitutions-formeln der organischen chemie in graphischer Darstellung, von J. Loschmidt, mit 384 Figuren im Text und einem Bildnis; hrsg. von Richard Anschütz.* W. Engelmann, Leipzig, 1913 (reedicce originálu z r. 1861).
5. Crum Brown A.: *Trans. R. Soc. Edinburgh* 24, 331 (1867).
6. <http://www.povray.org>, staženo 4. února 2003.
7. <http://home.tiscali.be/slinline/chapter2.html>, staženo 22. května 2003.
8. Červinka O.: *Chem. Listy* 93, 294 (1999).
9. Červinka O.: *Chem. Listy* 61, 1198 (1967).
10. Jonas J.: *Chem. Listy* 93, 223 (1999).
11. Moss G. P.: *Chem. Listy* 87, 371 (1993).

12. Nádbělův elektronický slovník počítačových výrazů, <http://www.infobot.cz/slovník/> (staženo 7. srpna 2003).
 13. ACD/ChemSketch, version 7.02, Advanced Chemistry Development, Inc., Toronto ON, Canada, <http://www.acdlabs.com>, 2003.
 14. CS ChemDraw, version 8.0, CambridgeSoft Corporation, Cambridge, MA USA, <http://www.cambridgesoft.com/>, 2003.
 15. <http://www.manualy.sk/archiv/a644k130.htm>, staženo 22. května 2003.
 16. http://www.biaggi.cz/grafika/pracovni_plocha.html, staženo 7. srpna 2003.
 17. MDL Isis/Draw, version 2.5, MDL Information Systems, Inc., San Leandro, CA, USA, <http://www.mdl.com/>, 2003.
 18. ChemWindow, SoftShell Inc., sloučena s Bio-Rad Laboratories, Informatics/Sadtler Group, Philadelphia, PA, <http://www.softshell.com>, 2003.
 19. Raman S., Scully K., soukromé sdělení, 15. květen 2003.
 20. DrawIt, version 2.2, Bio-Rad Laboratories, Informatics/Sadtler Group, Philadelphia, PA, <http://www.bio-rad.com/>, 2003.
 21. IUPAC: Basic Terminology of Stereochemistry, (IUPAC Recommendations 1996), <http://www.chem.qmul.ac.uk/iupac/> stereo/, staženo 3. února 2003.
 22. IUPAC: (překlad Černý M., Kefurt K.) Názvosloví sacharidů, ČSCH Praha 2001.
 23. Pacák J., Drašar P., Chem. Listy 95, 665 (2001).
 24. Rau P., Inhaltstoffe aetherischer Oele, www.omikron-online.de/cyberchem/aroinfo/verbenol.htm, staženo 4. června 2003.
 25. ACD/Name, version 7.06, Advanced Chemistry Development, Inc., Toronto ON, Canada, www.acdlabs.com, 2003.
 26. Cahn, R. S., Ingold, C. K., Prelog, V.: *Angew. Chem.* 78, 413 (1966); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5, 385-415, 511 (1966); Prelog, V., Helmchen, G.: *Angew. Chem.* 94, 614-631 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 21, 567-583 (1982).
 27. Hyperchem, version 6.0.1 and 7.0, Hypercube Inc., Gainesville, FL, <http://www.hyper.com/>, 2003.
 28. <http://pubs.acs.org/instruct/illus.html>, staženo 4. února 2003.
 29. ACD/ChemSketch, Verze 5.0 pro Microsoft Windows, Uživatelská příručka, Kreslení chemických struktur a grafiky, SciTech Praha 2002. (volně k dispozici na URL <http://www.acdlabs.com/download/>, staženo 4. února 2003).
 30. <http://chemstore.cambridgesoft.com/software/category.cfm?group=free> [4/2 2003].
 31. <http://www.acdlabs.com/download/>, staženo 4. února 2003.
-
-

MARKUSHOVY STRUKTURNÍ VZORCE (Markush Structures)

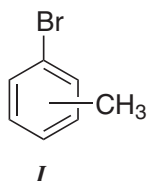
Původně publikováno: Chem. Listy 96, 833 (2002).

PAVEL DRAŠAR

Ústav organické chemie a biochemie AV ČR, 166 10 Praha 6, drasar@uochb.cas.cz

Příběhy vynálezců, kteří se za své kariéry nedočkají uznání a jež docení až generace následující, jsou časté. Jedním takovým chemikem byl Dr. Eugene A Markush z USA, který v roce 1923 napsal patent nárokový metodu přípravy pyrazolinových barviv použitelných pro vlnu a hedvábní. Patent nárokoval skupinu pozůstávající z anilinu, homologů anilinu a halogenem substituovaný produkt anilinu. Takový nárok se zdál velmi široký, nicméně patent byl udělen a rok později.

Vzhledem k nutnosti použít v databázích umožňujících prohledávání podle částečných struktur i skupinové vzorce oživila patentová a abstraktní literatura, používající elektronické prostředky, myšlenku „substituovaného anilinu“ a spojila ji s dlouho užívaným vzorcem s nespecifikovanou vazbou (*I*) s Markushovým jménem. Dnes se o takových „dotazech“ běžně



hovoří v literatuře u firem jako jsou CAS (MARPAT), FIZ, STN, Derwent (World Patent Index Chemical Fragmentation Codes), INPI Merged Markush Service (MMS), aj.²⁻⁴

Markushův strukturní vzorec je v současnosti chápán³ jako látka či substituent, činidlo či jiný materiál, které jsou popsány tak, že se skládají ze skupiny specifikovaných látek. Specifikovaná látka pak může být prvek, chemická sloučenina, (struktura), funkční skupina, skupina chemických struktur (jako aryl či alkyl) či skupina substituentů (jako ester) aj. Význam těchto

Markushových struktur (zápisů) je v tom, že např. v patentech může být relativně přesně popsána často velmi široká skupina strukturních vzorců bez nutnosti každou jednotlivou přesně specifikovat či nakreslit.

Z nejvýznamnějších chemických editorů struktur se otázkou implementace Markushových vzorců začaly zabývat skutečně jen ty nejpřednější. Společnost ACD implementovala plně do verze 6.0 programu ChemSketch řádnou možnost pracovat s Markushovými vzorci⁴, přičemž verze 5.0 je dovede nakreslit, ale nerozezná je v plné míře⁵. CambridgeSoft zatím neposkytuje možnost zacházení s Markushovými vzorci, i když je dobře nakreslí, modifikoval nicméně svůj ChemDraw Pro Plugin tak, že je schopen exportovat query formát ve tvaru kompatibilním s „Markush DARC query features“⁶. Podobně ISIS Draw umí vzorce jen nakreslit. Nezachází s nimi jako se sloučeninami, ale jako s addukty.

Je nabíledni, že se podobnými strukturami začnou zabývat i chemické programy pro předpovídání chemických, fyzikálních a biologických vlastností tak, jako dnes jejich „batch“ verze a zpracují vždy celou knihovnu podle Markushova zadání.

LITERATURA

1. Markush E.A.: US Patent 1 506 316 (1924).
2. Austin R.: PIUG North East Workshop, October 16th 2001, FIZ Karlsruhe, http://www.stn-international.de/training_center/chemistry/piug1.pdf, 7. 8. 2002.
3. Simmons E. S.: *Markush Structure Searching Over the Years*, ACS National Meeting, August 1999, <http://www.lib.uchicago.edu/cinf/218nm/paper42/index.htm>, 7. 8. 2002.
4. http://www.acdlabs.com/products/chem_dsn_lab/chemsketch/, 7. 8. 2002.
5. ACD/ChemSketch 5.0 pro MS Windows, *Uživatelská příručka - Kreslení chemických struktur a grafiky*, SciTech Praha, 2002.
6. <http://www.cambridgesoft.com/about/pr/NimesPR3English.html>, 7. 8. 2002.

Výuka sacharidů a její didaktická úskalí

Původně publikováno: Chem. Listy 95, 650-690 (2001).

Sacharidy patří z hlediska výuky k jednomu z nejobtížnějších témat organické chemie, které činí velké svízele studentům a často i jejich učitelům, a to z těchto důvodů:

1. Monosacharidy o stejném souhrnném vzorci, např. glukosa a manna, se neliší konstitucí, ale pouze konfigurací, tedy svým prostorovým uspořádáním na jednom nebo několika asymetrických uhlíkových atomech. Z toho plynou i obtíže správně pochopit jejich strukturu pomocí běžně používaných dvojrozměrných vzorců.

2. Monosacharidy existují ve vodných roztocích jako směs čtyř cyklických forem, které jsou v rovnováze s jednou formou acyklickou. Ta, jakkoli přítomna v minimálním množství, představuje článek, přes nějž mohou jednotlivé cyklické struktury vzájemně přecházet. Proto na acyklickou strukturu pohlížíme jako na prekurzor struktur cyklických, vznikajících vnitřní interakcí jejich funkčních skupin. Přeměny, které probíhají v roztoku monosacharidu mezi jeho jednotlivými formami až do ustavení rovnováhy, jsou provázány změnou optické rotace nazývanou *mutarotace*. Srozumitelný výklad přeměny acyklické formy v některou z forem cyklických nebo naopak a vyjádření těchto dějů pomocí vzorců představuje obtížný didaktický problém.

3. Otázku, zda struktury monosacharidů zapisovat pomocí vzorců acyklických či cyklických nelze jednoznačně zodpovědět. Při odvozování jejich konfigurací od glycerinaldehydu se používá vzorců acyklických, zatímco vzorci cyklickými se snažíme popsat strukturu, v níž se monosacharid přednostně vyskytuje.

Několik základních údajů o sacharidech

Sacharidy, méně běžně nazývané glycidy a nevhodně uhlohydráty či uhlovodany, jsou nejrozšířenější přírodní sloučeniny na Zemi (v celulóze je vázáno zhruba 50% veškerého pozemského uhlíku). Dělí se do tří velkých skupin, a to na *monosacharidy*, *oligosacharidy* a *polysacharidy*. Stavební jednotkou oligosacharidů a polysacharidů jsou monosacharidy, které z nich vznikají hydrolýzou. Na ty také soustředíme v tomto článku naši pozornost. Monosacharidy a oligosacharidy, sloučeniny rozpustné ve vodě, krystalické a vesměs sladké chuti, se nazývají souborně *cukry*. Monosacharidy řadíme k polyhydroxyaldehydům nebo polyhydroxyketonům se třemi nebo více uhlíkovými atomy.

Nejvýznamnější monosacharidy, obsahující pěti- nebo šestiuhlíkatý řetězec se nazývají *pentosy* nebo *hexosy*. Podle přítomnosti aldehydové nebo ketonové skupiny se označují jako *aldosy* a *ketosy*. Některé anomální vlastnosti těchto látek, např. neochota aldosa reagovat s Schiffovým činidlem, naznačovala, že tyto sloučeniny nejsou acyklické, ale že podstupují vnitřní interakci aldehydové nebo ketonové skupiny s jedním z hydroxylů, a tak vytvářejí stabilní pěti- nebo šestičlenné cykly, nazývané *furanosy* nebo *pyranosy*, a to podle jejich strukturní příbuznosti s heterocykly furanem a pyranem. Uvedená označení monosacharidů se podle potřeby spojují, a vznikají tak názvy jako např. aldohexosy, hexopyranosy atd.

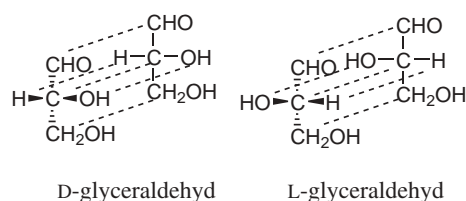
Acyklické formy sacharidů

Odvození struktur sacharidů, především monosacharidů, představovalo ohromné množství experimentální práce a geniálních úvah. Zasloužil se o to na přelomu 19. a 20. století především německý profesor *Emil Fischer* (1852–1919), nositel Nobelovy ceny a zakladatel moderní chemie sacharidů. Jím odvozené konfigurační vztahy mezi jednotlivými aldohexosami platí, až na nepatrné výjimky, dodnes. Stanovil správně konfigurační 12 z 16 existujících aldohexos. I když v jeho době již existovaly určité náznaky toho, že monosacharidy existují ve formách cyklických (Tollens 1883), vycházel Fischer, aniž to ovlivnilo správnost jeho konfiguračních úvah, z představy struktur acyklických.

Pro správné pochopení prostorového uspořádání atomů v molekulách monosacharidů jsou zvláště účinným prostředkem jejich mechanické modely.

Základní sloučeninou, k níž se vztahují konfigurace sacharidů, je glycerinaldehyd s centrálním asymetrickým atomem, někdy označovaným hvězdičkou, a existující ve dvou enantiomerech. Pokud použijeme k prostorovému vyjádření orientace ligandů na asymetrickém uhlíkovém atomu *perspektivních vzorců*, pak vazby, směřující před rovinu nákresny, se vyznačují pomocí klínek plných a vazby, směřující za ni, pomocí klínek šrafovaných.

Vyjádřování konfigurace na asymetrických atomech sacharidů pomocí perspektivních vzorců, zvláště u sloučenin s více takovými atomy, nemusí být přehledné, proto bylo třeba zavést zápis jejich konfigurace dvojrozměrně. Z toho důvodu byl použit zvláštní způsob projekce, označovaný podle jeho autora jako *projekce Fischerova*. Předvedeme si ji právě na výše zmíněných enantiomerních formách glycerinaldehydu. Spočívá v *konvenci*, že asymetrický uhlíkový atom, jehož konfigurace je popisována, se orientuje vůči pozorovateli tak, aby vazba ke skupině CHO směřovala dozadu a směrem vzhůru; vazba ke skupině CH₂OH rovněž dozadu, ale směrem dolů. Obě zbývající vazby směřují naopak k pozorovateli a jsou vůči němu orientovány vlevo a vpravo. Pokud se v tomto uspořádání ocitá atom H vlevo a skupina OH vpravo, pak po projekci do roviny kolmé k pohledu pozorovatele nastává stejná situace i v *projekčním vzorci*. Tento enantiomer označujeme jako D-glycerinaldehyd. Opačně je tomu v případě L-glycerinaldehydu. V projekčních vzorcích se zobrazují vazby běžnou tloušťkou (obr. 1).



Obr. 1. *Perspektivní a projekční vzorce glycerinaldehydů*

D-Glycerinaldehyd otáčí rovinu polarizovaného světla vpravo a L-glycerinaldehyd vlevo. To ale nevyklučuje, že některé jiné sloučeniny, rovněž s konfigurací D, mohou být levotočivé a naopak. Je však třeba zdůraznit, že *předpony D a L se vztahují výlučně ke*

konfigurací těchto látek a nikoli ke smyslu jejich optické otáčivosti.

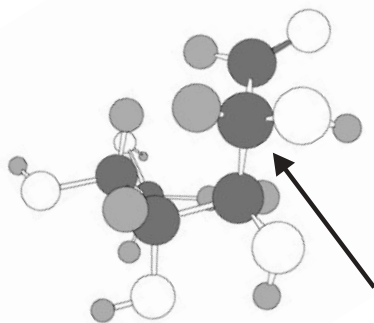
Stejným způsobem, jakým se znázorňuje konfigurace na asymetrickém atomu glycerinaldehydu, tedy za pomoci Fischerovy projekce, se znázorňují i konfigurace na všech asymetrických atomech monosacharidů. Přitom se vychází z mechanického modelu molekuly monosacharidu, který se napřed upraví do konformace cik-cak a následně se orientuje vertikálně tak, aby aldehydová skupina aldosa byla nejvýš a skupina primárně alkoholová nejniž. U ketos je nejvýš umístěna primárně alkoholová skupina bližší karbonylové skupině a od ní také číslování uhlíkového řetězce začíná. Potom se každý z popisovaných asymetrických atomů vůči pozorovateli orientuje tak, aby obě z dvojic C–C vazeb, vycházejících z každého popisovaného asymetrického atomu, směřovaly od něj dozadu, přičemž aby ta k sousednímu atomu s nižším pořadovým číslem mířila vzhůru a ta k sousednímu atomu s vyšším pořadovým číslem dolů. Pokud se přitom ocitá vůči pozorovateli atom H vlevo a skupina OH vpravo, zaznamená se to tak i v projekčním vzorci. Podobně je tomu v opačném případě.

Acyklické vzorce monosacharidů, odvozené Fischerovou projekcí, se označují jako vzorce *Fischerovy*.

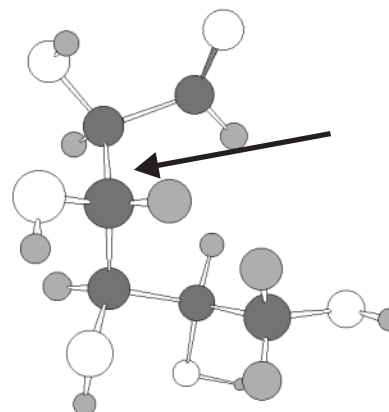
Je důležité zdůraznit, že v projekčním (Fischerově) vzorci nelze umístění atomu H a skupiny OH zaměňovat a že jedinou povolenou manipulací se vzorcem je jeho otočení o 180° v rovině nákresny.

Optimální porozumění vztahu mezi prostorovým uspořádáním na asymetrických atomech v molekulách monosacharidů a jejich Fischerovými vzorci umožňují vedle modelů mechanických i modely počítačové, které dobře slouží jako cenná pomůcka pro názorné zobrazení konfigurační situace na jednotlivých uhlíkových atomech řetězce. Taková modelová znázornění také vyvracejí u studentů často zafixovanou, ovšem zcela mylnou představu lineárního uspořádání uhlíkového řetězce molekul sacharidů, zdánlivě vyplývající z jejich projekčních vzorců.

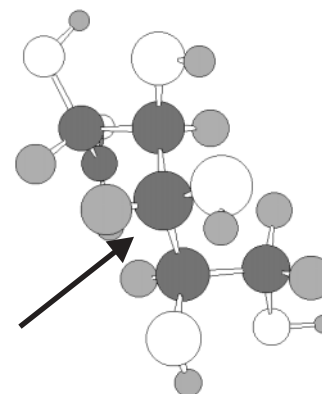
Jako ilustraci takového počítačového modelu uvedme pohledy na jednotlivé asymetrické atomy D-glukosy (obr. 2a–d).



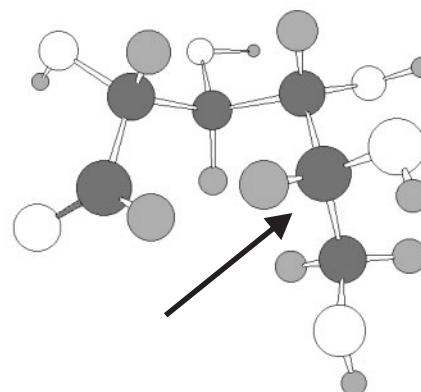
Obr. 2a. Pohled na C-2 D-glukosy ve Fischerově konvenci; uhlíkový atom, na který se díváme je označen šipkou, atomy uhlíku jsou tmavší



Obr. 2b. Pohled na C-3 D-glukosy ve Fischerově konvenci



Obr. 2c. Pohled na C-4 D-glukosy ve Fischerově konvenci

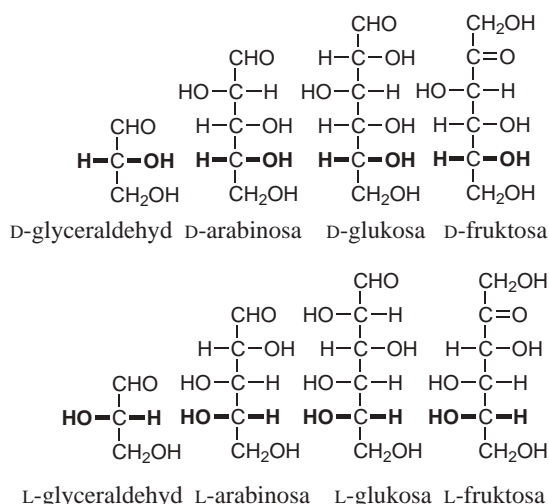


Obr. 2d. Pohled na C-5 D-glukosy ve Fischerově konvenci

Uvedená znázornění na jednotlivých uhlíkových atomech na obr. 2 jsou vytvořena programem Cambridge Soft Chem3D po optimalizaci geometrické struktury nejjednodušším „pod-programem“ MM2.

(Pozn. Program CS Chem3D je v nejjednodušší podobě zvané Chem3D Net zdarma k dispozici na www.camsoft.com pod „Free Downloads“. Podobně lze zdarma získat editor chemických struktur znázorňující nejjednodušším způsobem trojrozměrné molekuly ChemSketch a 3D viewer fy ACD www.acdlabs.com; tento program umožňuje po instalaci tzv. „goodies“ budovat struktury oligosacharidů editorem, do kterého píšeme pouze mezinárodní zkratky cukrů.)

Uvedme nyní acyklické formy některých významnějších pentos a hexos a porovnejme konfiguraci na jejich chirálním uhlíkovém atomu s nejvyšším pořadovým číslem, tzv. *konfiguračním atomu*, vytištěném tučně, s konfigurací na asymetrickém uhlíkovém atomu glycerinaldehydu. Ty *monosacharidy, které mají na konfiguračním atomu stejnou konfiguraci, jakou má D-glycerinaldehyd, se bez ohledu na konfiguraci na ostatních asymetrických uhlíkových atomech řadí mezi monosacharidy řady D. Obdobně monosacharidy L-řady, jež jsou enantiomery monosacharidů řady D, mají proto na všech svých asymetrických uhlíkových atomech konfiguraci právě opačnou.* To platí i pro jejich projekční vzorce (obr. 3).



Obr. 3. Příklady Fischerových vzorců některých D- a L-monosacharidů

Monosacharidy do dvou základních skupin právě podle konfigurace na konfiguračním atomu rozdělil v r. 1906 Rosanoff; předpony D a L zavedl v roce 1948 Hudson. Konfigurační předpony D a L se píšou velkými písmeny, ale ve velikosti písmen malých (kapitálky D, L); není-li to technicky možné, píšou se dvojmo podtržené D, L.

Konfiguračních předpon R a S, užívaných u jiných chirálních sloučenin, se u sacharidů zpravidla neuzívá, protože by to vedlo ke složitým a nepřehledným názvům. Monosacharidy se běžně nazývají triviálními názvy. Název glukosa zavedl v r. 1883 Dumas (Kekulé ji nazýval dextrosou), název fruktosa pochází od Fischera (Berthelot ji označoval jako levulosu).

Pro aldosa, lišící se od sebe pouze konfigurací na uhlíkovém atomu C-2, tedy v bezprostředním sousedství aldehydové skupiny, např. pro D-glukosu a D-mannosu, byl zaveden českým chemikem E. Votočkem (1872–1950) název *epimery*. V současnosti se tohoto termínu používá i pro monosacharidy, lišící se konfigurací na jednom (kterémkoli) uhlíkovém atomu.

Cyklické formy sacharidů

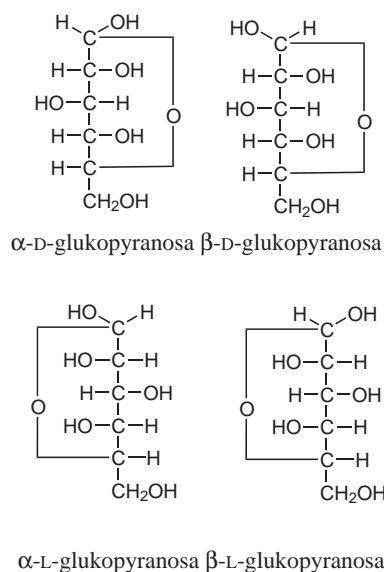
První názor, že monosacharidy jsou cyklické, vyslovil již v roce 1883 Tollens, který předpokládal, že glukosa, jejíž konfigurace nebyla tehdy ještě známa, obsahuje pětičlenný kyslíkatý heterocyklus. Později se ukázalo, že většina monosacharidů existuje přednostně ve formě šestičlenných, rovněž kyslíkatých heterocyklů.

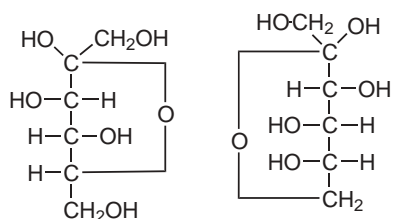
Zobrazování cyklických struktur monosacharidů je založeno na Fischerově projekci, kombinované s pětičlenným nebo šestičlenným kyslíkatým cyklem. Tyto vzorce nazýváme *vzorci Tollensovy*. Adicí hydroxylové skupiny z polohy C-4 nebo C-5 na karbonylovou skupinu aldosa vzniká *cyklický poloacetal* s pěti- nebo šestičlenným kruhem, označovaný jako *furanosa* nebo *pyranosa*. Analogická cyklizace probíhá i u ketos. Názvy obou cyklů zavedl do chemie cukrů ve 20. letech minulého století Haworth.

Při vzniku cyklických poloacetalových forem se vytváří nový asymetrický uhlíkový atom, jehož hydroxylová skupina, zvaná *poloacetalová*, může zaujímat dvě orientace, označované jako α nebo β . Monosacharidy, lišící se ve své struktuře právě jen rozdílnou polohou této skupiny, nazýváme *anomery*. Pokud je v Tollensově vzorci tato skupina umístěna u monosacharidů D-řady vpravo, mluvíme o α -anomeru, pokud vlevo, pak o anomeru β . U monosacharidů L-řady je tomu naopak. Toto pravidlo platí pro tetrosy až hexosy, u vyšších monosacharidů bylo nutno je ještě zpřesnit.

Na tomto místě je třeba poznamenat, že obě písmena, α i β , mají u sacharidů specifický význam, naprosto odlišný od toho, v jakém jsou používány u jiných skupin sloučenin, např. u steroidů nebo derivátů karboxylových kyselin.

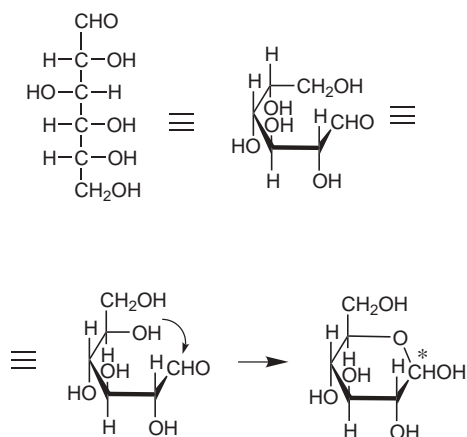
Uvedme Tollensovy vzorce několika monosacharidů (obr. 4).



 β -D-fruktofuranosa β -L-fruktopyranosa

Obr. 4. Příklady Tollensových vzorců některých monosacharidů

Tollensovy vzorce, které se, zejména ve starších textech, vyskytují, podávají zcela zkrácený obraz o vazebných délkách i vzdálenostech některých uhlíkových atomů. Proto byly koncem 20. let uplynulého století nahrazeny perspektivními a dosud nejpoužívanějšími cyklickými vzorci *Haworthovými*. Kruhy furanos a pyranos jsou orientovány jakoby kolmo k rovině nákresny a pozorujeme je šikmo shora. Ke zvýraznění perspektivy se často část cyklu, blíže k pozorovateli, kreslí výrazněji. Jak lze odvodit Haworthův vzorec ze vzorce Fischerova, ilustruje uzavření pyranosového kruhu D-glukosy (obr. 5), na němž je vidět i nutné pootočení jednoduché vazby mezi C-4 a C-5, kterým se OH skupina v poloze C-5 dostane do požadované vzdálenosti ke skupině karbonylové a může se na karbonylovou skupinu adovat za vzniku nového asymetrického uhlíkového atomu (za vzniku α nebo β anomery).

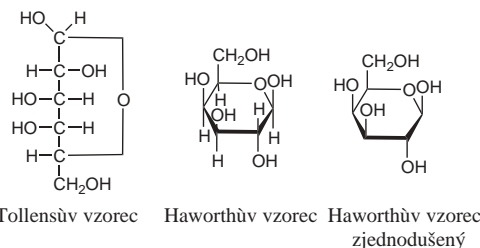


Obr. 5. Znázornění cyklizace acyklické formy D-glukosy na D-glukopyranosu

Furanosy se zobrazují jako pětičlenný cyklus s kyslíkovým atomem nahoře, pyranosy jako šestičlenný cyklus s kyslíkovým atomem nejčastěji umístěným v pravém horním rohu vzorce. Při uspořádání uhlíkových atomů v sestupném pořadí ve směru chodu hodinových ručiček je orientace atomů H a OH skupin taková, že pokud jsou ve Fischerových (stejně jako i Tollensových) vzorcích zobrazeny vpravo, jsou v Haworthových vzorcích situovány dolů, pokud vlevo, pak nahoru. α -Anomery D-pentos i D-hexos mají při výše popsaném postavení kruhu poloacetalový hydroxyl orientován dolů, β -anomery nahoru.

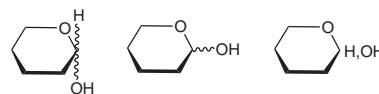
Pokud je v Tollensově vzorci u aldos orientován kyslíkový můstek vpravo, pak zbytek řetězce, vázaný u furanos na uhlíkovém atomu č. 4 nebo u pyranos na uhlíkovém atomu č. 5, směřuje v Haworthově vzorci vzhůru.

Haworthovy vzorce se často zjednodušují vynecháváním atomů H, připojených k atomům C, včetně vazeb tyto atomy spojujících.

Obr. 6. Tollensovy a Haworthovy vzorce β -D-galaktopyranosy

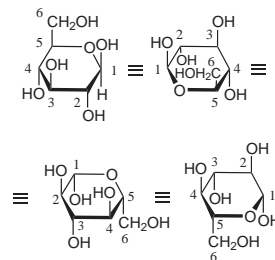
Z předcházejícího popisu je zřejmé, že převod jedné vzorce u druhé je z hlediska představivosti náročný a že nejlepší způsob, jak jej pochopit, je použití vhodných mechanických modelů.

Pokud píšeme vzorec monosacharidu, aniž víme, o jaký jeho anomer se jedná, vyjádříme tuto pochybnost některým ze způsobů, uvedených níže (obr. 7).

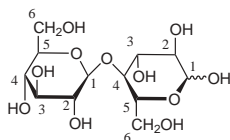


Obr. 7. Vyznačení neurčité konfigurace na anomerním uhlíkovém atomu

Haworthovy vzorce můžeme v rovině nákresny libovolně otáčet bez nebezpečí změny konfigurace monosacharidu a kyslíkový atom může v kruhu zaujímat jakoukoli polohu. Orientace ligandů H a OH na kruhu zůstává nezměněna, pokud je zachováno číslování kruhu ve směru chodu hodinových ručiček. Změna smyslu číslování (proti směru chodu hodinových ručiček), k němuž dojde např. při překlopení kruhu o 180° , je spojena i se změnou orientace všech ligandů. Vzorce pyranos, v nichž je kyslíkový atom umístěn jinde než v pravém horním rohu, se někdy označují jako *nekonvenční Haworthovy vzorce*. Proto např. všechny čtyři uvedené vzorce správně vyjadřují konfiguraci β -D-glukopyranosy (obr. 8).

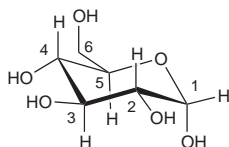
Obr. 8. Různě orientované vzorce β -D-glukopyranosy

Výše popsaná konvence umožňuje ušlechtilým způsobem psát vzorce oligosacharidů a polysacharidů. Příkladem je vzorec disacharidu cellobiosy, β -D-glukopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-D-glukopyranosy (obr. 9).

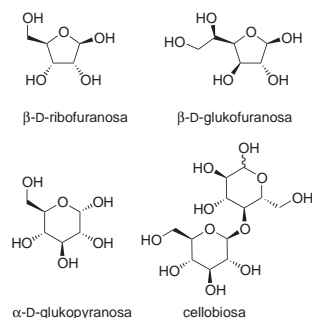


Obr. 9. Vzorec disacharidu cellobiosy

Cyklické formy sacharidů vyjádřené Haworthovými vzorci vytvářejí dojem, že všechny atomy v kruhu furanosovém nebo pyranosovém leží v téže rovině. Ve skutečnosti furanosy i pyranosy zaujímají v prostoru různé, neplanární konformace, liší se svojí energií. Jejich společným znakem je to, že jen některé atomy cyklu leží v jedné rovině, zatímco jiné jsou orientovány nad nebo pod ní. Energetické bariéry přechodu jedné konformace v druhou jsou u furanos velmi nízké, nemají prakticky žádný vliv na jejich vlastnosti, a proto obvykle vystačíme se zjednodušenou představou jejich planarity. Jiná je situace u pyranos, kde použití konvenčních Haworthových vzorců je často nepostačující. Proto byly zavedeny tzv. konformační Haworthovy vzorce. Jako jejich příklad si uvedme vzorec nejstálejší židličkové konformace α -D-glukopyranosy, ze kterého je jasně vidět, že atom kyslíku a atomy C-2, C-3 a C-5 leží v jedné rovině, zatímco atom C-1 směřuje pod a atom C-4 nad tuto rovinu (obr. 10). Zároveň si povšimněme, že vazba OH skupiny na atom C-1 je rovnoběžná se svislou osou kruhu, ale vazba ostatních OH skupin nikoli. Prvý typ vazby se nazývá axiální a druhý ekvatoriální, podobně jako je tomu u cyklohexanu. Konformační Haworthova projekce tedy umožňuje rozlišovat i jednotlivé typy vazeb na uhlíkových atomech pyranosového kruhu, což u původních Haworthových vzorců možné není.

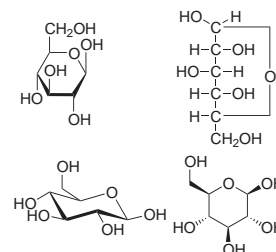
Obr. 10. Příklad Haworthova konformačního vzorce α -D-glukopyranosy

V některých novějších učebnicích organické chemie, ale i ve vědeckých publikacích se objevuje nový druh zápisu vzorců sacharidů, jehož rozšiřování souvisí s počítačovými editory strukturních vzorců (viz např. ACD/ChemSketch nebo CS ChemDraw) a rozsáhlejším používáním počítačových chemických databází (viz Beilstein). Nazývají se *vzorce Millsovy* a zobrazují pyranosový nebo furanosový kruh v rovině nákrasny, atomy vodíku se obvykle vynechávají a vazby k funkčním skupinám se zobrazují jako klínky. Ty jsou šrafované, pokud vazby směřují pod rovinu nákrasny, nebo plně, je-li vazba orientována nad její rovinu (Obr. 11). Jde vlastně o „wedge-slash“ vzorce cyklických forem.



Obr. 11. Příklad Millsových vzorců sacharidů

Závěrem si uvedme čtyři různá zobrazení nejstálejší cyklické formy D-glukosy, β -D-glukopyranosy, která všechna správně vy-povídají o konfiguraci na jednotlivých chirálních centrech v molekulách tohoto v přírodě nejrozšířenějšího monosacharidu. (obr. 12).

Obr. 12. Různé druhy vzorců β -D-glukopyranosy

Vzhledem k relativní složitosti problematiky může být tento příspěvek pouhým nahlédnutím do chemie sacharidů. Zájemce o hlubší studium odkazujeme na uvedenou literaturu.

LITERATURA

1. Staněk J., Černý M., Kocourek J., Pacák J.: *The Monosaccharides*. ČSAV, Prague 1963.
2. Ferrier R.J., Collins P.M.: *Monosaccharide Chemistry*. Penguin Books, Middlesex 1972.
3. Pacák J.: *Stručné základy organické chemie*. SNTL, Praha 1978.
4. Pacák J.: *Jak porozumět organické chemii*. Karolinum, Praha 1998.
5. Lewis D. E.: *Organic Chemistry, A Modern Perspective*. WCB, Wm. C. Brown Publishers, London 1996.
6. Clayden J., Greeves N., Warren S., Wothers P.: *Organic Chemistry*. University Press, Oxford 2001.
7. *Nomenclature of Carbohydrates*, Carbohydr. Res. 297, 1 (1997).
8. Čopíková J.: *Chemie a analytika sacharidů*. VŠCHT, Praha 1997.
9. Černý M., Trnka T.: *Sacharidy I*. pds, Praha 1995.
10. Boons G. J. (ed.): *Carbohydrate Chemistry*. Blackie, London; New York 1998.
11. Velíšek J. a kol.: *Chemie potravin, 1. díl*. Osis, Tábor 1999.

Josef Pacák^a, Pavel Drašar^b^a Katedra učitelství a didaktiky chemie, Přírodovědecká fakulta Univerzita Karlova, Albertov 6, 128 43 Praha 2, pacak@natur.cuni.cz^b ÚOCHB, AVČR, Flemingovo 2, 166 10 Praha 6, drasar@uochb.cas.cz

Česká komise pro makromolekulární nomenklaturu* předkládá se souhlasem Českého komitétu pro chemii české znění dokumentu Mezinárodní unie čisté a užité chemie (IUPAC)** z roku 1994 jako vhodnou pomůcku pro grafický popis polymerů v běžné chemické praxi a při publikování výsledků základního i aplikovaného výzkumu. Dokument uvádí reprezentativní paletu příkladů všech druhů polymerů, včetně jejich názvů založených na struktuře i názvů založených na názvech monomerů. V názvech jsou již uplatněny nedávné změny v názvosloví organické chemie.

GRAFICKÁ ZNÁZORNĚNÍ (CHEMICKÉ VZORCE) MAKROMOLEKUL

(Doporučení IUPAC 1994)

Původně publikováno: Chem. Listy 95, 112 – 122 (2001)

Ubi materia, ibi geometria

J. Kepler (1571–1630)

Souhrn

Jednoznačné grafické znázornění molekul je zvláště důležité u makromolekul, neboť ty často vykazují větší počet strukturních znaků než molekuly o nízké molekulové hmotnosti. Například vzorec kopolymeru by měl přímo naznačovat, zda znázorňuje kopolymer blokový nebo kopolymer s nespecifikovaným pořadím monomerních jednotek. Tak dvojblokový kopolymer, složený z bloku majícího p monomerních jednotek A a bloku obsahujícího q monomerních jednotek B se znázorní vzorcem $-(A)_p(B)_q-$ zatímco odpovídající nahodilý kopolymer se popíše vzorcem $(-A-l-B-)_n$, při čemž $p + q = n$.

Souhrnně řečeno, dokument uvádí pravidla a příklady pro grafické znázornění opakujících se konstitučních jednotek, monomerních jednotek, regulárních a iregulárních polymerů s jednoduchou i složitou strukturou, a to včetně homopolymerů organických i anorganických, kopolymerů střídavých a periodických, kopolymerů statistických, nahodilých a s neurčenou strukturou, kopolymerů blokových a roubovaných, včetně hvězdicových polymerů. Navržené grafické znázornění chemických vzorců polymerů je vhodné pro grafické počítačové programy.

Úvod

Grafická znázornění (chemické vzorce) makromolekul jsou široce používána ve vědecké literatuře o polymerech, včetně dokumentů IUPAC o názvosloví makromolekul¹. Předložený dokument stanoví pravidla pro jednoznačné znázornění struktury makromolekul chemickými vzorci. Pravidla se v zásadě týkají syntetických makromolekul. Pokud je to možné, jsou tato pravidla v souladu se vzorci v dokumentech IUPAC^{1-6a} se vzorci iregulárních makromolekul⁷, molekul kopolymerů^{1-3,8} a hvězdicových makromolekul.

Ve srovnání s chemickými vzorci molekul o nízké molekulové hmotnosti musí být chemické vzorce polymerů navíc schopny znázornit, že se konstituční jednotky v makromolekule opakují a různým způsobem spojují.

Termín konstituční jednotka^{2,3} se v celém textu používá jak pro opakující se konstituční jednotku^{2,3}, tak pro monomerní jednotku^{2,3}; jeden z těchto typů konstitučních jednotek by měl být použit vždy, kdykoliv je to možné a vhodné.

Chemické vzorce makromolekul by se v zásadě měly psát jen v těch případech, kdy je struktura konstitučních jednotek známá. Danou strukturu lze však pro zdůraznění specifických strukturních rysů napsat různými způsoby; takové alternativní struktury nemusí nezbytně odrážet pořadí uvádění názvů podle pravidel názvosloví založeného na struktuře⁴.

1. Obecná pravidla

Pravidlo 1.1: Znázornění konstituční jednotky vzorcem má být ve shodě se zvyklostmi v organické^{9,10} a anorganické chemii¹¹ a s pravidly IUPAC pro názvosloví polymerů¹⁻⁸.

Pravidlo 1.2: Pořadí uvádění konstitučních jednotek ve vzorcích je v souladu se strukturou makromolekuly libovolné, a proto nemusí vyhovovat pravidlům udaným v cit.⁴

Pravidlo 1.3: Pomlčky znázorňující chemické vazby se mohou vynechat, aby vzorec byl co nejsevernější. Na koncích opakujících se konstitučních jednotek musí být pomlčky připojeny.

Poznámka 1.3: Upuštění od jedné či více pomlček u chirálního nebo prochirálního atomu nebo pomlček u atomů spojených dvojnou vazbou znamená, že konfigurace odpovídajícího místa stereoizomerie není známa nebo se úmyslně nespecifikuje^{1-3,5}.

Pravidlo 1.4: Postranní skupiny nebo substituenty obsahující více než jeden symbol atomu a napsané na stejném řádku jako hlavní řetězec makromolekuly se dávají do závorek, obvykle kulatých.

Pravidlo 1.5: Závorky a indexy vyznačují opakování konstituční jednotky. Závorky jsou kulaté nebo hranaté a mohou být použity libovolně s výjimkou anorganických polymerů, pro něž se doporučuje užívat k tomu účelu výhradně kulaté závorky, aby se zabránilo záměně za hranaté závorky, označující koordinační struktury.

Pravidlo 1.6: Indexy n , p , q , r atd. vyznačují násobnost polymerních sekvencí, indexy a , b , c atd. vyznačují mnohonásobnost oligomerních sekvencí. Indexy by měly být vtištěny kursivou. Není-li kursiva k dispozici, měly by být indexy podtržené.

Pravidlo 1.7: Jsou-li koncové skupiny známy, mohou se jejich vzorce připojit k vazbám na koncích konstitučních jednotek vně závorek.

Pravidlo 1.8: Údaje o hmotnostním zlomku (w), molárním zlomku (x), molární hmotnosti (M), relativní molekulové hmotnosti

* Členové komise: M. Beneš, P. Čefelín, J. Kahovec, J. Kotas†, P. Kratochvíl, B. Meissner, J. Roda, J. Vohlídal.

** Pure Appl. Chem. 66, 2469–2482 (1994).

(M_p), polymerizačním stupni (DP) nebo o jejich průměrných hodnotách lze vyjádřit tak, že se příslušné hodnoty zapíší v kulatých závorkách za vzorcem makromolekuly obdobným způsobem, jaký se doporučuje pro pojmenování kopolymerů⁸. Použití obecných pravidel je objasněno v následujících oddílech.

2. Regulární polymery

Pravidlo 2.1: Regulární polymer (cit.^{2,3}, definice 3.1) s opakující se konstituční jednotkou (cit.², definice 3.3)—R— se znázorňuje vzorcem



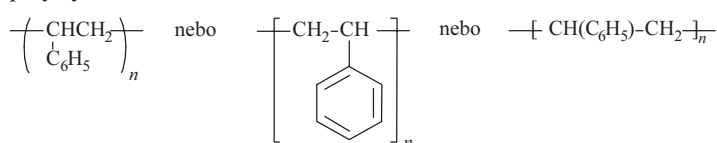
a v případech, kde jsou známy koncové skupiny E' a E'', vzorcem



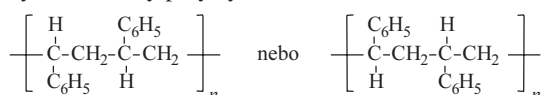
Poznámka 2.1: Chemické vazby spojující opakující se konstituční jednotky se znázorňují pomlčkami protínajícími závorky.

Příklady^{***}

2-E1: poly(1-fenylethylen)
polystyren

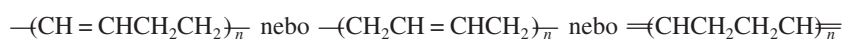


2-E2: syndiotaktický poly(1-fenylethylen)
syndiotaktický polystyren

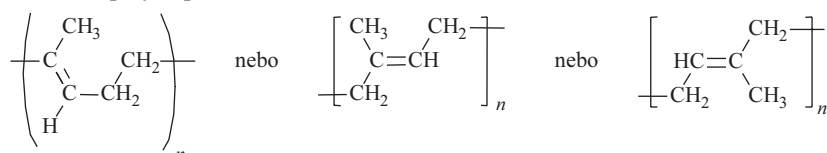


Poznámka: Analogické vzorce mohou být nakresleny pro ostatní taktické makromolekuly⁵.

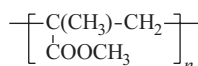
2-E3: poly(but-1-en-1,4-diyl)
1,4-polybutadien



2-E4: poly(1-methyl-*trans*-but-1-en-1,4-diyl)
trans-1,4-polyisopren



2-E5: poly[1-(methoxykarbonyl)-1-methylethylen]
poly(methyl-methakrylát)



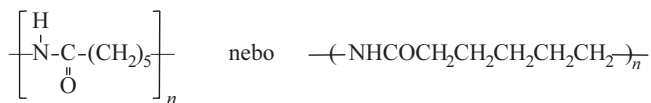
2-E6: poly(oxyethylenoxytereftaloyl)
poly(ethylen-tereftalát)



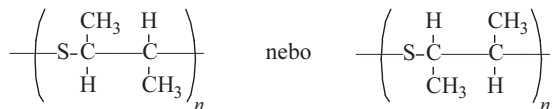
* Nejprve se uvádějí systematické názvy založené na struktuře^{1,4-6,12} a pak následují názvy odvozené od názvů monomerů, názvy semisystematické nebo názvy triviální^{1,4-6,12}, pokud existují. (Viz cit.¹⁰, pokud jde o změny od doby vydání cit.⁹)

** Zobrazené vzorce opakujících se konstitučních jednotek nejsou jediné možné.

2-E7: poly[imino(1-oxohexan-1,6-diy)]
poly(ϵ -kaprolaktam), poly(hexano-6-laktam)

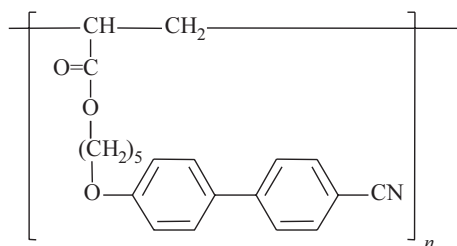


2-E8: poly[thio-(*R,R*)-1,2-dimethylethylen] nebo poly[thio-(*S,S*)-1,2-dimethylethylen]
poly[*cis*-(*R,S*)-dimethylthiiran]



Poznámka: Při enantioselektivní polymerizaci *cis*-(*R,S*)-2,3-dimethylthiiranu může vznikat poly[thio-(*R,R*)-1,2-dimethylethylen] nebo jeho enantiomer.

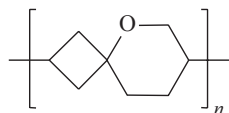
2-E9: poly{1-[(5-[(4'-kyanbifenyl-4-yl)oxy]pentyl)oxy]karbonyl}ethylen}



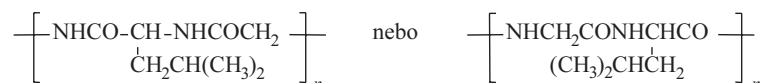
2-E10: α -hydro- ω -hydroxypoly(oxyethylen)
poly(ethylenglykol)



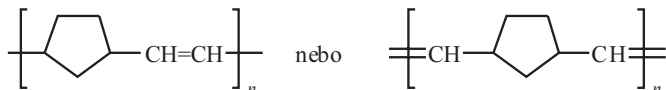
2-E11: poly(5-oxaspiro[3.5]nonan-2,7-diy)



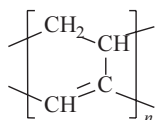
2-E12: poly[imino(2-isobutyl-1-oxoethylen)imino(1-oxoethylen)]
poly(glycylleucin)



2-E13: poly(cyklopentan-1,3-diylethen-1,2-diy)
polynorboren

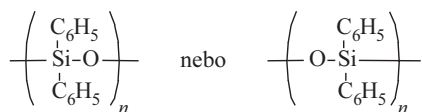


2-E14: poly(but-1-en-1,4:3,2-tetrayl) (cit.¹²)
ladder-poly[methyl(vinyl)keton] (cit.¹²)

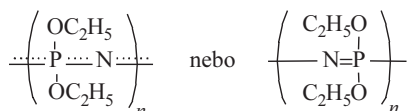


Poznámka: Název tohoto žebříkovitého polymeru, odvozený od monomeru, udává výchozí monomer pro syntézu, která spočívá ve vícečetné kondenzaci zahrnující kondenzaci a cyklizaci.

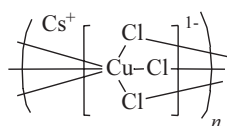
2-E15: *catena*-poly[(difenylsilicium)- μ -oxo] (cit.⁶) nebo
poly[oxy(difenylsilandiyl)] (cit.^{4,9})
poly(difenylsiloxan)



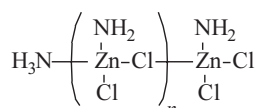
2-E16: *catena*-poly[(diethoxofosfor)- μ -nitrido] (cit.⁶) nebo
poly[nitrilo(diethoxyfosforanylyliden)]



2-E17: *catena*-poly{cesium[kuprát-tri- μ -chloro](1-)} nebo
catena-poly{cesium[kuprát(II)-tri- μ -chloro]}



2-E18: α -ammin- ω -(amminchlorozinek)-*catena*-poly[(amminchlorozinek)- μ -chloro]



3. Iregulární polymery^{2,3,7}

Pravidlo 3.1: Iregulární polymer (cit.^{2,3}, definice 3.2) nebo irregulární blok (cit.^{2,3}, definice 3.16), obsahující konstituční jednotky –U–, –V–, –W–, atd., se popisuje vzorcem



Poznámka 3.1.1: Řada teček naznačuje přítomnost dalších konstitučních jednotek.

Poznámka 3.1.2: Pořadí konstitučních jednotek ve vzorci je libovolné.

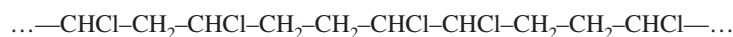
Poznámka 3.1.3: Šikmé lomítko mezi konstitučními jednotkami znamená, že pořadí těchto jednotek je nepravidelné nebo neznámé.

Poznámka 3.1.4: Pomlčky na koncích vzorce se zakreslují uvnitř závorek, protože nemusí znamenat koncové chemické vazby makromolekul*.

Poznámka 3.1.5: Správnost výběru konstitučních jednotek by měla být vždy prověřena jejich opakováním ve vzorcích, tedy vytvořením vzorců o delších sekvencích. Tímto způsobem lze vyloučit kombinace konstitučních jednotek, které se v makromolekulách nevyskytují.

*Příklady***

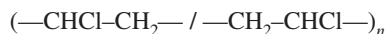
3-E1: poly(1-chlorethylen/2-chlorethylen)
(iregulární polymer odvozený od vinylchloridu, jehož jednotky jsou spojeny hlava k patě i hlava k hlavě),



s monomerními jednotkami: $\text{---CHCl---CH}_2\text{---}$, $\text{---CH}_2\text{---CHCl---}$

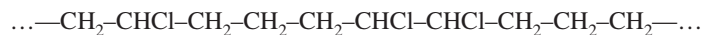
* Poznámka České komise: Pomlčky u každé konstituční jednotky se píšou dlouhé (stejně jako pomlčky vyznačující propojení bloků), neboť kterákoliv z nich může znamenat chemickou vazbu na konci bloku.

** Nejprve jsou uvedeny názvy založené na struktuře⁷ a potom vysvětlení (v závorkách), je-li nutné. Pak následují vzorec segmentu makromolekuly, monomerních nebo konstitučních jednotek nutných k popisu úplné struktury a navrhovaný vzorec. (Viz cit.¹⁰, pokud jde o změny od doby vydání cit.⁹)

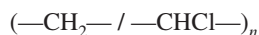


Poznámka: Řada teček vyznačuje pokračování makromolekulárního řetězce.

- 3-E2: poly(chlormethylen/methylen)
(chlorovaný polyethylen, který neobsahuje dichlormethylenové jednotky)

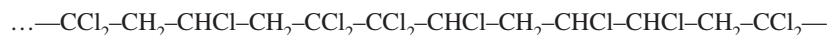


s monomerními jednotkami: $\text{---CH}_2\text{---}$, ---CHCl---

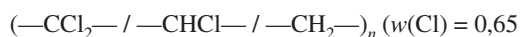


Viz poznámka k 3-E1.

- 3-E3: poly(chlormethylen/dichlormethylen/methylen)
(chlorovaný poly(vinylchlorid) s hmotnostním zlomkem chloru 0,65),

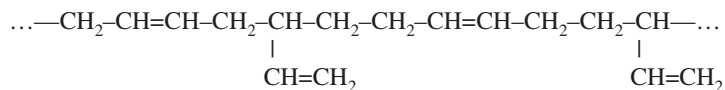


s konstitučními jednotkami: $\text{---CCl}_2\text{---}$, $\text{---CH}_2\text{---}$, ---CHCl---

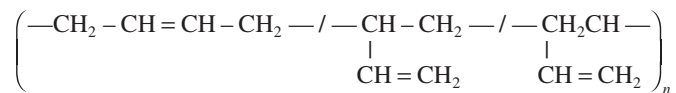


Viz poznámka k 3-E1.

- 3-E4: poly(but-2-en-1,4-diyli/1-vinylethylen/2-vinylethylen)
(iregulární polymer obsahující jednotky vzniklé polymerizací buta-1,3-dienu 1,4- a 1,2-adicí):

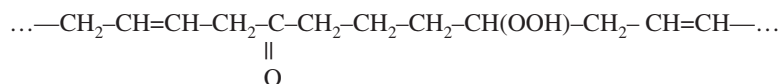


s monomerními jednotkami: $\text{---CH}_2\text{---CH=CH---CH}_2\text{---}$, $\text{---CH---CH}_2\text{---}$

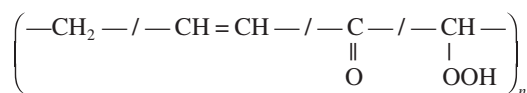


Viz poznámka k 3-E1.

- 3-E5: poly(karbonyl/hydroperoxymethylen/methylen/ethen-1,2-diyli) (oxidovaný polyethylen):

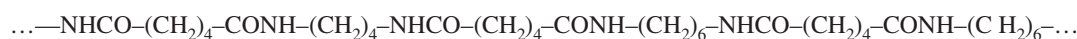


s konstitučními jednotkami: $\text{---CH}_2\text{---}$, ---CH=CH--- , ---C--- , ---CH(OOH)---

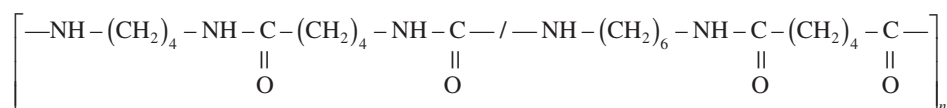
$$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{---C---} \end{array}$$


Viz poznámka k 3-E1.

- 3-E6: poly(iminohexan-1,6-diyyliminoadipoyli/iminobutan-1,4-diyyliminoadipoyli)
(polyamid odvozený od adipoylchloridu a směsi hexan-1,6-diaminu a butan-1,4-diaminu),

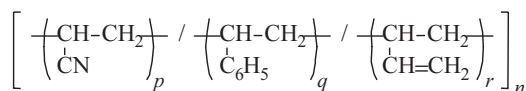
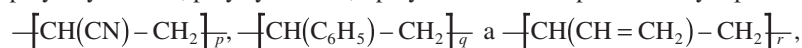


s konstitučními jednotkami: $\text{---NH---(CH}_2\text{)}_4\text{---NHCO---(CH}_2\text{)}_4\text{---CO---}$, $\text{---NH---(CH}_2\text{)}_6\text{---NHCO---(CH}_2\text{)}_4\text{---CO---}$



Viz poznámka k 3-E1.

3-E7: poly[poly(1-kyanethylen)/poly(1-fenylethylen)/poly(1-vinylethylen)] (iregulární polymer složený z regulárních bloků polyakrylonitrilu, polystyrenu a 1,2-polybutadienu s nespécifikovaným pořadím bloků^{*}



Poznámka: Volba konstitučních jednotek je diktována pravidlem 1.1 a pravidly v cit.^{1,4}, např. 1-kyanethylen má přednost před jednotkou 2-kyanethylen.

4. Kopolymery

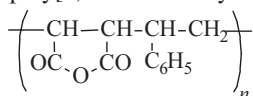
4.1. Alternující a periodické kopolymery

Pravidlo 4.1.1: Alternující a periodické kopolymery jsou, pokud je to možné, pokládány za regulární polymery.

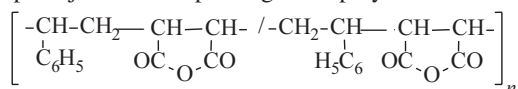
Pravidlo 4.1.2: Pseudoperiodické kopolymery, například takové, v nichž se jen některé konstituční jednotky opakují pravidelně, se považují za iregulární polymery (viz poznámka k příkladu 4.1-E1) nebo za nespécifikované kopolymery (viz příklad 4.1-E3).

Příklady^{**}

4.1-E1: poly(styren-*alt*-maleinanhydrid)
poly[2,5-dioxotetrahydrofuran-3,4-diyl](1-fenylethylen)]



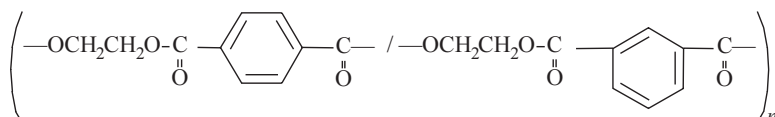
Poznámka: V případech, kdy jsou přítomny jednotky 1-fenylethyleny i 2-fenylethyleny v měřitelných množstvích, použije se vzorec pro iregulární polymer:



4.1-E2: poly(formaldehyd-*per*-ethylenoxid-*per*-ethylenoxid)^{***} nebo poly(oxymethylenoxyethylenoxyethylen)



4.1-E3: poly(ethylenglykol-*alt*-(tereftalová kyselina; isoftalová kyselina)]
poly(ethylen-tereftalát)-*co*-ethylen-isoftalát)



* Poznámka České komise: srov. Pravidlo 4.3.2.

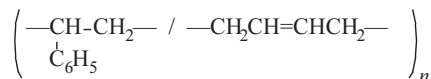
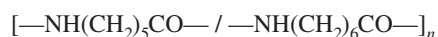
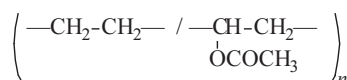
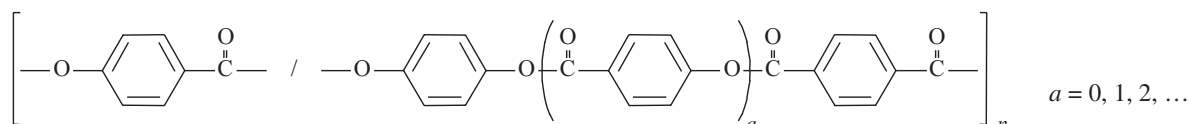
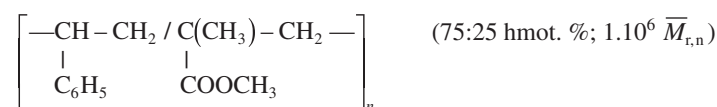
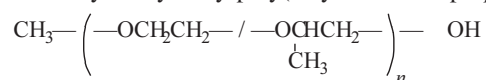
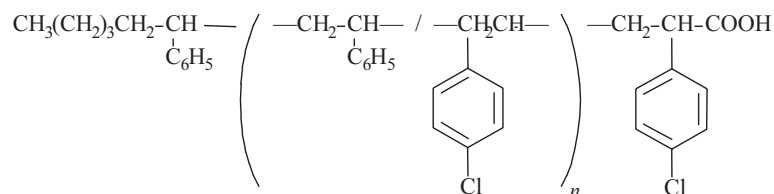
** Nejprve se uvádějí názvy kopolymerů založené na názvech monomerů^{1,4,8}, pak systematické názvy založené na struktuře, pokud existují, a následuje navržený vzorec. (Viz cit.¹⁰, pokud jde o změny od doby vydání cit.⁹)

*** Poznámka České komise: Název monomeru „ethylenoxid“ by měl být nahrazen názvem „oxiran“ v souladu s doporučením IUPAC k názvosloví organických látek.

4.2. Statistické, nahodilé a nespécifikované kopolymery

Pravidlo 4.2.1: Statistické, nahodilé a nespécifikované kopolymery se považují za iregulární polymery.

Příklady*

4.2-E1: poly(styren-*stat*-buta-1,3-dien)*Poznámka:* Buta-1,3-dien je zabudován 1,4-adicí, to však název založený na názvu monomeru není schopen postihnout.4.2-E2: poly[(6-aminohexanová kyselina)-*stat*-(7-aminoheptanová kyselina)]4.2-E3: poly(ethylen-*ran*-vinyl-acetát)4.2-E4: poly[(4-hydroxybenzoová kyselina)-*co*-hydrochinon-*co*-tereftalová kyselina]*Poznámka:* V tomto grafickém znázornění se předpokládá, že se uplatňují jen esterifikační reakce.4.2-E5: poly(styren-*co*-methyl-methakrylát) (75:25 hmot. %; $1.10^6 \bar{M}_{r,n}$)4.2-E6: α -methyl- ω -hydroxy-poly(ethylenoxid-*co*-propylenoxid)**,***Poznámka:* Pomlčky znázorňující vazby koncových skupin neprotínají závorky ve vzorci polymeru, protože vzorec nespécifikuje, která koncová skupina je připojena ke které monomerní jednotce.4.2-E7: α -butyl- ω -karboxy-poly[styren-*co*-(4-chlorstyren)] α -(1-fenylhexyl)- ω -[2-(4-chlorfenyl)-2-karboxyethyl]-poly[styren-*co*-(4-chlorstyren)] (cit.⁸)

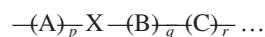
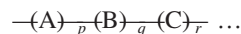
Viz poznámka k 4.2-E6.

* Nejprve je vždy uveden název kopolymery založený na názvech monomerů^{1,8}, pak název založený na struktuře, pokud existuje, nakonec pak navržený vzorec. (Viz cit.¹⁰, pokud jde o změny od doby vydání cit.⁹)** Podle cit.¹⁰ by měl být název „propylenoxid“ nahrazen názvem „2-methyloxiran“.*** Poznámka České komise: Podle cit.¹⁰ by měl být i název monomerní jednotky „ethylenoxid“ nahrazen názvem „oxiran“.

Poznámka: Vzorec je přesnější než udává prvý z uvedených názvů, neboť ukazuje, že koncová skupina butyl je připojena v poloze 2 skupiny 1-fenylethyl a koncová karboxylová skupina je navázána v poloze 2 skupiny 2-(4-chlorfenyl)ethyl.

4.3. Blokované kopolymery

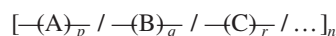
Pravidlo 4.3.1: Vzorce blokových kopolymerů (cit.^{2,3}, definice 3.35) tvořených sledem regulárních bloků (cit.^{2,3}, definice 3.15), a spojovacích jednotek (pokud jsou známy; viz⁸, pravidlo 5.5) ve známém pořadí se zapisují např. takto:



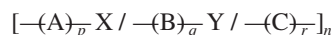
kde A, B, C atd. jsou opakující se konstituční jednotky regulárních bloků $-(A)_p$, $-(B)_q$, $-(C)_r$ atd. a $-X-$, $-Y-$ atd. jsou spojovací jednotky, které se nepovažují za součásti bloků.

Poznámka 4.3.1: Řada teček vyznačuje přítomnost dalších konstitučních jednotek nebo bloků nebo jednotek i bloků.

Pravidlo 4.3.2: Vzorce blokových kopolymerů tvořených sledem regulárních bloků a spojovacích jednotek, pokud jsou známy, v neznámém pořadí, se zapisují tak, že se vzorce bloků, a spojovacích jednotek oddělí šikmým lomítkem. Například vzorec



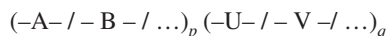
znázorňuje blokový kopolymer tvořený neznámým pořadím regulárních bloků $-(A)_p$, $-(B)_q$, $-(C)_r$ atd. a



znázorňuje blokový kopolymer tvořený neznámým pořadím regulárních bloků $-(A)_p$, $-(B)_q$ a $-(C)_r$ se spojovacími jednotkami $-X-$ nebo $-Y-$ připojenými k $-(A)_p$, respektive $-(B)_q$.

Poznámka 4.3.2: Řada teček vyznačuje přítomnost dalších konstitučních jednotek nebo bloků nebo jednotek i bloků.

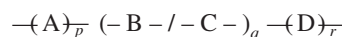
Pravidlo 4.3.3: Blokový kopolymer, tvořený sledem iregulárních bloků, se popisuje vzorcem



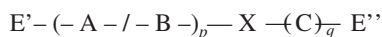
kde A, B atd. a U, V atd., jsou opakující se konstituční jednotky iregulárních bloků $(-A- / -B- / \dots)_p$, $(-U- / -V- / \dots)_q$.

Poznámka 4.3.3.1: Řada teček vyznačuje přítomnost dalších konstitučních jednotek nebo bloků nebo jednotek i bloků.

Poznámka 4.3.3.2: Vazby směřující od prvé a poslední konstituční nebo spojovací jednotky iregulárního bloku se píší uvnitř závorek, když není známo, ke kterým jednotkám iregulárního bloku jsou ostatní bloky nebo koncové skupiny připojeny. Tak



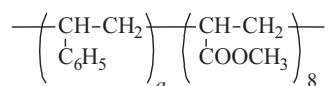
znázorňuje blokový kopolymer, v němž je iregulární blok $(-B- / -C-)_q$ (viz pravidla 3.1 a 1.6) je zapojen mezi regulární bloky $-(A)_p$ a $-(D)_r$ zatímco



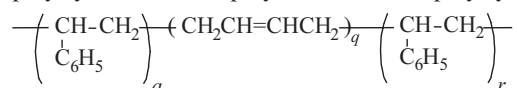
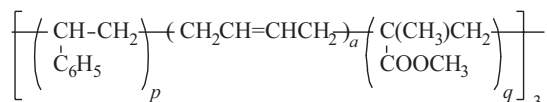
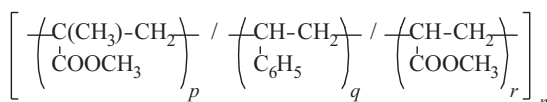
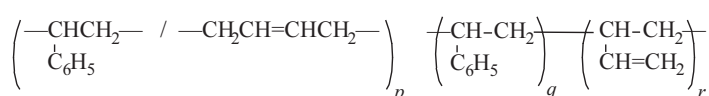
znázorňuje blokový kopolymer, v němž je iregulární blok $(-A- / -B-)_p$ připojen jedním koncem ke koncové skupině E' a druhým koncem prostřednictvím spojovací jednotky $-X-$ k regulárnímu bloku $-(C)_q$ s koncovou skupinou E''.

Příklady*

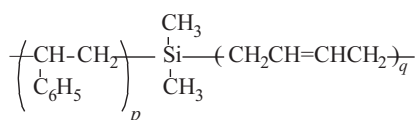
4.3-E1: oligostyren-block-oktakis(methyl-akrylát)



* Uvedeny jsou názvy založené na názvech monomerů a navrhovaný vzorec. (Viz cit.¹⁰, pokud jde o změny od doby vydání cit.⁹)

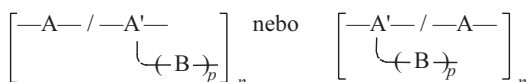
4.3-E2: polystyren-*block*-1,4-polybutadien-*block*-polystyren4.3-E3: tris[polystyren-*block*-1,4-oligobutadien-*block*-poly(methyl-methakrylát)]4.3-E4: poly[poly(methyl-methakrylát)-*block*-polystyren-*block*-poly(methyl-akrylát)]4.3-E5: poly(styren-*stat*-buta-1,3-dien)-*block*-polystyren-*block*-1,2-polybutadien

Viz poznámka k 4.2-E1.

4.3-E6: polystyren-*block*-dimethylsilandiyl-*block*-1,4-polybutadien

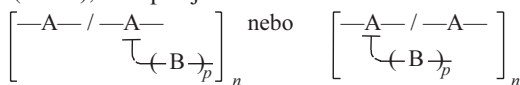
4.4. Roubované kopolymery

Pravidlo 4.4.1: Vzorec roubovaného kopolymery tvořeného hlavním polymerním řetězcem monomerních jednotek A, k níž je ve známých polohách připojen k některým monomerním jednotkám A neznámý počet bloků monomerních jednotek B (roubů), se zapisuje takto

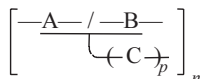


kde A' označuje monomerní jednotku A, která je modifikována substitucí roubem.

Pravidlo 4.4.2: Vzorec roubovaného kopolymery tvořeného hlavním polymerním řetězcem monomerních jednotek A, k níž je v neznámých místech připojen k některým monomerním jednotkám neznámý počet bloků monomerních jednotek B (roubů), se zapisuje takto:



kde vodorovná úsečka pod nemodifikovanou monomerní jednotkou ** značí, že poloha připojení roubu není známa.



Poznámka: Je-li hlavní řetězec roubovaného kopolymery sám kopolymery tvořeným monomerními jednotkami A a B a není-li známo, ve kterém místě a ke které z jednotek A, B jsou rouby —(C)—_p připojeny, zapíše se vzorec takto:

* Poznámka České komise: Uveden je obecný vzorec iregulárního polymeru, avšak pravidlo lze využít i pro regulární polymery (alternující a periodické kopolymery, blokový kopolymery s regulárními bloky ve známém pořadí).

** Poznámka České komise: Ve vzorci určitého kopolymery se formálně zakresluje nemodifikovaná monomerní jednotka, ačkoliv ve skutečnosti jde o substituovanou monomerní jednotku.

Pravidlo 4.4.3: Je-li znám, zapisuje se průměrný počet roubů v molekule kopolymery (*i*) v závorkách za vzorcem

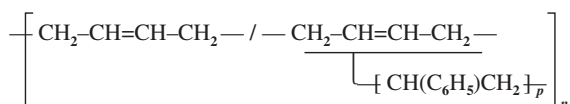


Viz Pravidla 4.4.1 (pro A') a 4.4.2.

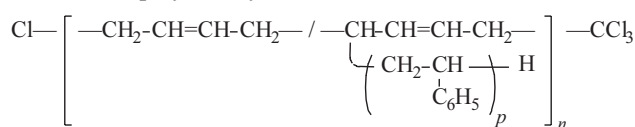
Příklady*

4.4-E1: 1,4-polybutadien-*graft*-polystyren

(a: bloky polystyrenu naroubované na jednotky but-2-en-1,4-diyly v neznámých polohách)

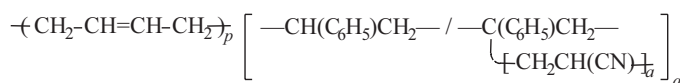


(b: bloky polystyrenu naroubované na jednotky but-2-en-1,4-diyly ve známé poloze s tím, že na jednom konci hlavního řetězce je koncovou skupinou chlor a na druhém trichlormethyl a na volné konce bloků polystyrenu jsou navázány jako koncové skupiny vodíky.



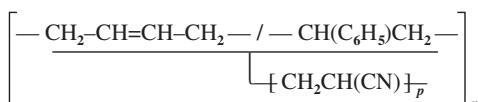
4.4-E2: 1,4-polybutadien-*block*-(polystyren-*graft*-oligoakrylonitril)

(rouby polyakrylonitrilu vázané na dvojblokovém kopolymery 1,4-polybutadien-polystyren ve známé poloze některých monomerních jednotek odvozených od styrenu.



4.4-E3: poly(buta-1,3-dien-*stat*-styren)-*graft*-polyakrylonitril

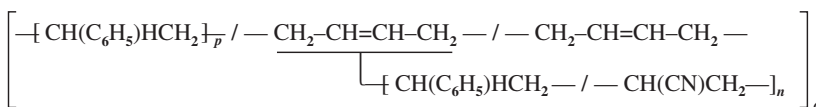
(polyakrylonitril naroubovaný na statistický kopolymery buta-1,3-dien-styren v nespecifikovaných polohách)



Viz poznámka k 4.2-E1.

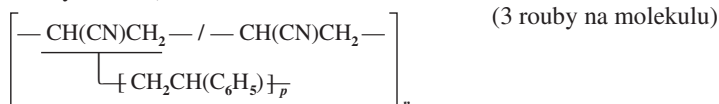
4.4-E4: polystyren-*block*-[1,4-polybutadien-*graft*-poly(styren-*co*-akrylonitril)]

(kopolymery styrenu a akrylonitrilu naroubovaný na dvojblokový kopolymery 1,4-polybutadien-polystyren v nespecifikovaných polohách některých jednotek but-2-en-1,4-diyly)



4.4-E5: polyakrylonitril-*tris*-(*graft*-polystyren)

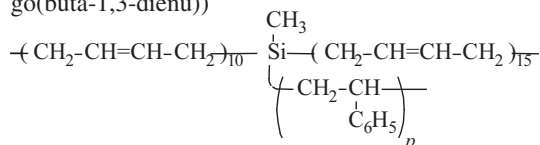
(tři rouby polystyrenu vázané na jedné molekule polyakrylonitrilu v nespecifikovaných polohách monomerní jednotky z akrylonitrilu)



* Nejprve jsou uvedeny názvy založené na názvech monomerů, pak vysvětlení v závorkách a posléze navržený vzorec. V poznámkách k příkladům 4.4-E6 a 4.4-E7 jsou uvedeny názvy hvězdicových kopolymery založené na struktuře. (Viz cit.¹⁰, pokud jde o změny od doby vydání cit.⁹)

4.4-E6: deka(buta-1,3-dien)-*block*-(methylsilantriyl-*graft*-polystyren)-*block*-pentadeka(buta-1,3-dien)

(hvězdicový kopolymer, v němž na centrální methylsilanovou jednotku jsou navázány polystyren a dva řetězce oligo(buta-1,3-dienu))

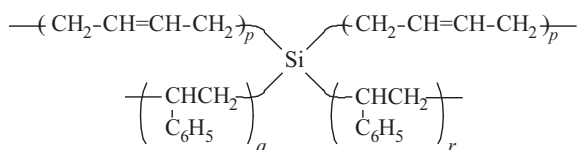


Poznámka: Buta-1,3-dien se navazuje výhradně 1,4-adicí, což nelze vyjádřit v názvu založeném na názvech monomerů. Název založený na struktuře⁷ zní:

[deka(but-2-en-1,4-diyl)][pentadeka(but-2-en-1,4-diyl)][poly(2-fenylethylen)]methylsilan.

4.4-E7: polystyren-*block*-{silantetrayl-bis[-*graft*-poly(buta-1,3-dien)]}-*block*-polystyren nebo poly(buta-1,3-dien)-*block*-[silantetrayl-bis(-*graft*-polystyren)]-*block*-poly(buta-1,3-dien)

(hvězdicový kopolymer, kde na centrální Si atom jsou navázány dva řetězce polystyrenu a dva řetězce poly(buta-1,3-dienu))



Poznámka: Buta-1,3-dien se navazuje výhradně 1,4-adicí, což nelze vyjádřit v názvu založeném na názvech monomerů. Název založený na struktuře⁷ zní:

bis[poly(but-2-en-1,4-diyl)][poly(1-fenylethylen)][poly(2-fenylethylen)]silan.

LITERATURA

1. International Union of Pure and Applied Chemistry: *Compendium of Macromolecular Nomenclature* („Purple Book“). Blackwell Scientific Publications, Oxford 1991.
2. International Union of Pure and Applied Chemistry: Basic Definitions of Terms Relating to Polymers (1974), *Pure Appl. Chem.* 40, 477–491 (1974). Přetištěno jako kapitola 1 v kompendiu¹ (viz předcházející reference). Český překlad: *Chem. Listy* 79, 281 (1985).
3. International Union of Pure and Applied Chemistry: Glossary of Basic Terms in Polymer Science (1996); *Pure Appl. Chem.* 68, 2283–2311 (1996).
4. International Union of Pure and Applied Chemistry: Nomenclature of Regular Single-Strand Organic Polymers (1975), *Pure Appl. Chem.* 48, 373–385 (1976). Přetištěno jako kapitola 5 v kompendiu¹. Český překlad: *Chem. Listy* 81, 290 (1987).
5. International Union of Pure and Applied Chemistry: Stereochemical Definitions and Notations Relating to Polymers (1980), *Pure Appl. Chem.* 53, 733–752 (1981). Přetištěno jako kapitola 2 v kompendiu¹. Český překlad: *Chem. Listy* 90, 371 (1996).
6. International Union of Pure and Applied Chemistry: Nomenclature for Regular Single-Strand and Quasi-Single-Strand Inorganic and Coordination Polymers (1984), *Pure Appl. Chem.* 57, 149–168 (1985). Přetištěno jako kapitola 6 v kompendiu¹.
7. International Union of Pure and Applied Chemistry: Nomenclature for Irregular Single-Strand Organic Polymers, *Pure Appl. Chem.* 66, 873–889 (1994). Český překlad: *Chem. Listy* 90, 888 (1996).
8. International Union of Pure and Applied Chemistry: Source-Based Nomenclature for Copolymers (1985), *Pure Appl. Chem.* 57, 1427–1440 (1985). Přetištěno jako kapitola 7 v kompendiu¹. Český překlad: *Chem. Listy* 84, 843 (1990).
9. International Union of Pure and Applied Chemistry: *Nomenclature of Organic Chemistry, Sections A, B, C, D, E, F, and H* („Blue Book“). Pergamon Press, Oxford 1979. České znění: *Nomenklatura organické chemie (Pravidla IUPAC 1979, oddíly A, B, C, D a F)*. Academia, Praha 1985.
10. International Union of Pure and Applied Chemistry: *A Guide to IUPAC Nomenclature of Organic Compounds*, Blackwell Scientific Publications, Oxford 1993. České znění: *Přívodce názvoslovím organických sloučenin podle IUPAC (Doporučení 1993)*, Academia, Praha 2000.
11. International Union of Pure and Applied Chemistry: *Nomenclature of Inorganic Chemistry, Recommendations 1990* (tzv. „Red Book“). Blackwell Scientific Publications, Oxford 1990.
12. International Union of Pure and Applied Chemistry: Nomenclature of Regular Double-Strand (Ladder and Spiro) Organic Polymers, *Pure Appl. Chem.* 65, 1561–1580 (1993). Český překlad: *Chem. Listy* 92, 415 (1989).

Czech Commission for Macromolecular Nomenclature: Graphic representations (chemical formulae) of macromolecules (IUPAC Recommendations 1994)

The document provides rules and examples for the graphic representation of constitutional repeating units and monomeric units, regular and irregular polymers of simple as well as complex structures, including organic and inorganic homopolymers, alternating and periodic copolymers, statistical, random and unspecified copolymers, block copolymers and graft copolymers, including star polymers. The proposed graphic representations of chemical formulae for polymers are suitable for presentation through graphics computer programs.

CZECH CHEMICAL SOCIETY SYMPOSIUM SERIES • ročník/volume 15 (2017), čís./no. 3-4 • ISSN 2336-7202 (Print), ISSN 2336-7210 (On-line) • ISSN 2336-7229 (CD-ROM) • evidenční číslo MK ČR E 21999 • Vydává Česká společnost chemická jako časopis Asociace českých chemických společností ve spolupráci s VŠCHT Praha, s ČSPCH a ÚOCHB AV ČR za finanční podpory Rady vědeckých společností ČR, Akademie věd ČR, Nadace Český literární fond a kolektivních členů ČSCH • IČO 444715 • Published by the Czech Chemical Society • VEDOUcí REDAKTOR/EDITOR-IN-CHIEF: B. Kratochvíl • REDAKTORŮI/ EDITORS: J. Barek, Z. Bělohav, E. Benešová, P. Drašar, P. Holý, P. Chuchvalec, Z. Kolská, B. Kratochvíl, J. Podešva, P. Rauch; Webové stránky: P. Zámstný • TECHNICKÁ REDAKTORKA/EDITORIAL ASSISTANT: R. Řápková • Redakce čísla (ISSUE EDITOR) J. Barek, V. Vyskočil • 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, +420 222 220 184, e-mail: chem.listy@csvts.cz • PLNÁ VERZE NA INTERNETU/FULL VERSION ON URL: <http://www.ccsss.cz> • TISK: Garamon s.r.o., Wonkova 432, 500 02 Hradec Králové • SAZBA, ZLOM: ČSCH, Chemické listy • Copyright © 2017 Czech Chemical Society Symposium Series/Česká společnost chemická • Cena výtisku 180 Kč • 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 na <http://www.ccsss.cz>, zkratky časopisů podle Chemical Abstract Service Source Index (viz <http://cassi.cas.org/search.jsp>) • Molekulární námět na obálce: Vladimír Palivec • Dáno do tisku 28.3.2018.