

## 2. Určení osobitých vlastností objektu zájmu

Pro řešení problémů studovaných chemií je užitečný **systémový přístup**. Systémová věda je metodologickým rámcem exaktních rozhodovacích procesů, která hledáním společného jazyka a metodologie přispívá k propojení různých vědních oborů; to je významné pro jejich vzájemné ovlivňování a přebírání poznatků. K aplikacím teorie systémů se budeme proto vícekrát vracet, obsáhleji pak v 11. tématu.

Podle obecné definice je systém množina vzájemně interagujících složek („prvků“), ve které se udržuje identifikovatelná množina vztahů v souboru složek a jejich vztahů (v jednotlivém systému) a zachovává se rovněž identifikovatelná množina vztahů k druhým entitám (k druhým systémům).

**Teorie systémů** je logický proces myšlení o věcech, objektech, procesech, dějích z našeho prostředí. Ve světě (v chemii) nejsou „systémy“ – co je, je. Systémy jsou smluvené modely, které nám pomáhají porozumět věcem a dění kolem nás. Základním znakem systému jsou jejich dohodnuté hranice. Systém je definován pro tyto smluvní hranice a určením prvků a jejich vztahů. Prvky systému jsou hmotné nebo nehmotné, reálné nebo jen představované. Prvkům systémů jsou přisouzeny charakteristické atributy a jejich povaha, znaky nebo parametry. Pravidla vztahů v systémech popisují způsoby, jakými prvky vzájemně interagují a jak jsou těmito pravidly vymezovány. Rozdíly v parametrech systému - vnitřní nebo vnější – vyvolávají dynamické odpovědi. Stejně působení překračující hranice systému v různých směrech může vést k rozdílným výsledkům. Systém, v němž se pravidla vztahů týkají jednoho prvku, je označován jako rekurzivní. Pozorování nebo analýza dynamického systému v dané chvíli je statická analýza a je omezená ve významu pro porozumění systému.

A ještě něco z obecné teorie systémů je pro naše další posuzování chemických systémů užitečné: Uzavřené systémy nepřesahují své hranice, otevřené systémy ano a mohou způsobovat nekontrolovatelné vstupy a výstupy – disturbance systému, a za izolované systémy jsou považovány ty otevřené systémy, které jsou spojeny s kontrolovanými nebo restringovanými podmínkami změn. V teorii systémů je uplatněna kontrola měřitelného parametru v systému po určitou požadovanou hodnotu nastavením jiného parametru, abychom získali přímou, predikovatelnou odpověď měřené hodnoty. Pro tuto kontrolu jsou nezbytné: měřitelný parametr, jeho požadovaná hodnota, za jakých okolností a k jakému účelu má být požadované hodnoty dosaženo, a adjustovatelný parametr s přímým, predikovatelným efektem na měřený parametr. Než budete číst další pasáže, bylo by účelné promyslet si uvedená hesla a promítat si do nich vám známý chemický obsah. Ovšem postupně se k tomu dobereme společně.

**Systémové myšlení** užíváme jako postup řešení problému, přičemž problém tu představuje systém jako celek, a přesněji jeho specifickou část, výstupy nebo děje a potenciální příspěvky k dalšímu vývoji, někdy i s předem neočekávanými výsledky. Systémové myšlení je soubor navyklých postupů myšlení nebo praxe založených na předpokladu, že části složek systému jsou snáze pochopitelné v souvislosti se vztahy v částech samých i s ostatními systémy, než by byly izolované, vytržené ze souvislostí. Ve vědeckých systémech je to uznávaná premisa, systémy jsou uvažovány v holistickém pojetí (a jde o vyrovnání se s Descartovým vědeckým redukcionismem a s filozofickou analýzou), ale je to v souladu s filozofií systémů, podle níž je jedinou cestou k plnému porozumění problémům spojeným s analýzou systému nebo jeho prvků poznání a pochopení vzájemných vazeb a interakcí prvků jako součástí celistvého systému.

Věda o systémovém myšlení se zabývá i dalšími, pro nás důležitými upozorněními. Tak třeba že děje, procesy, události jsou odděleny lokálně a v čase; také že malé události mohou katalyzovat procesy s velkými důsledky pro celý komplexní systém. Nebo že úprava,

„vylepšení“ jedné subsféry může způsobit opačný efekt v jiné části systému (vyvolá organizační komunikaci na všech úrovních.) Začínáme tedy „prvky“ systémů.

## 2.1 Vyhledat základní obecné údaje o charakteristikách vazeb, o vazbách v posuzované molekule, o její vytipované substruktuře, potenciálním reakčním centru a o konkrétní molekule jako celku.

Smyslem tohoto vymezení objektu je určit jeho totožnost, zařazení v systému ostatních podobných entit (tedy podobnost), a rovněž jeho rozdílnost (nepodobnost) od ostatních objektů.

Za příklad zvolme posouzení hydroxyskupiny, jedné z nejrozšířenějších funkčních skupin v anorganických a organických laboratořích a v živých organismech,  $\text{—}\overset{\ominus}{\text{O}}\text{—H}^{\delta+}$ ,

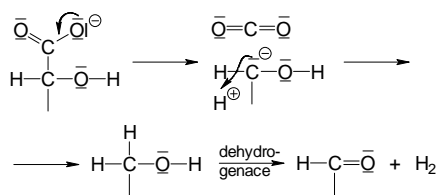
kteřá je substrukтурой a současně nejvýraznějším reakčním centrem anorganických kyselin, organických hydroxysloučenin (alkoholů, fenolů, karboxylových kyselin ad.) a nesčetných bioorganických molekul a je účastnicí chemických přeměn uvedených sloučenin. Příklad:

V metabolismu serinu a glycinu se setkáváte mj. s tímto známým cyklem:

V několika strukturách meziproductů jsou obsaženy substrukтуры  $>\text{CH—O—H}$  a  $-\text{CH}_2\text{—O—H}$ . Náš chemik se soustředí na strukturu hydroxysloučen a jejich reakce:

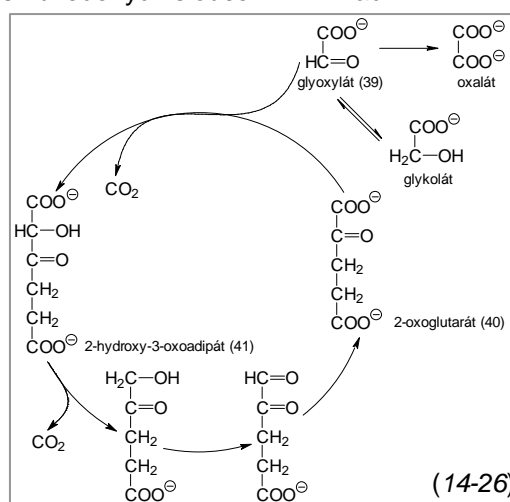
Zařadí je do množiny sloučenin s C-O-X vazbami:

Pokud bychom z pestré výbavy jejich reakcí měli určit také reakční soustavu, pak v souvislosti se zadaným příkladem zvolíme oxidace hydroxysloučenin na karbonylové struktury



(14-25) procesy, aby si ověřil jejich podobnost a míru té podobnosti.

Určíme substrát, katalyzátor ( $\text{H}^+$ ), eliminaci  $\text{CO}_2$  a po katalyzované dehydrogenaci reakční produkt. V této fázi analýzy reakční soustavy přejde chemik v mysl, v příslušném textu nebo na počítači ke srovnání studované reakce s oxidačními (dehydrogenačními)



Objekty zájmu jsou základní údaje o dominantním reakčním centru, ale také o dalších rozhodujících vazbách ve strukturním vzorci posuzované molekuly, zejména o hodnotách délek vazeb, valenčních úhlů, disociačních energií vazeb, elektronegativit a dipólových momentech, polarizovatelnosti, tvrdosti, také termochemických parametrech a spektrálních charakteristikách a jejich vztazích ke strukturním parametřům.

V příkladu ještě zůstaneme u hydroxysloučenin a ukázky postupu řešení problému uvedu zkráceně.

Strukturu organických molekul, v nichž je atom kyslíku v hybridním stavu  $\text{sp}^3$ , můžeme rámcově posoudit na základě známých skutečností:

Valenční úhel  $\angle(\text{COX})$  bude větší než  $90^\circ$  a menší než  $120^\circ$ .

Hodnota úhlu  $\angle(\text{COX})$  je  $106$  až  $111^\circ$ .

Rozdíl elektronegativit atomů uhlíku a kyslíku je v Paulingově stupnici  $1,0$ , vazba C-O má tedy výrazný dipólový moment.

$\mu_{\text{C-O}} = 3,84$  až  $5,67 \cdot 10^{-30}$  C.m  
 $\text{CH}_3\text{OH}$   $5,67 \cdot 10^{-30}$  C.m  
 $\text{H}_2\text{O}$   $6,17 \cdot 10^{-30}$  C.m  
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$   $5,64 \cdot 10^{-30}$  C.m  
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$   $4,84 \cdot 10^{-30}$  C.m  
 $(\text{CH}_3)_2\text{O}$   $4,34 \cdot 10^{-30}$  C.m

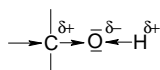
Je-li vazba C-O výrazně polární, očekáváme, že disociační energie vazby C-O bude značně velká: hodnoty heterolytických  $DE_{\text{net}}$  jsou:

$DE_{\text{no}}(\text{C-O}) = 314 \text{ až } 386 \text{ kJ.mol}^{-1}$	
$DE_{\text{net}}$	
CH <sub>3</sub> OH	1146 kJ.mol <sup>-1</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1013 kJ.mol <sup>-1</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	1151 kJ.mol <sup>-1</sup>
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	1020 kJ.mol <sup>-1</sup>

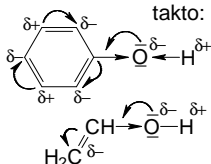
Disociační energie vazby O-H je vysoká:

$DE_{\text{no}}$		
HO-H	499 kJ.mol <sup>-1</sup>	
CH <sub>3</sub> O-H	460 kJ.mol <sup>-1</sup>	
*O-H	428 kJ.mol <sup>-1</sup>	
*OO-H	197 kJ.mol <sup>-1</sup>	
*CH <sub>2</sub> O-H	130 kJ.mol <sup>-1</sup>	

A důsledek těchto skutečností pro posouzení vlivu skupiny -OX na reakční centrum C<sub>α</sub> (či C<sub>1</sub>) bude v kvalitativním obrazu například pro hydroxyl na atomu uhlíku v hybridním stavu sp<sup>3</sup> zapsán



Pro hydroxylovou skupinu a skupinu -OX na atomu uhlíku v hybridním stavu sp<sup>2</sup> jej zapíšeme takto:



a vyjádřen vhodnými parametry elektronegativity  $\chi$ , elektronové hustoty  $\rho(r)$  a substitučních konstant Taftových  $\sigma^*$  a Hammettových  $\sigma_m$  a  $\sigma_p$

	$\chi$	$\rho(r_z)$	$\sigma^*$	$\sigma_m$	$\sigma_p$
-O <sup>·</sup>	3,36	0,352	-	0,47	-0,81
-OH	3,55	0,367	1,34	0,12	-0,37
-OH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	3,57	0,322			
-OCH <sub>3</sub>	3,53	0,370	1,81	0,12	-0,26
-OO <sup>·</sup>	3,58	0,370			
-OOH	3,59	0,373			
-OCl	3,58	0,365			

Výpověď o způsobu, jakým jsou atomy v molekulách kyslíkatých sloučenin uspořádány, je možné pohodlně získat z infračervených spekter (IR) a z nukleární magnetické rezonanční spektroskopie (NMR). Chemik se probírá v tabelovaných údajích chemických posunů

nebo vlnočtů

$\text{>C=O}$	v alkoholech a etherech	1000 až 1300 cm <sup>-1</sup>
$\text{>C-O-O}$	v peroxysloučeninách	~ 1600 cm <sup>-1</sup>
$\text{-O-H}$	v alkoholech a fenolech	3590 až 3650 cm <sup>-1</sup>
$\text{-O-H-O-}$	vodíkové vazby	3200 až 3400 cm <sup>-1</sup>

V ukázkách jsou současně naznačeny vztahy hydroxysloučenin k ostatním sloučeninám třídy, do které hydroxysloučeniny příslušejí.

Charakteristické chemické posuny protonů v kyslíkatých sloučeninách.		
Sloučenina	proton	$\delta$ , ppm
Alkoholy	H-C-OH	3,4 - 4
Ethery	H-C-OR	3,3 - 4
Estery	RCOO-C-H	3,7 - 4,1
Estery	H-C-COOR	2 - 2,2
Kyseliny	H-C-OOH	2 - 2,6
Karbonylové sloučeniny	H-C-C=O	2 - 2,7
aldehydické	R-CHO	9 - 10
hydroxylické	RO-H	1 - 5,5
fenolické	ArO-H	4 - 12
enolické	C=C-O-H	15 - 17
karboxylické	RCOO-H	10,5 - 12

U hydroxysloučenin nastává při hmotnostní spektrometrii (MS) fragmentace snadno, takže v jejich spektru často chybí pík M<sup>+</sup>.

Údaje o tvrdosti chemických systémů umožňují opodstatněně predikce jejich vztahů k reagentům:

Z dat v tabulce čteme, že pro nukleofilní napadení atomů C<sub>α</sub> je nejměkčím elektrofilním centrem atom uhlíku s odstupující skupinou OSO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> a nejtvrďší jsou atomy uhlíku v oxoniových strukturách. To je vhodné respektovat při volbě nukleofilních reagentů pro S<sub>N</sub> reakce těchto sloučenin. Při porovnání tvrdosti atomů kyslíku v systémech C-O-X nacházíme měkčí projevy atomu kyslíku v sousedství měkčích atomů P a S, ale i C. Jsou-li atomy X tvrdé (H, C=O, ...), odpovídají tomu také hodnoty lokálních tvrdostí (cca 6,90). Nejtvrďší jsou samozřejmě atomy oxoniových struktur. Budeme-li v prognóze využívat donorního chování atomů kyslíku, budeme pro interakce s nimi vybírat Lewisovy kyseliny (elektrofilní činidla) opět podle pravidla symbiózy.

Lokální tvrdost atomů C a O ve vybraných molekulách.			
Alfa tvrdost atomů C <sub>α</sub>	$\eta$	Alfa tvrdost atomů O	$\eta$
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -O <sup>+</sup> HCH <sub>3</sub>	6,81	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -O <sup>+</sup> H <sub>2</sub>	7,23
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -O <sup>+</sup> H <sub>2</sub>	6,80	H-O-H	7,10
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	6,73	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -O <sup>+</sup> HCH <sub>3</sub>	7,02
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -OPCl <sub>2</sub>	6,72	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	6,91
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	6,73	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	6,90
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>	6,72	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -OCOCH <sub>3</sub>	6,90
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -OCHO	6,71	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -OCHO	6,89
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -OCOCH <sub>3</sub>	6,71	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>	6,70
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	6,68	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -OSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	6,13
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -OSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	6,13	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -OPCl <sub>2</sub>	5,86

Výběr parametrů byl uveden jako ilustrativní ukázka. Chemik jejich okruh samozřejmě doplní podle potreby při řešení daného úkolu o další.

## 2.2 Srovnat využitelné informace s údaji o ostatních sloučeninách dané třídy, reakční série, podobných substruktur a analogických reakčních center.

Příklady takových srovnání byly uváděny už v ukázkách dat některých parametrů hydroxysloučenin. Z analogických substruktur X – H (tj. hydridů nekovů a kovů) vám určitě vytane na mysli jako nejbližší obdoba skupina S – H případně C – S – H . Porovnejme jiné parametry než byly uvedeny u kyslíkatých analog.

Začneme **elektronegativitami** atomů ( $\chi_C = 2,5$ ;  $\chi_S = 2,64$ ;  $\chi_O = 3,5$  v Paulingových hodnotách) a skupin:

S elektronegativitami souvisí polarizovatelnost  $\alpha$  skupin a molekul (a můžeme srovnávat s prvky 6. skupiny):

Skupiny

C-S-C	$\alpha =$	3,140	A <sup>3</sup>	C-O-C	0,699
SH		3,471		OH	0,686

Molekuly

H <sub>2</sub> S	$\alpha =$	3,83	H <sub>2</sub> O
EtSH		7,38	EtOH
Et <sub>2</sub> S		11,00	Et <sub>2</sub> O
Me <sub>2</sub> S		7,53	Me <sub>2</sub> O
Ph <sub>2</sub> S		23,79	Ph <sub>2</sub> O

Skupiny a molekuly s atomy síry jsou lépe polarizovatelné než analogické O-systemy.

-S <sup>0</sup>	$\chi =$	2,52
-SH		2,65
-CSH		2,62
-CH <sub>2</sub> SH		2,58
-SCH <sub>3</sub>		2,65
-CSCH <sub>3</sub>		2,62
-SCF <sub>3</sub>		2,68
-SSH		2,68
-SH (=O)		2,72
-SH (=O) <sub>2</sub>		2,53

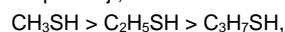
Elektronegativity skupin s atomy síry se pohybují okolo hodnoty 2,6 Paulingovy stupnice.

**Polarizovatelnost** molekul a jejich částí vnímáme jako citlivou míru schopnosti nízko ležících LUMO k populaci elektronů z HOMO či ze SOMO hraničních orbitalů.

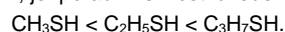
Vztah  $\chi = (IP + EA)/2$  známe: hodnoty ionizačních potenciálů *IP* a elektronových afinit *EA*, například

H <sub>2</sub> S	<i>IP</i> =	10,6 eV	<i>EA</i> =	-2,1 eV
H <sub>2</sub> O		12,6		-6,4
CH <sub>3</sub> SH		9,4		
CH <sub>3</sub> OH		10,8		
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S		8,7		-3,3
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O		10,0		-6,0

Experimentální data napovídají, že IP



a protože  $IP \sim E^{\text{HOMO}}$ , je pořadí měkkosti uvedených thiolů



**Systémy s atomy S ionizují snáze než jejich kyslíkatá analoga.**

nás zajímají také proto, že s nimi operujeme ve výrazu pro tvrdost systémů,

$$\eta = (IP - EA)/2$$

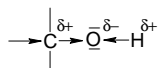
Sírné sloučeniny, zde sulfidy, jsou měkčí než jejich kyslíkaté obdoby.

	$\eta$		$\eta$
$\text{I}\bar{\text{S}}$	4,49	$\text{I}\bar{\text{O}}$	6,8
$-\bar{\text{S}}\ominus$	4,20	$-\bar{\text{O}}\ominus$	6,32
$\bullet\bar{\text{S}}\oplus$	4,80	$\bullet\bar{\text{O}}\oplus$	7,43
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -SCH <sub>3</sub>	6,19	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>	6,82
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -S-CH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>3</sub>	6,69
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -S <sup>⊕</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	6,18	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -O <sup>⊕</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	7,03

Termochemické parametry patří také k těm užitečným údajům. Souvislost mezi elektronegativitami a pevností vazeb zjistil už Pauling: **Polárnější vazby mívají vyšší hodnoty disociační energie, DE.**

DE kJ.mol <sup>-1</sup>	O-H	462-466	S-H	344	EtOH	353,6	EtSH	260,8
$\Delta^{\circ}H_f$ kJ.mol <sup>-1</sup>	CH <sub>3</sub> OH	-201,6	CH <sub>3</sub> SH	-22,9	atp.			

Mají-li O-systemy vyšší elektronegativitu než S-analoga, očekáváme nižší hodnoty *DE* vazeb u sírných sloučenin.



Určení substruktury můžeme spojit s hledáním potenciálních reakčních center (RC) ve vzorcích dalších kyslíkatých sloučenin, které si nepochybně podrží některé znaky vzoru. Mohou jimi být

$R-O-H$	alkoholy
$\text{>C}-O-H$	fenoly
$-O-Ac$	estery kyselin:
$-O-COCH_3$	estery karboxylových kyselin
$-O-Cl$	estery minerálních kyselin
$-O-N=O$	
$-O-PO_3$	
$-O-Alk$	ethery
$-O-Ar$	
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-O-H \\ \diagdown \end{array}$	poloacetal
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-O-Alk \\ \diagdown \end{array}$	acetal
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-O-Alk \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	orthoestery
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-O-Alk \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	
$-O-O-H$	hydroperoxydy
$-O-O-Alk$	organické peroxydy

Jednou z dobře postižitelných a obecně ověřených abstrakcí, vlastní lidskému rodu, je **podobnost** (similarity). Mnohost různých forem a situací, v nichž se s podobností setkáváme, má odraz i v řadě (volných) synonym: příbuznost, (sou)vztažnost, relace, korelace, shodnost, analogie, ekvivalence, blízkost (proximita), těsnost, komplementarita, společný znak, izomorfismus, izomerie, izosternost a všechna další „izo-“ (izoelektronová, izolobální analogie atp.) až po totožnost.

Lidská schopnost rozeznat podobnosti a rozdílnosti v objektech, organismech, jevech, dějích kolem nás patří ke každodenně nabývané a uplatňované zkušenosti a v evolučním procesu je činitelem umožňujícím přežití lidského rodu. Bez ní by byl člověk přehlčen záplavou jednotlivin: aby se v nich „vyznal“, třídí je (na základě společných znaků), klasifikuje je a shlučuje je (pomocí významných znaků), vytváří systémy a klíče k rozpoznávání jejich jednotlivých členů, vytváří obrazy, reprezentace objektů, jevů a dějů a jejich modely, odkrývá principy a regule transformací systémů v jiné podobné systémy, aranžuje simulace procesů, aproximuje řešení, hledá společné jmenovatele a indexy podobnosti.

**Fenomén podobnosti** má v chemii široké uplatnění, vysledujeme jej od stavby elektronových obalů atomů prvků přes podobnost valenčních stavů atomů a jejich konverzí, elektronových hustot, k podobnosti reakčních center, substruktur, reakcí a reakčních mechanismů až – samozřejmě – k podobnosti jejich maticových a grafových modelů. Takže podobnost nacházíme také v hybridních stavech atomů.

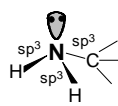
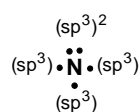
### 2.3 Vztít v úvahu hybridní stavy atomů charakteristických reakčních center ve sledované molekule.

Co víte o stavbě elektronových obalů atomů: že když chemici sledovali elektronové konfigurace některých prvků v jejich nesloučeném stavu, neušel jejich pozornosti rozpor mezi možnostmi uplatnění elektronů v základním stavu při tvorbě vazeb a mezi pozorovanou skutečností, třeba u atomu uhlíku. Proto byla pro výklad skutečných vazebných poměrů atomu uhlíku i dalších prvků zavedena představa hybridizace.

Jeden s- a p-elektrony vytvářejí hybridní orbitály uspořádané v prostoru podle vám známých vyobrazení. Hovoříme o hybridním stavu  $sp^3$ ; Souhrou jednoho s- a dvou p-elektronů může vzniknout kombinace tří nových hybridních orbitalů. Zde se jedná o  $sp^2$  hybridní stav. Podílí-li se na hybridizaci jeden elektron s- a jeden p-, mohou se vytvářet jen dva hybridní orbitály typu sp.

U atomů prvků třetí periody a vyšších se mohou na hybridizaci podílet také d-orbitály vnější vrstvy. Protože d-orbitály mívají vyšší energii než s- a p-orbitály, můžeme předpokládat, že hybridní stavy s d-orbitály mohou být energeticky dost nevýhodné. Znamé jsou typy  $dsp^2$  s rovinným čtvercovým uspořádáním atomů,  $sp^3d$  pro trigonální bypiramidu,  $sp^3d^2$  nebo  $d^2sp^3$  s oktaedrickou geometrií.

Víme také o neekvivalentních hybridních orbitalech s volnými elektronovými páry (n-elektrony) a to vody, amoniaku, v karbenech, v nitrenech, apod. Některé orbitály jsou vakantní, třeba



v molekulách  
nejen v molekule  
v karbaniontech  
v karbokationtech.

Hybridní stav je spolu s délkami vazeb, vazností atomů a valenčními úhly určující mimo jiného i pro tvar

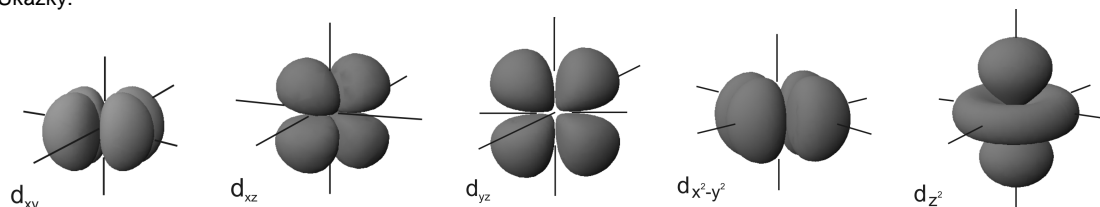
molekuly a je významný a určující při popisu jeho změn v průběhu chemických reakcí pro poznání jejich typů.

Přehled hybridizací centrálního atomu v komplexech.

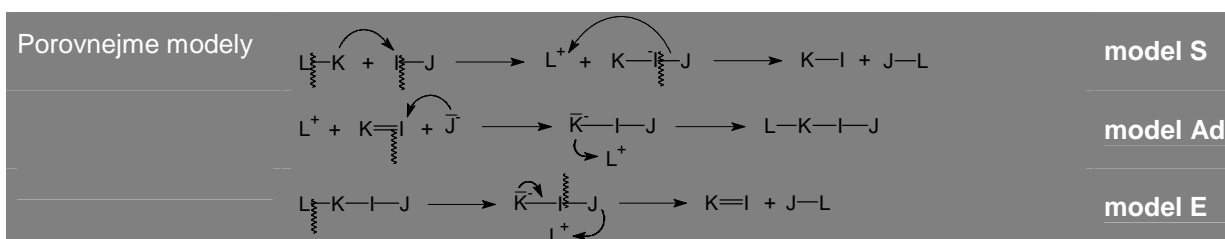
Geometrické uspořádání	Koordinační číslo (počet hybridních orbitalů)	Hybridní orbital		
lineární	2	sp		dp
nelineární	2		ds	
trigonálně rovinné (úhly 120 °)	3	sp <sup>2</sup>		dp <sup>2</sup>
trigonálně pyramidální	3	p <sup>3</sup>		d <sup>2</sup> p
tetraedrické	4	sp <sup>3</sup>		d <sup>3</sup> s
čtvercové	4	dsp <sup>2</sup>		d <sup>2</sup> p <sup>2</sup>
trigonálně bipyramidální	5	dsp <sup>3</sup>		d <sup>3</sup> sp
pentagonální rovina	5		d <sup>3</sup> p <sup>2</sup>	
oktaedrické	6		d <sup>2</sup> sp <sup>3</sup>	
dodekaedrické	8		d <sup>4</sup> sp <sup>3</sup>	

Hybridizací atomových orbitalů rozumíme ideální teoretické smíšení dvou nebo více atomových orbitalů za vzniku nových orbitalů, z nichž si každý podržuje určité vlastnosti původních orbitalů. Hybridizace vyžaduje, aby se atomové orbitály příliš nelišily ve své energii. Vznikající hybridní orbitály jsou, jak napovídá tabulka, směrovány a to může vést k pevnější vazbě s jinými atomy.

Ukázky:



Nejobecněji pojaté rozlišení chemických reakcí je založeno na určení změn hybridního stavu reakčních center substrátů. Pokrývá celou chemii. Na uvedeném rozlišení organických reakcí, to je na logice reakčních mechanismů, je konstruován například program CAMEO (Computer-Assisted Mechanistic Evaluation of Organic Reactions), sloužící k vyvozování reakčních produktů ze zadaných eduktů. Princip jeho organizace je v kompetici mezi *PT* reakcemi, substitucemi, adicemi a eliminacemi. Základem postupů řešení a programů založených na logice reakčních mechanismů je formalizované účetnictví valenčních elektronů, tedy konverze valenčních stavů atomů při zániku a vzniku vazeb v průběhu (části nebo celé) chemické reakce, spojené se změnami hybridních stavů reakčních center v jednotlivých krocích přesunů elektronů na vazbách.



Podobnost a souvislosti mezi modely tří typových reakčních mechanismů jsou zřejmé.

Eliminaci můžeme považovat za interní substituci (čím:  $\pi$ -elektrony z prekurzoru  $\text{K} \xrightarrow{\curvearrowright} \text{I}$ , ostatně o jejich kompetici víme (a mluvíme o reakci  $\text{S}_{\text{N}}$  vs.  $\text{E}$ ),

obrácenou sekvencí elementárních kroků při eliminaci je jejich „retro“ sekvence při adici (to píšeme  $\xrightarrow[\text{E}]{\text{Ad}}$ ), a máme-li přirovnat kroky A a D adice a substituce, pak při adici jsou interně „substitu-

ovány“  $\pi$ - elektrony v substruktuře  $K \equiv C$ . Porovnání je to formální, nicméně nám nabízí významný poznatek k doložení principu podobnosti v chemii.

Víme-li, že když je valenční stav atomu dvoukrokovou epizodou renovován, je zachován jeho původní hybridní stav a

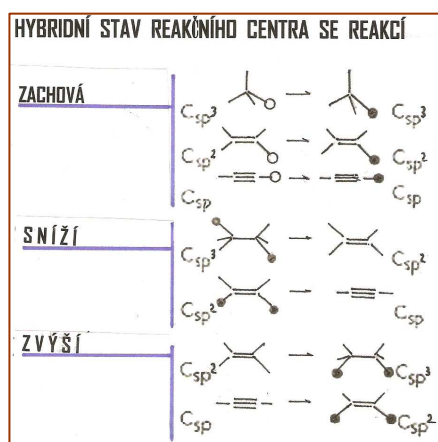
**základní typ reakce je substitucí, S;**

jestli se valenční stav atomu mění tříkrokovou epizodou tak, že vazba jednoduchá přejde na dvojnou či vazba dvojná přejde na trojnou a hybridní stav atomu se tím sníží,

**základní typ reakce je eliminace, E;**

že dojde-li k takové tříkrokové změně valenčního stavu atomu reakčního centra, vazba dvojná přejde na jednoduchou či vazba trojná přejde na dvojnou a hybridní stav atomu se zvýší,

**základní typ reakce je adice, Ad.**



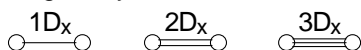
Pokud některou z uvedených změn valenčního stavu atomu daného prvku umožní („dovolí“) jeho elektronová struktura, může s ní postoupit do další fáze aplikace modelu generování schémat reakčních mechanismů.

Jde o **návrhy elementárních kroků transformací vazeb a jejich sekvence**. Nabízí je nejen program (např. PEGAS), chemik je umí sestavovat i sám „na papíře“. Známe-li valenční stavy atomů zúčastněných prvků, je jejich návaznost zákonitá. O tom dále.

Při modelování elementárních kroků, kterými se simuluje vznik a zánik vazby, je třeba brát v úvahu nejen předpoklady a podmínky interakcí hraničních orbitalů,

ale také skutečnost, že elementárním procesem akceptoru i donoru se mění základní vlastnosti atomů a chemické vazby mezi nimi.

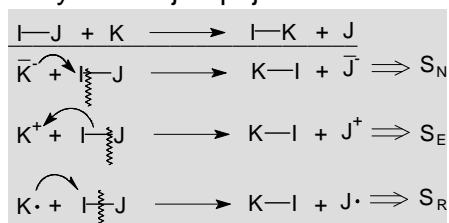
Pokud grafový model nabízí elementární krok  $D_N, D_E, D_R, D_O$  na vazbě  $\sigma$  nebo  $\pi$  mezi atomy A a B,



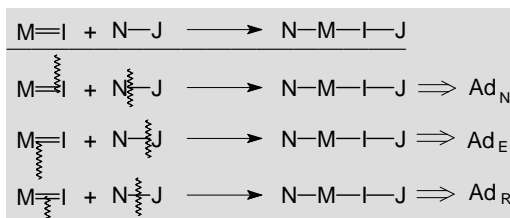
zajímáme se v prvním přiblížení o tři stránky: o řád vazby, o polaritu vazby, od které odvodíme způsob disociace vazby a ten může být homolýzou nebo heterolýzou a pak nás ještě zajímá i pevnost vazby; samozřejmě věnujeme pozornost polarizovatelnosti fragmentů  $A^*, B^*, A^+, B^-, A^-, B^+$ , a jejich stabilitě.

Už jste četli tézi, že změna valenčního stavu atomů synthonu je spojena se změnou ostatních charakteristických parametrů. V první řadě dochází ke změnám hybridních stavů atomů. Ve schématech:

Víme-li, že je-li valenční stav atomu dvoukrokovou epizodou renovován, je zachován jeho původní hybridní stav a základní typ reakce je substitucí, **S**;

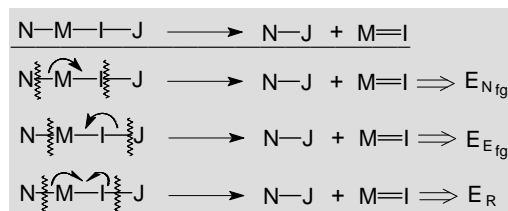


jestli se valenční stav atomu mění tříkrokovou epizodou tak, že vazba *jednoduchá* přejde na *dvojnou* či vazba dvojná přejde na trojnou a hybridní stav atomu se tím sníží, základní typ reakce je eliminace, **E**;





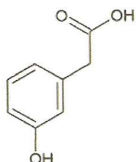
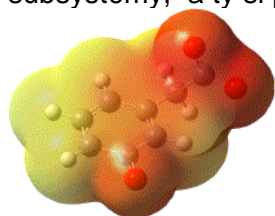
dojde-li k takové tříkrokové změně valenčního stavu atomu reakčního centra, že vazba dvojná přejde na jednoduchou či vazba trojná přejde na dvojnou a hybridní stav atomu se zvýší, základní typ reakce je adice, **Ad**.



Fukui dal základní pojmy a představy o interakcích korespondenčních dvojic reaktantů do vztahu s odstupňováním elektronové hustoty. Rozložení **elektronové hustoty**  $\rho(\mathbf{r})$ , zkratkou také *ED* (Electron Density), představuje základní kvantitu, která určuje všechny chemické a fyzikální vlastnosti a jevy jako třeba intra- a intermolekulární síly, geometrické uspořádání molekul, elektronový potenciál, chemickou vazbu a všechno, co se k ní váže.

*ED* je kvantitou v DFT, a je dostupná postupy založenými na vlnových funkcích. Fyzikálně pozorovatelný fenomén lze měřit například *rtg* difrakční metodou s vysokým rozlišením (zejména s novými zdroji synchrotronu třetí generace). Vše nasvědčuje tomu, že srovnání experimentálních poznatků s teoretickými výpočty *ED* umožňuje kvantová teorie atomu v molekule, QTAIM.

Stabilní partie elektronové hustoty molekul v AIM představují motiv pro plausibilní koncepci interpretace atomů v soudobé chemii. Podržují si co nejvěrněji informaci obsaženou v elektronových hustotách volných atomů, mající „vložené“ intuitivně předpokládané změny, které jsou vyvolány vznikem chemické vazby (kontrakci AIM hustot a jeho polarizaci ve vztahu vytvářeném k reakčnímu partnerovi). Vše je soustředěno na valenční elektrony. Model entropických řádů vazeb se identifikuje s Lewisovým klasickým zobrazením chemické vazby a s populační analýzou elektronových párů. V interpretaci modelu, v jehož pozadí je Hirschfeldovo řešení elektronových hustot  $\rho_{\alpha}^H(r)$  v kategoriích AIM, funkčních skupin, substruktur apod., se elektronové hustoty molekul parcelují v subsystémy, a ty si podržují vlastní, jim odpovídající část elektronové hustoty.



Takto je například zobrazena elektronová hustota celkové SCF hustoty mapovaná s elektrostatickým potenciálem ESP dianiontu 3-fenoxy-acetátu (3-PAc) vypočtená semiempirickým modelem RM1. Oblasti vyvedené červeně odpovídají větší elektronové hustotě a představují karboxylátovou skupinu a semichinon odvozený deprotonací fenolického atomu vodíku. Žlutozeleně jsou vybarveny neutrální partie molekuly. (Ferreira, 2012.)

Elektronová hustota  $\rho(r)$  je funkcí koordinát  $r$ , v kvantově chemických výpočtech je definována  $\rho(r)dr$  počtem elektronů v malém objemu  $dr$ . Pro molekuly s uzavřenými elektronovými slupkami může být  $\rho(r)$  zapsána v termech sumy produktů základních funkcí  $\phi$

$P$  je matice hustoty. basis functions

Ve výbavě **molekulárního modelování** jsou elektronové hustoty  $\rho(r) = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \phi_{\mu}(r) \phi_{\nu}(r)$  často

uváděny v termech izopovrchu (povrchu izodenzity) jako grafická zobrazení s tvary danými vypočtenými hodnotami, nebo v údajích procent všech elektronů obsažených v molekule.

## 2.4 Pro charakterizaci molekuly její elektronovou hustotou využít modelu valenčních stavů atomů.

Operativní pro celý další rozbor je **valenční stav atomů v molekule**, a samozřejmě především těch atomů, na kterých můžeme očekávat start a odvíjení reakcí. Intuitivně asi chápete obsah pojmu valenční stav atomu jako formální popis elektronové konfigurace atomu v molekule. Pod jednoduchým kódem VSA nese v sobě informace o základním



chování atomů v molekulách: jednotlivé atomy „vyňaté“ myšlenkovou parcelací z molekulárního celku jsou charakterizovány protonovým číslem a elektronovou strukturou, která zahrnuje především prostorovou distribuci elektronových hustot  $\rho(r)$ .

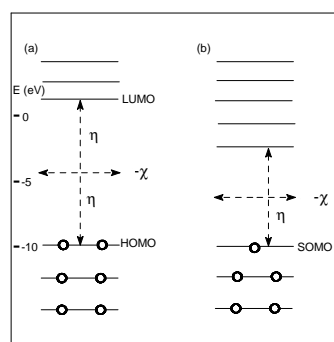
O valenčním stavu atomu se uvažuje při charakterizování molekuly její elektronovou hustotou  $\rho(r)$  a hustotou elektronového páru  $\pi(r_1, r_2)$ , která je dána diagonálními prvky bezspinové matice hustoty druhého řádu. Parametry  $\rho$  a  $\pi$  se rozdělí v příspěvky představující hustoty interferencí  $\rho^i$  a  $\pi^i$  a hustoty nezahrnující interferenci  $\rho^{VS}$  a  $\pi^{VS}$ , přiřazené AIM. Valenční stavy se získají parcelací molekuly tak, že  $\rho^{VS}$  a  $\pi^{VS}$  jsou „zmrazené“ na hodnotách, které měly v molekulárním celku.

Z celého elektronového systému molekuly jsou podle Fukuiho postačující hraniční orbitály s jejich energiemi  $E^{FO}$ , elektronegivitami  $\chi$ ,  $IP$  a  $EA$ , tvrdostí  $\eta$ , polarizovatelností  $\alpha$  a dalšími atributy. Uvažují se pouze valenční elektrony  $n$  ( $N$ ), (neobsazené),  $\sigma$  (pro jednoduché vazby,  $S$ ),  $\pi$  (pro dvojně vazby,  $D$ ) a  $2\pi$  (pro trojně vazby,  $T$ ). Takže k popisu valenčního stavu atomu v molekule postačují čtyři údaje,  $N$ ,  $S$ ,  $D$  a  $T$ . V modelu je atom v molekule popsán jako čtyřsložkový vektor

$$VVS = (v_1 + v_2 + 2v_3 + 3v_4 \leq 8).$$

Význam složek:

- $v_1$  je počet volných valenčních elektronů ( $n, N$ )
- $v_2$  je počet jednoduchých vazeb ( $\sigma, S$ )
- $v_3$  je počet dvojných vazeb ( $\pi, D$ )
- $v_4$  je počet trojných vazeb ( $2\pi, T$ ).



Energie orbitalů molekuly (a) a radikálu (b): nejvyšší obsazený MO je HOMO, jednou obsazený MO je SOMO a nejnižší neobsazený je LUMO

V nejjednodušším případě je hodnota subsystému (VS aim) vzhledem k procesu kompetice reálné číslo. Nebo jinak – každý prvek  $-1, 2, 3, \dots, n$  je spjat s číslem  $v_1, v_2, \dots, v_n$ ; ( $v_i \in \mathcal{R}$ ).

V rámci oktetové chemie je možných 136 valenčních stavů atomů. Z periodické výstavby elektronových obalů atomů prvků vyplývá, že každý prvek může vytvářet jen jistou a omezenou množinu valenčních stavů svých atomů. V maticích jsou uvedeny soupisy valenčních stavů atomů prvků frekvencovanými v okruhu zájmu uživatele. Ukázka je uvedena na následující straně ve čtyřmístných kódech VSA.

Zabýváme se strukturami molekul a substrukturami jejich částí – víceatomovými až jednoatomovými radikály, kationty, anionty až atomy. K jejich popisu máme strukturální chemické vzorce. Informační hodnota těchto modelů je velká (a postačující pro účely, které máme na mysli). Při synoptickém posouzení chemického strukturálního vzorce si chemik spontánně vybaví celou řadu stránek: zastoupení prvků, protonová čísla a počet jejich atomů, jejich umístění v periodické soustavě prvků, jejich vzájemná spojení, hybridní stav, povahu a násobnost vazeb, počet volných elektronů, vaznost jednotlivých atomů, geometrii prostorového uspořádání molekuly nebo jejich fragmentů, nároky jednotlivých atomů na elektrony vyjádřené elektronegivitami, elektronové konfigurace jednotlivých atomů – a u těch zatím setrváme.

**Pauling a van Vleck je definovali jako valenční stav atomu (VSA) pro „atom v molekule“.** „Za předpokladu, že by se atomy v systému  $X-Y$  mohly oddálit, aniž by se změnil tvar orbitalů, byly by v individuálních stavech, které nazveme valenční stavy“.

Formální aparát modelu valenčních stavů je jednoduchý: používá konvenční symboliky pro  $n$ -elektrony, pro  $\sigma$  a  $\pi$ -vazby (i v případech delokalizovaných vazeb, necelých dvojných vazeb – to třeba  $P=O$ ,  $S=O$  nebo trojných  $C\equiv O$  apod., třicentrových čtyřelektronových vazeb ve sloučeninách typu  $SF_6$ ,  $XeF_6$ ,  $PH_3F_2$  ad., vícenásobných vazeb  $Mo\equiv P$ ,  $Mo\equiv Mo$  ad.).

Tabulka 2.

Soupis valenčních stavů atomů vybraných prvků

Prvek	H	Li	Be	B	C	N	O	F	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Br	I	
VVS	1	3	4	5	6	7	8	9	11	12	13	14	15	16	17	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	35	53	
0000	1	1	1						1	1	1					1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1				
0100	1	1	1						1	1	1					1	1	1	1	1	1			1	1	1	1				
0200	1	1	1	1					1	1	1					1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1			
0300	1	1	1	1	1				1	1	1	1		1		1	1	1	1	1	1				1	1	1	1			
0400	1	1	1	1	1	1			1	1	1	1	1	1		1	1	1	1	1	1		1	1	1	1	1	1			
0500	1		1	1	1				1	1	1	1	1	1		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1			
0600	1		1	1	1				1	1	1	1	1	1		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1			
0700																	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1			1
0800																						1	1	1	1	1	1	1			
1000	1	1	1							1	1						1	1								1					
1100																															
1200				1	1							1	1																		
1300				1	1							1	1							1											
1400				1	1							1	1																		
1500																								1							
1600																															
1700																															
2000	1	1	1						1	1	1						1	1				1	1	1	1	1	1				
2100				1	1						1	1											1	1	1	1	1				
2200					1	1	1					1	1																		
2300					1	1	1					1	1	1																	
2400				1	1	1						1	1	1	1									1						1	1
2500															1	1									1					1	1
2600																															1
3000				1							1																1				
3100				1	1	1						1																			
3200				1	1	1							1	1																1	1
3300													1	1																1	1
3400																															
3500																															
4000					1							1									1										
4100					1	1	1						1	1																	
4200					1	1	1	1					1	1	1															1	1
4300						1						1	1	1																1	1
4400																														1	1
5000					1	1	1						1	1							1										
5100					1	1	1						1	1																1	1
5200					1																										
5300																															
6000						1	1							1	1							1								1	1
6100					1	1	1							1	1															1	1
6200							1								1																1
7000						1	1							1	1															1	1
7100																															
8000							1	1						1	1															1	1
0010						1					1										1				1						
0020				1	1	1						1	1								1	1		1							
0030					1								1	1	1								1	1						1	1
0040															1															1	
1010				1	1																	1									
1020				1																											
1030																														1	1
2010					1	1	1					1																			1
2020						1							1	1	1																1
2030																															1

Legenda k barevnému označení položek: červená pro elektrofilní, modrá pro nukleofilní struktury, žlutá pro radikály, zelená pro beznábojové systémy („inspid“).



Tabulka 2.

(Dokončení)

Prvek	H	Li	Be	B	C	N	O	F	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Br	I	
VVS	1	3	4	5	6	7	8	9	11	12	13	14	15	16	17	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	35	53	
3010					1	1	1					1	1																		
3020														1	1															1	1
4010					1	1	1					1	1	1																1	1
4020														1																	
5010							1																								
6010																															
0110				1	1						1	1																			
0210			1	1	1	1				1	1	1	1						1	1	1										
0310			1	1							1	1	1							1	1	1		1							
0410											1	1	1						1	1	1		1								
0510											1																				1
0610																				1											
1110			1	1	1							1	1																		
1210			1	1								1	1																		
1310																															
1410																															
1510																															
2110			1	1	1						1	1	1																	1	
2210			1		1							1	1	1																1	1
2310													1	1																	
2410														1																	
3110							1						1																		
3210																															
3310																															
4110						1	1						1	1																1	1
4210																															1
5110																															
0120													1	1						1		1									
0220													1	1									1	1							1
0320																															1
0420												1																			
1120																															1
1220																															
1320																															
2120													1	1																1	1
2220																															1
3120																															
0130															1								1								1
1130																															
0230																															
0001						1						1																			
0101			1	1	1	1						1	1																		
0201			1	1									1	1						1											
0301			1											1								1									
0401																							1								
0501																															
1001					1	1																									
1101					1	1																									
1201																															
1301																															
0401																															
2001			1	1	1							1	1																		
2101													1	1																	
2201																															
2301																															

Poznámka: Valenční stavy (3001) až (0121) vytvářejí atomy prvků s vyššími protonovými čísly.

Model je vždy kompromisem. Jakýkoliv jednoduchý popis chemické vazby, která je složitým jevem, je jistě problematický. Na druhé straně platí, že model je dobrý, když funguje. Model VSA i s uvedenými zjednodušeními funguje.

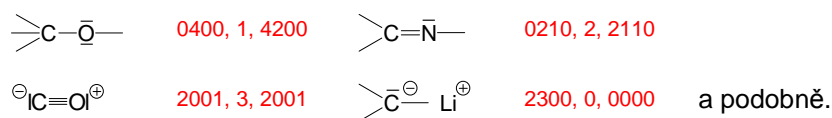
V uvažovaném matematickém modelu jsou valenční stavy atomů, VSA, jednoatomových synthonů kódovány čtveřicí reálných čísel N, S, D, T:

VSA<sub>6</sub> (HOMO) v methanu  $\text{>C—}$  je 0400, atomu uhlíku ethenu  $\text{>C=}$  0210 atp.,

Model je vsazen do mnohorozměrného prostoru: každé číslo čtyřsložkového údaje VSA představuje místo potenciální změny = interakce s jiným jednoatomovým synthonem v okolí a je tedy směrovou veličinou, ve které je dán směr (geometrie), velikost (energie FO) a smysl (A, D a to A<sub>E</sub>, D<sub>N</sub>, D<sub>R</sub> apod.). Tak je určena obecně matematická veličina vektor. Proto Dugundji a Ugi zavedli pro čtyřsložkovou formulaci valenčního stavu atomu termín **atomový vektor, AV** (také vektor valenčního stavu atomu, VVSA<sub>n</sub>).

Je zaveden další operační pojem pro **vektor dvouatomového synthonu**: když stav tohoto atomového vektoru je úplně charakterizován valenčními stavy jeho atomů a násobností (případně neexistencí) vazby mezi nimi, je stav atomového vektoru reprezentován devítisložkovým vektorem v prostoru E<sup>9</sup>  $\mathbf{v} = (v_1, v_2, \dots, v_9)$ , a v<sub>1</sub>, v<sub>6</sub> udávají počet n-elektronů prvního a druhého atomu, v<sub>2</sub>, v<sub>7</sub> počty σ-vazeb vycházejících z druhého a sedmého atomu, a v<sub>4</sub>, v<sub>9</sub> je počet trojných vazeb vycházejících z prvního a druhého atomu; v<sub>5</sub> je násobnost vazby mezi prvním a druhým atomem tvořícími atomový vektor (0,1,2,3). V modelu rozšířeném nad oktetovou chemii může být v<sub>5</sub> i vyšší.

Devítisložkové valenční stavy atomových vektorů, VSAV, jsou v ukázce např.



Úloha devítisložkových valenčních stavů atomových vektorů (na dalších stránkách) je zřejmá – odpovídá skutečnosti, že chemická reakce se začíná takřka výlučně disociací na reakčním centru, a tím je dvojice atomů (ať už spojených jednoduše, dvojnou či trojnou vazbou, nebo třeba při asociaci iontovým vztahem; a ten má také odpovídající model ve čtvrté položce nule).

Uvedl jsem, že kódy VSA v sobě akumulují všechny předpoklady nezbytné pro změny elektronových konfigurací atomů v dvojici X,Y a dodávám: tím, že změna valenčního stavu atomů participujících na sledované chemické vazbě je zároveň změnou ostatních charakteristických parametrů, můžeme vyvozovat možné, přípustné a posléze reálné změny VSA. Dynamika chemických reakcí je do modelu vmontována operacemi určenými pravidly, která byla vyvozena pro konverze valenčních stavů atomů a dvojic (případně trojic) atomů, představujících potenciální reakční centra, RC. Ze zákonitostí výstavby elektronových obalů atomů chemických prvků plynou také jednoznačné důsledky pro jedno- a dvoelektronové přesuny valenčních elektronů mezi reakčními centry. Tyto reorganizace valenčních elektronů si představujeme jako elementární kroky chemických reakcí, D a A a jsou modelovány konverzemi valenčních stavů atomů: Elementární kroky matematicky možných reorganizací valenčních elektronů atomů jsou kódovány také čtyřmístnými vektory VCVS (tabulka).

## 2.5 Reorganizace valenčních elektronů jsou modelovány konverzemi valenčních stavů atomů

V podprostoru oktetové chemie je vektorů konverzí VSA (pouze!) 22. **Devítisložkových vektorů konverzí dvouatomových synthonů** (v. dále) je 66. Vektory konverzí VS jedno- a dvouatomových synthonů je třeba chápat jako obousměrné spoje  $\rightleftharpoons$  (transformace) dvou matematických bodů (chemických struktur vyjádřených VVS) v *n*-rozměrném prostoru

chemických sloučenin a jejich reakcí a jako matematickou operaci součtu vektorů  $a + b = c$ , reprezentující účetnictví valenčních elektronů.

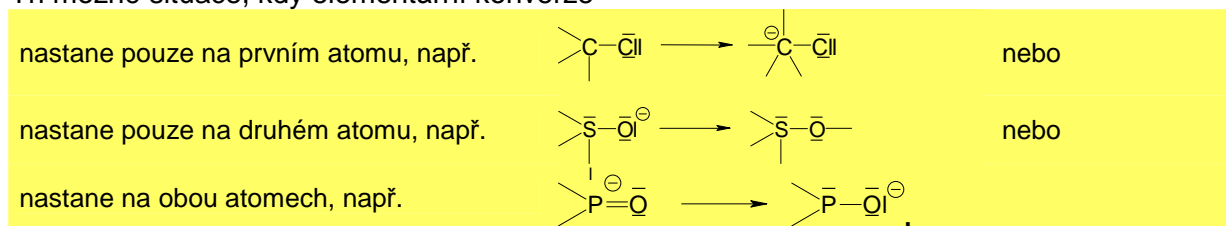
+2-1 0 0	+2+1-1 0	+2 0+1-1	0-1 0 0	0+1-1 0	0 0+1-1	-2+1 0 0	-2+1+1 0	-2 0+1-1	0+1 0 0	0+1+1 0	0 0-1+1	+1-1 0 0	+1+1-1 0	+1 0+1-1	-1+1 0 0	-1+1+1 0	-1 0-1+1	-1 0 0 0	-2 0 0 0	+1 0 0 0	+2 0 0 0	
$1D_L$	$2D_L$	$3D_L$	$1D_N$	$2D_N$	$3D_N$	$1A_E$	$2A_E$	$3A_E$	$1A_N$	$2A_N$	$3A_N$	$1D_R$	$2D_R$	$3D_R$	$1A_R$	$2A_R$	$3A_R$	$1D_o$	$2D_o$	$1A_r$	$2A_r$	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	VCVS
																						NOTACE
																						TYP ESRE

(VCVS = Vector of Conversion of Valence State); (ESRE = Elementary Step of Reorganization of Electrons)

Při modelování elementárních kroků, kterými se simuluje vznik a zánik vazby, je třeba brát v úvahu nejen předpoklady a podmínky interakcí hraničních orbitalů, ale také skutečnost, že elementárním procesem akceptoru i donoru se mění základní vlastnosti chemické vazby. Změna valenčního stavu atomů participujících na chemické vazbě je současně změnou ostatních charakteristických parametrů.

Chemickou reakci, probíhající na definovaném reakčním centru AV, modelují elementární konverze stavů atomových vektorů, ECSAV, pomocí devítisložkových vektorů  $v_R$ .

Tři možné situace, kdy elementární konverze



popisuje  $3 \times 22 = 66$  vektorů  $v_R$ . Jsou uvedeny v tabulce.

Proces naznačený v příkladu, probíhající simultánně na dvou atomech, je možno vyjádřit jako lineární

kombinaci dvou vektorů  $\underline{u}$  a  $\underline{v}$ . Například pro děj  $X \equiv Y \longrightarrow \bar{X} - Y$  zavedeme trojrozměrné  $\mathbf{R}$  vektory  $\mathbf{u}$  a  $\mathbf{v}$ ,

$$\mathbf{v}_R = c_1 \mathbf{u} + c_2 \mathbf{v} \quad (030) \rightarrow (410) \text{ a } \mathbf{v}_R = (410) - (030) = (4-20)$$

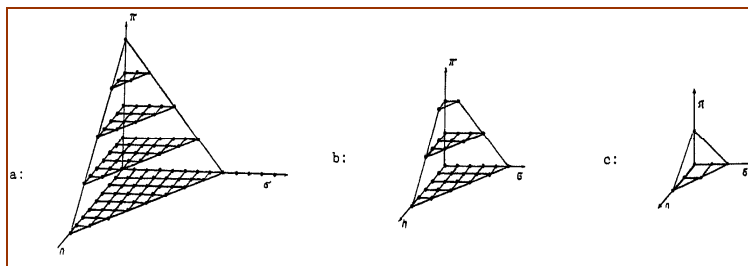
Systém rozšíříme o třetí vektor  $\mathbf{w}$ , ortogonální k předchozím vektorům:

$$\mathbf{u} = (1, -1, 1), \quad \mathbf{v} = (-1, 0, 1), \quad \mathbf{w} = (1/3, 2/3, 1/3).$$

Tyto tři ortogonální vektory představují nový souřadnicový systém v  $E^3$  prostoru. Libovolný vektor  $\mathbf{a} = (a_1, a_2, a_3) \in E^3$  je vyjádřen  $\mathbf{a} = x_1 \mathbf{u} + x_2 \mathbf{v} + x_3 \mathbf{w}$ , kde koeficienty  $x_1, x_2, x_3$  jsou nazývány souřadnicemi  $\mathbf{a}$  v systému ortogonálních vektorů  $\mathbf{u}, \mathbf{v}$  a  $\mathbf{w}$ .

Když je stav AV určen vektorem  $\mathbf{a} = (a_1, a_2, a_3)$ , je počet valenčních elektronů roven  $a_1 + 2a_2 + a_3 = 2x_3$ . To znamená, že všechny izoelektronové atomové vektory mají stejnou souřadnici  $x_3$ , nacházejí se ve stejné rovině, paralelní s rovinou obsahující osy  $\mathbf{u}$  a  $\mathbf{v}$  a vzdálenost mezi nimi je  $x_3$  (srv. obrázky na další straně). V tomto novém souřadnicovém systému mají elementární kroky popsané rovnicemi souřadnice  $x_1, x_2, x_3$ .

Podmínkou  $v_1 + v_2 + 2v_3 + 3v_4 \leq 8$  a při  $v_1 \geq 0, v_2 \geq 0, v_3 \geq 0, v_4 \geq 0$  je vymezen konvexní podprostor čtyřrozměrného Euklidovského prostoru  $E^4$ , ve kterém všechny body s celistvými souřadnicemi označují chemicky přípustné valenční stavy (je jich 139, bez k. č. > 9 pak 136. Geometrickou interpretaci VSAV čtete na obr. a, b, c.



Geometrické vyjádření valenčních stavů atomových vektorů a:  $x_4 = 0$ , b:  $x_4 = 1$ , c:  $x_4 = 2$ .

Při modelování sekvencí elementárních kroků nás ovšem zajímá **vzdálenost** mezi oběma stavy atomových vektorů:

Předpokládejme, že všechny VSAV představují vrcholy grafu  $G$ . Dva vrcholy jsou spojeny hranou tehdy, existuje-li pro oba jejich valenční stavy vztah elementární konverze (vyjadřujeme jej alfanumerickými symboly  $kA_x$ ,  $kD_x$ ). vzdálenost mezi dvěma VS atomového vektoru je definována jako grafově-teoretická vzdálenost mezi dvojicí korespondentních vrcholů a tou je nejmenší počet hran na cestě spojující vrcholy: tedy nejmenší počet elementárních konverzí, kterými je transformován VS eduktu ve VS produktu. V rozepsané rovnici (a) je vzdálenost  $\underline{d}$  rovna 3.

Protože model respektuje obecný princip nejmenšího pohybu, nejmenší akce, minimální změny elektronů, hledáme také vždy nejkratší cestu v grafu  $G$  VSAV. V programu PEGAS využitý algoritmus PATH generuje podgraf grafu  $G$ , sestávající pouze z nejkratších cest od vrcholů  $E$  k  $P$  pro vzdálenost označenou  $N$ . (Pro vrcholy  $E$  a  $P$  dané devítisložkovými vektory  $e$  a  $p$  je  $N = d(e, p)$ .)

**Reakční vzdálenost** je v našem modelu definována jako nejmenší počet elementárních kroků (EP) reorganizace elektronů (ESRE), která probíhá při chemické reakci. Formálně pak jako grafová vzdálenost v  $G_{FIS(A)}$  grafu. V popisu chemické vzdálenosti se konstruuje reakční graf na základě maximálního společného podgrafu. Další možnost tvorby reakčního grafu spočívá v požadavku, aby chemická transformace byla tvořena minimálním počtem elementárních chemických transformací. Počet těchto transformací nám určuje reakční vzdálenost mezi dvěma grafy ze stejné rodiny  $\mathcal{F}_{pq}$ . Poněkud předběhneme:

Pojem reakční vzdálenost mezi dvěma izomerními grafy umožňuje formulovat později zmíněný **princip minimální reakční vzdálenosti**. Podle tohoto principu chemická transformace mezi dvěma molekulovými grafy je realizována minimálním počtem elementárních transformací (disociací a asociací). Podobně jako Ugiho princip minimální chemické vzdálenosti také tento Kočův princip minimální reakční vzdálenosti mohou sloužit jako významná heuristika pro konstruování reakčních grafů. Z pohledu fyzikální chemie princip minimální chemické vzdálenosti odráží celkový – termodynamický pohled na danou reakci, kdy sledujeme pouze vstupní – eduktový a výstupní – produktový molekulový graf bez podrobného zkoumání způsobu realizace této transformace. Princip minimální reakční vzdálenosti odráží kinetický pohled na chemickou transformaci, kdy vystupuje do popředí způsob uskutečnění této transformace pomocí posloupnosti elementárních chemických transformací..V rámci uvedeného matematického modelu jsou tyto dva principy rovnocenné, priorita jednoho nebo druhého záleží od plausibility výsledků, které produkují. Možnost přesné formulace těchto dvou principů v rámci grafově teoretického modelu organické chemie, které organiční chemici intuitivně používají při návrhu mechanismů chemických reakcí, je možno pokládat za významný úspěch zvoleného matematického modelu organické chemie.



Elementární konverze stavů atomových vektorů ECSAV

Symbol	Příklad	Vektor $v_R$
<b>HETEROLYTICKÉ DEJE</b>		
1D <sub>E</sub>	$X \overset{1}{\sim} Y \rightarrow \bar{X} + Y$	(2-100,-1,0-100)
2D <sub>E</sub>	$X \overset{2}{\equiv} Y \rightarrow \bar{X} - Y$	(2,1-10,-1,01-10)
3D <sub>E</sub>	$X \overset{3}{\equiv} Y \rightarrow \bar{X} = Y$	(201-1,-1,001-1)
1D <sub>E</sub> <sup>1</sup>	$\overset{1}{\sim} X - Y \rightarrow \bar{X} - Y$	(2-100, 0,0000)
2D <sub>E</sub> <sup>1</sup>	$\overset{2}{\equiv} X - Y \rightarrow -\bar{X} - Y$	(21-10, 0,0000)
3D <sub>E</sub> <sup>1</sup>	$\overset{3}{\equiv} X - Y \rightarrow =\bar{X} - Y$	(201-1, 0,0000)
1D <sub>E</sub> <sup>2</sup>	$X - Y \overset{1}{\sim} \rightarrow X - \bar{Y}$	(0000, 0,2-100)
2D <sub>E</sub> <sup>2</sup>	$X - Y \overset{2}{\equiv} \rightarrow X - \bar{Y} -$	(0000, 0,21-10)
3D <sub>E</sub> <sup>2</sup>	$X - Y \overset{3}{\equiv} \rightarrow X - \bar{Y} =$	(0000, 0,201-1)
1D <sub>N</sub>	$X \overset{1}{\sim} Y \rightarrow X + \bar{Y}$	(0-100,-1,2-100)
2D <sub>N</sub>	$X \overset{2}{\equiv} Y \rightarrow X - \bar{Y}$	(01-10,-1,21-10)
3D <sub>N</sub>	$X \overset{3}{\equiv} Y \rightarrow X = \bar{Y}$	(001-1,-1,201-1)
1D <sub>N</sub> <sup>1</sup>	$\overset{1}{\sim} X - Y \rightarrow X - Y$	(0-100, 0,0000)
2D <sub>N</sub> <sup>1</sup>	$\overset{2}{\equiv} X - Y \rightarrow -X - Y$	(01-10, 0, 0000)
3D <sub>N</sub> <sup>1</sup>	$\overset{3}{\equiv} X - Y \rightarrow =X - Y$	(001-1, 0, 0000)
1D <sub>N</sub> <sup>2</sup>	$X - Y \overset{1}{\sim} \rightarrow X - Y$	(0000, 0,0-100)
2D <sub>N</sub> <sup>2</sup>	$X - Y \overset{2}{\equiv} \rightarrow X - Y -$	(0000, 0,01-10)
3D <sub>N</sub> <sup>2</sup>	$X - Y \overset{3}{\equiv} \rightarrow X - Y =$	(0000, 0,001-1)
1A <sub>E</sub>	$\bar{X} + Y \rightarrow X - Y$	(-2100,+1,0100)
2A <sub>E</sub>	$\bar{X} - Y \rightarrow X = Y$	(-2-110,+1,0-110)
3A <sub>E</sub>	$\bar{X} = Y \rightarrow X \equiv Y$	(-20-11,+1,00-11)
1A <sub>E</sub> <sup>1</sup>	$\overset{1}{\sim} \bar{X} - Y \rightarrow -X - Y$	(-2100, 0, 0000)
2A <sub>E</sub> <sup>1</sup>	$\overset{2}{\equiv} \bar{X} - Y \rightarrow =X - Y$	(-2-110, 0, 0000)
3A <sub>E</sub> <sup>1</sup>	$\overset{3}{\equiv} \bar{X} - Y \rightarrow \equiv X - Y$	(-20-11, 0, 0000)
1A <sub>E</sub> <sup>2</sup>	$X - \bar{Y} \overset{1}{\sim} \rightarrow X - Y -$	(0000, 0, -2100)
2A <sub>E</sub> <sup>2</sup>	$X - \bar{Y} \overset{2}{\equiv} \rightarrow X - Y =$	(0000, 0,-2-110)
3A <sub>E</sub> <sup>2</sup>	$X - \bar{Y} \overset{3}{\equiv} \rightarrow X - Y \equiv$	(0000, 0,-20-11)
1A <sub>N</sub>	$X + \bar{Y} \rightarrow X - Y$	(0100, 1,-2100)
2A <sub>N</sub>	$X - \bar{Y} \rightarrow X = Y$	(0-110,1,-2-110)
3A <sub>N</sub>	$X = \bar{Y} \rightarrow X \equiv Y$	(00-11, 1,-20-11)
1A <sub>N</sub> <sup>1</sup>	$\overset{1}{\sim} X - Y \rightarrow -X - Y$	(0100, 0, 0000)
2A <sub>N</sub> <sup>1</sup>	$\overset{2}{\equiv} X - Y \rightarrow =X - Y$	(0-110, 0, 0000)
3A <sub>N</sub> <sup>1</sup>	$\overset{3}{\equiv} X - Y \rightarrow \equiv X - Y$	(00-11, 0, 0000)
1A <sub>N</sub> <sup>2</sup>	$X - \bar{Y} \overset{1}{\sim} \rightarrow X - Y -$	(0000, 0, 0100)
2A <sub>N</sub> <sup>2</sup>	$X - \bar{Y} \overset{2}{\equiv} \rightarrow X - Y =$	(0000, 0, 0-110)
3A <sub>N</sub> <sup>2</sup>	$X - \bar{Y} \overset{3}{\equiv} \rightarrow X - Y \equiv$	(0000, 0, 00-11)

Symbol	Příklad	Vektor $v_R$
<b>HOMOLYTICKÉ DĚJE</b>		
1D <sub>R</sub>	$X \overset{\cdot}{\cdot} Y \rightarrow \dot{X} + \dot{Y}$	(1-100, -1, 1-100)
2D <sub>R</sub>	$X \overset{\cdot}{\cdot} Y \rightarrow \dot{X} - \dot{Y}$	(11-10, -1, 11-10)
3D <sub>R</sub>	$X \overset{\cdot}{\cdot} Y \rightarrow \dot{X} = \dot{Y}$	(101-1, -1, 101-1)
1D <sub>R</sub> <sup>1</sup>	$\overset{\cdot}{\cdot} X - Y \rightarrow \dot{X} - Y$	(1-100, 0, 0000)
2D <sub>R</sub> <sup>1</sup>	$\overset{\cdot}{\cdot} X - Y \rightarrow -\dot{X} - Y$	(11-10, 0, 0000)-
3D <sub>R</sub> <sup>1</sup>	$\overset{\cdot}{\cdot} X - Y \rightarrow =\dot{X} - Y$	(101-1, 0, 0000)
1D <sub>R</sub> <sup>2</sup>	$X - Y \overset{\cdot}{\cdot} \rightarrow X - \dot{Y}$	(0000, 0, 1-100)
2D <sub>R</sub> <sup>2</sup>	$X - Y \overset{\cdot}{\cdot} \rightarrow X - \dot{Y} -$	(0000, 0, 11-10)
3D <sub>R</sub> <sup>2</sup>	$X - Y \overset{\cdot}{\cdot} \rightarrow X - \dot{Y} =$	(0000, 0, 101-1)
1A <sub>R</sub>	$\overset{\cdot}{\cdot} X + \dot{Y} \rightarrow X - Y$	(-1100, 1, -1100)
2A <sub>R</sub>	$\overset{\cdot}{\cdot} X - \dot{Y} \rightarrow X = Y$	(-1-110, 1, -1-110)
3A <sub>R</sub>	$\overset{\cdot}{\cdot} X = \dot{Y} \rightarrow X \equiv Y$	(-10-11, 1, -10-11)
1A <sub>R</sub> <sup>1</sup>	$\overset{\cdot}{\cdot} X - Y \rightarrow -X - Y$	(-1100, 0, 0000)
2A <sub>R</sub> <sup>1</sup>	$-\overset{\cdot}{\cdot} X - Y \rightarrow =X - Y$	(-1-110, 0, 0000)
3A <sub>R</sub> <sup>1</sup>	$=\overset{\cdot}{\cdot} X - Y \rightarrow \equiv X - Y$	(-10-11, 0, 0000)
1A <sub>R</sub> <sup>2</sup>	$X - \overset{\cdot}{\cdot} Y \rightarrow X - Y -$	(0000, 0, -1100)
2A <sub>R</sub> <sup>2</sup>	$X - \overset{\cdot}{\cdot} Y \rightarrow X - Y =$	(0000, 0, -1-110)
3A <sub>R</sub> <sup>2</sup>	$X - \overset{\cdot}{\cdot} Y \rightarrow X - Y \equiv$	(0000, 0, -10-11)
<b>REDOXNÍ DĚJE</b>		
1D <sub>o</sub>	$\cdot X + Y \rightarrow X + Y \cdot$	(-1000, 0, 1000)
2D <sub>o</sub>	$\bar{X} + Y \rightarrow X + \bar{Y}$	(-2000, 0, 2000)
1D <sub>o</sub> <sup>1</sup>	$\overset{\cdot}{\cdot} X + Y \rightarrow X + Y \cdot$	(-1000, 0, 0000)
2D <sub>o</sub> <sup>1</sup>	$\overset{\cdot}{\cdot} \bar{X} + Y \rightarrow X + \bar{Y}$	(-2000, 0, 0000)
1D <sub>o</sub> <sup>2</sup>	$X + Y \overset{\cdot}{\cdot} \rightarrow X + Y$	(0000, 0, -1000)
2D <sub>o</sub> <sup>2</sup>	$X + \bar{Y} \overset{\cdot}{\cdot} \rightarrow X + Y$	(0000, 0, -2000)
1A <sub>r</sub>	$X + Y \cdot \rightarrow \cdot X + Y$	(1000, 0, -1000)
2A <sub>r</sub>	$X + \bar{Y} \rightarrow \bar{X} + Y$	(2000, 0, -2000)
1A <sub>r</sub> <sup>1</sup>	$X + Y \rightarrow \cdot X + Y$	(1000, 0, 0000)
2A <sub>r</sub> <sup>1</sup>	$X + Y \rightarrow \bar{X} + Y$	(2000, 0, 0000)
1A <sub>r</sub> <sup>2</sup>	$X + Y \rightarrow X + Y \cdot$	(0000, 0, 1000)
2A <sub>r</sub> <sup>2</sup>	$X + Y \rightarrow X + \bar{Y}$	(0000, 0, 2000)

Ve změnách valenčních stavů atomů, platných pro všechny prvky periodické soustavy, je přísná kauzalita: určitý valenční stav připouští jen jemu komplementární změny elektronové struktury, které se uskutečňují přenosem či převodem jednoho, maximálně dvou elektronů redoxními ději, koligacemi a homolýzou a koordinací s heterolýzou. Obraz zákonitých sledů elementárních kroků, které jsou generovatelné a generovány pro reakční centra reaktantů, je současně obrazem první úrovně popisu námětů reakčních mechanismů.