

80 LET OD OBJEVU ADAMANTANU



V roce 1932, tedy před 80 lety, vystoupil na XII. sjezdu průmyslové chemie v Praze soukromý docent Stanislav Landa a informoval posluchače o objevu zajímavého uhlovodíku v hodonínské ropě, který nazval adamantan. Izolace adamantanu byla poté publikována v roce 1933 v již téměř klasické práci Landy a Macháčka (Landa S., Macháček V.: Collect. Czech.

Chem. Commun. 5, 1 (1933)). O **adamantanu napsal F. C. Whitmore ve své učebnici organické chemie, že je jednou z nejzajímavějších organických sloučenin objevených v přírodě.** 80 let představuje v podstatě časové rozmezí jednoho lidského života od zrození, přes věk plný nových myšlenek, tvůrčího vzepětí a zralého věku, kdy člověk sklízí plody své práce. V oblasti chemie adamantanu byly tyto začátky velice komplikované vzhledem k obtížné dostupnosti základní suroviny (adamantanu), a to buď složitou mnohastupňovou syntézou, nebo pracnou izolací z hodonínské ropy. Impuls pro další rozvoj chemie adamantanu nastal při studiu izomerace tetrahydrodicyklopentadienu chloridem hliníovým v roce 1957. Je nutno říci, že tento objev prof. Paul Rague von Schleyera vznikl při studiu *endo-exo* izomerace tetrahydrodicyklopentadienu a byl objevem náhodným, tak, jako tomu v mnoha případech ve vědě bývá, protože adamantan byl zpočátku odstraňován z reakční směsi jako nežádoucí a reakci komplikující příměs. Nicméně tato syntéza nastartovala obrovský nárůst zájmu o adamantan a jeho deriváty. Prof. Landa začal rozvíjet po svém návratu v roce 1948 z místa technického ředitele Chemických závodů ČSSP v Litvínově na tehdy ještě Fakultu chemicko-technologického inženýrství ČVUT tuto vědní oblast zcela systematicky. Když jsem v roce 1969 nastoupil jako poslední aspirant pana prof. Landy do Laboratoře syntetických paliv, zřízené v roce 1959 na Fakultě technologie paliv a vody VŠCHT Praha, byla chemie adamantanu hlavním programem Laboratoře a zahrnovala tehdy poměrně značnou šíři této problematiky. Byly studovány nové biologicky aktivní sloučeniny adamantanu (Ing. Jiří Burkhard, Ing. Jiří Vais, později i Ing. Josef Janků), získávání alkylderivátů adamantanu izomerací různých nasycených uhlovodíků (Ing. Ladislav Mandík), byly studovány heteroadamantany, jednak se sírou v molekule (Ing. Josef Janků) a jednak s dusíkem v molekule (Ing. Vlastimil Galík a Ing. Zdeněk Kafka). Nové směry v chemii adamantanu razil tehdy spolu s prof. Landou Ing. Slavoj Hála, autor několika vynikajících a vyčerpávajících review o adamantanu a jeho derivátech a analogích. Někteří pracovníci v Laboratoři se zabývali souvisejícími úkoly, např. dělením izomerů perhydrofenanthrenu pomocí difuzních procesů (Ing. Jiří Vaněk),

nebo izomerací nasycených polycyklických uhlovodíků na katalyzátorech v plynné fázi (Ing. Zdeněk Weidenhoffer). Prof. Landa podporoval všechny nové analytické techniky, i když to byly pro něho zcela nové věci, takže v Laboratoři byly vyvíjeny metody pro skupinovou analýzu ropných frakcí pomocí hmotnostní spektrometrie (Ing. Mečislav Kuraš), jako první v tehdejší Československu zkonstruoval a zprovoznil Ing. Julius Eyem preparativní plynový chromatograf, další poznatky čerpal prof. Landa od spolupracovníků z oblasti NMR (Ing. Petr Trška, Ing. Milan Hájek). Je tedy třeba ocenit jeho úlohu jako, dnešními slovy řečeno, manažera. Každý z jeho žáků a spolupracovníků si určitě vzpomíná na jeho ranní a pozdně odpolední návštěvy Laboratoře a jeho sugestivní otázku: „tak, jak jste pokročil pane inženýre“? Určitě nešlo říci, ne, promiňte, nepokročil jsem. Prof. Landa velmi dbal na to, aby práce zasahovaly do základních chemických disciplín, např. organické a fyzikální chemie, i když to třeba na první pohled nemuselo tak vypadat. Vzpomínám si na jeden případ svého kolegy, který to dobře ilustruje. Jako tehdejší aspiranti jsme museli absolvovat tzv. aspirantské minimum, což představovalo připravit a sepsat důkladnou rešerši a po absolvování předepsaných zkoušek, absolvovat ještě závěrečnou zkoušku ve formě pohovoru, při kterém byli přítomni i pracovníci ostatních kateder, např. Katedry organické chemie a Katedry fyzikální chemie. Zejména zkouška z Fyzikální chemie III byla velmi nepopulární a nikdo neměl radost z toho, že zkoušející, paní Ing. Jiřina Hejtmánková, byla u těchto aspirantských pohovorů přítomna. V průběhu jedné zkoušky vyzval pan prof. Landa již zmíněnou členku komise, aby položila otázku z fyzikální chemie. Paní inženýrka prohlásila, že tam žádnou fyzikální chemii nevidí a otázky se vzdává. To ale neměla říkat. Prof. Landa se zarazil, po krátké chvíli zcela zbrunátněl a velice tvrdým a odměřeným hlasem prohlásil: „Vážená paní kolegyně, v této práci je samá fyzikální chemie“. Jako téměř každý nově příchozí do Laboratoře jsem dostal za úkol „uvařit“ Meerweinův ester. Podařilo se mi použitím skleněného autoklávu zvýšit výtěžky reakce, nicméně finální přeměna na žádané deriváty adamantanu selhávala. Věnoval jsem se posléze Beckmanově přesmyku oximu adamantan-2-onu druhého řádu a reakci derivátů bicyklo[3,3,1] nonanu s diazomethanem. Důležitým mezníkem ve výzkumu adamantanu a jeho větší dostupností bylo vypracování izomerace tetrahydrodicyklopentadienu v průmyslovém měřítku, patentování postupu (Josef Janků, Jiří Burkhard, Luděk Vodička, Jiří Mostecký AO 192.701 (1978), Švýc.Pat. 601.145, Nederl. Pat. 6.704.602, Ger.Offen 2.543.536) a předání vypracované technologie do podniku Léčiva Měcholupy, ze kterého byl postup a technologie předány do Farmakonu Olomouc. Výroba byla posléze předána do závodu Lachema Brno, kde se adamantan vyráběl v množství cca 5 tun za

rok a byl zpracováván na acetamidoadamantan, prekurzor pro výrobu 1-aminoadamantan hydrochloridu, známého antivirotika, pro švédskou firmu AB Ferrosan.

Adamantan postupně zasáhl do většiny vědních oblastí a stále se nacházejí nové a nové poznatky a aplikace skutečně tak, jak tuto vizi pan prof. Landa měl. Rád bych zmínil dvě hlavní oblasti, kde se adamantan nejvíce uplatnil, a sice farmacii a chemii polymerů. V oblasti farmacie se jedná zejména o antivirové preparáty, např. 1-aminoadamantan hydrochlorid bylo možno zakoupit ještě v roce 1996 pod názvem Symmetrel[®] jako léčivo proti chřipkovému viru A2 Hong-Kong v českých lékárnách. V oblasti polymerních látek spolupracovala Laboratoř s některými laboratoři v tehdejší Sovětské svazu, kde např. ve Volgogradu byla velmi silná a vynikající skupina, ve které byly připraveny polyimidové polymery na bázi adamantanu, které se vyznačovaly vysokou tepelnou odolností a stálostí a byly použity v programu Sojuz-Apollo. Rád bych připomněl také vynikající základní výzkum v oblasti studia stability karbokationtů, zejména neklasických, tedy i adamantanu, v prostředí superkyselin, za který dostal prof. George Olah v roce 1994 Nobelovu cenu. V roce 1973 byl jmenován novým vedoucím Laboratoře Ing. Voďčka, který se sice snažil posunout chemii adamantanu ve směru světového vývoje do oblasti chemie diamantanu a triamantanu, ale Laboratoř se postupně stále více zaměřovala na vývoj analytických metod a na chemii životního prostředí, kde dosáhla určitých úspěchů ve vývoji nových materiálů pro chromatografii (první čs. křemenné kapilární kolony).

Adamantan byl vždy jaksí spjat s VŠCHT, ať to bylo tím, že zde byla rozvíjena chemie adamantanu, nebo na

návštěvu přijel několikrát prof. Vlado Prelog, který v roce 1941 připravil poprvé nesubstituovaný adamantan, na přednášky přijel také prof. Schleyer a mohl bych zmínit celou řadu spoluprací a významných návštěvníků, ale to není smyslem tohoto zamyšlení. Jen pro zajímavost – adamantan je vedle benzenu jedna z mála chemických látek, které byly vytištěny na československých známkách a existuje filatelistická "lahůdka", kterou je obálka prvního dne vydání se známkou adamantanu a vlastnoručním podpisem pana prof. Landy, kterou vlastní jeden z tehdejších spolupracovníků pana profesora. Model adamantanu stál dlouho, až do první poloviny osmdesátých let před budovou B VŠCHT, a jeho další osud je tak trochu symbolem dalšího vývoje výzkumu v oblasti adamantanu, resp. adamantoidních látek. V současné době se systematickým výzkumem v této oblasti v České republice žádné pracoviště nezabývá, což je podle mého názoru, vzhledem k určité tradici škoda, protože např. podle vynikajícího přehledného článku v *Angew. Chem. Int. Ed.* 47, 1022 (2008) jsou adamantanoidní sloučeniny perspektivními objekty výzkumu supramolekulární chemie směřující k nanodiamantům s různými funkčními skupinami. V této oblasti získal v současné době ocenění Česká naděje 2011, Mgr. Petr Cígler, PhD., bývalý doktorand na VŠCHT, takže snad lze doufat, že určitým způsobem navazuje na tradici chemie adamantoidních látek, i když to patrně nebude na VŠCHT. Osobně bych si velmi přál, aby tomu tak v budoucnosti bylo.

Jan Tríska