

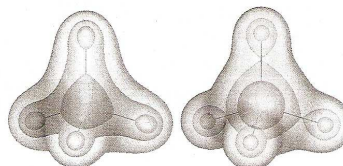
3. Posuzování sloučeniny jako jednoty vnitřních protikladů

Chemik posuzující chemickou reakci začíná svůj rozbor synoptickou analýzou: v ní určí edukty, meziprodukty, produkty a další složky, edukty rozkládá na substrát a reagent – a v této fázi naší rozvahy se dostává do jeho zorného pole jako první molekula substrátu. Až ji všestranně posoudí, přijde na řadu reagent případně další známé nebo supponované složky – podle výsledku vyhodnocení predikovaného chování molekuly substrátu.

Co chceme „ohmatáním zrakem“ molekuly substrátu zjistit: chceme poznat jeho kvalitu, určitost stránek a jevů, stálost jejich podstatných rysů a parametrů, a také předpoklady pro jejich možné změny. Víme, že pro věc není charakteristická jediná vlastnost, ale v každé musíme hledat a snažit se nalézat mnoho dalších vlastností; ta nejpodstatnější vlastnost pak může spoluurčovat ty ostatní a můžeme ji považovat za určující kvalitu objektu. Současně při tom poznáváme rozpornost souvislostí a vztahů, které existují mezi různými stránkami konkrétní molekuly. V hrubém nastínění můžeme hledat nejpodstatnější stránku chemické strukturní jednotky (případně její substruktury) v elektronové hustotě, rozpornost souvislostí a vztahů pak v energiích jejich vazebných a antivazebných MO, v rozdílech tvrdostí jednotlivých atomů skládajících molekulu, v rozdílech elektronegativit a rozložení nábojů na atomech a samozřejmě v řadě dalších parametrizovaných entit, jak je v pokračujícím rozboru budeme potkávat.

Ve známém Bornově-Oppenheimerově paradigmatu je elektronová energie zahrnující repulse jader potenciální energií pohybu jader a, jako důsledek, složky síly působící na jádra jsou dány jejich derivacemi vzhledem k jejich souřadnicím. Problém popisu změn energie v termech sil a sil v termech elektronové hustoty řeší Hellmannův-Feynmanův elektrostatický teorém:

Chemické síly závisejí na elektronové hustotě a fyzikální efekt určují chemické chování svým vlivem na hustotu.



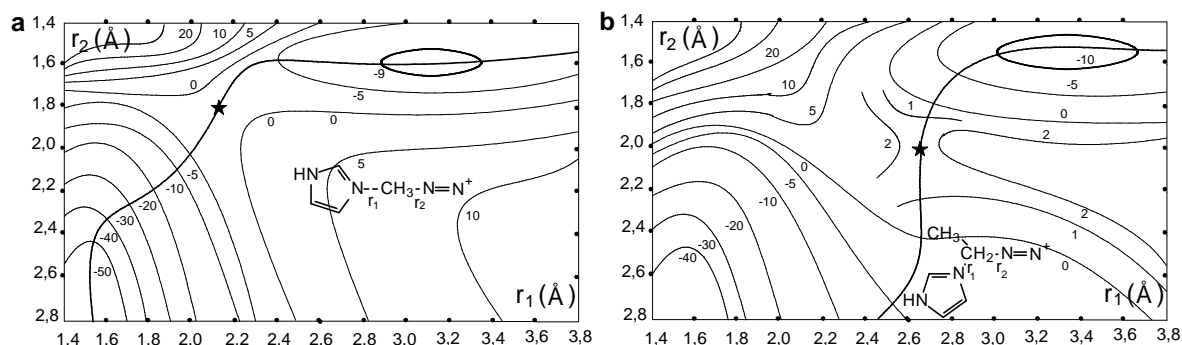
Takto reprodukuje Rico povrch elektronové hustoty methanu. Vlevo je celková hustota, vpravo součet sférických atomových příspěvků. Hodnoty kontur jsou od 0,3 (uprostřed) po 0,1 (těch vnějších) au. (Rico ad., 2005.)

3.1 V prvním posouzení shromáždit informace o kvantově chemických parametrech daného systému, zejména o energiích hraničních orbitalů, Fukuiho funkcích tvrdosti/měkkosti a dalších parametrech získatelných metodou DFT

Posuzujeme-li zde metody a prostředky hodnocení chemických struktur, vnímáme jako ústřední vztah relaci mezi geometrií molekuly a molekulárního systému a jejich energií. S tím souvisí výpočty tvarů a energií molekulových orbitalů především HOMO a LUMO, a výpočty s elektronovou situací souvisejících dipólových momentů, elektronegativit a rozložení nábojů, výpočty spekter IR, NMR, Ramanových spektrálních charakteristik ap.

Výpočty toho druhu zvládají kvantově chemické metody *ab initio* (HF, SCF, MCSCF, MP2, např. pro výpočet energie podél reakční cesty, programové soupravy GAUSSIAN, GAUSSIAN 90 byly použity pro výpočty molekulového lega aminokyselin, *ab initio* molekulová dynamika bez apriorní znalosti PES ve spojení s DFT ad.) a semiempirické metody (AM1, PM3, MNDO (použita pro výpočty kyselosti Lewisových kyselin, k výpočtu reakčního mechanismu S_N2 reakce, nebo S_N reakcí diazoniových iontů, a PES S_N2 reakcí diazoniových iontů ad.).

Ke zmíněnému výpočtu plochy potenciální energie uvedu příklad: Trasy přes energetická pseudominima spojují edukty (vpravo nahoře) s produkty (vlevo dole). Porucha, kterou se stabilizuje karbokation (vpravo dole) usměřňuje cestu k tranzitnímu stavu v tomto směru. Nepřehlédneme rozdílné geometrie *TS* a shodu s Hammondovým principem. Jde o modelování chování DNA vystavené působení prekurzorů diazoniových iontů jako potenciálních karcinogenů.

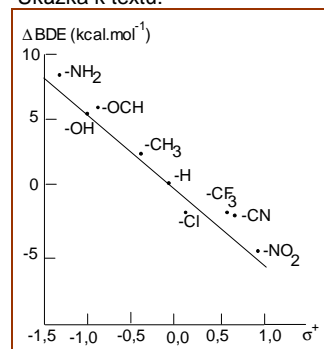


Metodou MNDO vypočtené hyperplochy potenciální energie bimolekulárních reakcí (a) methandiazoniového iontu (2) a (b) ethandiazoniového iontu (3) s imidazolem. Energie v kcal.mol⁻¹ relativně k izolovaným reaktantům.

K empirickým metodám pak patří **molekulová mechanika**: V počítačové chemii jde stále o dosažení korektních předpovědí struktur a volných energií. Klasická molekulová mechanika a dynamika jsou prostředky, které dávají stále uspokojivější výpovědi nejen o konformační energetice, ale také o intra- a inter-molekulové energetice. Současná verze MM2/MM3 a CVFF umožňují výpočty na požadované úrovni. Spadají sem také výpočty nábojů q na atomech pomocí elektrostatických potenciálů molekul a jejich fragmentů (např. 6-31G, spolehlivá pro intermolekulové interakce). Elektrostatický model řeší dále programy OPLS, CHARM, CHARMM23 ad. Pro konformační rovnováhy, solvatace, molekulární rozpoznávání, interakce v absolutních volných energiích vazeb mezi substráty a ligandy, i při enzymové katalýze. O většině uvedených a dalších novějších metod platí, že vyžadují vyčíslení mnoha fyzikálně chemických charakteristik a simulací chování systémů za různých podmínek. Jsou ovšem neodmyslitelnými nástroji teoretické a syntetické chemie s aplikacemi v chemii živých soustav a v materiálové chemii.

Široce využívaným nástrojem rozvíjení nových kriterií racionalizace v této oblasti, k níž patří vysvětlení, porozumění a predikce, je **metoda DFT** (Density Functional Theory). Je koncipována na ideji, že celková elektronová energie soustavy je funkcí elektronové hustoty ρ . Ta se získá z lineárních kombinací atomových orbitalů, tedy ze struktury molekulových orbitalů. Od klíčového parametru ρ se odvozují všechna další data a vyvozují vlastnosti chemických systémů: disociační energie vazeb, *BDE*; korelovatelné např. se σ^+ -konstantami substituentů.

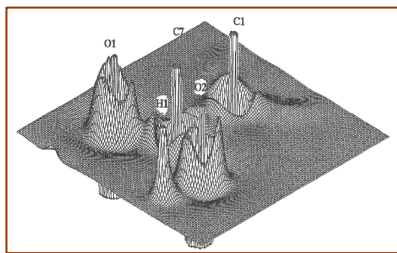
Ukázka k textu:



Hammettova závislost disociačních energií vazeb ΔBDE na σ^+ konstantách *para*-substituovaných fenolů; korelační koeficient je 0,971, $\rho^+ = 6,37$. Nejúčinnějším donorním substituentem je v dané sérii NH_2 , nejsilnějším elektronakceptorním substituentem je NO_2 : *p*-nitrofenol je z uvedené skupiny nejkyselější.

Kvantová chemie o atomech v molekulách, AIM, je účinným nástrojem pro interpretaci elektronových hustot získaných pomocí rentgenového záření. Deformační elektronové hustoty (obrázek) jsou prvotním potvrzením vazebných poměrů v měřené sloučenině: udávají hustoty na vazbách a vyznačují oblasti volných elektronových párů v intencích kvalitativního myšlení experimentálního chemika.

Skalární pole hustoty ρ , **Laplacian** ($\nabla^2\rho(r)$) je v teorii AIM významný proto, že umožňuje „vidět“ jak statické, tak dynamické vlastnosti molekul. $\nabla^2\rho(r) > 0$ je koncentrace náboje ve valenční slupce, a jeho maxima (obrázek) vypovídají o počtu, poloze a velikosti elektronových párů.



Reliéf negativního Laplacianu $-\nabla^2\rho(r)$ experimentální hustoty karboxylové skupiny.

Při interakcích reakčních center eduktů jde vždy o donor-akceptorní vztahy a vnitřní dispozice molekul k reakci jsou zobrazeny koncentrací – zředěním elektronové hustoty v substrátu a komplementárním zředěním – zhuštěním elektronové hustoty v reagentu. Lokální podoba Laplacianu je tedy plausibilním deskriptorem a prediktorem molekulového rozpoznávání a komplementarity ve vztazích molekulového rozpoznávání.

Šíře a různorodost dosaženého chemického poznání vyžaduje vytváření nástrojů, které umožňují především systematizaci nahromaděných dat. Vhled do problémů chemické reaktivity a jejich řešení je doménou teorie funkcionálu elektronové hustoty, DFT, která přistupuje k principům chemických reakcí formulováním lokálních indexů reaktivity, jimiž jsou chemické potenciály, chemická tvrdost a Fukuiho funkce. DFT je dobře fungující při popisu chemické reaktivity jako změny elektronové struktury v molekulách. Pokud základním procesem reakce není uvažována změna elektronové struktury, ale změna v počtu, umístění a druhu atomových jader (core), je podle Parra vhodnější popsat chemické změny přímo změnami jiné základní proměnné, vnějšího potenciálu. Propojení mezi změnami poloh atomových jader a změnami elektronových hustot je dáno adiabatickou Bornovou-Oppenheimerovou (O-B) aproximací. Indexy reaktivity založené na vnějším potenciálu řeší základní i excitované stavy, indexy DFT řeší především ty excitované, ovšem je dána možnost její alternativní formulace.

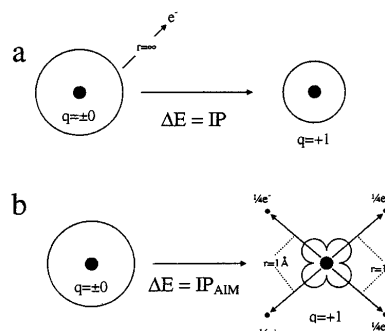
Vrátíme se ke známému schématu energií molekulových orbitalů ve 2. tématu a všimneme si záznamu rozdílu energií HOMO a LUMO, případně SOMO-LUMO: Ionizační potenciály IP a elektronové afinity EA kopírují strukturu molekul a mohou být převedeny do jazyka LFER a nám pro tuto chvíli slouží jako údaje o energiích hraničních orbitalů.

Pokud jste si nalistovali odkaz, diagram orbitalových energií molekuly s energií $E^{\text{HOMO}} = -10 \text{ eV}$ a s $E^{\text{LUMO}} = +2 \text{ eV}$ napovídá, že rozdíl energií $E^{\text{HOMO}} - E^{\text{LUMO}}$ je 12 eV.

Podle Koopmansova teorému je $E^{\text{HOMO}} \sim IP$ a $E^{\text{LUMO}} \sim EA$: přibližně je energie nejvyššího obsazeného orbitalu shodná s ionizačním potenciálem IP a energie LUMO s elektronovou afinitou, EA .

Ionizační potenciál atomu v molekule se v teorii AIM počítá jako rozdíl mezi vnitřní energií kladně nabitého iontu obdaného bodovými náboji s celkovým nábojem $-1 e^-$ na jedné straně a neutrálním atomem druhé strany. **Elektronová afinita** atomu v AIM se vypočítá jako rozdíl ve vnitřní energii mezi neutrálním atomem a anionem obklopeným kladnými náboji. Zmíněnými aproximacemi se získají také hodnoty elektronegativit a tvrdostí atomů v molekulách.

Hodnoty E^{HOMO} vybraných jednoduchých molekul získaných metodou PES. (1 eV = 96,5 kJ)		
Molekula	Orbital	E^{HOMO} , eV
:PH ₂	n	-9,9
:SH ₂	n	-10,48
:NH ₃	n	-10,85
:OH ₂	n	-12,6
:CIH	n	-12,8
CH ₂ =CH ₂	p	-10,51
HC≡CH	p	-11,4
:O=CH ₂	p	-14,09
CH ₂ =CH-CH=CH ₂	ψ_2	-9,1
	ψ_1	-11,4 nebo -12,2
HC≡C-C≡CH	p	-10,17
:O=CH-NH ₂	p	-10,5
:O=CH-CH=CH ₂	n	-10,13
	p	-10,9
furan	n	-10,1
	p	-8,9
benzen	p	-9,25
pyridin	p	-9,3
	n	-10,5



Definice ionizačního potenciálu IP (a) izolovaného atomu a (b) atomu v molekule. V případě za (a) se elektron vzdaluje do nedefinované vzdálenosti a již nedochází k jeho interakci s kationtem. V případě aim je náboj elektronu rozptýlen v sousedství kationtu. Důsledkem je deformace elektronového obalu. Analogicky lze definovat elektronovou afinitu EA aim.

3.2 Využitím parametrů z 2. bodu (dipólových momentů, elektronegativit, nábojů na atomech, elektronových hustot) a hodnot konstant σ z LFER ocenit polaritu vazeb k ohodnocení elektronových efektů v molekule: Jsou prvními informátory při kvalitativním posouzení vyhledání potenciálních reakčních center

Postup představuje řešení problému. Je kognitivním, poznávacím procesem, který spočívá v usuzování, vycházejícím z chápání vztahů. Chemik volí nejčastěji a v prvním přiblížení heuristický způsob řešení problému, který vede k vytváření hypotéz, v jejich hodnocení a selekci a v hledání úspěšných postupů strategie řešení. Druhý přístup je algoritmické řešení úloh, založený na daném přesném popisu předpisů, které jednoznačně určují proces vedoucí od počátečních (někdy i variabilních) dat (obecně informaci) a pokynů k nalezení výsledku řešení. Úspěšný originální heuristický postup se dá prezentovat algoritmizovanou informací a ta pak slouží jako návod k řešení všech podobných úloh dané kategorie.

Předpokládáme, že je splněna základní podmínka – znalost cílového objektu. Je jím problémová situace, kterou posuzujeme a zpracováváme jako systém (ten, víme, chápeme jako soubor prvků a vztahů mezi nimi). Postup pak má tři fáze:

Orientačně-analytická fáze

začíná zadáním nebo vytyčením problému. Podle dané instrukce se provede dekodování objektu v obraz, tj. v model problému. Krok porozumění problému představuje sémantický aspekt myšlenkových procesů: při formulování úlohy užíváme pojmy z daného okruhu vědění a předpokládá se, že víme přesně, jaký význam (obsah) tyto jazykové výrazy mají. Za předpokladu, že metody řešení známe a jsou k dispozici, pokračuje proces řešení ve **strategicko-operační fázi**,

kteřou naplňujeme použitím metod vedoucích k vyřešení problému. Byl identifikován objekt (problémová úloha): může jím být struktura matematické logiky, molekulové logiky, grafový model struktur apod. Je znám cíl (to je analogická situace, ke které se má dospět), zbývá určit systém transformující daný objekt v cílový objekt. Transformačním systémem jsou operátory. Důležitá je verifikace metod a strategie hodnocení postupu i výsledku řešení. Ta prakticky splývá se

synteticko-operační fázi,

kteřá zahrnuje verifikaci metod i vlastních hypotéz. Pokud se uplatní heuristický postup řešení úloh v programu, program obsahuje soupravu operátorů a z ní vybírá transformační prostředky aplikovatelné na daný objekt na principu podobnosti.

K ilustraci postupu analýzy podle daných instrukcí zvolím jako jednoduchý příklad řešení modelového systému halogenderivátů. Postupně rozvíjení rozboru si můžeme předepsat:

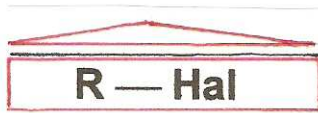
Vliv povahy atomu halogenu na reaktivitu halogenderivátů
Zhodnocení reaktivity halogenderivátů
 Mechanismy, jimiž se uskutečňují reakce halogenderivátů
 Energetická bilance štěpení vazeb C-Hal

Reakční centra a povaha jejich ataků reagenty
 (i) Heterolytické reakce halogenderivátů
 (ii) Ionově radikálové reakce
 (iii) Homolytické (radikálové) reakce

Průběh reakcí halogenderivátů iontovým mechanismem S_N
 (i) Mechanismus nukleofilní substituce na nasyceném uhlíku
 (ii) Mechanismus substitucí na aromatickém jádře

Vliv struktury R na reaktivitu R-Hal
 Úloha indukčních efektů
 Vliv konjugačních efektů

Vliv atomu halogenu na uhlíkatý systém
 Vliv halogenu na alkyly
 Vliv atomu halogenu na alkeny
 Reaktivita allylového systému
 Reaktivita vinylového systému
 Vliv atomu halogenu na aromatický kruh

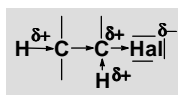
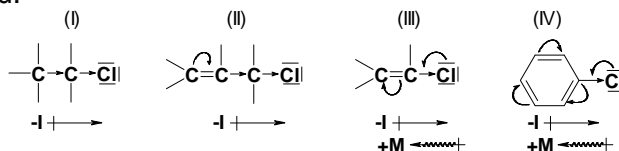


R — Hal

Z tohoto systematického rozboru chemie halogenderivátů vyberu ukázky v intencích 3. operátoru.

Elektronové efekty, indukční $\pm I$ a konjugační $\pm M$, jsou uvedeny ve strukturálních vzorcích alifatického a aromatického halogenderivátu:

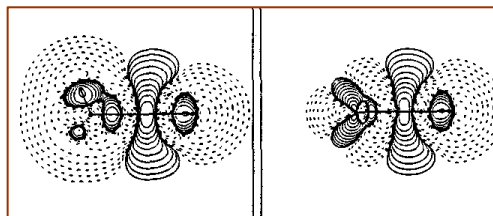
Vyvodíme z nich jakési fuzzy zhodnocení vyšších a snížených elektronových hustot ($\delta\pm$) na jednotlivých atomech, tedy predikovaná donorní a akceptorní centra ve strukturálních vzorcích molekul.



Atom s vyšší elektronovou hustotou, označený δ^- , je elektrondonorní, ostatní atomy označené δ^+ se mohou stát centry ataků nukleofily nebo bázemi.

Při srovnávání elektronových hustot substruktur a struktur se samozřejmě setkáváme také s fenoménem podobnosti.

Znárodné deformační hustoty náboje v $\text{HC}\equiv\text{C-F}$ a $\text{HC}\equiv\text{CCH}_3$ pro oblast π a koncový CH jsou nápadně podobné přesto, že jde o substituent F, tedy s vysokou elektronegativitou; a taková podobnost byla zjištěna i u dalších substituentů.



Deformační elektronové hustoty propynu (vlevo) a ethynylfluoridu (vpravo). Polohy atomů jsou uvedeny plnými liniemi a ukazují vzrůst náboje k atomům, přerušované linie znázorňují pokles elektronové hustoty. Deformační hustoty náboje v oblasti π a koncových CH vazeb srovnávaných systémů jsou podobné.

V modelových strukturách halogenderivátů uvažujeme především strategické vazby H-C a C-Hal. Jejich valenční stavy zakódované



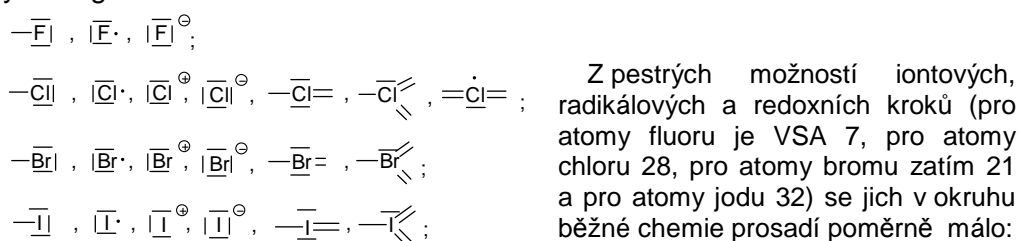
číselnými vektory jsou

Čtyřmístné vektory snadno dešifrujete, ostatně k modelům valenčních stavů atomů a dvouatomových synthonů se ještě podrobněji vrátíme.

Operativní pro celý další rozbor je **valenční stav atomů v molekule**, a samozřejmě především těch atomů, na kterých můžeme očekávat start a odvíjení reakcí, reakčních center. 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 $\rho(r)$.

Z koncepce valenčních stavů atomů, VSA, vyplývá, že každý prvek může vytvářet jen jistou a omezenou množinu valenčních stavů svých atomů. V ukázkovém příkladu analýzy halogenderivátů s modelovou strukturou danou prvky H, C a Cl obsazuje prvek vodík celkem 5 VS (kódovaných 0000, 1000, 2000, 0100 a 0200 pro model vodíkové vazby), prvek uhlík 35

VS a prvek chlor 28 VSA. Z matic je uvedena ukázka nejfrekventovanějších valenčních stavů atomů čtyř halogenů.



V dané souvislosti soustředíme údaje o strukturních parametrech posuzovaného systému.

Na příkladu halogenderivátů můžeme vyhledat ukázkou tyto:

Strukturní parametry alifatických halogenderivátů

Parametr	F	Cl	Br	I
Energie disociace vazby CH ₃ -Hal (kJ.mol ⁻¹)	445,12	332,8	278,7	220,5
Atomový poloměr r_{Hal} (10 ⁻¹⁰ m)	0,64	0,99	1,14	1,23
Elektronegativita χ	4,0	3,0	2,8	2,6
Dipólový moment vazby $\mu_{\text{C-Hal}}$	1,41	1,46	1,38	1,19
Zlomkový náboj δ (e.j.)	0,23	0,20	0,18	0,16
Taftova konstanta σ^*	3,1	2,9	2,8	2,36
Polarizovatelnost α_{Hal}	0,81	5,84	8,74	13,95
α_{Hal^-}	2,50	9,07	12,66	19,21
Tvrdoost atomů s náboji -1	6,45	4,48	3,96	3,53
0	6,93	4,77	3,95	3,72
+1 (eV)	7,42	5,04	4,13	3,89

• Z hodnot atomových poloměrů, elektronegativit, dipólových momentů vazeb a zlomkových nábojů vyvodíme, že polarita vazeb C-Hal klesá v řadě C-F > C-Cl > C-Br > C-I, ale polarizovatelnost klesá v obráceném pořadí C-F < C-Cl < C-Br < C-I. Víme, že sloučeniny s výrazně polárními a polarizovatelnými vazbami reagují zpravidla heterolyticky (iontově).

• Pro posouzení reaktivity sloučenin při heterolytických reakcích je důležitá stabilita oddisociovaných částic. Polarizace zbytku atomu nábojem aniontu je spojena s poklesem energie systému. Protože polarizovatelnost aniontů halogenidových roste v řadě F[⊖] < Cl[⊖] < Br[⊖] < I[⊖], budou nepochybně heterolytické reakce i z tohoto důvodu nejsnazší u alkyljodidů. V úzkém vztahu k polarizovatelnosti atomů je jejich měkkost/tvrdoost. V tabulce čteme, že z aniontů Hal[⊖] je nejměkčí jodidový anion.

- Tvrdost potenciálního reakčního centra substrátu nám napoví volbu reagentů a snadnost/nesnadnost interakcí s nimi. Představu nám zprostředkuje informace o tvrdosti atomů C_α v halogenethanech.

Z porovnání hodnot lokálních tvrdostí atomů C_α v halogenethanech (pro srovnání je uvedena hodnota η protonovaného ethanolu) vyvodíme, že proti nejměkčímu reakčnímu centru v jodethanu se snadno prosadí měkké nukleofilní reagenty: v dané řadě jde o nejměkčí systémy.

	η (eV)
CH ₃ -CH ₂ -F	6,78
CH ₃ -CH ₂ -Cl	6,17
CH ₃ -CH ₂ -Br	5,89
CH ₃ -CH ₂ -I	5,81
(CH ₃ -CH ₂ -OH ₂) ⁺	6,81

Vazby mezi atomy prvků s různou elektronegativitou jsou polární. Míru této polarizace máme v dipólových momentech, v elektronové hustotě (případně u π -systémů v π -elektronové hustotě, E_π) a povahu polarizace vyjadřujeme zlomkovými náboji (δ^+ a δ^-). Čím je vazba polárnější, tím je zpravidla méně polarizovatelná. Dobře polarizovatelné jsou měkké systémy s objemným elektronovým obalem.

Z atomů halogenů, jak čtete, je nejměkčí atom jodu. Anion I^- je také nejměkčí.

Podle Koopmansova teorému orbitalů také platí $\chi = (IP + EA)/2$ a $\eta \approx (IP - EA)/2 \approx (E^{\text{HOMO}} - E^{\text{LUMO}})/2$.

Vliv deformace elektronového obalu na chemickou tvrdost AIM se získá výpočty *ab initio* na úrovni CCSD(T)/6-31++G(d,p), Q je celkový náboj, q_i bodový náboj, R_{ij} představuje vzdálenost mezi náboji i a j . CCSD(T) energie získané těmito výpočty kladného nebo záporného iontu v sousedství n bodových nábojů q_i ve vzdálenosti R se korigují touto formulí.

$$E_{\text{internal}} = E_{\text{CCSD(T)}} + \sum_i^n \frac{Qq_i}{R} - \sum_i^n \sum_{j \neq i} \frac{q_i q_j}{R_{ij}}$$

Hraniční orbitály HOMO a LUMO jsou rozhodující při interakcích reakčních center reaktantů. Energie obsazených orbitalů, experimentálně stanovované fotoelektronovou spektroskopií (PES) nebo technikou spinové rezonanční spektroskopie (ESR, také EPR), můžeme orientačně porovnat v tabulce.

Experimentální hodnoty parametrů molekul s Hal

	IP	EA	χ	η
Cl ₂	11,6	2,4	7,0	4,6
SF ₆	15,4	0,5	8,0	7,4
(H ₂	15,4	-2,0	6,7	8,7)
Br ₂	10,5	2,6	6,6	4,0
BF ₃	15,8	-3,5	6,2	9,7
I ₂	9,4	2,6	6,0	3,4
BCl ₃	11,6	0,3	5,9	5,6
CCl ₄	11,5	0,3	5,9	5,6
PF ₃	12,3	-1,0	5,7	6,7
PBr ₃	9,9	1,6	5,6	4,2
PCl ₃	10,2	0,8	5,5	4,7
HI	10,5	0,0	5,3	5,3
CH ₃ I	9,5	0,2	4,9	4,7
CH ₃ Br	10,6	-1,0	4,8	5,8
HCl	12,7	-3,3	4,7	8,0
CH ₃ Cl	11,2	-3,7	3,8	7,5
CH ₃ F	12,5	-6,2	3,2	9,4
(H ₂ O	12,6	-6,4	3,1	9,5)

V průběhu chemické nebo fyzikální změny spočívající v přenosu náboje q musí u každého atomu v molekule dojít ke změně jeho atomového náboje a to je samozřejmě spojeno se změnou energie. Energie E^C potřebná k přivedení atomu do stavu s nábojem, jaký měl atom v molekule, je vyjádřena vztahem (a_i, b_j jsou konstanty pro atomy i a j) $E_i^C(q) = a_i q_i + \frac{1}{2} b_i q_i^2$. Změna energie pro atom je ΔE^C a v molekule je dána součtem změn energií jednotlivých atomů.

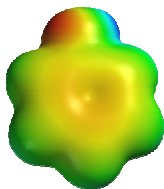
Koncepcce **náboje na atomu** vázaném v molekule, q_A , je pro chemika cenná: Náboj q slouží jako index reaktivity molekul.

Hodnoty q se získávají měřením i výpočty (populární je známý Mullikenův vztah).
(A jen k připomenutí: q HLi je -0,18, HCF₃ 0,17, HOH 0,43, HCl 0,28, HF 0,52).

Elektronový chemický potenciál μ je v základním stavu systému mírou tendence elektronů uniknout ze systému. Hodnoty rozdílu energií HOMO a LUMO (s výjimkou radikálů) jsou cennou informací:

Malý rozdíl ($E^{\text{HOMO}} - E^{\text{LUMO}}$) znamená měkký systém a velký rozdíl znamená tvrdý systém. Mnoho chemických reakcí vyžaduje velké změny v reorganizaci elektronových hustot. Ty závisí nepřímo úměrně na rozdílu energií HOMO a LUMO. Měkké systémy bývají reaktivnější než tvrdá reakční centra, a z toho plyne, že čím je rozdíl ($E^{\text{HOMO}} - E^{\text{LUMO}}$) větší, tím je systém tvrdší, stabilnější a méně reaktivní.

Ještě ke vztahu $\mu = -\chi$: Při posouzení polarity vazby v molekule se chemik, jak jsme si to už připomenuli, opírá o rozdíl elektronegativit χ atomů A-B. Během chemické reakce dochází kontinuálně k redistribuci elektronového náboje od eduktů k produktům.

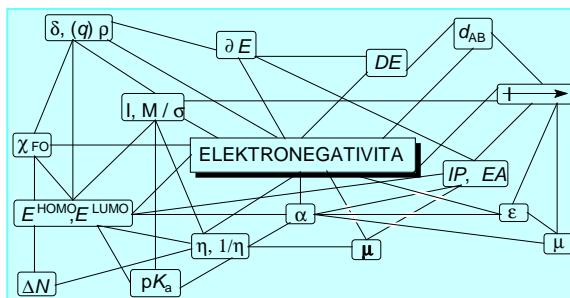


Je zobrazen vypočtený elektrostatický povrch fenolu: elektronegativní partie jsou oranžově-červené, elektro pozitivní fenolický proton modře, neutrální oblasti zeleně. (Capponi ad., 1999.)

Allen definoval elektronegativitu jako třetí rozměr periodické soustavy prvků; tím je (ve smyslu Schrödingerovy rovnice, ve které je energie ústředním parametrem pro popis struktury látek) energie. V řadách MPS podvrstvy zvyšují své obsazení jednoelektronovými kroky vždy až do uspořádání v atomech vzácných plynů; a protože následující řady přibírají další podvrstvy – tou novou vlastností musí být energie. Z principu výstavby elektronových obalů atomů prvků plyne, že podvrstvy jsou dány s a p elektrony.

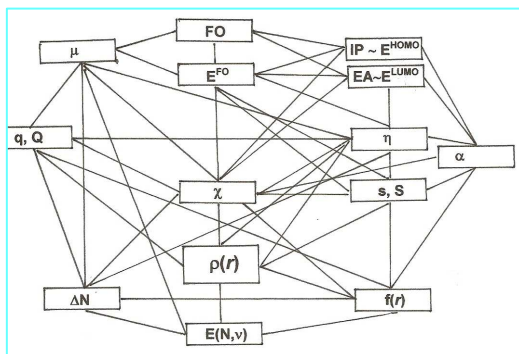
Digraf má připomenout souvislosti mnoha základních termů s ústředním pojmem elektronegativity.

(Symboly a zkratky: χ_{FO} orbitalová elektronegativita, E^{HOMO} energie nejvyššího obsazeného MO, E^{LUMO} energie nejnižšího neobsazeného MO, elektronový chemický potenciál μ , ∂E energie elektronů, ΔN množství přenesených elektronů, η tvrdost, $1/\eta$ měkkost, α polarizovatelnost, ϵ dielektrická konstanta, μ dipólový moment, polarita vazby $\pm \rightarrow$, I, M elektronové efekty, σ konstanta substituentů v LFER, d_{AB} délka vazby A-B, DE disociační energie vazby, δ nebo q náboj na atomu, pK_a logaritmus konstanty kyselosti).



Ve stati bylo uvedeno mnoho termů, známých a pro někoho ze čtenářů možná nových; v dalších statích ještě přibudou. Ve zkráceném digrafu je zvýrazněna jejich vzájemná souvztažnost a funkční souvislost. O tu jde. Připomeňme si je:

$\rho(r) = \sum_{i,6} \rho_{i,6}(r) = \sum_{i,6} \psi_{i,6}(r) ^2$	elektronovou hustotu pro systém obsahující N elektronů řeší DFT
$\rho_a^H(r) = \rho(r) [\rho_a^0(r - R_a) / \rho^0(r)]$	rozklad elektronové hustoty mezi všechny atomy (Hirschfeld)
$E[\rho] = F[\rho] + \int dm(r) \rho(r)$	energie základního stavu je funkcional elektronové hustoty $\rho(r)$
$\nabla \rho(r) \cdot n(r) = 0$; $\nabla \rho(r)$	je gradient vektoru $\rho(r)$ a $n(r)$ je vektor normalizovaný k povrchu
$\alpha = (4/N) (\sum_i \tau_i)^2$	výraz pro polarizovatelnost
$\alpha = S \int r^2 \cos^2 \Theta f(r) dr$	závislost statické polarizovatelnosti dipólů na globální měkkosti S
$\alpha = -\int \int R(r, r') v(r) v(r') dr dr'$	závislost polarizovatelnosti na vzdálenosti R
$\alpha = (1/6\eta) \int dr^2 \rho_{HOMO}(r)$	polarizovatelnost je vyjádřena elektronovou hustotou HOMO (nebo f)
$\chi = (IP + EA) / 2 = (E^{HOMO} + E^{LUMO}) / 2$	aproximace: za rovnováhy musí být χ vždy konstantní
$\chi = -\mu = -(\partial E / \partial N)_{v(r)}$	řešení DFT pro N -elektronový systém s vnějším potenciálem v a energií E
$\chi_i = (\partial E / \partial q_i)$	stanovení rozložení nábojů v molekule při procesu vzniku vazby
$\chi_{\alpha} = (E^{HOMO} + E^{LUMO}) / 2$	vztah elektronegativity k energiím FO
$\chi_p = (PDE + PA) / 2$; χ_p	je protofilicita, PA protonová afinita (srv. podobnost s $(IP+EA)/2$)
$\chi_{eq} = \chi_{\alpha} = \chi^*_{\alpha} + 2\eta^*_{\alpha} q_{\alpha} + \sum (q_{\beta} / R_{\alpha\beta})$	rovnovážná elektronegativita, tvrdost a náboj
$q(A) = Z_A - N(A)$	atomový náboj, složený z náboje jádra a elektronů
$q_A = \sum n_i [\sum (c_{im}^2 + \sum c_{im} c_{in} S_{mn})]$	Mullikenova definice pro výpočet náboje na atomu
$q_{\alpha}^M = Z_{\alpha} - \int \Omega_{\alpha}^M \rho^M(r) dr$	rozložení nábojů v molekule M (Z je protonové číslo atomu)
$\Delta q = \chi_j(q_j^0) - \chi_i(q_i^0) / 2(c_j + c_i)$	náboj přenesený z orbitalu j do orbitalu i
$q_A = - \int \delta \rho_A(r) dr$	deformační elektronová hustota $\delta \rho_A(r)$ (Hirschfeldova formulace)
$\mu = (\partial E / \partial N)_v = (E^{HOMO} + E^{LUMO}) / 2$	elektronový chemický potenciál při nezměněném $v(r)$
$\mu = (\partial E[N, v_0(r)] / \partial N)_{v_0(r)}$	vnější potenciál (počet elektronů) při změně vnějšího potenciálu
$[-1/2 \nabla^2 + v_{eff}(r, \{r_s\})] \psi_{\delta}(r) = \epsilon_{\delta} \psi_{\delta}(r)$	pro získání elektronové hustoty
$\Delta N = (\chi_i - \chi_j) / 2(\eta_i - \eta_j)$	množství přeneseného náboje
$E = N\mu + G\beta$	celková HMO energie (G závisí na v , β je funkcional hustoty)
$IP \sim E^{HOMO}$	Koopmansův teorém
$EA \sim E^{LUMO}$	Koopmansův teorém
$\eta = 1/2 (E^{LUMO} - E^{HOMO})$	tvrdost – vztah k energiím FO
$\eta = 1/2 (\partial^2 E / \partial N^2)_{v(r)}$	absolutní tvrdost při vnějším potenciálu $v(r) = \text{konst.}$
$\eta_i = 1/2 (\partial \chi_i / \partial q_i, q_i) / \partial q_i$	vztah mezi tvrdostí a nábojem q (r_i je zbytkový náboj)
$\eta = \mu^+ - \mu^- = IP - EA$	vyběravost molekuly M k přijetí nebo k poskytnutí elektronů
$S = 1/(IP - EA)$	globální měkkost je inverzní funkcí tvrdosti η
$s(r) = f(r)S$	funkce měkkosti, S je globální měkkost
$s_k^{\alpha} = f_k^{\alpha} S$	lokální měkkost zahrnutá v lokální elektrofilicitě ω_k
$s(r) = (\partial \rho(r) / \partial \mu)_v = (\partial N / \partial \mu)_v (\partial \rho(r) / \partial N)_v = s f(r)$	(index atomové měkkosti)
$f(r) = (\delta \mu / \delta v(r))_N = (\partial \rho(r) / \partial N)_v$	globální Fukuiho funkce
$f_{Ak}^+ = q_{Ak}(N_A + 1) - q_{Ak}(N_A)$	pro nukleofilní atak
$f_{Ak}^- = q_{Ak}(N_A) - q_{Ak}(N_A - 1)$	pro elektrofilní atak
$f_{Ak}^0 = 1/2 (q_{Ak}(N_A + 1) - q_{Ak}(N_A - 1))$	pro radikálový atak
$f_k^+ = Q_k(N+1) - Q_k(N)$	Fukuiho funkce elektrofilicity (Q_k je elektronová populace atomů v molekule)
$f_k^- = Q_k(N) - Q_k(N-1)$	Fukuiho funkce nukleofilicity (pro výpočet indexů atomové měkkosti)
$\Delta f(r) = [(f^+(r) - f(r)) \approx [\rho^{LUMO}(r) - \rho^{HOMO}(r)]$	index selektivity pro nukleofilní a elektrofilní atak
$E_e(\Omega) = T(\Omega) + v(\Omega)$	elektronová energie atomu Ω v molekule
$\Delta E \equiv H_{ij}^2 / (E_i - E_j)$	stabilizační energie při vzniku molekulového orbitalů (H_{ij} je interakční Hamiltonián mezi AO)



K uvedeným termům se budeme vracet při sledování interakcí reakčních center v průběhu chemických reakcí. V této fázi metodického postupu si ukážeme, jak můžeme vystačit s kvalitativním posouzením vnitřně rozporného systému, jakým je molekula (posuzovaná) sloučeniny.

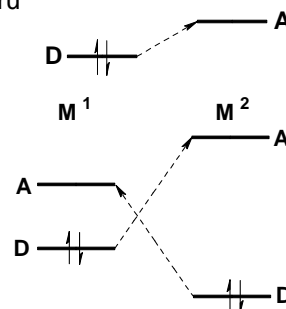
Neobejdeme se bez vystopování utváření vztahů mezi atomy za vzniku substruktur:

Poruchová teorie chemické reaktivity vysvětluje změny energie a procesy přenosu elektronů při vzniku vazeb. Z hlediska procesu přenosu elektronů jsou chemické reakce interakcemi donorů (D) a akceptorů (A), spojenými s formálním přenosem elektronů z reakčního centra jednoho reaktantu na reakční centrum partnera. Uskutečňují se na jednoatomovém reakčním centru

(v kroku určujícím rychlost reakce),

nebo

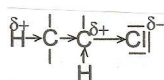
výměnné reakce nemusejí být spojené s jednoznačným přenosem elektronů, dochází-li k současným interakcím dvou center nedisociovaných reaktantů. I v těchto případech je ovšem možné, že tvorba jedné vazby nastává rychleji než druhé. (V modelu nezbývá, než tento poznatek generalizovat, máme-li využít možnosti rozkladu dějů na dílčí kroky).



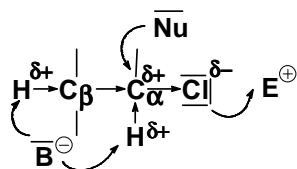
Když bereme jako výchozí parametry hodnoty polarity vazeb, dipólových momentů, elektronegativit a z nich vyvozovaných elektronových efektů, nezapomínáme na vztah $\mu = -\chi$: při posouzení polarity vazby v dané molekule respektujeme to, že během chemické reakce dochází kontinuálně k redistribuci elektronového náboje a vždy od donoru k akceptoru.

Za modelovou strukturu jsme si vzali halogenderiváty; jednoduché organické (R = Alk, *cyklo*-Alk, Ar, Ac...), ale postupy a závěry můžete aplikovat i na anorganické halogenderiváty (jako jsou halogenidy nekovů, třeba křemíku, síry, dusíku, fosforu ad. A ovšem také na halogenidy kovových prvků Sn, Hg, Zn, Ir, Rh, Mn, Pt, Pd ad.).

První, nejjednodušší model, který je postupně rozvíjen sémiotikou dalších informací, je už ve stati 3.1 uveden.



Vyhledání a určení potenciálních reakčních center ve vzorci molekuly alkylhalogenidu naznačíme nejprve na modelové struktuře: Rozparcelujeme ji na skelet, odstupující skupinu (LG,



Leaving Group), zde $-Cl$, a další substituenty (v zápisu jsou jimi atomy vodíku).

Pro atak nukleofilu/báze jsou v modelové struktuře disponována centra C_{α} a bázemi mohou být napadány atomy H_{α} a H_{β} .

Substituent $-Cl$ je svými třemi elektronovými páry elektrondonorní a předurčený atakům elektrofilů; při substitučních a eliminačních reakcích odstupuje jako nukleofugní partie (NFG, Nucleofugal Group; jeho heterolýza může být podpořena elektrofilní katalýzou).

Při prvním ohledání vzorce reagující molekuly určí chemik současně interakce vytipovaných potenciálních reakčních center s kategoriemi možných reagentů – těmi jsou obecně elektron(y), nukleofily, elektrofilny a radikály. Obecný rozbor začíná obvykle na modelových systémech, při předvídání možného chování konkrétní sloučeniny (její substrukury) řešitel dosazuje zadaná a ohodnocená reakční centra. Takže po prvotním fuzzy ocenění základních parametrů reakčních center vyhledá nebo vypočte jejich parametrizaci.

Máme na paměti dvě skutečnosti: Hranice existence kterékoli věci vymezujeme definicí věci v jejím kvalitativním určení tak, že ji vztahujeme k jiné věci: Srovnáváme. A zkušenost ukazuje, že kvalitativní určení objektů zůstává v určitém rozmezí jejich kvantitativních změn stálá. To druhé tvrzení vypovídá, že bez souvislosti kvality s kvantitou je každé podobné určení nepostačující. Tvrdost a měkkost hraničního orbitalu a přeneseně tvrdost a měkkost atomu v molekule, kterému FO přísluší, je jeho novou, širší kvalitativní určeností. Tvrdost může být brána jako míra stability systémů, založená na obsazování slupek a podslupek v atomech, radikálech, iontech, substrukturách, v molekulách a kovových klastrech.

Proto se chemici snažili při rozvíjení Pearsonovy ideje principu HSAB kvantifikovat vhodnými parametry relativní údaje o tvrdosti a měkkosti studovaných systémů.

Tento úkol může chemik řešit na dvou etážích, v intencích a prostředky **principu měkkých a tvrdých kyselin a bazí** (HSAB Principle) a na úrovni a prostředky **teorie měkkých a tvrdých kyselin a bazí**, poskytnutých teorií funkcionálu elektronové hustoty, DFT. První informace, třebaže jsou fuzzy, kvalitativní (i když operují s číselnými daty), mohou být přesto využitelné v prvotní informaci o řešeném systému, protože princip HSAB (do mezinárodního slangu přešel jako „hasab“) představuje kvalitativní interpretaci poruchové teorie hraničních orbitalů.

Již v etapě dospívání principu HSAB v teorii se chemikům osvědčoval Savilleův vztah „měkký s měkkým, tvrdý s tvrdým“ (princip symbiózy) při vysvětlování známých poznatků, ale také při vyslovování predikcí. Mohli uspokojivě vysvětlit poznatek, že komplexy AgI_2^- a I_3^- jsou stabilní, kdežto AgF_2^- a I_2F^- stále nejsou: Ion Ag^+ je měkký a silný elektrofil, I_2 měkký a slabý elektrofil, I^- je měkký a silný nukleofil, ale F^- je tvrdý a slabý nukleofil. Výsledek kombinací těchto projevů je nasnadě.

Vraťme se ke zvolenému modelu: V předchozí tabulce najdeme hodnoty tvrdosti molekul CH_3I 4,7, CH_3Br 5,8, CH_3Cl 7,5 a CH_3F 9,4 eV. Je-li ve fuzzy stupnici tvrdost atomu uhlíku v methylu *sm*, středně měkká, je jeho spojení s měkkým aniontem I^- (*sm-m*) optimální a s tvrdým aniontem F^- (*sm-t*) nejméně příznivé. Důsledky: z uvedené série methylhalogenidů je nejméně stabilní methyljodid, nejstabilnější je methylfluorid. Přece platí, že v přírodě se zdá být obecným pravidlem, že se molekuly „samoorganizují“ tak, aby byly co nejtvrdší. A až dojde na oceňování reaktivity, setkáme se s obráceným pořadím, nejreaktivnější (zvláště při interakcích s měkkými regenty) bude methyljodid. Pro čtenáře to není žádné objevné tvrzení, uvedené skutečnosti zná ze základního kurzu chemie, my jsme k němu došli algoritimizovaným postupem od obecných tézí.

Na předchozích stránkách jsme posuzovali souvislosti vzniku reakčního centra z atomů s energiemi hraničních orbitalů elektronegativitu, ionizační potenciál, elektronovou afinitu, oxidovatelnost/redukovatelnost, polarizovatelnost, elektronovou hustotu, náboj, dipólový moment, elektronový chemický potenciál, zatím okrajově pak i tvrdost atomu v molekule, v dvouatomovém reakčním centru a v substruktuře.

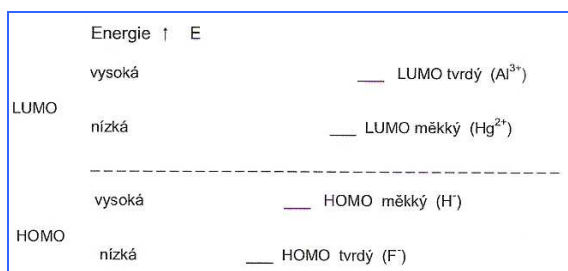
Sestavme z uvedených pojmů doplňovačku, nyní už bez tajenky: Kombinace vyjádření míry jejich uplatnění jsou v kvalitativním obrazu čtyři,

Případy	1	2	3	4
E^{HOMO} (1,2) a E^{LUMO} (3,4)	vysoká	nízká	nízká	vysoká
Atomový (iontový) poloměr	velký	malý	velký	malý
Elektronegativita χ	malá	vysoká	malá	vysoká
Ionizační potenciál IP	nízký	vyšší	nízký	vyšší
Elektronová afinita EA	vyšší	nižší	vyšší	malá
Oxidovatelnost/redukovatelnost	snazší/	malá/	/snazší	/ nízká
Polarizovatelnost α	dobrá	malá	dobrá	malá
Elektronová hustota ρ (r)	nižší	vyšší	nižší	vyšší
	HOMO		LUMO	

Hraniční orbitály (a tedy také částice, kterým přísluší) jsou kvalitativně charakterizovány běžnými parametry v uvedených oceněních. Tyto parametry jsou ve svém souboru projevy kvality reaktantů. Kvalitu systému můžeme ohodnotit na základě nejpodstatnější vlastnosti, zejména když ta spoluurčuje nebo v sobě dokonce integruje mnohé další stránky a vlastnosti systému. Jednotlivé vlastnosti a projevy chemických systémů, jak jsme je soustředili kolem pojmu elektronegativity v předchozím digramu, jsou samy o sobě projevy jejich kvality a jsou kauzálně propojené. Deduktivní sjednocování zkušenosti si vynucuje nahrazování empirických pojmů pojmy neempirickými. Co kdybychom si, než k tomuto kroku přistoupíme, dialektickou jednotu a celistvost vlastností reaktantů, shrnutou v případech 1. a 3., vyjádřili pojmem měkký systém, a v případech 2. a 4. pojmem tvrdý systém. Takové shrnutí mnoha stránek a vlastností reaktantů do pojmů měkkosti a tvrdosti (dokonce svým způsobem vágních, které mají v hovorové komunikaci smluvený význam) nechápeme jako

redukci jejich mnohosti do dvou adjektiv: je to jen vyústění pokusu o sjednocení dílčích stránek systémů v jedné obecnější, univerzálnější stránce (a slovu) v duchu principu vzájemné souvislosti.

Už prvotní klasifikace měkkých a tvrdých reaktantů respektovala výchozí souvislost s energiemi hraničních orbitalů,



Nad první tabulkou ve stati 3. jste si mohli uvědomit složenost termů tvrdost – měkkost, faktory, které hrají při identifikaci jedné z podstatných vlastností chemických systémů svými příspěvky větší nebo menší roli. Už zopakujeme jen opěrné příklady: 1. E^{HOMO} je vysoká; často, zejména u anorganických systémů, jde o objemné atomy/ionty s nízkou elektronegativitou, dobře polarizovatelné, s nižším oxidačním potenciálem a s menší hustotou náboje. Signifikantní příklad je jodidový ion I^- s $r = 2,16 \text{ nm}$, $IP 10,45 \text{ eV}$, $EA 3,21 \text{ eV}$, $E^{\text{HOMO}} 5,02 \text{ eV}$. 2. E^{HOMO} je poměrně nízká, orbital bývá malý, elektronegativita částice vysoká, polarizovatelnost malá, IP vyšší, hustota náboje také vyšší. Tyto charakteristiky má anion F^- : $r = 0,136 \text{ nm}$, $IP 17,42 \text{ eV}$, $EA 3,48 \text{ eV}$, $E^{\text{HOMO}} 6,96 \text{ eV}$. 3. Nejnižší neobsazený orbital LUMO leží poměrně nízkou a jeho E^{LUMO} je tedy nízká. Reaktant je, zejména anorganické atomy/ionty, objemnější, elektronegativita případně elektronová afinita nejsou vysoké, objemný orbital je samozřejmě lépe polarizovatelný, hodnota ionizačního potenciálu je nižší a hustota náboje menší. Příklad Li^+ má $r = 0,06 \text{ nm}$, $IP 5,39 \text{ eV}$, $EA 0,82 \text{ eV}$, $E^{\text{LUMO}} 4,25 \text{ eV}$. 4. Orbital LUMO má poměrně vysokou energii. Znaky takového FO a tím částice, které přísluší, jsou (většinou) malý poloměr, vysoká elektronegativita, malá polarizovatelnost, vysoký ionizační potenciál, nízká elektronová afinita a větší nábojová hustota. Příklad Al^{3+} má $r = 0,05 \text{ nm}$, $IP 28,44 \text{ eV}$, $EA 18,82 \text{ eV}$, $\chi 74,2 \text{ eV}$, $E^{\text{LUMO}} 4,25 \text{ eV}$ a $\eta 45,8 \text{ eV}$: patří k tvrdým systémům.

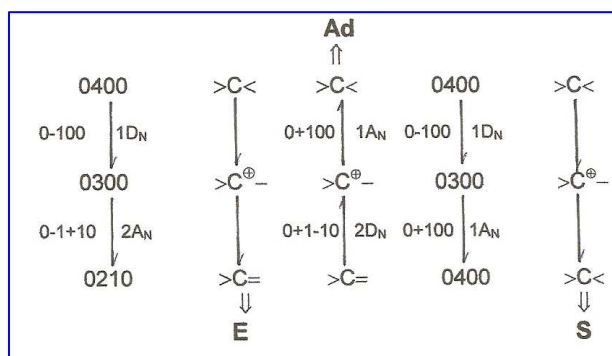
Z mnoha vlastností, které charakterizují každý objekt, jsme při analýze strukturního vzorce (a molekuly, kterou zobrazuje) prohlásili za dominantní elektronegativitu a tvrdost/měkkost. Je ještě jedna podstatná stránka objektu, kterou nesmíme opomenout: energie vznikajících a reagujících objektů. V zápětí k jejich posouzení dojdeme. Ale návazně na stať 3.2 se dobereme k posouzení charakteru změn, které vyvozený obraz navozuje a které vlastně představují počátky všech posuzovaných chemických změn.

3.3. Chemická sloučenina jako jednota stálosti a proměnnosti má v sobě imprimované i vlastní možné budoucí změny.

Prvním hlediskem hodnotícím objekt z tohoto pohledu je posouzení možných a přípustných změn hybridního stavu atomů reakčních center a z nich vyplývajících důsledků. Uvedli jsme si, že z tohoto náhledu mohou být výsledky změn hybridních stavů atomů reakčních center substituce – adice – eliminace a je provázející možné přesmyky.

Nápověda, jak se mění hybridní stavy atomů představovaných jejich valenčními stavy, a jak tyto operace určují typ změny – chemické reakce.

Valenční stav atomu není skutečný stacionární stav, získatelný experimentem, ale může být vypočten z informací o skutečných stacionárních stavech. Kombinací promočních energií valenčních stavů atomu P^0 , P^+ , P^- s potenciály základních stavů se pak získají hodnoty IP a EA valenčních stavů a z nich orbitalové elektronegativity jednotlivých valenčních stavů. Představu o promočních energiích



valenčních stavů atomů pro nejvyšší valence můžete získat ze zkrácené tabulky promočních energií v eV :

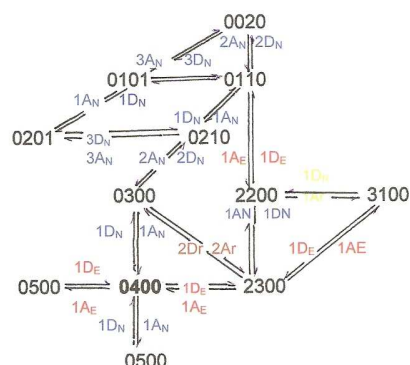
Počet valenčních elektronů	Valenční stav		Li	Be ⁺	B ⁺⁺	C ⁺⁺⁺
(1)	s		0,000	0,000	0,000	0,000
	s		1,847	3,958	5,997	8,002
(2)		Li ⁻	Be	B ⁺	C ⁺⁺	N ⁺⁺⁺
	sp	1,083	3,362	5,746	8,040	10,304
	pp	2,284	7,168	12,237	17,139	22,004
	didi	0,809	2,720	4,674	6,595	8,496
	diπ	1,684	5,265	8,992	12,590	16,154
	trtr	1,362	4,345	7,433	10,431	13,400
	trπ	1,884	5,899	10,073	14,106	18,104
	tete	1,616	5,105	8,724	12,228	15,702
(3)		Be ⁻	B	C ⁺	N ⁺⁺	O ⁺⁺⁺
	spp	2,889	5,621	8,492	11,228	13,956
	ppp	6,040	12,129	18,231	24,377	30,409
	didiπ	2,365	4,738	7,124	9,505	11,870
	diππ	4,464	8,875	13,362	17,803	22,183
	trtrtr	2,190	4,443	6,668	8,930	11,175
	trtrπ	3,706	7,398	11,130	14,845	18,513
	tetete	3,284	6,586	9,901	13,223	16,505
(4)		B ⁻	C	N ⁺	O ⁺⁺	F ⁺⁺⁺
	sppp	5,059	8,479	12,130	15,533	18,970
	didipp	4,048	7,193	10,393	13,523	16,682
	trtrtrp	3,712	6,764	9,814	12,854	15,919
tetetete	3,542	6,549	9,524	12,519	15,538	
(3)		C ⁻	N	O ⁺	F ⁺⁺	Ne ⁺⁺⁺
	s ² ppp	0,682	1,082	1,536	1,941	2,335
	sp ² pp	9,254	14,292	19,224	24,291	29,301
	di ² diππ	4,968	7,687	10,380	13,116	15,818
	didiπ ² π	8,208	12,867	17,476	22,151	26,795
	tr ² trtrπ	5,931	9,255	12,551	15,890	19,199
	trtrtrπ ²	7,858	12,392	16,893	21,437	25,960
	te ² tetete	6,326	9,920	13,491	17,098	20,680
(2)		N ⁻	O	F ⁺	Ne ⁺⁺	Na ⁺⁺⁺
	s ² p ² pp	0,290	0,537	0,708	0,885	1,081
	sp ² p ² p	11,799	16,969	21,988	27,112	32,328
	di ² di ² ππ	0,290	0,537	0,708	0,885	1,081
	di ² diπ ² π	6,074	8,753	11,348	13,998	16,705
	didiπ ² π ²	10,772	15,558	20,210	24,967	29,782
	tr ² tr ² trπ	4,166	6,014	7,801	9,627	11,497
	tr ² trtrπ ²	7,526	10,864	14,104	17,416	20,781
te ² te ² tete	5,818	8,400	10,903	13,462	16,068	
(1)		O ⁻	F	Ne ⁺	Na ⁺⁺	Mg ⁺⁺⁺
	p	-0,011	0,017	0,036	0,056	0,092
	s	15,036	20,892	26,903	32,778	38,614

Chemická vazba, modelovaná jako překryv atomových orbitalů, je v prostoru přesně určena co do tvaru, délky i směru. Délka vazby je u téhož typu téměř neměnnou hodnotou, ovšem směr vazby je výrazně proměnlivý a spoluurčuje stavbu molekul jako celků. Směr vazebních orbitalů odpovídá tendenci maximálního překryvu AO. Takže spolu s délkami vazeb, vazností atomů a valenčními úhly je za výsledný tvar molekuly zodpovědný hybridní stav, ve kterém se atomové orbitály nacházejí.

Ovšem hledáme-li podstatu toho, co formuje hybridní stavy atomů, čím jsou způsobeny jejich změny, dospějeme k valenčním stavům atomů, a princip, důvody a důsledky změn hybridních stavů atomů fungujících jako reakční centra najdeme v zákonitostech konverzí valenčních stavů atomů a atomových vektorů (jednotlivých atomů, jejich dvojic, trojic ..) , které se účastní jako reakční centra chemických přeměn.

Příklad, který by mohl v této souvislosti zaujmout vaši pozornost, napoví to, co je v principu vytváření hybridních stavů atomů v průběhu chemické reakce:

V úryvku grafu konverzí valenčních stavů atomů uhlíku jsou uvedeny hrany ohodnocené kódy elementárních kroků. navozených reorganizacemi valenčních elektronů při reakcích.



Vysvětlivky kódů a šifer valenčních stavů atomů uhlíku v obecné, už uvedené tabulce, opakujeme pro srozumitelnost šifer subgrafu:

+2-1 0 0	+2+1-1 0	+2 0+1-1	0-1 0 0	0+1-1 0	-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 0 0	-2 0 0 0	+1 0 0 0	+2 0 0 0		
1D _E	2D _E	3D _E	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

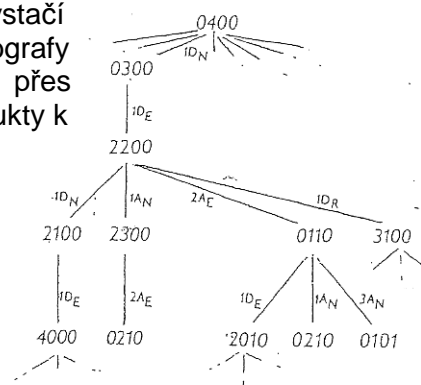
Vektory valenčních stavů atomů uhlíku mají tento chemický obsah:

4000		1200	
4100		1110	
4200		1101	
3200		1010	
3100		1020	
3010		0600	
2400		0500	
2300		0400	
2210		0310	
2200		0301	
2110		0300	
2100		0210	
2010		0201	
2001		0110	
1400		0101	
1300		0010	
1210		0020	
		0001	

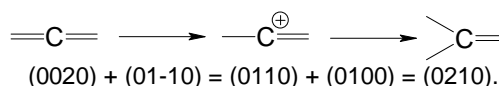
Nyní už je vám subgraf čitelný a mohou jen připojit další ukázky grafové formy konverzí valenčních stavů a jejich důsledků pro změny hybridních stavů atomů reagujících v molekulách.

Epizody valenčních stavů atomů, VSA, a epizody valenčních stavů atomových vektorů, VSAV, je někdy přehlednější přepisovat jako stromy. (V teorii grafů je strom souvislý orientovaný graf.) Při řešení krátkých reakčních cest se vystačí s jednoduchými subgrafy produkujícími kroky přes nestabilní meziproducty k produktům.

Například



Ze subgrafu můžete číst, jakými elementárními kroky lze dospět od tetravalentního reakčního centra (0400) například alkanu ke sloučeninám s vazbou >C= (0210) až k systémům -C≡ (0101). Jiná cesta ke strukturám (0210) vede po tahu



Příklad je současně ukázkou sečítání vektorů $VSA_1 + VCVS = VSA_2$, když VSA je zkratka pro valenční stav atomu a VCVS pro vektor konverze valenčního stavu z předchozí tabulky.

3.4 Pozornost soustředit na změny elektronových konfigurací atomů a využít k tomu modelu konverzí valenčních stavů atomů a atomových dvojic = reakčních center

Atomové vektory, AV, představují v matematickém modelu chemie nejmenší jednotku, v níž má smysl hledat reakční centra, určovat valenční stavy atomů a sledovat změny elektronových obalů atomů a geometrie hybridních stavů v průběhu a výsledku chemických reakcí (ECSAV, Elementary Conversion of States of Atom Vectors).

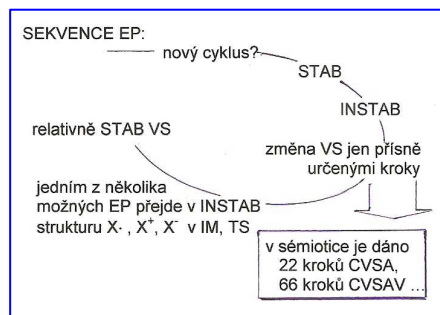
První informací, kterou vnáší symboly prvků do strukturních vzorců, je protonové číslo a s ním v Mendělejevově periodickém systému prvků spojené termy: z nich svým významem základním údajem je elektronová konfigurace valenčních elektronů. Matematický

model chemie je vytvořen v první fázi pro vazebné systémy s nejvýš trojnými vazbami. Pro popis valenčních stavů kovů jako Re, Te, Mo, W, Cr lze při existenci čtyřnásobných, pěti- a šestinásobných vazeb mezi jejich atomy rozšířit rozměr euklidovského prostoru na 5 až 7.

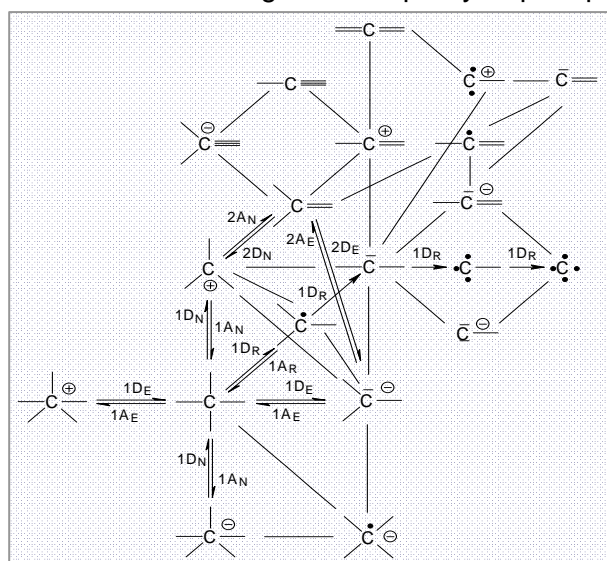
V zákonitostech výstavby elektronových obalů atomů přirozené řady prvků jsou předznamenány implicitně dané valenční stavy atomů a tyto jejich vymezené soubory nejsou statické stavy, ale v každém z nich jsou zakódované protikladné stránky, „připravené“ ke změně v jiný valenční stav. Tyto změny jsou ve VSA již předepsány a limitovány možnostmi transformací elektronových obalů příslušných atomů. Valenční stavy jsou charakterizovány překrytovým integrálem elektronové hustoty $\rho(r)$, elektrostatickým potenciálem μ , tvrdostí η a Fukuiho funkcí $f(r)$. Stabilita, rezistence atomu v daném valenčním stavu vůči poruchám v počtu elektronů N , definovaná tvrdostí jako druhá derivace energie E proti počtu valenčních elektronů N , $\eta = (\partial^2 \mu / \partial N^2)_{v(r)}$, je podmíněná: vyvolá-li interakce zvenci impuls k reorganizaci valenčních elektronů v dané entitě, valenční stav se elementárním krokem změní. Ale změni se na nestabilní valenční stav s nižší tvrdostí, tedy s větší měkkostí s ($s = 1/\eta$), a protože $s(r) = (\partial \rho(r) / \partial \mu)_{v(r)}$, platí, že elektronový chemický potenciál μ je v základním stavu mírou tendence elektronů „uniknout“ ze systému. V tom je dán podnět ke změně vedoucí ke stabilnějšímu až stabilnímu valenčnímu stavu systému.

V předchozím obarveném subgrafu jsou nestabilní vrcholy 0110 $-C^{\ominus}$, 0300 $>C^{\ominus}$, 2300 $>C^{\ominus}$, 0201 $>C^{\ominus}$.

Pokud jste věnovali chvíli dešifrování obarveného subgrafu, který je výsekem grafu elementárních konverzí valenčních stavů atomů uhlíku, ECVSA, můžete své závěry ověřit srovnáním s následujícím přepisem zmiňovaného subgrafu běžnou chemickou sémiotikou. Opět můžete začít čtení strukturou 0400 $>C<$ a v jejím okolí hledat souvztažnost mezi strukturami $>C< \rightleftharpoons >C= \rightleftharpoons =C= \rightleftharpoons -C\equiv$
 $\rightleftharpoons -C- \rightleftharpoons IC=$ a sledovat signatury elementárních kroků jejich interkonverzí.

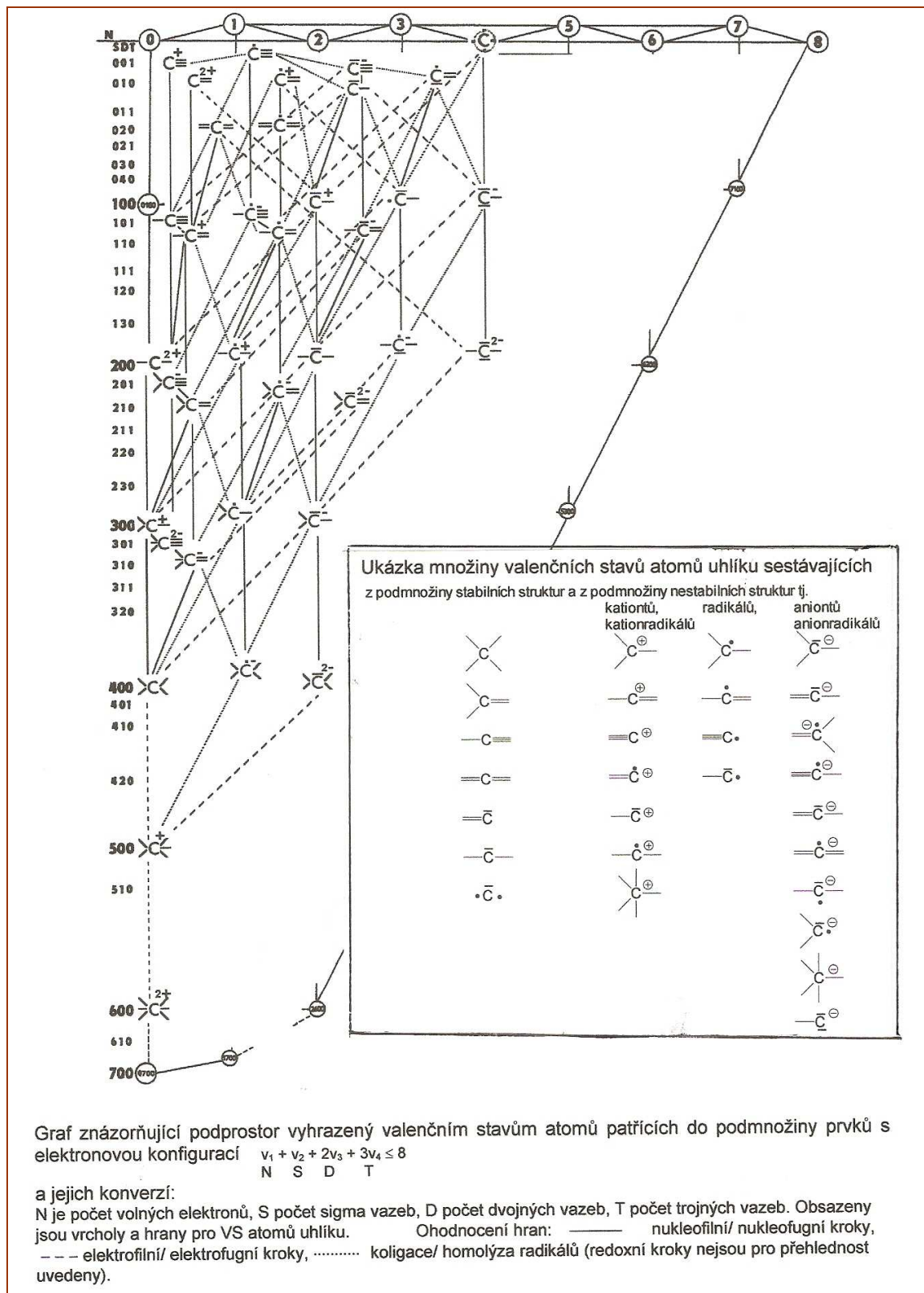


Tyto valenční stavy atomů uhlíku a jejich interkonverzí se netýkají jen substruktur uhlovodíků, nacházejí se samozřejmě ve všech jejich derivátech, protože AV atomu uhlíku je součástí dvouatomových (případně tříatomových) vektorů (X, Y) resp. (X, Y, Z) a o jejich vektorech v_R jste čtli v předchozím textu. V náznaku se setkáváme s úlohou fenoménu podobnosti a s vektorovou analogií. Jsou opěrnými pilíři postupně popisovaného matematického modelu chemie.



Komentář ke grafu ECVSA uhlíku na následující straně:

V euklidovském prostoru vyhrazeném valenčním stavům atomů, patřících do podmnožiny prvku uhlíku, jsou uvedeny hranami vzájemné vztahy a interkonverze jednotlivých atomových vektorů. Grafy elementárních konverzí valenčních stavů atomů, ECVSA, jsou souvislé (neobsahují žádný izolovaný vrchol). Mohou být také obarvené: rozumí se tím zobrazení ϕ množiny V všech vrcholů v grafu $G = (V, E)$ (tedy další vrcholové ohodnocení) do podmnožiny N_0 všech nezáporných celých čísel (barev), které splňuje podmínku, že dva sousední hranou spojené vrcholy nemají stejnou barvu. Obarvené grafy ECVSA atomů vodíku až jodu, které byly původně uvedeny v manuálu Koča J., Kratochvíl M., Kunz M., Kvasnička V., Matyska L., Chemie v grafech. 1. Vyd. Lachema Brno 1986, můžete nalézt v textu Kratochvíl M., Organická chemie jinak. Vyd. Tribun EU, Brno 2009.



V přechozích řádcích jste se asi zamysleli nad termínem promoční energie: Je základní stav atomu, například uhlíku je jím $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y$, a je jeho hypotetický valenční stav $1s^2 2s 2p_x 2p_y 2p_z$, jak jej znáte z výkladu hybridizace; ten je s předpokládanou promoční energií asi o 92 kcal.mol⁻¹ vyšší než je základní stav.

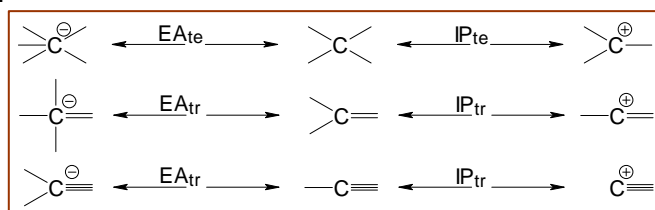
Teorie v této souvislosti používá termín promoční energie k označení energií potřebných pro převedení atomu z jeho základního stavu do hypotetického valenčního stavu. Nyní už jen chybí definice (van Vleck, Pauling, Ruedenberg, Hirschfeld, Nalewajski): V myšlenkovém experimentu vydělíme od jednoho atomu v molekule nebo v její substruktuře všechny ostatní na aktuální atom vázané atomy s jejich elektrony adiabaticky. To je bez jakéhokoli přeskupování elektronů: takový stav je valenční stav atomu, VSA. Hypotetický, ovšem užitečný. Vždyť podobně jako AIM nese valenční stav atomu pod jednoduchým kódem informace o základním chování „vyňatých“ atomů v molekulách. Dobře funguje, protože AIM, VSA a funkční skupiny jsou molekulární invarianty, které si podržují svou identitu v různém okolí a lze na ně uplatnit principy podobnosti, přenositelnosti (transferability) a můžeme provádět díky teorii DFT analýzu jejich elektronových hustot. VSA je operativní nástroj: konverze valenčních stavů, jak jste poznali, přivádějí chemika v detailech do prostoru chemických reakcí, umožňují modelování reakčních mechanismů a kromě jiných příležitostí uplatnění (zejména v chemii koordinačních sloučenin) je na matematických operacích s číselnými kódy VSA sestaven matematický model logické struktury chemie.

Valenční stavy atomů jsou formální obdobou pojmu atom v molekule a tyto pojmy představují další prostředek, kterým jsou do formálního synthonového modelu vnášeny konkrétní chemické poznatky.

Valenční stavy každého atomu rozeznáváme

1. **Stabilní** – existuje chemicky zachytitelná sloučenina s atomem v takovém valenčním stavu (např. uhlíkaté sloučeniny s atomy ve VS (0400), sloučeniny fosforu ve VS (2300) apod.).
2. **Nestabilní** – existuje alespoň náznak existence sloučeniny (dnes už také prokázaného přechodového stavu) s atomem v takovém valenčním stavu (třeba s atomem uhlíku ve VS (0500), s atomem boru ve VS (0400) apod.).
3. **Zakázané** – všechny valenční stavy atomu vyloučené zákonitostmi stavby elektronových obalů daného prvku.

Na příkladu atomů uhlíku ukážeme, že když ionizační potenciál (IP) je energie potřebná k odnětí elektronu ze stabilního valenčního stavu atomu a elektronová afinita (EA) je energie uvolněná při přijetí elektronu do valenčního stavu (a ostatní elektrony se nereorganizují), dospějeme k těmto stavům:

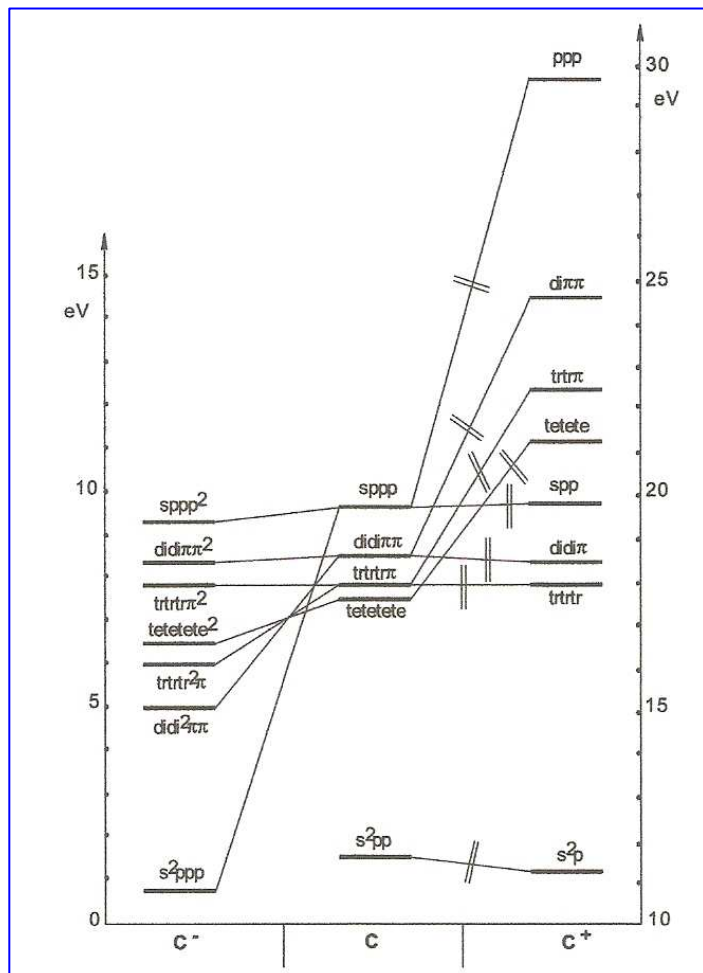


Podobnost molekul a podobnost atomů v molekulách i jejich valenčních stavů lze charakterizovat překryvovým integrálem elektronové hustoty, elektrostatického potenciálu a Fukuiho funkce, a také v termech informační vzdálenosti mezi srovnávanými (sub)strukturami.

Valenční stav je relevantní valenční stav na úrovni koncepce popisující molekuly (s uzavřenou slupkou) jednoduchým Slaterovým determinantem, ta je však zobecněna pro populace s $0 \leq n \leq 2$, což předpokládá nezbytnost propojení se zobecněným výkladem elektronegativit. Rozdíl mezi valenčním stavem a promočním stavem tkví v přístupu VB teorie.

Valenční stav atomu je užitečným operačním termem při charakterizování molekuly její elektronovou hustotou $\rho(r)$ a hustotou elektronového páru $\pi(r_1, r_2)$. AIM jsou přiřazeny hustoty nezahrnující intervenci ρ^{VS} a π^{VS} a VS se získají parcelací molekuly tak, že ρ^{VS} a π^{VS} jsou zmrazené na hodnotách, které měly v molekulárním celku.

V Hinzeho grafickém vyjádření souboru termů valenčních stavů C^- , C a C^+ můžete porovnat energetické úrovně některých valenčních stavů atomů uhlíku: v levé části jsou ty, které mají záporné náboje díky elektronové afinitě (EA) = energii uvolněné při přijetí elektronu, a jejich energetické stavy jsou nižší; uprostřed čtete beznábojové valenční stavy, a vpravo se nacházejí kationty, kterým byly odebrány z valenční sféry elektrony (to spadá na vrub IP), některé ($^+C\equiv$) výrazně energeticky bohaté.



Nápověda

tetetete	$>C<$
trtrtr π	$>C=$
didid $\pi\pi$	$-C\equiv$
sppp	
s^2pp	$-C-$
s^2ppp	$>C\equiv^-$
didid $^2\pi\pi$	$>C\equiv^-$
trtrtr $^2\pi$	
tetetete 2	
trtrtr π^2	
didid π^2	
sppp 2	
s^2p	$-C^+$
trtrtr	
didid π	
spp	$-C^+$
tetetete	$>C^+$
trtrtr π	
didid $\pi\pi$	$-C\equiv^+$
ppp	$C\equiv^+$

Systém termů valenčních stavů atomů uhlíku a jejich možná propojení vektory VS (Hinze). Ke zkratkám: te tetragonal sp^3 , tr trigonal sp^2 , di digonal sp .

Nalistujme si graf konektivit základních termů, připomene nám významné souvislosti mezi nimi: Hinzeho graf napovídá energie jednotlivých valenčních stavů, do kterých se v průběhu reorganizací valenčních elektronů při reakcích mohou atomy uhlíku dostat. Tedy energie hraničních orbitalů HOMO a LUMO i SOMO, ovšem jim odpovídají ionizační potenciály IP a elektronové afinity EA . S nimi jsou spjaty orbitalové elektronegativity a orbitalové tvrdosti, elektronové chemické potenciály, a samozřejmě ten nejdůležitější term – elektronová hustota a návazně na ni energie základního stavu.

Ze užitečných parametrů, počítatelných z energií hraničních orbitalů pro jednotlivé valenční stavy atomů všech prvků, uvedu ukázkově výpočty ionizačních potenciálů, elektronových afinit a z nich získané hodnoty orbitalových elektronegativit. Víte, jak důležitý je to fenomén a také víte, že elektronegativita není vlastností základního stavu atomu, ale valenčního stavu – tedy stavu, ve kterém je atom zapojen do molekulárního celku.

Jeden ze základních axiomů chemie říká, že chemické reakce jsou ovlivněny mnoha faktory a vy je nacházíte v tomto textu v (určitě neúplném) souhrnu a v kondenzovaných grafických schématech. Každý z těchto faktorů posuzujeme postupně jako separátní ohodnocenou souřadnici v mnohorozměrném chemickém prostoru s vědomím, že chemická reakce je eventualitou, jednou z možností v tomto pomyslném prostoru. Množina chemických procesů zahrnující miliony prvků – reakcí je jako aktuální podmnožina promítnuta sebeorganizujícím a samoučícím systémem neuronové sítě do dvourozměrné mapy, ve které je reakce reprezentována bodem a vzdálenost mezi body informuje o podobnosti studovaných systémů.

K výpočtům slučovacích Gibbsových energií, ionizačních potenciálů a elektronových afinit příp. absorpčních energií malých až středně velkých molekul použili Wang ad. metodu DFT-NEURON, spočívající v korekcích přesnosti parametrů vypočtených kvantově chemickými metodami aplikací metod neuronových sítí a násobné lineární regrese (MLR). Metoda DFT-NEURON je použitelná i k výpočtům vlastností excitovaných stavů. (Poznámka: Hodnoty experimentálních a vypočtených $\Delta^0 G_{sl}$ (298 K) mnoha sloučenin jsou na internetové adrese <http://publ.aos.org>.) Ještě poznamenám, že o hodnotách DE (a IP , EA) jsou k dispozici standardní databáze, např. G3 nebo Database/3.

Chemik má stále myslí, že všechna určení chemických látek mají smysl jen tehdy, uvažuje-li o nich jako o skutečných nebo potenciálních reaktantech v konkrétním reakčním systému. Za těchto okolností jsou edukty uspokojivě charakterizovány energiemi svých hraničních orbitalů. Už v nich se uplatňuje jako hlavní motiv vzniku molekuly či její substruktury nebo i dvojice vzájemně vázaných atomů (AV) rozpor mezi vazebnými a antivazebnými energiemi a ten nás provází ve všem chemickém dění. Další pokyn tedy zní:

3.5 Z tabelovaných nebo vypočtených hodnot termochemických veličin vyhledat hodnoty parametrů posuzovaných substrátů jako složek eduktů pro predikci uskutečnitelnosti supponované reakce.

Z tabelovaných nebo vypočtených hodnot termochemických veličin vyhledává chemik hodnoty enthalpie, volné energie a entropie posuzované sloučeniny, aby poznatků využil k ocenění míry její termodynamické stability a jejich vztahů k potenciálním reakčním partnerům. Úvahu začneme u atomových a molekulových orbitalů: Energie, přisouzená vlnové funkci, se vyjadřuje pomocí parametrů, jejichž numerická hodnota se volí tak, aby vypočtená energie základního stavu (tedy stavu s minimální přípustnou energií) byla minimální. Přibližná funkce f pak má tvar lineární kombinace jiných funkcí, které nemusí představovat úplný systém. Z analyzovaného substrátu soustředíme zřetel na reakční centrum (je-li jich v molekule několik, pak postupně na další) představující systém vzniklý vždy interakcí donoru (orbitalů HOMO nebo SOMO nukleofilního radikálu) s akceptorem elektronů (s jeho orbitály LUMO či SOMO elektrofilních radikálů). Enthalpie ΔH_{sl} vzniku jednoho mol sloučeniny představující jednotu D a A z jejich prvků za standardních podmínek je slučovací teplo (označované také ΔH_f , tvorné teplo).

Enthalpie prvků v jejich standardním stavu je pokládána za rovnou nule. Veličiny získávané přímo z teoretických dat jsou atomizační tepla (získávají se z celkové energie systému odečtením energie izolovaných atomů, ze kterých molekula sestává, a je proto nezbytné odečítat slučovací tepla odpovídající vzniku prvků z atomů).

Teoretický výpočet **slučovacích tepel** považuje R.Zahradník za jednu z nejvýznamnějších úloh kvantové chemie. Uskutečnitelnost reakce pro každou navozenou dvojici atomů v atomovém vektoru a také pro každou dvojici substrátu a reagentu vystihuje změna Gibbsovy energie. Hodnoty volných enthalpií pro úzkou podmnožinu dosud podchycených reakcí by bylo možno hledat v souborech tabelovaných hodnot, nebo je získat výpočty. Někdy nedostatek údajů entropie může omezovat možnosti přesného ocenění. Úkol řeší výpočty reakčních tepel z dostupných slučovacích tepel $H_{f(ed)}$ a $H_{f(prod)}$,

$$\Delta H_R = \Delta \Sigma \Delta H_{f(prod)} - \Sigma \Delta H_{f(ed)} .$$

Slučovací tepla jsou dnes ovšem počítána s uspokojivou přesností pomocí vhodných kvantově chemických metod.

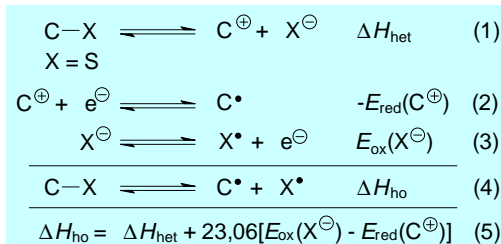
Ve zjednodušených výpočtech je využíváno řešení na základě aditivních schémat odvozování tepel atomizace (vazebných energií). Jsou založena na skupinových příspěvcích nebo na příspěvcích vazeb. Při uplatněné restrikci reakčních soustav na reakční centra a jejich nejbližší okolí lze počítat ΔH_A pro jednotlivé vazby (atomové vektory) a jejich korekce na okolí, nazvané reorganizační energií E_R . Teplu reakce je pak

$$\Delta H_R = \sum \Delta H_{A(\text{ed})} - \sum \Delta H_{A(\text{prod})}$$

Atomizační teplo představuje základní a podstatnou složku disociační energie vazby (*DEB*). V hodnotách *DEBH*, heterolytické disociační energie vazby, je již zahrnut vliv nejbližšího okolí. Rovnice pro uspokojivý výpočet reakčního tepla v prvním přiblížení má tvar

$$\Delta H_R = \sum DEB_{\text{ed}} - \sum DEB_{\text{prod}}$$

Primární informace pro predikci pevnosti vazeb se získávají z hodnot disociačních energií ΔH_{ho} a ΔH_{het} .



Ke studiu pevnosti vazeb při homolýze a při heterolýze se osvědčují termochemické cykly založené na datech *PT* a *ET*. Termochemické cykly operující s hodnotami kyselostí v DMSO jsou vhodné pro stanovení heterolytických disociačních energií vazeb v molekulách a homolytických *DE* vazeb H-B (reakčním centrem v konjugované bázi je C, N, O, S): v dané kyselině H-B udává absolutní konstanta DMSO kyselosti ve spojení s nevratným oxidačním potenciálem B^{\cdot} ,

$$\Delta BDE(\text{H-B}) = \Delta pK_a(\text{H-B}) + \Delta E_{\text{ox}}(B^{\cdot})$$

relativní velikost hodnoty *DE* pro systém H-B; ta je shodná s enthalpickou DE_{homom} vazby H-B v plynné fázi. Připočtením konstanty k hodnotám kyselosti a redoxních potenciálů se dospěje ke srovnatelným hodnotám *BDE* v plynné fázi a v rozpouštědle. Spojená data *PT* a *ET* umožňují vyhodnocení stability radikálů B^{\cdot} podobně jako se z dat pK_a vyvozují stability aniontů B^- .

Znáte význam termochemických parametrů chemických sloučenin pro výpočty enthalpií a termodynamické schůdnosti reakcí: ze slučovacích enthalpií se vychází při výpočtech různých typů disociačních energií vazeb; ze svodných grafů už máte představu o vztazích *DE* vazeb s elektronegativitami, ionizačními potenciály a elektronovými afinitami a dalšími termy popisujícími chemické struktury a jejich reakce. Samozřejmě také s chemickými posuny v NMR spektrech, s přenosem elektronů (*PT*) a přenosem protonů (*PT*).

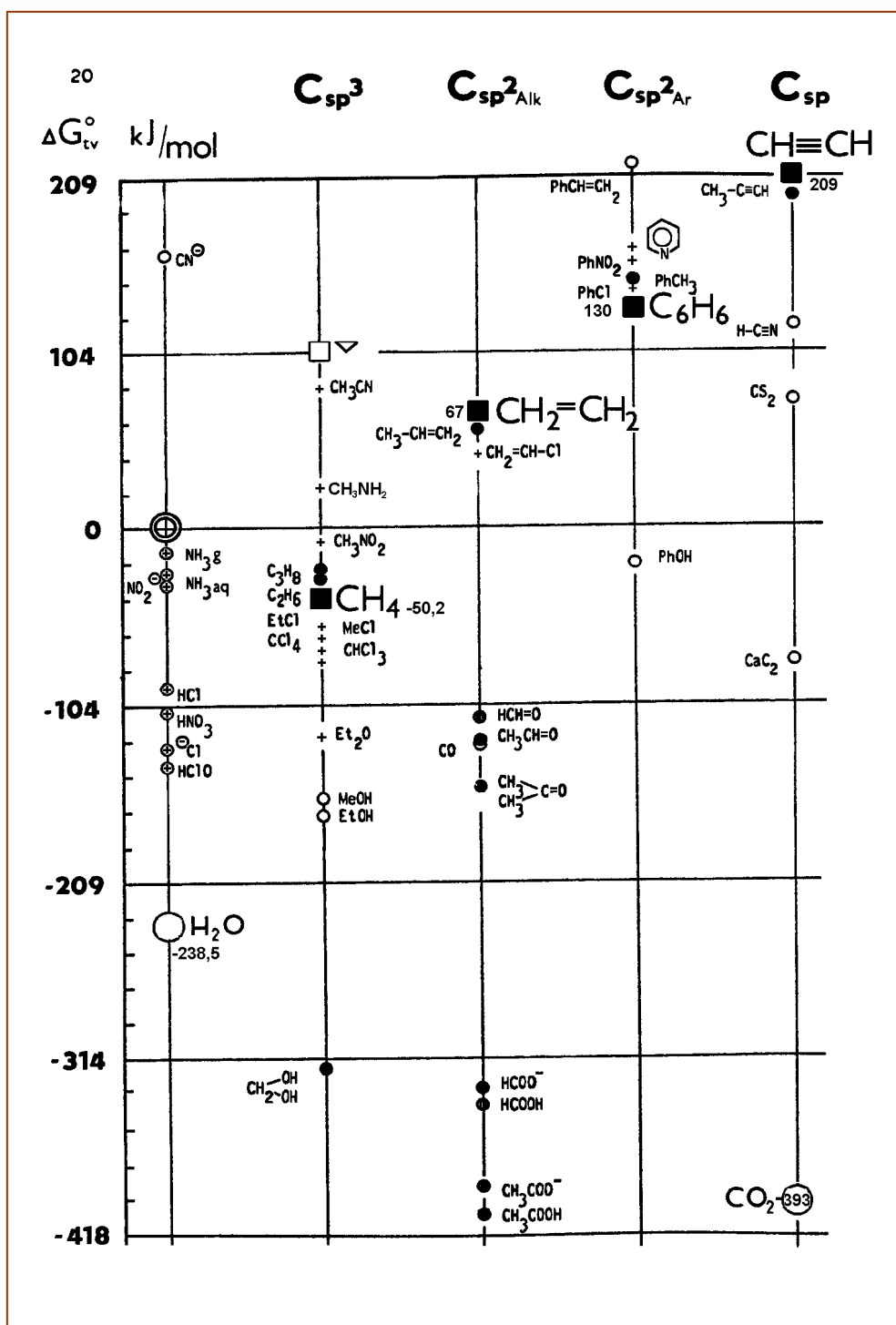
Některé vztahy si můžete prohlédnout v připojených vyobrazeních a tabulkách Pro srovnání si můžete porovnat vypočtené a zjištěné hodnoty slučovacích tepel některých kyslíkatých sloučenin: n

Slučovací tepla alkoholů a etherů (hodnoty v a. j.).
(1 a. j. = 634 kcal = 2663 kJ), 0,07021 -

Sloučenina	$\Delta^{\circ}H_f$	
	vypočteno	experimentálně
methanol	-0,07589	-0,07660
ethanol	-0,08911	-0,08962
propan-1-ol	-0,09681	-0,09748
propan-2-ol	-0,10399	-0,10377
2-methylpropan-1-ol	-0,10751	-0,10810
butan-1-ol	-0,10423	-0,10484
butan-2-ol	-0,11181	-0,11152
2-methylpropan-2-ol	-0,12081	-0,11907
pentan-1-ol	-0,11183	-0,11260
pentan-2-ol	-0,11926	-0,11952
2-methylbutan-2-ol	-0,12666	-0,12599
hexan-1-ol	-0,11936	-0,12006
cyklohexanol	-0,11248	-0,11045
ethylenglykol	-0,14794	-0,14763

Slučovací teplo $\Delta^{\circ}H_f$ je významným fyzikálním parametrem. Užitím *ab initio* výpočtů na úrovni 6-31G* byly získány hodnoty uvedené v tabulce. Dobrá shoda s experimentálními hodnotami svědčí o vhodné volené metodě výpočtů. Údaje porovnáme z hlediska vlivů substituentů: Je zřetelný vliv +I efektů substituentů, u etherů rovněž – s výjimkou cyklických etherů oxetanu, THF a THP, a vyšší hodnoty mají dvojfunkční dioly. Slučovací tepla v homologických řadách rostou s počtem atomů uhlíku.

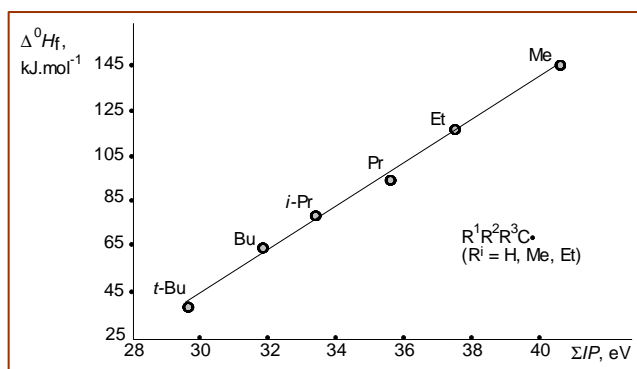
Srovnání termodynamické stability sloučenin.



Rozdíl obsažený ve sloučenině se neprojevuje jen jako rozdíl ve vztahu k partnerskému reagentu, ale i jako rozdíl ve vztahu k sobě samé. Vnitřní rozdílnost sloučeniny existuje už na úrovni molekulových orbitalů, i když ji třeba vůbec nesrovnáváme s jiným objektem ve zřetelném vztahu D-A. Každá sloučenina je charakterizována hranicemi, v nichž je stálá: látka je stabilní nebo nestabilní vzhledem k prvkům, ze kterých sestává. Z toho vychází pojetí termodynamické stability sloučenin. Její definice je vztahena jednoznačně na standardní volnou (Gibbsovu) energii vzniku sloučeniny, $\Delta G_{\text{sl}}^{\circ}$.

Standardní změny **Gibbsových energií** jsou tabelovány a jejich soubory jsou stále doplňovány. Řadou programů jsou počítány. Konvenčně je přisouzena hodnota $\Delta G_{sl}^0 = 0$ nejstálejší allotropní modifikaci prvků ve standardním stavu. Orientační tabulka napovídá rámcové posouzení stabilit sloučenin a na první pohled se nabízí srovnání stabilit uhlovodíků, některých kyslíkatých sloučenin a z nich nejstálejších karbonylových sloučenin; nejvyšší hodnotu má oxid uhličitý.

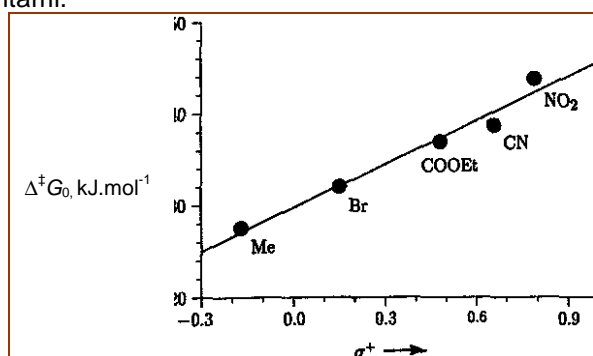
Z vyobrazení můžete posoudit vztah mezi ΔH_f^0 a sumou ionizačních potenciálů C-radikálů:



Korelace ΔH_f^0 vs. ΣIP alkylových radikálů.

Máme na paměti teoretický význam veličin, které souvisí s elektronovou hustotou a jsou ovlivňovány elektronovými efekty substituentů: to jsou například parciální dipólové momenty a elektronegativity. Elektronegativity se získají mj. z hodnot ionizačních potenciálů a elektronových afinit; proto mají smysl korelace parametrů IP se σ konstantami.

S elektronegativitami je spjata polarita vazeb a pak lze očekávat také korelace disociačních energií vazeb se σ konstantami a speciálně DE vazeb H-X. Ověříme si to na příkladech vztahů pK_a vs. σ substituentů. Vnitřní bariéra $\Delta^\ddagger G_0$ intermolekulárního přenosu protonu v substituovaných dimethylanilinech odpovídá na elektronovou hustotu atomu dusíku, jejíž kvantitativní mírou je σ konstanta:



Přenos protonu v p -substituovaných N,N -dimethylanilinech je vyjádřen jako lineární závislost vnitřní bariéry $\Delta^\ddagger G_0$ na σ konstantách: vyšších hodnot dosahuje $\Delta^\ddagger G_0$ u nižších elektronových hustot na atomech dusíku (substituenty $-NO_2$).

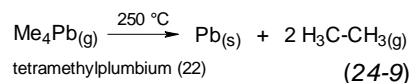
Kromě nejbližšího okolí atomového vektoru se mohou uplatnit ovšem ještě další faktory: bere se zřetel na vliv rezonanční energie a na energii napětí kruhů (její záporné hodnoty signalizují stabilizaci molekuly). Po porovnání s limitní hodnotou $\Delta H_{R\sim} \sim -60 \text{ kJ.mol}^{-1}$ je supponovaná reakce zamítnuta nebo předána k zařazení. Tyto předběžné výpočty jsou ovšem dnes nahrazovány metodami kvantově chemických výpočtů (DFT apod.).

Shrneme: když slučovací teplo $\Delta^0 H_f$ (přesnější by bylo $\Delta^0 G_f \dots$) sloučeniny je mírou její termodynamické stability, pak nízké hodnoty potkáváme u sloučenin s vysokými vazebnými energiemi (Me_4C , Me_3N ap.). Tabelovaná data nás informují o tom, které organokovové sloučeniny máme považovat za stabilní z hlediska jejich rozpadu na elementární složky.

Enthalpie vzniku některých organokovových sloučenin.

Sloučenina	$\Delta^0 H_f$, kJ.mol ⁻¹	Sloučenina	$\Delta^0 H_f$, kJ.mol ⁻¹
EtLi (c)	-59	Me ₃ P (g)	-101
MeMgI (ether)	-288	Me ₃ As (g)	13
Me ₂ Zn (g)	50	Me ₃ Sb (g)	32
Me ₂ Cd (g)	106	Me ₃ Bi (g)	194
Me ₂ Hg (g)	94	Ph ₃ P (c)	218
Me ₃ B(g)	-123	Ph ₃ Bi (c)	601
Me ₃ Al (g)	-81	Cp ₂ TiMe ₂ (c)	54
Me ₃ Ga (g)	-42	Cp ₂ ZrMe ₂ (c)	-44
Me ₃ In (g)	173	Cp ₂ MoMe ₂ (c)	283
Me ₄ Si (g)	-245	Cp ₂ WMe ₂ (c)	285
Me ₄ Ge (g)	-71	Cp ₃ Y (c)	-45
Me ₄ Sn (g)	-19	Cp ₃ La (c)	36
Me ₄ Pb (g)	136	(C ₆ Me ₆)Cr(CO) ₃ (c)	-671

Má-li molekula Me₄Pb $\Delta^0 H_f = +136$ kJ.mol⁻¹, je při homolýze



$\Delta^0 H = -306$ kJ.mol⁻¹
(Kapalný Me₄Pb exploduje při 90 °C.)

Ovšemže jsou i sloučeniny s vyššími hodnotami slučovacích tepel schopny existence: ty, jejichž rozpad je řízen kineticky.

Ještě k posouzení pozadí pevnosti vazeb mezi dvěma vzájemně vázanými atomy v substruktuře, představující reakční centrum v eduktu.

Rozvíjíme-li důsledky vlnově-mechanické koncepce vzniku vazby překryvem atomových orbitalů, který je vždy spojen s uvolněním energie, docházíme k poznatku, že mírou pevnosti takové vazby je energie potřebná k roztržení vázaných atomů od sebe. K oddělení vzájemně vázaných atomů je nutno dodat práci, a proto je potenciální energie molekuly záporná.

Termín **disociační energie vazby** je konvenčním termínem pro vyjádření pevnosti vazby a rozumí se jím práce potřebná k homolytickému roztržení vazby mezi dvěma atomy.

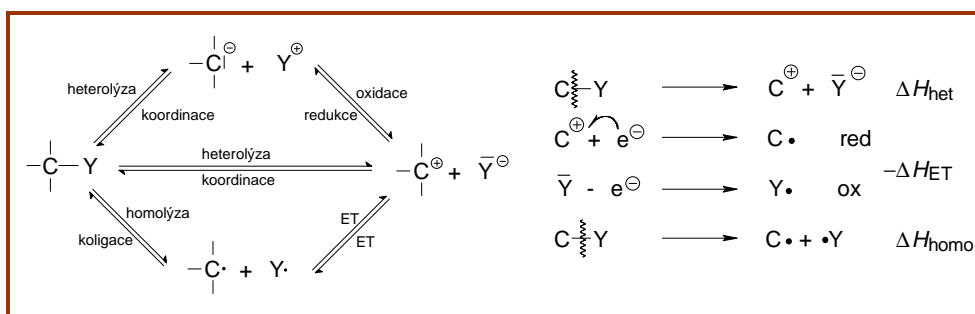
Pevnost vazby nás začne zajímat zejména ve chvíli, kdy má dojít ke změně na vazbě, tedy při studiu průběhu chemických reakcí. Rozbor na dalších stránkách nás přesvědčí o tom, že látky se slabými vazbami, které mohou být narušeny třeba tepelným namáháním už při poměrně nízkých teplotách, nemusejí být vždycky „reaktivní“. Bude vhodné připomenout, že pevnost vazby a reaktivita látky nejsou vždy paralelní.

Disociační energii vazby (*D*) můžeme brát jako endotermicitu disociace molekuly R-X na R[•] a X[•]. Například disociační energie vazby C-C v molekule propanu je dána výrazem

$$D(\text{CH}_3\text{-C}_2\text{H}_5) = \Delta^0 H_{\text{sl.}}(\text{C}_2\text{H}_5) + \Delta^0 H_{\text{sl.}}(\text{CH}_3) - \Delta^0 H_{\text{sl.}}(\text{C}_3\text{H}_8) \quad (\text{kJ.mol}^{-1}).$$

Rozsáhlé soubory hodnot disociačních energií vazeb tabelované v běžných zdrojích jsou informacemi o homolytických energiích, *DE*, které odpovídají experimentálním změnám enthalpie homolýz ΔH_{homo} .

Valná většina chemických reakcí probíhá v roztocích: pak vazby vznikají a zanikají i iontovými procesy a přenosem elektronu, *ET*:



Z předchozího cyklu vyvodíme, že $\Delta H_{\text{het}} = \Delta H_{\text{homo}} + \Delta G_{\text{ET}}$ (s předpokladem, že ΔS_{ET} lze zanedbat).

Představu o poměru ΔH_{homo} a ΔH_{het} nám mohou zprostředkovat tyto údaje:

např. pro Ph₂CH-Cl v plynné fázi je ΔH_{homo} 269 kJ.mol⁻¹,
 ΔH_{het} 620 kJ.mol⁻¹,
 a solvatační energie Ph₂CHCl v acetonitrilu je 281 kJ.mol⁻¹.

O ethanu bylo zjištěno: $DE_{C-C} = 360 \text{ kJ.mol}^{-1}$ v plynné fázi,
 $\Delta G_{ET} = 941 \text{ kJ.mol}^{-1}$ v plynné fázi,
 $\Delta H_{het} = 1302 \text{ kJ.mol}^{-1}$ v plynné fázi,
 $\Delta^0 G$ hydratace iontu ${}^+CH_3 = 403 \text{ kJ.mol}^{-1}$;
 $\Delta H_{het} = 496 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ve vodě.

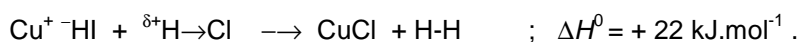
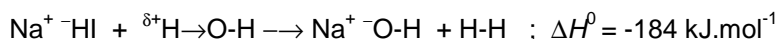
Při obecném srovnání jsou DE heterolytických reakcí vyšší než DE homolýz.

Ze vztahu $\Delta G_{ET} \sim \Delta H_{het} = 2(\eta_C + \eta_Y)$ vyvodíme, že princip maximální tvrdosti odvozený z teorie funkcionálu elektronové hustoty (DTF) je dobrým a přitom jednoduchým modelem usuzování o vztazích mezi základními procesy tvorby a zániku vazeb a přenosu elektronů (ET). Myslíme na ověřený princip maximální tvrdosti (MHP): molekuly se samoorganizují tak, aby byly co možná nejtvrdí. Ke zdůvodnění tohoto výroku dojdeme v 8. tématu.

Pro chemika jsou při posuzování existence a chování substrátu vyjmutého ze systému eduktů a reaktantů cenné především informace o stabilitě (jako termodynamickém činiteli), o reaktivitě (z hlediska rychlosti budoucích přeměn) a o selektivitě (v této souvislosti o posloupnosti ataků několika potenciálních reakčních center shodné povahy v molekule substrátu tímž nebo různými regenty). Obsah pojmu stabilita látky vymezujeme z termodynamického hlediska vzhledem k prvkům, ze kterých molekula sestává. Známa je věta, že mírou stability chemických sloučenin většinou bývají hodnoty změn slučovacíh volných energií, ΔG_{sl}^0 (také ΔH_{sl}^0); ukázkou jste čtli v tabulce. Ani ty nejnplnější tabulky nemohou samozřejmě zahrnovat všechny sloučeniny, třebaže vydatnou pomoc má chemik v počítačích.

Vhod mu mohou přijít postupy využívající principu tvrdosti systémů ve spojení s dalšími principy: Při posuzování termodynamické stability sloučenin jsme si vědomi složitosti vztahů mezi činiteli, kteří ji ovlivňují. Pokud se z nich zaměříme na molekulové orbitaly, je zřejmé, že termodynamická stabilita látek je spoluurčována energiemi všech obsazených orbitalů daného systému. Druhou stránku představuje kinetická stabilita sloučenin, která je spoluurčována především energiemi hraničních orbitalů. K jejímu rozboru postupně dojdeme.

Příklad usuzování zvolím zatím triviální: Termodynamická stabilita hydridu měďného je nižší než hydridu sodného. Jak je to s jejich kinetickou stabilitou? Opřeme se o známé skutečnosti. Hydrid sodný se rozkládá, a prudce, už vodou, hydrid měďný teprve působením minerálních kyselin.



Při hydrolyze se středně tvrdé kyseliny (stA) – kationty Na^+ spojují s tvrdým donorem (tD) – hydroxidovými anionty, a hydridové anionty (silné báze) nechají na pospas silné kyselině H^+ . Naproti tomu měkké kationty Cu^+ dávají přednost měkkým hydridovým aniontům, takže teprve patřičně vysoká koncentrace protonů H^+ v reakční soustavě dokáže hydrid měďný rozložit. Termodynamicky stabilnější hydrid sodný je kineticky méně stálý než hydrid měďný.

Chemika zajímá při analýze substrátu jako součásti eduktů ještě jeden thermochemický term. Jeho význam zhodnotí především při reakci, která se od substrátu rozehraje. Tím činitelem je pravděpodobnost výsledného stavu spjatá s mírou uspořádanosti a ta se odvozuje od míry organizovanosti výchozích látek, počtu jejich složek a jejich strukturního uspořádání. Funkce, kterou vyjadřujeme míru neuspořádanosti soustavy, je entropie S^0 , její změna je ΔS^0 . Entropie bývá přirovnávána k počtu stupňů volnosti, do kterých se může rozložit energie molekuly.

Známe-li absolutní hodnoty entropie pro jednotlivé látky, můžeme z jejich algebraického součtu počítat změny entropie při chemických reakcích. Potřebné hodnoty jsou tabelovány nebo se počítají.

Pro připomenutí – nebo pro informaci si uveďme molární entropie (v cal.grad^{-1}) a standardní volné enthalpie (v cal) při 25°C a tlaku 1 atm, jak bývají uváděny v učebnicích:

látka	S_{298}	ΔG^0_{298}	látka	S_{298}	ΔG^0_{298}
H ₂	31,23	0	Skosočtv.	7,62	0
O ₂	49,05	0	H ₂ S	49,15	- 7 870
H ₂ O (g)	45,14	- 54 636	SO ₂	59,23	- 71 735
H ₂ O (l)	16,75	- 56 690	Cgrafit	1,36	0
N ₂	45,79	0	Cdiamant	0,59	+ 686
NH ₃ (g)	46,03	- 3 975	CH ₄	44,6	- 12 200
NO	50,34	+ 20 660	C ₂ H ₆	54,85	- 7 850
NO ₂	57,47	+ 12 274	C ₂ H ₄	52,47	+ 16 300
F ₂	48,58	0	C ₂ H ₂	48,03	+ 49 700
HF	41,53	- 64 684	C ₆ H ₆ (l)	41,5	+ 31 184
Cl ₂	53,31	0	CO	47,32	- 33 010
HCl	44,56	- 22 612	CO ₂	51,09	- 94 450
Br ₂ (g)	58,63	+ 1 085	NaF (s)	13,1	(- 129 000)
Br ₂ (l)	36,8	0	NaCl (s)	17,3	- 91 700
HBr	47,48	- 12 600	NaBr (s)	20,1	(- 86 400)
I ₂ (g)	62,29	+ 4 650	NaI (s)	22,57	(- 68 400)
I ₂ (s)	27,9	0	AgCl (s)	23,0	- 26 220
HI	49,36	+ 100	PbO (s)	16,6	- 45 100

Ve zmíněné Hirschfeldově parcelaci molekulární hustoty do hustot subsystémů (aim) platí kritéria rovnováh pro optimální členění reprezentace energie a entropie na lokální entropie subsystémů a jejich reprezentaci. Zobecněné variační principy znázorňování entropie a energie jsou v souladu s teorií teorie informační entropie a energetickými parametry molekulárních systémů. **Informační entropie** definovaná vztahem

$$S[p] = - \int p(r) \ln[p(r)] dr$$

se v literatuře označuje jako Shannonova entropie distribuce $p(r)$. K reprezentaci elektronové struktury molekulárních systémů a reakcí slouží další ne-chemické vyjadřovací soustavy. V modelu AIM existuje souvztažnost znaků a výrazů teorie informací se zavedeným jazykem chemie. Při rekonstrukci molekulárních interakcí v intencích teorie informací se vychází z představy molekuly jako informačního systému, v němž elektronové hustoty dvou atomů v molekule a také valenčního stavu atomu jsou zdroji „informací“, signálů, které ve výsledku dostanou označení měkký/tvrdý donor a akceptor elektronů. „Komunikačními kanály“ pro tok elektronů a spojení dvou molekulových fragmentů jsou chemické vazby. Sémantické kategorie TI a chemie se prolínají; informační vzdálenosti odpovídá podobnost molekul a fragmentů, úbytek informační hustoty je v semikvantitativním vztahu k funkci rozdílu elektronových hustot, minimální informační vzdálenost řeší vztah mezi elektronovou hustotou subsystému a distribucí elektronů v promolekule, princip minimálního úbytku entropie se vztahuje na míru řádu kovalentní a iontové složky vazby, tedy na pravděpodobnost distribuce elektronů mezi partnery, diagramy informačního obsahu odpovídají závislosti rozdílů hustot řešené kvantovou chemií. Elektronové hustoty (ρ_A^H) umožňují lokální ekvalizaci hustot informační vzdálenosti subsystémů a operují s entropicky stálými AIM (VSA) v rovnováze, jak to obdobně řeší DFT v termu externího potenciálu.

Termodynamika v teorii informace je založena na třech postulátech: 1. Mezi všemi možnými parcelacemi p v ρ_A a ρ_B existují partikulární dělení (označovaná jako rovnovážná), která jsou plně charakterizována parametry p a referenčními hustotami. 2. Existuje funkce označená jako úbytek informační entropie S extenzivních parametrů $\{\rho_{\alpha}\}$ systému sestávajícího z atomů AB, definovaná pro všechna rovnovážná dělení hustoty p , mající následující vlastnosti. Hodnoty přiřazené $\{\rho_{\alpha}\}$ neovlivněné vnitřními faktory minimalizují S přes všechny rovnovážné stavy. 3. Úbytek entropie kompletního systému S a jeho hustoty $s^{\alpha}(r)$ jsou aditivní pro všechny složky, ze kterých systém sestává.

Lokální vyrovnání informační vzdálenosti v Hirschfeldově parcelaci zavádí míry úbytku entropie mezi AIM a jeho analogickými volnými atomy v promolekule. Koncepce informační vzdálenosti (úbytku entropie), tzv. podmíněné (conditional) entropie a obousměrné informace umožňuje řešení typických otázek chemika: od rovnovážných subsystémů a jejich vzájemné podobnosti k obecným pravidlům chemie; k entropické teorii násobnosti chemické

vazby a k molekulární struktuře a chemické reaktivitě. Informační vzdálenost v diagramech rozdílů hustot na chemické vazbě umožňuje vzhled do entropické stránky původu chemické vazby. Teorie informací poskytuje entropickou reprezentaci, která je komplementární energetické reprezentaci kvantové mechaniky.

Lokální vyrovnání informační vzdálenosti elektronových hustot stockholder aim vychází z Hirschfeldovy parcelace elektronové hustoty molekuly v základním stavu $\rho(r)$ na stockholder hustoty $\{\rho_\alpha^H(r)\}$ m složek aim,

$$\begin{aligned} \rho(r) &= \sum_\alpha \rho_\alpha^H(r) \\ \rho_\alpha^H(r) &= [\rho_\alpha^0(r) / \rho^0(r)] \rho(r) \equiv w_\alpha^0(r) \rho(r) \equiv W_\alpha^H(r) \rho_\alpha^0(r) \\ \sum_\alpha w_\alpha^0(r) &= 1 \end{aligned}$$

$w_\alpha^0(r) = \rho_\alpha^0(r) / \rho^0(r)$ je „vklad“, příspěvek promolekuly, a

$W_\alpha^H(r) \equiv \rho_\alpha^H(r) / \rho_\alpha^0(r) = \rho(r) / \rho^0(r) \equiv W(r)$ je faktor navýšení, který je společný všem aim.

Promolekula tedy udává referenční hustotu ve funkci rozdílu elektronových hustot $\Delta\rho(r) = \rho(r) - \rho^0(r)$, která vystihuje reorganizaci náboje, spojenou s tvorbou vazeb. Řešení Hirschfeldovy parcelace minimalizuje informační vzdálenost (úbytek informace, pokles entropie):

$$\begin{aligned} \Delta S[\{\rho_\alpha\} \rightarrow \rho \mid \{\rho_\alpha^0\} \rightarrow \rho^0] &= \sum_\alpha \int \rho(r) \ln[\rho_\alpha(r) / \rho_\alpha^0(r)] dr = \sum_\alpha \Delta S[\rho_\alpha \mid \rho_\alpha^0] \equiv \Delta S[\{\rho_\alpha\} \mid \{\rho_\alpha^0\}] \equiv \\ &= \sum_\alpha \int \Delta S_\alpha[\rho_\alpha; r] dr \end{aligned}$$

$$\min_\rho \Delta S[\{\rho_\alpha\} \mid \{\rho_\alpha^0\}] = \Delta S[\{\rho_\alpha^H\} \mid \{\rho_\alpha^0\}] \equiv \int \rho(r) \ln[\rho_\alpha(r) / \rho_\alpha^0(r)] dr \equiv \int \Delta S[\rho; r] dr \equiv \Delta S[\rho \mid \rho^0].$$

K „entropickému světu“ teorie informací se ještě vrátíme při řešení chemické koncepce multiplicity vazeb.

Téma uzavřeme zopakováním myšlenkových pochodů uplatněných při systematickém zpracovávání vstupních informací s cílem získat pokud možno komplexní schéma řešení problému (tak jsme začínali ve 3. tématu). Algoritmické řešení úloh je vám blízké z praxe. Do koncepce tohoto výběru zapadá např. hledání reakčních center v molekulách reaktantů.

Příklad algoritmu RECENT:

1. Postupnou fragmentací strukturního vzorce dospět k substrukturám na úrovni $n = 1$.
2. Substrukturám na úrovni $n = 1$ přiřadit odpovídající atomové vektory (AV).
3. U obou atomů jednotlivých atomových vektorů určit jejich valenční stavy (VS).

Počítač řeší úlohu generování substruktur např. pomocí algoritmu GEN:

1. Určí počet vazeb n celistvé molekuly před fragmentací.
2. Vyhledej a uspořádej soubor struktur s n vazbami (celistvých molekul i jejich fragmentů), kterým příslušejí stejné soubory vazeb v tzv. strukturních rodech SF (Structure Families) na úrovni n .
3. Z úrovně n přejdi na úroveň $(n - 1)$ odstraněním marginálních vrcholů a hran (= vazeb) z příslušného SF.
4. Opakuj postup od kroku 2 postupným zmenšováním n , vždy o 1. Jakmile $n = 1$, skonči.

Chemik s určitou erudicí a s nacvičeným chemickým myšlením nosí v hlavě jakýsi prázdný expertní systém. Ten můžeme charakterizovat jeho strukturou:

Obsahuje jistý základ vědomostí („databázi“) a k jejich využívání má uložena pravidla. Ta určují, jak s danými informacemi a poznatky zacházet (mechanismus tvoření závěrů). Pravidla mohou mít i povahu heuristik, založených na empirii nebo na opodstatněných předpokladech – to podle povahy řešeného problému a náročnosti na výsledky. Úkolem jedné části expertního systému, kterou můžeme nazvat interpretem pravidel, je zpracovávat logické důsledky, které plynou z pravidel. Od programu expertního systému se požaduje, aby si v průběhu konsultace mohl tazatel kdykoliv vyžádat vysvětlení dosahu a jasnosti informací – stejně jako při komunikaci mezi dvěma osobami.