

5. Jako jednota protikladných stránek s návazným vzájemným vývojem protikladů v nový systém se analyzuje reakční soustava jako celek

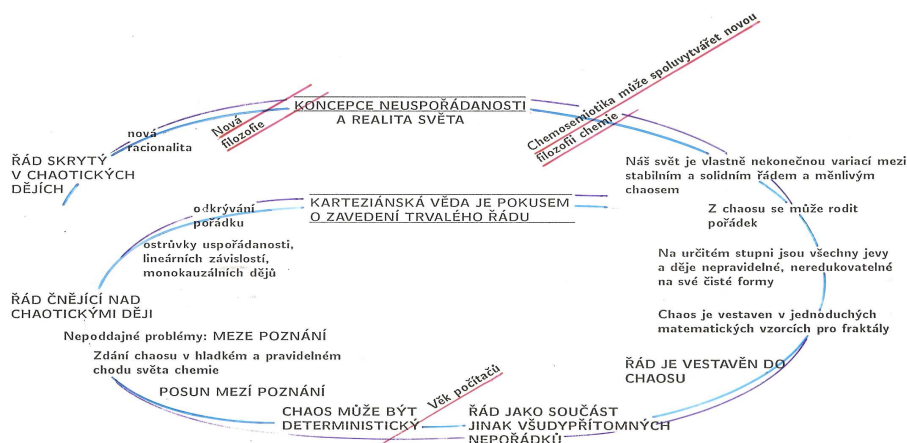
Reakční soustava jako celek je pro řešení na uspokojivé úrovni poznání složitým systémem. Kognitivní vědy ji považují za komplexní systém složitých uspořádaností. V každé takové složité soustavě musíme počítat s jistou neuspořádaností, která narušuje náš přístup k řešení chemických problémů opřený o předpoklad, že fyzikální svět je uspořádaný, determinovaný a podřízený kauzalitě. Čtenář možná nesdílí optimismus autora, že z potřeby dobrat se obecných zákonitostí stavíme obraz chemie na snaze poskládat bezpočet jednotlivých chemických reakcí do balíků, ve kterých se vyznáme díky klasifikační, kauzální a vztahové analýze. Klasifikačním klíčem jsou strukturní podobnost substrátů (MS) spjatá s principem transferability, obecné znaky v povaze a chování reaktantů s výraznými znaky kauzálních korelací, společné a sjednocující znaky reakčních mechanismů (ty samy o sobě nesou další bohatství informací pro hledání a nacházení vztahů), ... a při tomto otevírání studánek v samých počátcích tohoto hledačství jsou primární vztahy donor-akceptorních reakčních center. Abychom se vyznali v takové komplexitě, jsou rozpracovávány systémové přístupy, které umožňují dospět s využitím matematických zjednodušení a zobecnění k uspokojivému obrazu chemického dění. Vznikl velice užitečný obor na pomezí chemie a matematiky, **matematická chemie**. K nenumerickým prostředkům matematiky patří topologie a teorie grafů. Grafy jsou abstrakcemi a v tomto excerptu se zmíním o jejich využití, které odpovídá soudobým metodám rozvoje poznání: systém se rozkládá na stále jednodušší subsystemy, až se dospěje ke svým způsobem „konečným prvkům“. V rozvíjeném modelování – a o nic jiného nejde – ty prvky samy jsou pochopitelně snáze modelovatelné a také jejich vzájemné působení a ovlivňování je možno modelovat a řešit méně náročnými prostředky.

Model vždy musíme chápat jako *zobrazení*. Otázka se týká toho, co se zobrazuje a jak vypadá zobrazovací funkce.

Používání pojmu model v přírodovědě 19. století je ovlivněno novou nutností - hledat podle Planckových slov „fyzikální obraz světa“. Model se stává čímsi, čím operujeme místo obtížně nebo složitě zachytitelné skutečnosti; později něčím, co přenášíme z jednoho oboru do druhého (mechanický model optiky, hydrodynamický model kvantové mechaniky, matematický model chemie, ...); pak se model stává i tím, co supluje „více stejného“ v kondenzovaném skeči; a konečně tím, pomocí čeho konkretizujeme a sjednocujeme náš obraz přírody, v našem případě obraz chemie.

Co je důležité vědět: že mezi modelem vyvozených reakcí a reálem je cosi, co funguje jako **regulace**. Když každý prvek systému ovlivňuje všechny ostatní, může se v následujícím stadiu stát takřka cokoli (to samozřejmě jen z daného podprostoru řešených procesů. To je důvod, proč jsou takové systémy citlivé i na malé podněty, na nepatrné změny, změny vnesené do systému zevnitř i zvenčí. Přesto, že se tu prosazuje lokální kauzalita a jednoznačná určenost každého stavu předchozím stavem (determinovanost), s každým dalším krokem slábne možnost určit okamžitý stav

z počátečních podmínek. V tom se prosazuje obraz deterministického chaosu. Tomu věnujeme několik zmínek. Jen si naznačíme perspektivy dalšího rozvoje chemického poznání.



Komentář

k futurologickému schématu: počátek hledejte v bloku KARTEZIÁNSKÁ VĚDA; o ní víte, že kartezianismus je učení založené na racionalismu, názoru o poznatelnosti všeho, o neomezených možnostech lidského rozumu. Ve stati 3.5 jste mohli číst stanovisko přírodovědce, začínající souhlasem s tézí, že cílem je obecné poznání a cesta k němu vede přes jednotlivosti. Že na této cestě nachází řád, který je poznatelný. Že fyzikální svět je strukturovaný, uspořádaný a determinovaný. Přírodovědec se přesvědčuje na každém kroku, že v přírodě platí zákonitosti, ty jsou vyjadřitelné matematickými vztahy, studuje systémy jako monokauzální, vratné, uzavřené, v nichž nachází rovnovážné stavy. Ovšem – setkává se s odchylkami v nelinearitě kauzálních vztahů. A o těch vypovídá prognostická vývojová spirála v pokračování heslem ŘÁD JAKO SOUČÁST JINAK VSUDYPŘÍTOMNÝCH NEPOŘÁDKŮ. K tomu dalšímu cestování po spirále ještě dojdeme. V předchozí části se ale pohybujeme se zdůvodněnou jistotou, takže mohu pokračovat v rozpravě. Ostatně nás k tomu navádí i známý výrok filozofa Karla Poppera *Kdo věří ve vnější svět, nutně věří, že existuje spíše kosmický řád než chaos: to je věří v existenci pravidel, zákonitostí a řádu.*

Rozpravu v páté stati rozčleníme do položek operujících s těmito pojmy:

REAKČNÍ CENTRA

POVAHA A PODSTATA INTERAKCÍ



DETERMINUJÍCÍ ČINITELÉ

Filicita jako výměna informací mezi reakčními centry

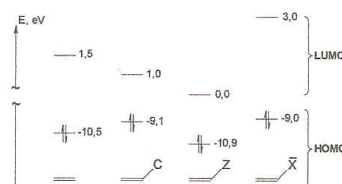
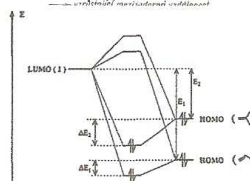
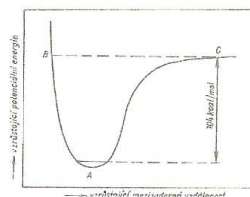
Přitahování a repulze v prostoru – donor-akceptorní vztahy

Symbióza hraničních orbitalů

Funkční vztahy mezi faktory ovlivňujícími interakce

Katalytické vztahy

$$\delta(\Delta S [\{\rho_\alpha\} | \{\rho_\alpha^0\}]) - \sum_\alpha \eta \lambda_\alpha \int \rho_\alpha dr = 0$$



V našem pokusu dopátrat se faktorů, které intervenují na počátku vytvoření vztahů mezi reakčními centry eduktů, se řídíme Descartovým druhým pravidlem, které radí *rozdělit každou nesnáz na tolik částí, kolik je možné a kolik je zapotřebí, aby bylo možno problém co nejlépe vyřešit.* Proto se nejprve pokusme propátrat se k prvopočátkům vztahů a návazně se soustředíme

na činitele uplatňující se svými vlivy na další průběh elementárních interakcí mezi reakčními centry eduktů. Nazveme je

URČUJÍCÍ A OMEZUJÍCÍ ČINITELE

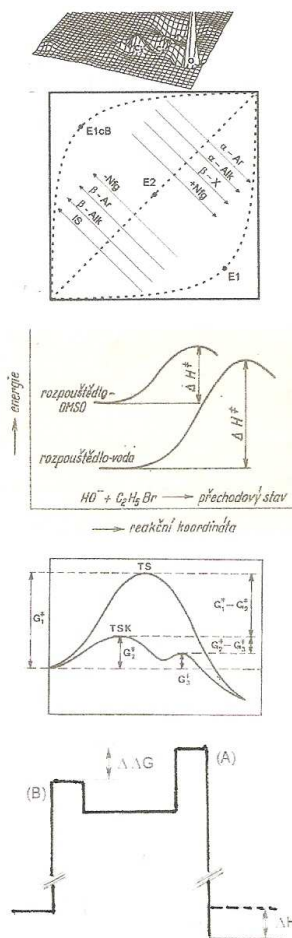
Stabilita eduktů při interakci

Ovlivnění reakčních center
Substituenty

Efekty rozpouštědel

Ovlivnění reakční rychlosti
katalyzátory

Termodynamická a/nebo
kinetická příhodnost či
obstrukce



V tomto tématu, máme-li dodržet sekvenci diktovanou metodologií myšlenkové analýzy procesu řešení chemických problémů, se obsahově mnoho nového nedozvíte: můžete stránky prolístat zběžněji a všimnout si hlavně glos vystřížených z kognitivních věd. Metodologii chemie ovšem musíme rozvíjet v intencích poznávacího procesu, který má informační stránku obsahující strategické informace (o konkrétních objektech, o vazbách, o podstatě chemických procesů) a návody k postupu řešení, má svoji dynamiku poznávacího procesu (o hledání příčinných vztahů mezi prvky, o analýze chování subsystémů a systému jako celku), a který obsahuje také postup modelování problémové situace (je o vytvoření fungujícího modelu pro řešený systém, o poznání mezí jeho platnosti a o posouzení možností jeho aplikací na další systémy). Tím také vysvětlují, proč – pokud to srozumitelnost kontextu dovolí – budou obecně známá (nebo povědomá) fakta většinou psána *petitem*.

5.1 Posuzuje se povaha a výsledek interakcí hraničních orbitalů eduktů – substrátu a reagentu a možnost řízení děje hraničními orbitály nebo nábojem na jednotlivých reakčních centrech strategického atomového vektoru.

Už několikrát jsme si naznačili nápoděť na otázku co je na počátku změn, které způsobují, že se mezi dvěma reakčními centry - eduktu a reagentu - rozběhne proces reorganizace elektronů, který vede reakční soustavu k produktům. A zdá se, že bude

nejvhodnější hledat odpověď v komunikačním systému rozpracovaném **teorií informací** (navazujeme na závěr předchozího tématu): Komunikační kanály pro tok elektronů z dárce k příjemci, od donoru k akceptoru, vedoucí ke spojení dvou molekulových fragmentů – aim, atomových vektorů – vedou ve svém výsledku ke zformování chemické vazby.

Moderní informatika hledá inspiraci v živé přírodě a paradigmatu formulovaná pro životní děje implementuje úspěšně v nových algoritmech a metodách v přírodních vědách, a jí formulované **evoluční algoritmy** se staly mostem mezi exaktními přírodovědnými obory a vědami o živé přírodě. Evoluční algoritmy se staly také základními prostředky moderní numerické matematiky při řešení složitých optimalizačních problémů. Můžete je chápat jako abstrakci a formalizaci Darwinovy evoluční teorie (Kvasnička 2008), založené na přirozeném výběru, a naše analogizace evolučních procesů v chemii, počínající výměnou informací mezi HOMO (SOMO) jako dárce elektronů a LUMO (SOMO) jako jejich příjemcem, a vedoucí posléze k samoorganizaci v chemické biologii a ke samosdružování stavebních jednotek v supramolekulární celky, se vám nemusí zdát až tak metaforickou. Ostatně chemici už před lety doplnili svůj slovník o pojem filicita (ř. mít v oblibě, vytvářet vztahy) a texty se hemží výrazy nukleofilicita, elektrofilicita, nukleofilní katalýza, mechanismus elektrofilní substituce apod. Před chvílí jste čtli heslo filicita jako východisko výměny informací mezi reakčními centry. Má vypovědět o tom, že podstatou této výměny informací je – jak jsem už uvedl – informační entropie, spjatá s energetickými parametry. V teorii informací je ústředním činitelem zpráva: v aplikaci na chemii je analogizována s elektronovou hustotou. Speciální formou přenosu entropie je předání informace, zprávy; v chemickém obrazu jde o tok elektronů, přenos elektronů (*ET*), a zprávu zprostředkuje valenční stav atomu, VSA. Pokles entropie provází vytváření stabilnějšího útvaru (to naznačuje obrázek na straně 51) a elementární proces, spjatý s reorganizací elektronových hustot, vede v těchto intencích systém do stavu, který je relativně stabilní (STAB).

Uvažujme infinitesimální přenos náboje dN_{CT} v AB systému, izolovaném od okolí, kdy $N = N_A - N_B = \text{konst.}$: $dN_A = -dN_B = dN_{CT} > 0$). Výrazný podíl množství CT , N_{CT} , v této informačně teoretické reprezentaci je definován derivací

$$\delta\Delta S/\delta N_{CT} = \sum_{\beta} (\partial N_{\beta}/\partial N_{CT})(\delta\Delta S/\delta N_{\beta}) = F_A - F_B \equiv \mathcal{F}_{CT} = \int \{ [f_{A,A}(r) - f_{A,B}(r)] S_A(r) + [f_{A,B}(r) - f_{B,B}(r)] S_B(r) \} dr \equiv \int \{ f_A^{CT}(r) S_A(r) + f_B^{CT}(r) S_B(r) \} dr$$

Je-li $\mathcal{F}_{CT} = 0$, dospěl systém do informačně teoretické rovnováhy; nenulová funkce \mathcal{F}_{CT} spouští spontánní přenos náboje, až dojde k rovnovážnému rozložení elektronů mezi donorem a akceptorem. Pokud vám to připomíná afinity v termodynamice, které usměrňují nevratné procesy, je to korektní srovnání.

Posuďme soustavu představovanou subsystémem donor (B) – akceptor (A). Podle Nalewajského lokální faktory $\omega^0(r)$ určující lokální příspěvky subsystému, a globální Fukuiho funkci ff , jsou paralelou rovnosti mezi korespondentními podíly elektronových hustot. Vztahem

$$\Phi_{\alpha}^0(r)/\Phi_{\alpha}^H(r) = f^0(r)/f(r), \text{ kde } \alpha = A, B$$

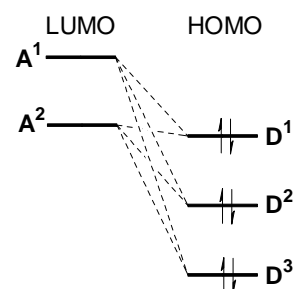
je dáno, že pro všechny Hirschfeldovy subsystémy je poměr jejich ff v atomovém vektoru A-B nezávislý na subsystémech a je dán pouze poměrem odpovídajících globálních ff . Pro daný bod v prostoru všechny subsystémy v A-B mění své ff relativně k ff v A^0-B^0 promolekuly. Takže reakční centrum s lokální měkkostí s v referenční promolekule zůstává měkkým i v Hirschfeldově subsystému; to platí i o tvrdých 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).

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.

Interakce hraničních orbitalů reakčních center, uvedené v předchozích schématech, jsou podle poruchové teorie chemické reaktivity řízeny buď nábojem, nebo hraničními orbitaly (FO):

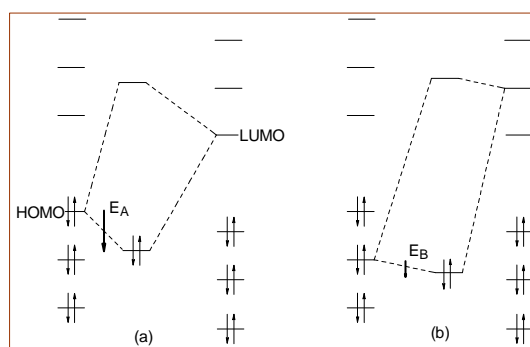
Posoudíme dva elektronakceptorní systémy A^1 a A^2 . Jejich nejnižší neobsazené hraniční orbitaly jsou ve schématu označeny $LUMO^1$ a $LUMO^2$, rozdíl jejich energií je zřetelně zvýrazněn. A^1 má vysokou hustotu kladného náboje na reakčním centru, A^2 nízkou. Jejich partnerskými reaktanty zvolíme tři různé donory s $HOMO^1$, $HOMO^2$ a $HOMO^3$. Hustota záporného náboje na nich klesá v pořadí $D^3 < D^2 < D^1$. Z rozdílů energií $|E^{LUMO} - E^{HOMO}|$ vyvodíme následující závěry:



Vůči A^1 roste reaktivita donorů v pořadí $D^1 > D^2 > D^3$ při uplatnění řízení jejich reakcí nábojem, vůči A^2 mohutní poruchy (a tedy vzrůstá reaktivita) v řadě $D^3 > D^2 > D^1$ při řízení reakcí hraničními orbitaly.

Když je reakční centrum A^2 součástí složitější struktury a má k dispozici antivazebný orbital, může vhodně zvolený partnerský donor při malém rozdílu energií $|E^{LUMO} - E^{HOMO}|$ populovat orbital, na němž dojde k výměnné reakci místo prosté asociace. Orbitály D a A totiž nemusí být pouze nevazebné: Částice s delší životností získávají obvykle strukturu, v níž se počet vazebných MO vznikajících rovná počtu dvojic valenčních elektronů v systému. Jestliže struktura dá vzniknout nevazebným MO, ty jsou pak částečně nebo úplně populovány – takže HOMO může mít charakter jak vazebného, tak nevazebného MO (nevazebného zejména u jednoatomových částic). Podobně může být orbital LUMO antivazebný nebo nevazebný (opět disponují nevazebným MO zejména jednoatomové reaktanty).

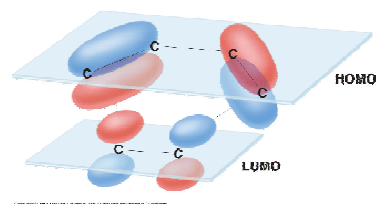
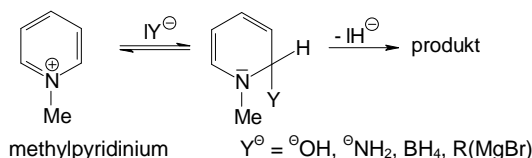
Z hodnocení interakcí hraničních orbitalů plyne představa hnací síly chemických reakcí: je jí delokalizace valenčních elektronů, která vede k soustředění elektronové hustoty $\rho(r)$ do oblasti mezi reakčními centry. Impuls k přesunu elektronů z donoru na akceptor hledáme v rozdílu jejich elektronegativit ve výchozím stavu.



Je-li rozdíl energií FO $|E^{HOMO} - E^{LUMO}|$ malý a příspěvek kovalentní energie (míra překryvu orbitalů symbolizovaná β) k vazbě velký, coulombický repulzní term mezi atomy (Γ) malý a polarizovatelnost (α) velká, je reakce řízena hraničními orbitaly (a). V případě velkého rozdílu energií FO, $|E^{HOMO} - E^{LUMO}| > 0$, převažuje příspěvek iontové energie (ΔE_{Γ}), polarizovatelnost je malá, míra překryvu AO (β) rovněž malá, pak o reakci (za b) mluvíme jako o procesu řízeném nábojem.

V literatuře můžeme nalézt příklady – třeba ten o nukleofilní substituci na pyridinovém iontu:

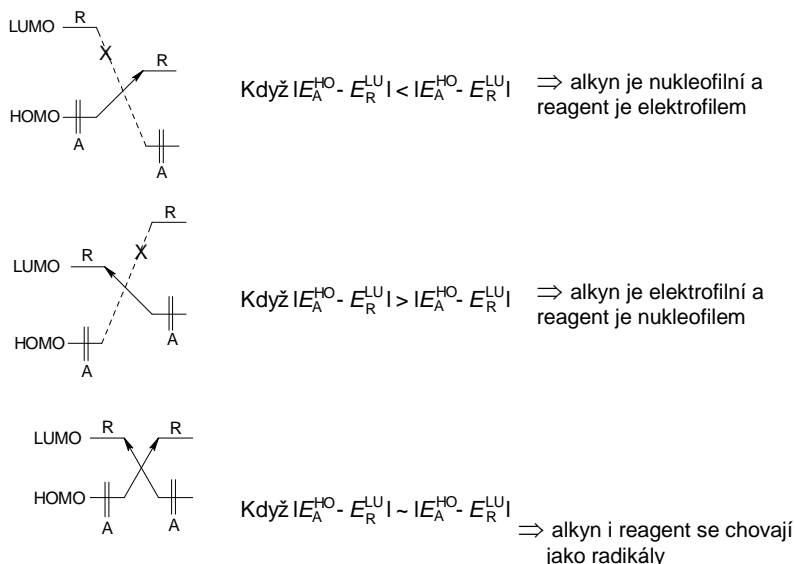
V molekule pyridinového kationtu musíme čekat interakce s nukleofily na atomech C-2 a C-4. Celkový elektronový deficit na nich nám napovídá, že reakce řízené nábojem \equiv s tvrdými nukleofily budou probíhat přednostně v α -poloze. LUMO se podobá Ψ_4^* benzenu, je ovšem polarizovaný atomem dusíku: to snižuje koeficient na atomu C-3 a koeficient na atomu C-4 je pak větší než na atomu C-2. To je důvod pro předpokládané ataky polohy C-4 měkkými nukleofily při reakcích řízených hraničními orbitaly, FO. (Moore, 1997.)



Schematizované interakce orbitalů HOMO buta-1,3-dienu s LUMO ethenu

V uvedených souvislostech je srozumitelná představa, že elektrony reakčního centra donoru by sotva mohly být přitahovány a přijaty reakčním centrem akceptoru, kdyby ten neměl AO případně MO s vlastnostmi oblasti, ve které jsou takové přitažlivé interakce možné. Všimněte si u prvních deseti prvků periodické soustavy počtu obsazených a neobsazených, vakantních AO.

O důsledcích vztahů energií hraničních orbitalů například alkynů (A) a jejich potenciálních reagentů R můžeme na příkladu alkynů vyslovit tato tvrzení:



Senet uvedl už v roce 1997 významný poznatek o vztahu mezi energiemi FO a jejich tvrdostmi: Chemická tvrdost η molekul má v sobě „zakódovanou“ interakční energii elektronů v hraničních orbitalech (HOMO, LUMO, SOMO), zatímco derivace Kohnova-Shamova potenciálu, vztahujícího se na počet elektronů, vystihuje „vnořenou“ lokální tvrdost, která je mírou lokální reaktivity molekul. Rovněž platí, že tvrdost dvou interagujících reakčních center v sobě nese předpoklady interakcí mezi HOMO a LUMO orbitalů. (Vztah aplikoval na Thomasův-Fermiho model.)

Tím můžeme uzavřít nakročení k analýze, která má vyústit v prognózy chování konkrétních systémů při chemických reakcích. Budeme se k nim propracovávat z odrazového můstku, Koopmansova teorému $E^{\text{HOMO}} \approx IP$ a $E^{\text{LUMO}} \approx EA$.

5.2 Směrování teorií k odpovědi na otázku proč probíhají chemické reakce.

Zákony zachování nás vedou k přesvědčení, že celková energie vesmíru je konstantní, ovšem je zřejmé, že energetický obsah části vesmíru, kterou oslovujeme jako chemii, se mění. Je pět proměnných – tlak, objem, teplota, hmotnost a energie, a několik dalších veličin a vztahů, které od těchto veličin odvozujeme nebo je na základě oněch pěti proměnných umíme definovat. K obecným závěrům o nich patří myšlenka teplotní rovnováhy a myšlenka zachování energie. Třetím přijatým závěrem je princip říkající, že všechny procesy které probíhají v izolovaném systému o konstantním objemu směřují ke zvýšení neuspořádanosti v systému.

Snad bude účelné připomenout si tři typy systémů: Izolované jsou takové systémy, které zůstávají neovlivněny vnějšími vlivy. To platí především o nemožnosti výměny energie a hmotných částic s jinými systémy. Uzavřené systémy nemohou vyměňovat s jinými systémy hmotné částice, mohou však získávat nebo ztrácet energii. Otevřené systémy pak mohou vyměňovat s jinými systémy jak hmotné složky, tak energii. Tyto systémy a jejich změny popisuje chemie využitím souboru proměnných, které lze snadno a přesně měřit i ovlivňovat. To je oněch pět proměnných. Shrňme:

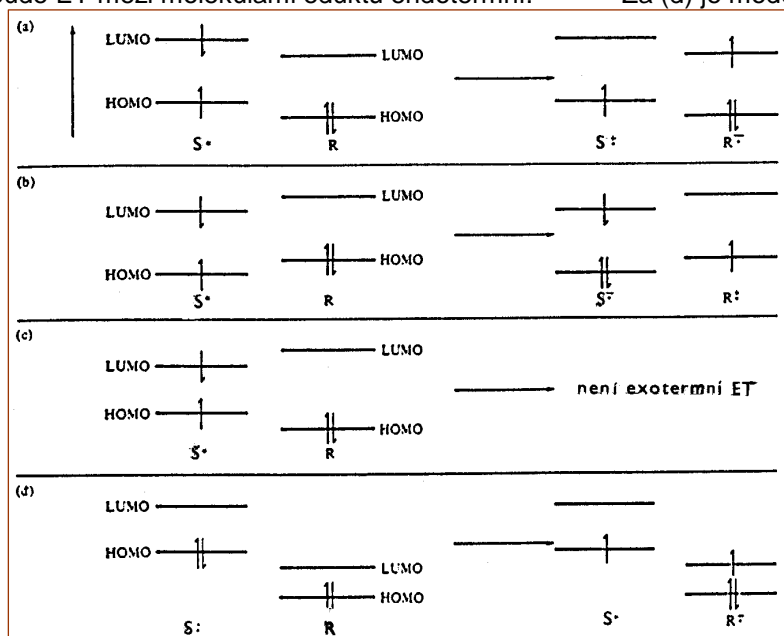
System	zůstává konstantní	kritérium pro směr změny
izolovaný	energie a objem	neuspořádanost ~ entropie spěje k maximu. ΔS je kladné
uzavřený	tlak a teplota	volná energie spěje k minimu. ΔG je záporné
otevřený	neexistují jednoduchá obecná kritéria. Obecně se neustavuje rovnováha. Změny probíhají tak dlouho, dokud dochází k ubývání nebo růstu hmotnosti nebo energie nebo obou veličin současně.	

Parr v teorii DFT uvažuje o molekule jako o jednoduchém termodynamickém systému. V popisu elektronů v molekule jako „nehomogenního elektronového plynu“ jde o termodynamický popis, který je analogií úvah a postupů klasické termodynamiky. V ní má pro makroskopické systémy zásadní postavení Gibbsův chemický potenciál: shodně s jeho uplatněním formuluje teorie DFT představu o míře tendence rozptýlit se vlivem měnící se hustoty vnějšího pole. Teorie informací řeší prvky lokálního termodynamického popisu chemické rovnováhy parcelací molekulárních hustot.

Fenomenologické vyjádření hustot rovnovážného subsystému (Hirschfeld) v intencích termodynamické interpretace teorie DFT formuluje tři postuláty a rozvíjí jejich implementaci: 1. V rámci všech možných parcelací ρ v ρ_A a ρ_B pro hledané referenční $\{\rho_\alpha^0\}$ a ρ^0 existují dílčí rovnovážné rozklady, které jsou plně charakterizovány ρ a referenčními hustotami. 2. Existuje funkce nazvaná pokles informační entropie S pro extenzivní parametry $\{\rho_\alpha\}$ systému sestávajícího z AB, definovaná pro všechny rovnovážné parcelace ρ . Hodnoty shrnuté $\{\rho_\alpha\}$ minimalizují S přes různě rozložené rovnovážné stavy. 3. Pokles entropie S systému AB a jeho hustoty $s^k(r)$ jsou aditivními vlastnostmi všech složek ze kterých systém sestává.

Ve 3. stati (str. 55) jsme si připomínali poznatky o energetické a termodynamické stránce vytváření reakčních center. Pak jen tyto poznámky:

Aktivační energie se obvykle snižuje s rostoucí exotermičností reakcí, a tak je přenos elektronu, ET , snazší mezi základním stavem molekuly a excitovaným stavem než mezi dvěma molekulami v základním stavu. Sledujeme schéma. V části (a) je LUMO obsazený jedním elektronem v excitovaném stavu (S^*) energeticky výš než neobsazený LUMO molekuly R v základním stavu: převod elektronu z excitované molekuly je exotermní. Za (b) je znázorněna kombinace, kdy HOMO obsazený jedním elektronem v excitované molekule leží níže než plně obsazený HOMO molekuly v základním stavu: přenos elektronu do excitované molekuly je exotermní. Pouze v situaci (c), v níž má HOMO excitované molekuly nižší energii, ale i LUMO ležící níže než v molekule R v základním stavu, bude ET mezi molekulami eduktů endotermní. Za (d) je modelován případ interakce dvou molekul v základním stavu: exotermní průběh by měl děj, kdy HOMO donoru má vyšší energii než LUMO akceptoru; ET bude izoenergetický, vedoucí k vibračně excitovanému stavu, který rychle relaxuje. Jsou-li $E(D/D^+)$ oxidační potenciál donoru a $E(A/A^-)$ redukční potenciál akceptoru, pak platí $\Delta^0G = E(D/D^+) - E(A/A^-)$. Δ^0G bude mít zápornou hodnotu při $E_{red}(A) > E_{ox}(D)$.



Průběh by měl děj, kdy HOMO donoru má vyšší energii než LUMO akceptoru; ET bude izoenergetický, vedoucí k vibračně excitovanému stavu, který rychle relaxuje. Jsou-li $E(D/D^+)$ oxidační potenciál donoru a $E(A/A^-)$ redukční potenciál akceptoru, pak platí $\Delta^0G = E(D/D^+) - E(A/A^-)$. Δ^0G bude mít zápornou hodnotu při $E_{red}(A) > E_{ox}(D)$.

Přenos elektronu mezi reaktanty S a R. (a) Donor S je elektronově vzbuzený, (b) S je akceptor a elektronově excitovaný, (c) mezi elektronově excitovanými S a R není přenos elektronu exotermní, (d) S v základním stavu je donorem.

Druhým činitelem je pravděpodobnost výsledného stavu (míra uspořádanosti v konečném stavu). Funkce, kterou vyjadřujeme míru neuspořádanosti systému, je entropie (S^0); její změna je $\Delta^0 S$. Entropii můžeme přirovnat k počtu stupňů volnosti, do nichž se může rozložit energie molekuly.

Oba základní faktory – úlohu pevnosti vznikajících vazeb (vyjádřenou enthalpií H^0) a míru uspořádání systému (vyjádřenou entropií S^0) – v sobě zahrnuje termodynamická funkce G^0 , Gibbsova energie (volná energie). Gibbsova energie je definována jako rozdíl mezi celkovým obsahem energie (to je enthalpií H^0) a energií nezužitkovatelnou ke konání práce za konstantního tlaku, která je dána součinem entropie (S^0) a absolutní teploty: $G^0 = H^0 - T \cdot S^0$.

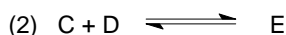
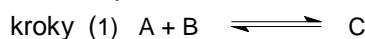
Součin $T \cdot S^0$ reprezentuje energii spojenou s pravděpodobností existence systému při dané teplotě. Při popisu chemické změny sledujeme změny uvedených funkcí, takže prvním a základním principem chemických reakcí je vztah $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$.

Oba základní faktory – úlohu pevnosti vznikajících vazeb (vyjádřenou enthalpií H^0) a míru uspořádání systému (vyjádřenou entropií S^0) – v sobě zahrnuje termodynamická funkce G^0 , Gibbsova energie (volná energie). Gibbsova energie je definována jako rozdíl mezi celkovým obsahem energie (to je enthalpií H^0) a energií nezužitkovatelnou ke konání práce za konstantního tlaku, která je dána součinem entropie (S^0) a absolutní teploty: $G^0 = H^0 - T \cdot S^0$.

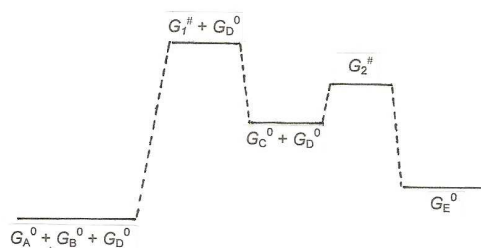
Součin $T \cdot S^0$ reprezentuje energii spojenou s pravděpodobností existence systému při dané teplotě. Při konstantní teplotě a objemu soustavy je průběh samovolných reakcí spojen s poklesem Gibbsovy energie soustavy.

Systém v rovnováze	$\Delta G^0 = 0$
reakce uskutečnitelná	$\Delta G^0 < 0$
reakce neprobíhá samovolně	$\Delta G^0 > 0$

Ve Slovníku pojmů z organické chemie (2000) se můžete dočíst, že na rozdíl od tvrzení řady učebnic nejvyšší bod známého diagramu Gibbsovy energie nemusí nutně odpovídat přechodovému stavu kroku řídicího reakční rychlost. Obecně v následné reakci zahrnující dva



jeden TS musí (obecně) mít vyšší standardní Gibbsovu energii než druhý, nezávisle na koncentraci reaktantu D v systému. Ovšem hodnota této koncentrace určuje, který z kroků bude řídicí rychlost děje. Když určité koncentrace, které můžeme měnit, vybereme jako standardní stav, pak krok řídicí rychlost bude ten, který má nejvyšší hodnotu ΔG .



Následující příklad je ukázkou využití Gibbsovy slučovací energie při srovnávání v seriích sloučenin: Termodynamické kritérium jako podmínka nutná, ne však postačující pro srovnání chování posuzovaných uhlovodíků v hodnotách $\Delta^0 G_{sl}$

<chem>CH3CH2CH3</chem>	<chem>CH3CH=CH2</chem>	<chem>C1CC1</chem>	<chem>C1CCC1</chem>	<chem>C1CC(C)C1</chem>	
-23,4	62,7	104,1	104,1	286,1	kJ.mol ⁻¹

je seřadilo z hlediska jejich termodynamické stability. Energeticky nejbohatším je cyklopropan.

Hodnoty slučovacích tepel $\Delta^0 H_f$

<chem>CH3CH2CH3</chem>	<chem>CH3CH=CH2</chem>	<chem>C1CC1</chem>	<chem>C1CCC1</chem>	<chem>C1CC(C)C1</chem>	<chem>C1CCCC1</chem>	
-104,2	20,6	53,3	26,5	-77,7	-123,9	kJ.mol ⁻¹

sblíží acyklické alkyly se středními kruhy cykloalkanů a malé kruhy (cyklopropan, cyklobutan) s alkyly.

Také cesta reakční soustavy od eduktů k přechodovému stavu má jednoduchý popis: Za předpokladu, že rychlostní konstanta k reprodukuje jednoduchý reakční krok, je Gibbsova aktivační energie ΔG^\ddagger definována (v teorii absolutní reakční rychlosti) tímto vztahem:

$$\Delta G^\ddagger = -2,3RT(\log k - \log T + \log^N A^h/R).$$

Rovnici berme jako formální analogii definice ΔG^0 :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = -2,3 RT \log K.$$

Podobně jako u rovnováh, navrhuje Parr zavést i do kinetiky operátor δ a definovat relativní

rychlostní konstantu a relativní Gibbsovu aktivační energii

$$\delta \log k = \log k/k^0,$$

$$\delta \Delta G = -2,3 RT \log K/K^0.$$

V souladu s rovnicemi pro $\delta \Delta G^0$ a $\delta \Delta G^\ddagger$ mohou být všechny údaje o reaktivitě svedeny k parametru ΔG^0 a ΔG^\ddagger .

Parr také v této souvislosti poukazuje na spojitost teorie vlnové funkce s teorií DFT: Hohenbergova-Kohnova teorie funkcionálu elektronové hustoty, DFT, je renormalizací Schrödingerovy teorie, i když je považována za její alternativní teorii. Podobně jako některé další teorie, získala přednost svou kvantitativní přesností, úsporností popisu, jednoduchostí interpretace a souvztažností s klasickými představami chemie. Nalewajski dodává, že kromě entropického vzhledu do vzniku chemických vazeb nabízí teorie informací významnou reprezentaci entropie, komplementární s reprezentací energie kvantovou mechanikou.

5.3 Další informace o podstatě chemických reakcí je třeba hledat v odpovědích na otázku jak probíhají

Informačně bohatou odpověď poskytuje dešifrování **struktury přechodového stavu reakce**.

Nepřímou a dosud nejpobulárnější metodou odhadu přechodového stavu jsou lineární vztahy změn volné energie v různých modifikacích; plochy potenciální energie jsou počítány řadou sofistikovaných metod. Experimentální sledování dynamiky atomárních změn, probíhající v chemických a biologických systémech (rychlostí větší než 10^{-13} s^{-1}), je možné při časovém rozlišení femtosekund (10^{-15} s), kdy přestává platit princip neurčitosti: dají se tak přímo pozorovat procesy vzniku a zániku kovalentních, iontových, kovových a van der Waalsových vazeb, detailní pohyby atomových jader, které trasují průchod systému přechodovým stavem.

Významnou metodou je femtochemie. Jako část reakční dynamiky se zabývá elementárním děním při zániku a vzniku chemických vazeb na časové škále atomárních pohybů. V podmínkách „snímkování“ ~ několika desítek femtosekund mohou být molekulární pohyby zachyceny jako ve filmu, záběr za záběrem. Reakce je nastartována v molekulárním paprsku intenzivním femtosekundovým laserovým pulsem a tak je umožněno překrytí stavů kmitání s pevnými fázovými vztahy; tím se spustí synchronizovaný pohyb všech zúčastněných molekul a pomocí druhého laserového pulsu je možné prokázat molekuly při průchodu nestabilním meziproduktem. Změnami vlnových délek se dají „ohmatat“ různá místa podél reakční koordináty a plocha potenciální energie v okolí přechodového stavu.

V běžné praxi jsou zatím experimenty orientovány na rozlišení mezi možnými reakčními mechanismy. V podstatě může být chemická reakce popsána jako sekvence součinných elementárních kroků, zpracovaných teoreticky MO teorií. Dnes jsou výpočty geometrií a termodynamických a kinetických energií velmi přesné. Porozumění elementárním dějům předpokládá znalost souvislosti rychlosti reakce (kinetiky) s hnací silou změn (termodynamikou) a k tomu patří všechny odpovídající proměnné, zejména stereoelektronové faktory a vlivy okolí.

Rychlost chemické reakce je přímo a nejpřesněji definovanou pozorovatelnou veličinou vypovídající o reaktivitě daného systému. Rozumí se jí rychlost přeměny přechodového stavu v reakční produkty; závisí na jeho koncentraci.

Rychlostní konstanta k je funkcí konstanty rovnováhy mezi aktivovaným komplexem a výchozími látkami, a četností, již aktivovaný komplex prochází v časové jednotce potenciální bariérou. Rychlostní konstanta k se získá ze směrnice příslušné lineární závislosti, která je funkcí koncentrace za definovaných reakčních podmínek (T , p , rozpouštědla atd.).

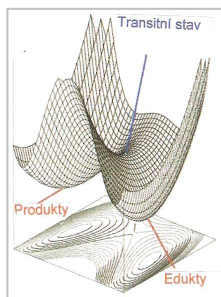
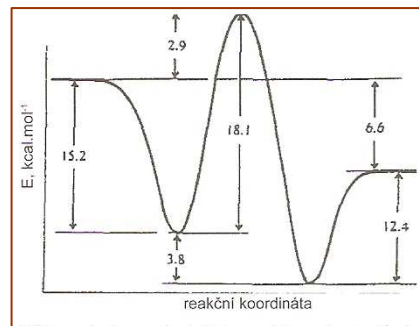
Podobně jako rovnovážná konstanta K_r , je také rychlostní konstanta k charakteristická pro každou jednotlivou reakci. Její hodnota závisí na reakčních podmínkách a jmenovitě na reakční teplotě (jak plyne ze vztahu $k_r = (k/h) (T) \exp(-\Delta G^\ddagger/RT)$).

V Eyringově rovnici nacházíme v exponenciálním členu Gibbsovu aktivační energii ΔG^\ddagger a čteme také symbol teploty. Tento term představuje podíl molekul majících postačující energii a optimální orientaci pro účinné srážky. V kinetických studiích reakcí se setkáváme častěji s Arrheniovou aktivační energií E_a , $k = A \exp(-E_a/RT)$. Arrheniova rovnice je založena na aproximaci, která považuje členy RT a TS^\ddagger za minoritní ve srovnání s termem ΔH^\ddagger . Opakování shrneme:

Gibbsova aktivační energie ΔG^\ddagger je v chemické kinetice významným faktorem. Čím je Gibbsova aktivační energie vyšší, tím významnější je závislost rychlostní konstanty k na teplotě. Aktivační energie E_a udává experimentálnímu chemikovi minimum kinetické energie, které musejí mít edukty k přeměně v reakční produkty.

S rychlostí je spjata teoreticky i experimentálně zjistitelná veličina – reakční bariéra. Změny energie na různých úrovních reagujícího systému dávají odpověď na otázku proč chemické reakce probíhají. Kinetická a termodynamická stránka se kombinují a vyúsťují do celkové bariéry reakcí spojených s přenosem elektronu, protonu, atomu, skupiny (v Marcusově rovnici) v odpovědi na ovlivnění elementárního děje substituenty a okolím.

Na vyobrazení je křivka, kterou popisujeme změnu potenciální energie systému atomů v eduktech a produktech reakce, jako funkce jedné geometrické souřadnice. Té, která odpovídá energeticky nejnepříznivější cestě od eduktů k produktům, tedy podél linie která spojuje cestu nejprudšího sestupu od přechodového stavu (TS) k eduktům a produktům.



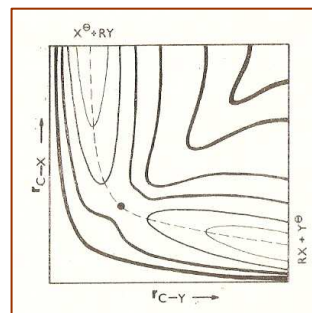
Studium plochy potenciální energie reakčních soustav získává chemik vzhled do podstaty reaktivity sloučenin. V principu jde o nalezení transičního stavu, TS , nebo sedlových bodů, míst o nejnižší energii, kterými musí soustava projít na trase od eduktů k produktům. To je zdroj informací o reakčních mechanismech, aktivačních energiích a reakčních rychlostech, který je propracován v teorii přechodového stavu.

Čtenář má představu energetické hyperplochy, na které je vynesena potenciální energie souboru reaktantů jako funkce souřadnic, představujících geometrii systému.

Jednoduché systémy vystačí se dvěma souřadnicemi; ty charakterizují dvě proměnné, které se mění cestou od eduktů k produktům.

Plocha potenciální energie je v tom případě zakreslena jako jednoduchá vrstevnicová mapa.

Pro složitější systémy se volí jiný výběr dvou koordinát: představu o znázorňování hyperploch v takových případech přibližuje horní vyobrazení. Vrstevnicovou mapu, kterou se začíná každý výklad o přechodovém stavu (TS) na ploše potenciální energie, opakuje schéma vpravo.



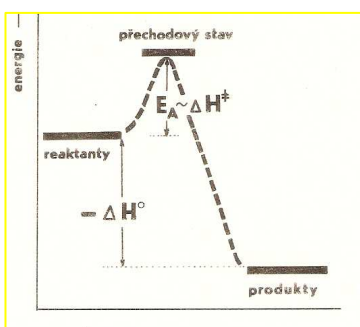
Připomeneme si základní téze přechodového stavu (ještě se k němu vrátíme):

V průběhu reakce musejí molekuly projít transiitním stavem, který má potenciální energii vyšší než je energie výchozích a výsledných látek.

Transiitní stav není reálnou molekulou: sestava s částečně vzniklými vazbami a změněnými valenčními stavy se nachází v oblasti aktivovaného komplexu na *PES*. Znalost *PES* a detailů možných tras vedoucích k produktům je předpokladem pro vyhodnocení reakčního mechanismu.

Protože také volná energie *TS* je vyšší než volná energie eduktů, roste jeho koncentrace s teplotou ($d \ln K/dT = \Delta H^\ddagger / RT^2$) a důsledkem toho roste reakční rychlost.

Přechodový stav je místo na *PES* s největší energií a rozdíl energií mezi ním a reaktanty je aktivační energie (ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger , E_a).



Gibsova aktivační energie je podstatná součást chemické kinetiky. Zahrnuje aktivační enthalpii ΔH^\ddagger a aktivační entropii ΔS^\ddagger . Čím je Gibbsova aktivační energie ΔG^\ddagger vyšší, tím významnější je závislost rychlostní konstanty k na teplotě.

Aktivační energie představuje minimum kinetické energie, které musejí mít reaktanty, mají-li se přeměnit v produkty. Z experimentálně získaných vztahů mezi rychlostní konstantou, aktivační energií E_a , frekvenčním faktorem A a teplotou T je při srovnání rychlostí různých reakcí možno formulovat důležité závěry, především o námětech reakčních mechanismů.

Zásadní význam při popisu chemické reakce má nárůst bariéry a vytváření přechodového stavu. Gásquez ukázal na jednu z důležitých stránek těchto kroků: že aktivační energie reakce závisí na rozdílu mezi tvrdostí výchozího stavu eduktů a tvrdostí přechodového stavu a že tyto dvě kvantify mohou být vystiženy měkkostí reagujících molekul a měkkostí molekulárních fragmentů charakterizujících přechodový stav. Konstanta úměrnosti, která vyjadřuje měkkost *TS* poskytuje informaci o struktuře a „těsnosti“ formace *TS*. Protože reakce směřují ke stavu, kdy se vytvářejí co nejtvrdší formace, hraje významnou úlohu rozdíl vlastních hodnot HOMO a LUMO, jehož hodnota dosahuje minimální velikosti v přechodovém stavu. V intencích teorie funkcionálu elektronové hustoty (DFT) je rozdíl těchto energií dán vztahem

$$\Delta E_{\text{akt}} = E_{\text{ts}}[\rho_{\text{ts}}] - E_i[\rho_i] + V_{\text{NN}}^{\text{ts}} - V_{\text{NN}}^i;$$

přechodový stav je charakterizován elektronovou energií E_{ts} , vnějším potenciálem $v_{\text{ts}}(r)$, elektronovou hustotou $\rho(r)$ a chemickým potenciálem μ_{ts} , tyto veličiny výchozího stavu jsou indexovány i . Kvantity $V_{\text{NN}}^{\text{ts}}$ a V_{NN}^i vystihují repulsní energii jader v *TS* a ve výchozím stavu.

5.4 Reakční systém je ovlivňován vnějšími faktory, které vstupují do základního děje zásahy do dynamické rovnováhy nebo reakčních rychlostí.

Při postupném odkrývání faktorů a podmínek, které vedou ke vzniku reakčních produktů, jsme zatím prošli část těch vnitřních hledisek, která spoluurčují chemickou reakci jako entitu, svébytnou a jakoby vypreparovanou jen do svého obrazu. Nemohli jsme se však nezmiňovat o samozřejmé skutečnosti, že všechny dosud zmíněné složky obrazu reakční soustavy jsou ovlivnitelné a ovlivňovány vnějšími faktory. V myšlenkovém procesu poznání se napojujeme do stále širších a nových souvislostí. Tím se dostáváme k nutnosti řešení nových vztahů, které nám objevují i nové významy. Našeho kréda, že věci nabývají svou existenci a podobu jen součinností s jinými věcmi, uplatněné při analýze interakcí hraničních orbitalů spjatých s uplatněním „vnitřních“ participantů v systému, se budeme držet samozřejmě také při rozvíjení vztahů v soustavách obohacovaných o další účastníky. I když to bude přinášet komplikování obrazu, tendujícího k holistickému pojetí světa chemie.

V souvislosti se zamyšlením nad aktivační energií vás samozřejmě napadá **fenomén katalýzy**.

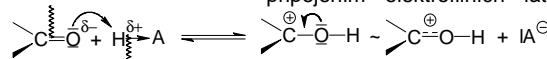
Nejprve zopakují několik základních tvrzení: Výraz pro rovnovážnou konstantu reakce udává vztah mezi rovnovážnými koncentracemi složek, které se na reakci podílejí.

Obecně platí, že změníme-li koncentraci kterékoliv z těchto složek reakční směsi, poruší se dynamická rovnováha. Zvýšení koncentrace složek zvyšuje pravděpodobnost aktivních srážek molekul za jednotku času.

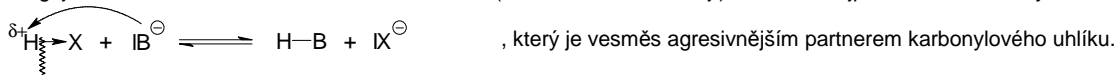
Rychlost reakcí, ve kterých se uplatní přidaná látka, tedy vzroste a souhrn těchto faktorů tedy vzroste, ve výsledném efektu se budou produkty rychleji přeměňovat na výchozí látky a ustaví se nový rovnovážný stav – bude obnovena dynamická rovnováha.

Katalyzátor vstupuje zásadním způsobem do mechanismu reakce a modifikuje reakční cestu tak, že její aktivační energie je menší než aktivační energie nekatalyzované reakce. Tím je dán rozdíl rychlostí reakce nekatalyzované a reakce s katalyzátorem.

A na příkladu si připomenete základní pojmy z teorie katalýzy: Neochotu některých oxosloučenin přijímat na karbonylový uhlík elektrony od nukleofilních reagentů při A_N můžeme paralyzovat připojením elektrofilních látek na n-elektrony karbonylového kyslíku

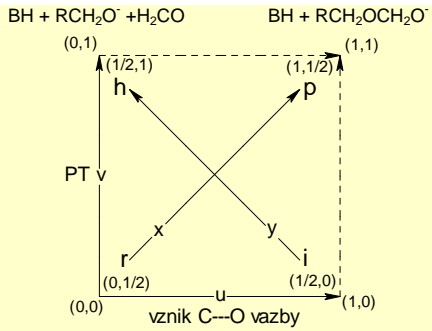
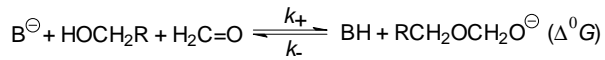


To je princip kyselých katalýz nukleofilních adicí na karbonylovou skupinu. – Dovedeme si představit i obrácený postup na liknavě reagující soustavě: ze slabého nukleofilního činidla (H-O-H, NH_3 , $\text{H-C}\equiv\text{N}$ aj.) uvolníme nejprve bazickou katalýzou anion



Při adici alkoholů na formaldehyd s obecnou bazickou katalýzou probíhají tvorba C-O vazby a přenos protonu, PT , současně nebo součinně:

V modelu dvoustupňového mechanismu



je krok určující rychlost vzniku vazby C-O k_+ , a v obrázku je uveden normalizovanou proměnou \underline{u} ; přenosu protonu pak odpovídá \underline{v} . Upravou se dostane systém souřadnic \underline{x} (propojující reaktanty \underline{r} s produkty \underline{p}), a \underline{y} (spojuje dva intermediáty pro rozkrovaný děj: \underline{i} , když \underline{u} je následován \underline{v} ; \underline{h} , když \underline{v} následuje po \underline{u}). Vztah souřadnic \underline{u} , \underline{v} k souřadnicím \underline{x} , \underline{y} je dán

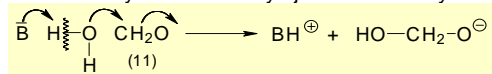
$$x = (v + u) / 2 \quad y = (v - u) / 2 - 1/2.$$

Průběh $\underline{i} \rightarrow \underline{h}$ je disparitní reakce k hlavní reakci $\underline{r} \rightarrow \underline{p}$. Výsledky řešení uvedeného modelu ukazují, že hlavní děj přes transiitní stav, $(\underline{u}^* + \underline{v}^*) / 2$, závisí jen málo na substituentech, zatímco disparitní děj $(\underline{v}^* - \underline{u}^*) / 2$ odpovídá citlivě na změny substituentů R v alkoholech RCH_2OH . (\underline{r} ~ reaktanty, \underline{p} ~ produkty)

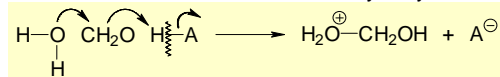
Zobrazeny jsou proměnné vývoje reakce a reakční kroky v rychlost určující fázi mechanismu adice alkoholů na formaldehyd katalyzované bázi.

Přenos protonu, PT , je ve výkladu mechanismů adicí nukleofilů na karbonyl často spojen s krokem A_N (mluvíme o obecně kyselých – obecně bazických katalýz).

Při adici vody na formaldehyd je obecná katalýza bázi



obecná katalýza kyselinou



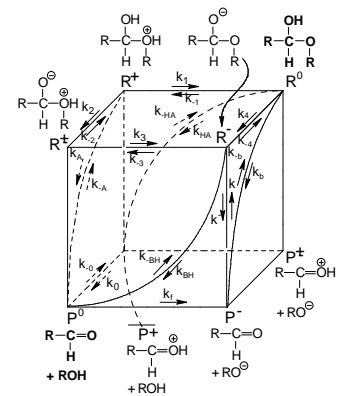
a PT na bázi je endotermický na straně eduktů a

je dána PT na karbonylový kyslík a dochází k němu v bodu reakční koordináty, kde se pK_a dárce protonu a báze, nebo akceptoru a protonu kyseliny vyrovnávají.

Spektrum možných mechanismů, jimiž lze popsat rozklad poloacetalů a hydrátů, operujících se dvěma PT a s elementárním krokem disociace D_N C-O vazby, znázornil obrázkem Jencks.

Kyselá i bazická katalýza jsou rozehrány simultánně. Celá reakce v krocích od rohu R^0 k rohu P^0 je uvedena sekvencí kroků po stěnách nebo uvnitř krychle. Aniž bychom uváděli hodnoty konstant pK_a a k_n (pro formaldehyd a acetaldehyd), bereme na vědomí, že jejich srovnáním lze některé epizody elementárních kroků EPI vyloučit.

Reakční krychle znázorňuje možné mechanismy adice ROH na aldehydy s kyselou a bazickou katalýzou. PT sleduje na horizontálních osách, a vznik/zánik C-O vazeb na vertikálních osách



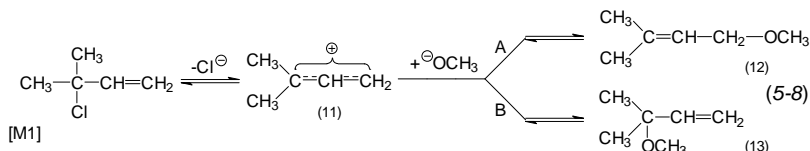
Při kyselé katalýze jsou uvažovány tahy $R^0 \rightarrow R^+ \rightarrow P^0$ a $R^0 \rightarrow P^+ \rightarrow P^0$ (zjištěné intermediáty R^+ a P^+ mají dostatečnou dobu trvání, k_A pro formaldehyd je $1,4 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$; protonovaný acetaldehyd, P^+ , se rozpadá rychle).

Bázemi katalyzovaná reakce postupuje epizodou $R^0 \rightarrow P^+ \rightarrow P^0$ a $R^0 \rightarrow R^+ \rightarrow P^0$. Možná je také dekompozice $R^0 \rightarrow R^+ \rightarrow R^{\pm} \rightarrow P^0$ (při PT s pufrovanými kyselinami a bázemi); naproti tomu epizoda $R^0 \rightarrow R^+ \rightarrow P^+ \rightarrow P^0$ je neschůdná pro mnohé báze, protože obrácená reakce deprotonace nukleofilu v kroku $P^0 \rightarrow P^+$ je příliš pomalá.

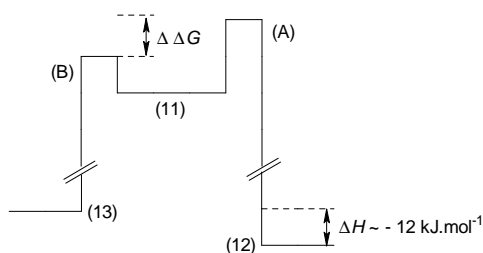
Princip mikroskopické reverzibility napovídá, že model nabízí řešení rozkladu hydrátů, poloacetalů a acetalů i řešení jejich vzniku z aldehydů. Rychlosti a rovnováhy chemických reakcí jsou samozřejmě vnímavé na změny teploty. Jen připomenu, co každý chemik ví o termodynamickém a kinetickém řízení reakce.

Chemie zná chování systémů charakterizované rozdělením na cestu A a cestu B, ve kterých jsou následky přímo úměrné příčinám. Zná i systémy, v nichž následky nejsou přímo úměrné příčinám a matematicky jsou vyjadřovány ve tvaru nelineárních rovnic: takové systémy spadají do domény teorie deterministického chaosu a zmíním je později.

Je řada reakcí, při kterých vznikají dva izomerní produkty, které se liší stabilitou. To je například allylový přesmyk: prochází stadiem karbokationtu, který je atakovatelný nukleofilním reagentem na atomu uhlíku C_1 a C_3 .



Geometrie molekuly nenasyceného etheru (12) naznačuje jeho větší termodynamickou stabilitu (nižší obsah energie) – srovnáme-li jej s izomerní látkou (13): ukazatelem je ΔG .



Při tom musí být $\Delta H > \Delta \Delta G$ mezi přechodovými stavy vedoucími cestou (A) a (B) k produktům (12) a (13):

Energetické poměry při reakci řízené termodynamicky (A) a kineticky (B).

Energetická bariéra mezi karbokationtem (11) a méně stabilním produktem (13) musí být nižší než při přeměně (11) \rightarrow (12). Směs produktů je výsledkem kinetického řízení a její složení obecně neodpovídá termodynamické rovnováze.

Shrňme:

Kineticky řízená reakce je termín, který charakterizuje podmínky (i reakční časy) vedoucí ke vzniku reakčních produktů v poměru relativních reakčních rychlostí paralelních dějů tvorby reakčních produktů; ne v poměru rovnovážných konstant. O kineticky řízené reakci mluvíme v souvislosti se složením reakční směsi, v níž produkty vznikly v jiném poměru než v jakém by byly při dosažení termodynamické rovnováhy.

Při termodynamicky řízené reakci odpovídá poměr zastoupení produktů rovnovážnému stavu.

Termín charakterizuje podmínky, které vedou k reakčním produktům vznikajícím v poměru řízeném reakční konstantou pro jejich transformaci nebo pro přeměnu reakčních meziproductů, vznikajících v kroku řídicím rychlost nebo v kroku následujícím.

5.5 V této fázi rozhodování je vhodné uplatnit dostupné údaje o solvatačních schopnostech jednotlivých složek reakční soustavy a posoudit účinnost příhodných rozpouštědel.

V pozadí naší analýzy je kategorie vzájemného působení příčiny a následku. Také tyto vztahy jsou ovlivněny podmínkami. Sledujeme rozprostření zásadních podmínek, které ovlivňují průběh a výsledek chemických reakcí, a k nim patří charakter a důsledky interakcí reaktantů s rozpouštědly. V tomto opakovacím tématu si připomeneme informace na kvalitativní, případně semikvantitativní úrovni a budeme se informovat o postupech kvantitativních řešení solvatací. V duchu zásad analýzy začínáme určením objektů zájmu:

Ve Slovníku pojmů z fyzikální organické chemie vyhledáme heslo **solvatace**: Je to „jakákoliv stabilizující interakce solutu (nebo jeho části) s rozpouštědlem nebo obdobná interakce rozpouštědla se skupinami v nerozpustných materiálech (tj. iontové skupiny měničů iontů). Takové interakce obecně zahrnují elektrostatické síly a van der Waalsovy síly, a rovněž chemicky specifičtější efekty, jako je vznik vodíkové vazby). Co je tu řečeno ve stručnosti, si budeme postupně upřesňovat. A začnu vložkou pro připomenutí:

Rozpouštědla jsou uspořádána do tří hlavních tříd (podle Parkera):	
<p>NAS (Non-Polar Aprotic Solvents) s podtřídami NPHC (Non Polar Hydrocarbons) a LPHHC (Low Polar Halogenated Hydrocarbons);</p>	
<p>DAS (Dipolar Aprotic Solvents) s podtřídami AD (Aprotic Dipolar), ADH (Aprotic Highly Polar) a EPD (Electron Pair Donors);</p>	
<p>PPS (Polar Protic Solvents): HB (Hydrogen Bonding) a HBSA (Hydrogen-Bonding Strong Associated).</p>	

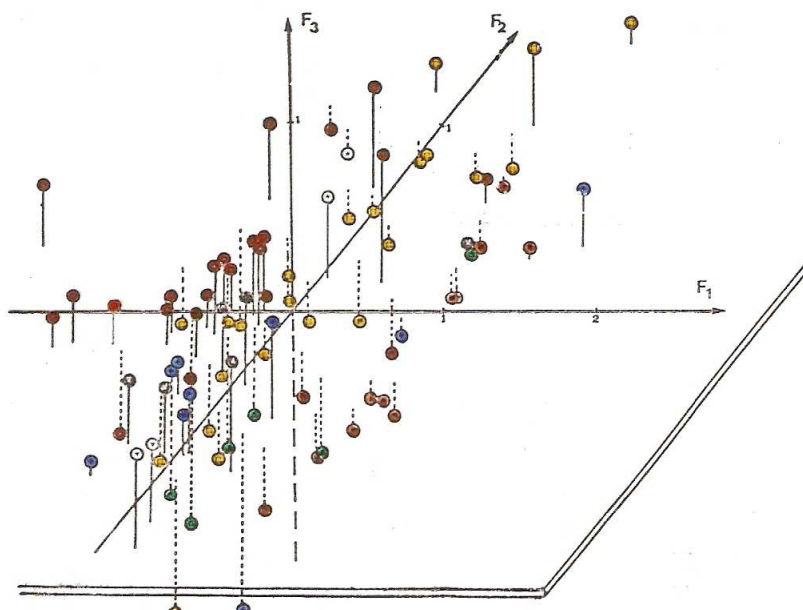
Vliv rozpouštědel na průběh chemických reakcí posuzujeme z hlediska změn rychlosti a rovnováh reakcí využitím parametrů relativní permitivity, viskozity, kohezních sil; kyselosti/bazicity, vodíkové vazby, strukturních vlivů, solvatační schopnosti rozpouštědla. K podklasifikaci SOLV jsou proto využity

(1) Kamletova kolekce solvatochromních parametrů:

P (π^*)	index dipolarity/polarizovatelnosti rozpouštědla, který vyjadřuje schopnost solventu stabilizovat náboj nebo dipól na základě dielektrického efektu;
HBA (β) (Hydrogen-Bond Acceptor)	index bazicit jako míra schopnosti solventu přijmout proton; také k vyjádření síly HBA pevných bazí rozpuštěných v non-HBA rozpouštědlech;
HBD (α) škála kyselosti (Hydrogen-Bond Donor)	popisuje schopnost solventu poskytovat proton do H-vazby mezi rozpouštědlem a rozpouštěnou látkou.

(2) Chastrettova obecná klasifikace rozpouštědel pomocí kvantitativních parametrů:

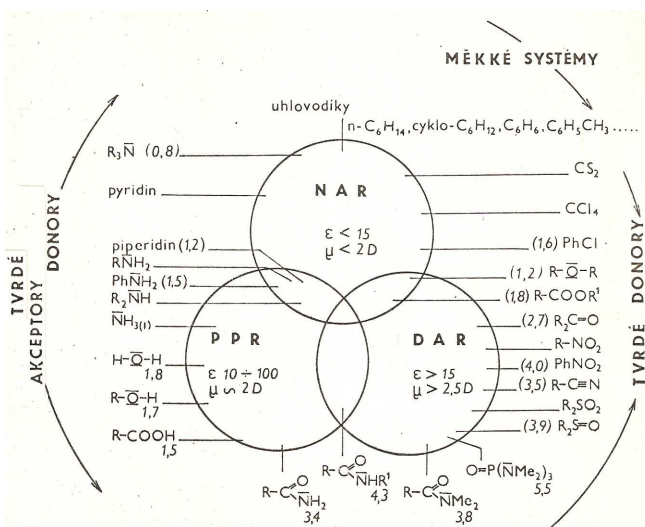
<i>MR</i>	molární refrakce, molekulární objem $x((n^2-1)/(n^2+2))$
<i>DP</i>	dipólový moment molekul;
<i>HP</i>	Hildebrandův parametr (pro vyjádření koheze solventu, jako energie nutné k vytvoření kavity v solventu); dost uspokojivě odpovídá schopnosti solventu tvořit vodíkové vazby;
<i>N</i>	index lomu;
E^{HOMO}	energie hraničních orbitalů (vypočtené EHT metodou); energie HOMO je považována za ukazatel polarizovatelnosti solventu (v modelu je hledán její vztah k měkkosti solventu jako donoru),
E^{LUMO}	energie LUMO odpovídá akceptornímu chování solventu při donor-akceptorních interakcích a souvisí s elektronovou afinitou (v modelu je opět vodítkem pro posouzení měkkosti akceptorního solventu).



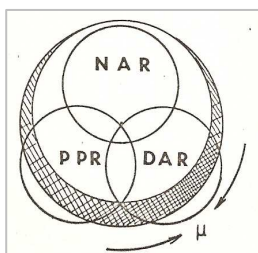
Legenda k Chastrettově klasifikaci solventů: Pro AD, ADH, AHDP žluté čtverečky v kroužcích, HB, HBSA, H₂O červená kolečka, ARA, ARP hnědé vybarvená kolečka v kroužcích. DPE modrá kolečka v kroužcích a (při silnějším rozlišení) různá rozpouštědla černé trojúhelníčky v kroužcích. Tendence jsou v trojrozměrném znázornění podle os F₁, F₂ a F₃ zřetelné. Na osách jsou vyneseny parametry DP, HP a N.

Kdybychom zredukovali množinu faktorů na relativní permitivitu ϵ , dipólový moment μ a tvrdost η , získáme ve Vennově diagramu tento obraz:

Látka	ϵ	μ
hexan	1,890	0,00
p-dioxan	2,209	0,45
tetrachlormethan	2,238	0,00
benzen	2,284	0,00
toluen	2,379	0,39
dibutylether	3,06	1,22
diethylether	4,335	1,15
amyl-acetát	4,75	1,91
chlorbenzen	5,621	1,56
kyselina octová	6,15	0,83
anilin	6,89	1,51
fenol	9,78	1,73
pyridin	12,3	2,20
propan-1-ol	20,1	1,66
aceton	20,70	2,72
methanol	24,30	1,68
ethanol	32,63	1,66
nitrobenzen	34,82	3,99
nitromethan	35,87	3,17
acetonitril	37,5	3,37
kyselina mravenčí	58,5	1,19
voda	81,1	1,84
formamid	109,5	3,37
dimethylformamid (DMF)	37-38	3,82
hexamethylfosforamid (HMPT)	44-45	
dimethylsulfoxid (DMSO)	45-49	4,30



V množinovém diagramu jsou u vzorců reprezentantů jednotlivých množin solventu uváděny údaje hodnot dipólových momentů (u obecných vzorců jako R-O-H, R₂CO ad. odpovídají hodnotě člena homologické řady s R = CH₃). Spojte si hodnoty μ s charakteristikami jednotlivých množin: od NAR rostou v množině PPR k amidům karboxylových kyselin a nejvyšších hodnot dosahují v množině DAR (u HMPT), aby opět přešly hodnotami 2D až 1D k nulovým hodnotám NAR uhlovodíků.



Vlevo je schematizován nárůst hodnot dipólových momentů při přechodu od NAR \rightarrow PPR \rightarrow DAR \rightarrow NAR.

V discích jednotlivých množin rozpouštědel jsou uvedeny orientační hodnoty dielektrických konstant ϵ rozpouštědel. Pokusy o vyjádření účinků rozpouštědel na rychlost chemických reakcí, na

jejich rovnováhy, také na spektrální chování látek ukázaly, že jejich vztah k hodnotám parametru ϵ je zprostředkován velmi složitými vztahy. Nicméně se tento parametr nachází v řadě empirických rovnic užívaných k řešení úlohy rozpouštědel v experimentální chemii.

Jeden příklad: Pro solvolýzy *tert*-butylchloridu byly zjištěny vztahy rychlostních konstant k_{rel} s dielektrickými konstantami ϵ

HOH	ϵ	81,1	k_{rel}	3650
MeOH		24,3		0,081
EtOH		32,6		0,009
HCOOH		58,5		120
AcOH		6,2		0,023

Při pozornějším pohledu na množinový diagram v předchozím obrázku jste si určitě všimli, že PPR jsou obecně tvrdými akceptory (tA), chcete-li, tvrdými kyselinami. Rozpouštědla řady DAR se uplatňují vesměs jako tvrdé donory (tD), a mohou být ovšem také v úloze bazí. V množině NAR jsou měkké donory (mD) – to třeba benzen a obecně areny, atomy síry v CS_2 ad., případně středně měkké donory ($R \rightarrow Cl^{\delta-}$) a středně měkké akceptory (smA), schematicky $C^{\delta+} \rightarrow Cl$. Tak můžeme definovat rozpouštědla v jejich standardním kvalitativním určení (při fuzzy hodnocení).

Reakcí pyridinu s elektrofilny se prokazuje bazicitu jeho atomu dusíku. Na stejném principu probíhá reakce 2-methylpyridinu s bromacetofenonem, o které jsou k dispozici následující experimentální údaje:

Rozpouštědlo	k_{rel}	ΔH^{\ddagger} (kJ.mol ⁻¹)	ΔS^{\ddagger} (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	hodnocení rozpouštědla a jeho vlivu
Toluen	1	97,7	-152,5	NAS mD
chlorbenzen	4,3	94,0	-149,7	NAS
brombenzen	4,8	93,7	-146,8	NAS
cyklohexanon	11	91,7	-135,9	DAS
1,2-dichlorethan	14,5	91,0		DAS
Aceton	16	90,8	-137,6	DAS
benzonnitril	22	89,9	-138,0	DAS
nitrobenzen	25	89,6	-130,9	DAS
propionitril	26	89,5	-127,9	DAS tD

V příkladu je zřetelná účast tvrdých dipolárních aprotických rozpouštědel = donorů na stabilizaci δ^+ náboje v přechodovém stavu nukleofilní substituce (typu S_N2). Solvatace uvolněného bromidového anionu Br^- rozpouštědly typu DAS je málo účinná. Mezi rozpouštědly pro uvedenou reakci marně hledáte nějaký PPS.

Uvedené hranice určenosti a uplatnění rozpouštědel jsme si vymezili na základě obvykle uplatňovaného vztahu k reakčním centrům rozpouštěných látek. Za těmito hranicemi už nejsou rozpouštědla tím, zač je setrvale prohlašujeme: v jiných vztazích se pochopitelně uplatňují jinak. S vědomím této skutečnosti chápete rámcové zařazení jednotlivých rozpouštědel do tříd jen jako standardní, ovšem podmíněné, mezní, nepřihlížející k povaze reakčního partnera, k místu zásahu do děje, charakteru a intenzity interakcí, solvovaného přechodového stavu a dalších okolností.

Solvent efekty zajímají chemiky především pro uplatnění vlivů rozpouštědel na chemickou reaktivitu.

Vlivy rozpouštědel (solvent efekty)

- na rozpustnost
- na stabilitu
 - acidobazické rovnováhy
 - keto-enol rovnováhy
- na rychlost a rovnováhy reakcí
 - termodynamické a/nebo
 - kinetické řízení reakcí

Proces rozpouštění solutu v rozpouštědle závisí samozřejmě na změně volné energie obou partnerů. Ta je ovlivněna řadou faktorů: v solventu se musí uvolnit kavita a to je závislé na entropické a enthalpické stránce: způsoblost solventu vydělovat z rozpouštěného partnera částí může být nevýhodná enthalpicky, entropická stránka je naopak příhodná. Oba vlivy se uplatní také při „vklouznutí“ solutu do kavity: víte, že polární látka se rozpouští v polárních rozpouštědlech, nepolární

v nepolárních; také že měkká rozpouštědla jsou příhodná pro interakce s měkkými soluty a tvrdá rozpouštědla jsou vhodná pro rozpouštění tvrdých sloučenin.

Pokud jde o vliv solventu na rovnovážnou konstantu, uplatňují se také nekovalentní interakce jako H-vazby, van der Waalsovy vztahy nebo interakce dipol-dipol. Ionizační konstanty kyselin a bazí jsou nadto modifikovány dielektrickou konstantou, která může v některých případech uplatnit svůj vliv na solvataci. V oxo-enolových rovnováhách nesmíme zapomínat na spoluúčast H-vazeb: rozpouštědla s nízkou polaritou nevytvářejí snadno H-vazby a ty se prosadí spíše při stabilizaci enol formy.

K souhře molekul rozpouštědla („SOLV“) s reaktanty může docházet v různých fázích reakce:

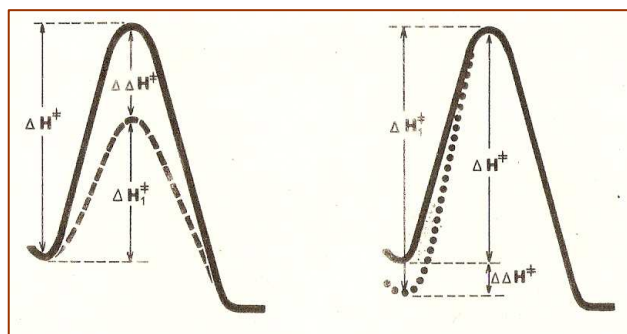
- Solvatace přechodového stavu je spojena s poklesem Gibbsovy aktivační energie o hodnotu $\Delta\Delta H^\ddagger$ (solvatační volnou energii). (Levá část obrázku.)

S růstem uspořádanosti sféry kolem solvatované částice je však aktivační entropie záporná.

- Solvatace molekul výchozích látek je

spojena s nárůstem Gibbsovy aktivační energie o hodnotu $\Delta\Delta H^\ddagger$: tím dochází k poklesu reakční rychlosti. (V pravé části obrázku.)

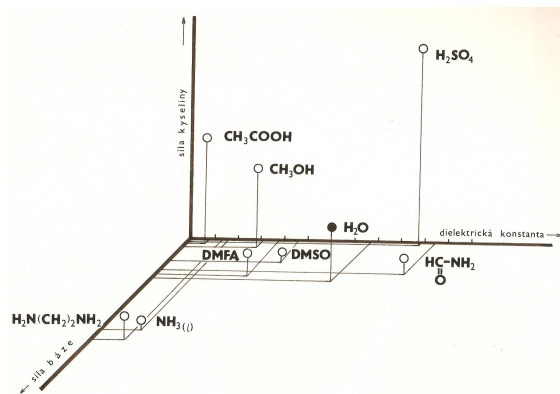
- Solvatace reakčních produktů nemá vliv na Gibbsovu aktivační energii ani na aktivační entropii reakce. Jediným příznivým důsledkem je změna energetického zabarvení reakce ($\Delta\Delta H$).



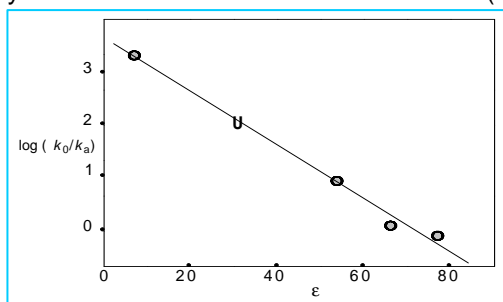
Uvádíme mezní případy, uvažovat ovšem musíme kombinované systémy a pak i rozdíly odpovídajících Gibbsových solvatačních energií. Důsledkem solvatace je vzrůst uspořádanosti v okolí rozpuštěné částice, tedy pokles její entropie. Gibbsova solvatační energie závisí na řadě faktorů, takže již zmíněné pokusy o řešení vlivu rozpouštědla na rychlost reakce na základě statického modelu solvatace dosud nepostihují uspokojivě souhrnné působení rozpouštědla a nemají proto obecnou platnost.

V takto strukturovaném postupu řešení jsme zatím jako ukázkou zvolili z mnoha souběžně uplatněných faktorů za podstatné činitele dipólový moment, dielektrickou konstantu a energie hraničních orbitalů, zprostředkované parametry tvrdosti.

V tomto pojetí je sestrojen graf trojrozměrného modelu, který popisuje současně prosazení parametrů tří z podstatných vlastností rozpouštědel: sílu kyseliny, sílu báze (vyjádřené konstantami K_a , K_b pro vodné roztoky) a dielektrickou konstantu ϵ , jejíž vztah k uplatnění kyselosti a bazicity látky vyplývá z příspěvku rozpouštědla k disociaci iontových párů.



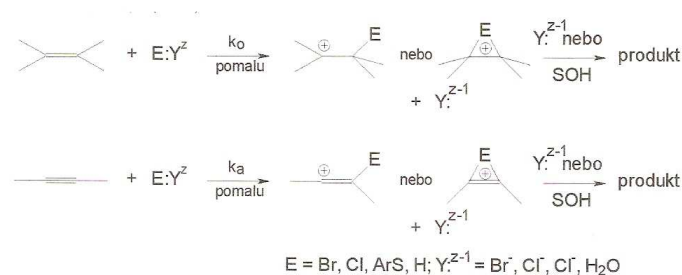
Solvolytické studie slouží v experimentální chemii například k posouzení závislosti relativních rychlostí reakcí na dielektrické konstantě (relativní permitivitě) a tím k volbě vhodného rozpouštědla.



Příklad je zvolen ze studií průběhu elektrofilních adicí na $C=C$ a $C\equiv C$ systémy.

Bylo naplněno očekávání, že polarita rozpouštědla ovlivní jak absolutní, tak také relativní reaktivity alkenů a alkynů při Ad_E . Obrázek dokládá, jak solvatační efekty mohou vyrovnávat průběh a snadnost tvorby kationtů v kroku určujícím rychlost reakcí.

Závislost relativních rychlostí elektrofilních bromací ($\log(k_0/k_a)$) styrenu a fenylacetyleny na relativní permitivitě rozpouštědel



Měření uvedených adic prováděná v různých rozpouštědlech potvrdila očekávání, že polarita solventu ovlivní jak absolutní, tak také relativní reaktivitu alkenů a alkyň při Ad_E. Obrázek dokládá, jak solvatační efekty mohou vyrovnávat průběh a snadnost tvorby kationtů v kroku určujícím rychlost reakcí.

V nové tříparametrové stupnici pro hodnocení vlivů rozpouštědel (Solvent Effects) v různých chemických a fyzikálních procesech zavedl Pytela parametry *PA* pro aciditu rozpouštědla v prostředí s danou polaritou, parametr *PB*, který odráží především polaritu rozpouštědla s příspěvkem jeho bazicity, a třetí parametr *PP*, v němž je zahrnuta polarita rozpouštědla s příspěvkem polarizovatelnosti. Korelační rovnice operuje s podstatnými stránkami interakcí reaktantů s rozpouštědly.

Vybabíte-li si vztahy charakterizující reakční rychlosti a řád reakce, budete určitě očekávat vliv rozpouštědel na transitní stavy. V této souvislosti je užitečný pohled na obrázek na předchozí straně, vystihující vliv solvatace na edukty, na *TS* a na produkty. Komentář je ke schématu připojen.

Nebo se rozpouštědlo zavede jako další složka systému do výpočtů.

Srovnání hodnot *IP* a *EA* vybraných sloučenin a radikálů v plynné fázi a ve vodném roztoku (*IP'* a *EA'*).

Při ztrátě elektronu v plynné fázi je ionizační potenciál *IP*, ve (vodném) roztoku je *IP'*. Také *EA* se projeví jako *EA'*. *IP* a *EA* jsou potenciály změn standardní volné energie při předání nebo při přijetí elektronu z reaktantu. Příklady čteme v tabulce.

Hodnoty *IP'* jsou v průměru o 2-4 eV nižší než *IP* a hodnoty *EA'* jsou o 2-4 eV vyšší než *EA*. Čím je neutrální molekula větší, tím je uvedený rozdíl menší.

Solvataci je pak možno zohlednit dodatečnou analýzou DFT využívající teorie solvatace.

Sloučenina	<i>IP</i>	<i>IP'</i> (eV)	Radikál	<i>EA</i>	<i>EA'</i> (eV)
PhNH ₂	7,7	4,53	CH ₃	0,08	3,73
(CH ₃) ₃ N	7,8	5,21	PH ₂	1,25	4,18
(CH ₃) ₂ S	8,7	6,11	C ₆ H ₅	0,10	4,27
(CH ₃) ₂ P	8,6	6,34	O ₂		4,31
Benzen	9,3	6,56	C ₆ H ₅ S	2,47	5,36
(C ₂ H ₅) ₂ O	10,0	6,72	C ₆ H ₅ O	2,35	5,42
(CH ₃ O) ₂ P	8,6	6,75	NH ₂	0,78	4,72
CH ₃ OH	10,9	7,25	I	3,06	5,64
Voda	12,6	7,94	OH	1,83	6,22
CH ₃ NO ₂	11,1	8,65	CN	3,82	7,02
CH ₃ CN	12,2	9,35	F	3,40	7,88

Názor, že když ($E^{\text{HOMO}} - E^{\text{LUMO}}$) se v roztoku významně nemění a že o parametry tvrdosti se lze korektně opřít i při posuzování reakcí probíhajících v roztocích, ob stojí.

Statistické studie vykazovaly význam orbitalových energií HOMO a LUMO izolovaných molekul rozpouštědel pro uplatnění jejich solvatačních schopností. Znáte empirické pravidlo, že

měkké reaktanty se rozpouštějí snáze v měkkých solventech a tvrdé reaktanty se lépe rozpouštějí v tvrdých solventech.

Rozpouštědla nemění absolutní tvrdost reaktantů, ale určitě ovlivňují chemické důsledky. Rozdíl $|E^{\text{HOMO}} - E^{\text{LUMO}}|$ se v roztoku významně nemění, takže o parametry tvrdosti se může chemik korektně opřít při posuzování reakcí probíhajících v roztocích.

Tak třeba reakce $\text{CH}_3\text{-I}_{(\text{g})} + \text{F}_{(\text{g})} \rightarrow \text{CH}_3\text{-F}_{(\text{g})} + \text{I}_{(\text{g})}$ je spojena s $\Delta G_{(\text{g})} = -197 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Karbokation CH_3^+ , stejně jakovšechny C-kationty, váže F⁻ v plynné fázi mnohem pevněji než I⁻. Ovšem ve vodě, díky hydrataci F⁻ ($-445 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) > I⁻ ($-256 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) je $\Delta^{\circ}G = -7,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Dramatické snížení reaktivity F^- vs. I^- a také proti ostatním měkkým nukleofilům je způsobeno solventem. LFER může být splněn jen tehdy, probíhají-li všechny energetické změny, spojené se vznikem a zánikem vazeb a se solvatací a desolvatací, synchronně. Z pohledu HSAB se očekává, že stabilizační efekt rozpouštědla je největší, jsou-li elektrofil i nukleofil měkké.

Polární protická rozpouštědla vlastně snižují energii HOMO nukleofilů víc než dipolární aprotická rozpouštědla. Původ interakcí hledejme na hraničních orbitalech.

Můžeme hledat doložení tohoto tvrzení: Je-li energie HOMO chloridového anionu v plynné fázi 1,63 eV, pak při jeho solvataci vodou (PPS)

	1 H ₂ O	2H ₂ O	4H ₂ O	
je energie HOMO Cl ⁻	0,29	-0,84	-2,75	eV, čili nejvyšší obsazený hraniční orbital klesá s postupující solvatací aniontu Cl ⁻ stále níž. Solvatací rozpouštědly typu DAS, například formaldehydem, nabude energie HOMO tohoto aniontu hodnoty 1,01 eV. To znamená, že nukleofilní reaktivita chloridového iontu je v rozpouštědle typu DAS větší než v PPS.

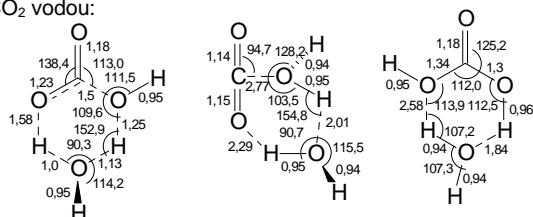
Při interakcích mezi neutrálními molekulami nebo mezi ionty a protickými rozpouštědly, PPR, je připisována zásadní úloha **vodíkovým vazbám**. Z rozpouštědel této množiny je samozřejmě nejvýznamnější voda. Malé atomy, jednoatomové anionty jako F^- a Cl^- jsou solvatovány dokonaleji než ty větší (třeba už Br^- ad.). Jistě jste se setkávali s pořadím



Chemici mohli na základě zkušenosti konstatovat, že posloupnost hodnot solvatačních energií je v souladu s experimentálními daty. A solvatační energie jdou paralelně s hodnotami tvrdostí ($\eta(F^-) > \eta(Cl^-) \geq \eta(Br^-)$ a také $\eta(HO^-) > \eta(H_2N^-) > \eta(HS^-)$). Také z experimentálních poznatků plyne, že solvatovaná částice se stává méně polarizovatelnou v polárním prostředí.

Při přenosu protonu, PT, se kterým je H-vazba spjata a který je jednou ze základních chemických a biochemických událostí, nás zajímá stereoselektivita interakcí, povaha místa protonace (nebo deprotonace), u vícefunkčních molekul důvody preference jednoho z donorních atomů, kompetice mezi bazicitou a solvatací – a metoda NMR nabízí v chemických posunech a rychlostech relaxace informace k porovnání s kvantově chemickými výpočty.

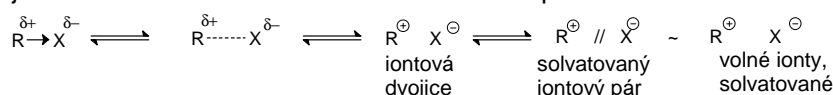
Při rozpouštění oxidu uhličitého ve vodě se ovšem tvoří vodíkové vazby i s málo kyselými atomy vodíku molekul vody, takže při současné interakci jejich atomů kyslíku s elektrofilním atomem uhlíku dochází k solvataci protonací CO₂ vodou:



Z výpočtů plyne, že v preasociačním mechanismu vytvářený komplex oxidu uhličitého se dvěma molekulami vody (stabilnější o 42 kJ.mol⁻¹ než komplex 1:1) v šestičlenném procesu dovoleném podle Woodwardových-Hoffmannových pravidel vzniká H₂CO₃ při nižší aktivační energii než je spočteno pro adukt CO₂ + H₂O.

V dipolárních aprotických rozpouštědlech a v plynné fázi jsou si hraniční orbitály dvou tvrdých (malých) iontů blíže než FO dvou měkkých (objemných) iontů. V tomto smyslu musíme vzít na vědomí také omezení pro uplatnění podmínek řízení reakcí hraničními orbitály a nábojem. V původním znění platí pouze pro reakce prováděné v PPS a pro reakce objemných agregátů, případně také pro reakce určitých, ne všech iontových dvojic.

Disociaci molekuly R-X předchází ionizace, při níž oba ionty drží pospolu elektrostatické síly, a vlastní disociace je umožněna souhrou iontů s molekulami rozpouštědla



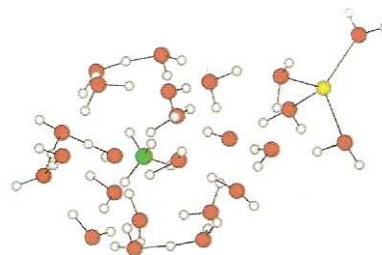
Čím je rozpouštědlo polárnější, tím snáze nastávají reakce spojené s primárním oddisociováním odstupující skupiny (LG), (například mechanismem S_N1 apod.), protože schopnost látek přivodit ionizaci systému R-X vzrůstá s rostoucí relativní permitivitou; vždyť síly držící pohromadě nabitě částice, jsou nepřímo úměrné relativní permitivitě prostředí. O solvatační schopnosti rozpouštědel má chemik v hlavě tyto praktické – samozřejmě jen obecné - poznatky:

- Kationty jsou účinně solvatovány rozpouštědly disponujícími volným elektronovým párem. To jsou zejména amoniak, voda, alkoholy, karboxylové kyseliny, oxid siřičitý, dimethylsulfoxid apod.
- Anionty mohou nejlépe solvatovat sloučeniny, v nichž je vazba $H^{\delta+} \rightarrow Y^{\delta-}$ silně polární, takže je označujeme jako látky "s kyselým vodíkem" (kyseliny a pseudokyseliny); nejúčinnějšími solventy v tomto smyslu jsou ovšem látky, které mohou dokonale solvatovat jak kationty, tak i oddisociované anionty.

Stále si připomínáme, že zaměření na elektronovou hustotu jako na podstatnou stránku popisující základní stav atomových a molekulových systémů umožňuje úspěšnější hodnocení jejich vlastností a chování. Dovoluje také ostřejší definování chemických koncepcí, jmenovitě elektronegativity, chemického potenciálu, tvrdosti a Fukuiho funkcí. Příležitostně si uvádíme, jak se princip vyrovnání elektronegativity, tvrdých a měkkých kyselin a bazí a princip maximální tvrdosti osvědčují při řešení kvantitativních vztahů mezi strukturou a reaktivitou látek. A je snad vhodné znovu zopakovat, že je to teorie funkcionálu elektronové hustoty, DFT, co zrevolucionizovalo kvantovou chemii a co je (dnes) v uvedeném oboru primární metodologií.

Když řada studií prokázala význam solvatací a to nejen pro průběh a výsledek reakcí malých molekul, ale – a to především – pro studium chemismu v biologických systémech, dochází v posledních letech k explozi nasazení výpočetních metod pro stále hlubší a širší porozumění vlivům solventů.

ilustraci si můžeme uvést grafické zpracování výpočtů B3PW91/3-21G vstupní struktury hydrátu methanu (atom C zeleně) při interakci s obalem hydratovaného iontu Na^+ (žlutý kotouček). (Atomy kyslíku molekul vody červeně, atomy vodíku nevybarvené kroužky.) (Satoh Laboratory Tokyo, 2003.)

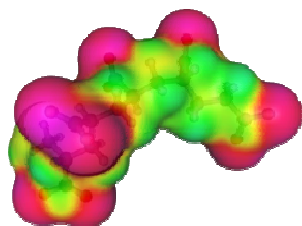


Metody používané kvantovou chemií k výpočtům solvatačních efektů uvedu heslovitě:

DFT pro modelování kontinua solvatace (Kelly 2005; de Costa 2011)
 Supramolekula: Solut a určitý počet molekul solventu jsou zahrnuty do jednoho souhrnného QM výpočtu
 Molekulární mechanika a silové pole (MMFF): jednoduché klasické silové pole obsahuje velký počet molekul solventu
 Modely kontinua: Zanedbává se explicitní zahrnutí molekul solventu, solvatační efekty jsou popisovány termy makroskopických vlastností zvoleného solventu (ϵ atp.)
 Smíšené metody: počítá se supermolekula + model kontinua
 QM + MM
 QM + MM + model kontinua

Často využívanou je metoda COSMO (Conductor-like screening model): COSMO je metoda výpočtů zjištění elektrostatické interakce molekuly s rozpouštědlem. To je bráno jako kontinuum s permitivitou ϵ a tím je řazeno do skupiny modelů „kontinua solvatace“. Podobně jako ostatní modely, COSMO systém aproximuje solvent dielektrickým kontinuem, které obklopuje solvátovanou molekulu vně molekulární kavity. Sféra je brána asi o 20 % větší než odpovídá van der Walsovým poloměrům. Plocha kavity je parcelována v segmenty (triangly, pentagony a hexagony). Je-li rozložení elektrického náboje v molekule známé z kvantově chemických výpočtů, je možné počítat náboj q^* na površích segmentů. Pro rozpouštědla s konečnou dielektrickou konstantou je náboj q menší o (přibližně) faktor $f(\epsilon)$, $q = f(\epsilon)q^*$.

Metoda COSMO je použitelná pro všechny metody teoretické chemie poskytující výpočty interakčních energií mezi solventem a rozpouštěnou molekulou a kterými jsou počítány distribuce nábojů (Hartree-Fock, DFT).



Znázorněný COSMO povrch molekuly pentaakrylátu (červeně = negativní, zeleně = pozitivní rovnovážná vrstva). (Barone, Cossi, 2008.)

Model solvatace COSMO v Gaussian94 vychází z Hartreeho-Fockovy metody (HF), DFT (DF), post-HF energie a výpočtů gradientu HF a DF a kavity modeluje využitím optimalizovaných parametrů; jsou brány v úvahu elektrostatické i neelektrostatické příspěvky k energiím a gradientům. Barone a Cossi (2008) vypočítali solvatační energie neutrálních molekul ve vodě s výsledky shodnými s experimenty. Na úrovni HF a DF studovali relaxace geometrie způsobené solventem. (Srv. publikace školy Z. Havlase.)

Je rovněž popsána metoda (Miertuš, Scirocco, Tomasi 2001) vycházející z výpočtů molekulárního elektrostatického potenciálu (MESP) nebo elektrického pole (EF) pro určený počet bodů využitých k vyhodnocení vlivů okolí solventu na vlastnosti molekulárních systémů.

Změny, kterým podléhají soluty interakcemi s rozpouštědly (a také naopak) mají většinou povahu interakcí s dlouhým dosahem, a elektrostatika velkého počtu molekul solventu má na to největší vliv spolu se změnami volné energie. Statistické výpočty metodami Monte Carlo nebo molekulární dynamiky spolu s dokonalým kvantově chemickým popisem patří ke standardnímu modelování. Jsou ovšem užitečné i zjednodušené přístupy k vyhodnocení změn volné energie a k předvídání změn vyvolaných solvatací. O principech nejobvyklejších metod využívaných počítačovými chemiky píše například Monard, Rival (2012).

Ještě poznámka k běžně uváděnému termínu model polarizovatelného kontinua (PCM, polarizable continuum model): je to v počítačové chemii obvykle používaná metoda modelování efektů rozpouštědel. Řešení chování každé jednotlivé molekuly je náročné. Pokud se rozpouštědlo modeluje jako polarizovatelné kontinuum, umožňuje to snazší výpočty *ab initio*. Populární jsou dva druhy PCM: dielektrické PCM (D-PCM) řešící kontinuum jako polarizovatelné dielektrikum, a PCM obdobné vodiči (C-PCM, conductor-like PCM) pracující s kontinuem podobně jako COSMO model solvatace.

Je-li G_{es} = elektrostatický prvek, G_{dr} = vztah disperze-repulze a G_{cav} = kavítace, molekulární volná energie solvatace je sumou těchto tří termů, $G_{sol} = G_{es} + G_{dr} + G_{cav}$. Bývá zahrnut také vliv přenosu náboje (CT). PCM model solvatace umožňuje výpočty energií a gradientů na úrovni Hartreeho-Focka (HF) a teorie funkcionálu elektronové hustoty (DFT) v soupravách jako GAUSSIAN a GAMES

Výpočty uvedených deskriptorů reaktivity se vesměs zabíraly systémy v plynné fázi. Pro transpozici na kondenzované soustavy je zaveden model kontinua (např. při studiu kyselosti alkoholů a aminů) a jsou navrženy a užívány vztahy mezi solvatační energií, chemickým potenciálem, tvrdostí, (a byl např. řešen vliv rozpouštědel na reakce enolátů s MeCl). Vliv rozpouštědel („Solvent Effect“) na uvedené deskriptory χ , μ , η , S , $s(r)$, $f(r)$ malých i víceatomových molekul (např. i ribonukleasu) lze studovat také pomocí modelu efektivního potenciálu fragmentu, EFP. Geometrii systému při solvataci molekuly řeší index pojmenovaný funkce spojení (FB).

Zmínka o některých z modelů řešících ovlivnění deskriptorů reaktivity solvatací, spočítaných pro plynnou fázi, je zprávou o tom, co je už v řešení tohoto úkolu teoretické chemie reálné. A jen ve zkratce příklady: U všech studovaných aniontových bazí dochází k výrazné změně chemického potenciálu. Úroveň energií HOMO i LUMO jsou v kapalně fázi ve srovnání s plynnou fází nižší. U většiny kyselin je vzrůst energií LUMO větší než energií HOMO. Soli vykazují zvýšení energií LUMO a snížení HOMO a to se projeví v malé změně chemického potenciálu. Význam změny vlnové funkce způsobené solvatací se promítá do analýzy podílu relaxace v hodnotách tvrdostí a Fukuiho funkcí.

Dovětek: První zobecňující studii o solvent efektech, zaměřenou na eliminace a nukleofilní substituce, četli chemici v roce 1932 od Ingolda a Hughese. V bodech: vzrůst náboje podporuje solvataci, s rostoucí delokalizací solvatace klesá; vzrůst polarizability rozpouštědla zvyšuje rychlosti reakcí, při kterých se vyvíjí náboj v aktivovaném komplexu, nevýznamný v eduktech; vzrůst polarity solventu zpomaluje rychlosti reakcí, je-li v aktivovaném komplexu menší náboj než v eduktech; změna polarity rozpouštědla má na reakční rychlosti malý nebo nemá žádný vliv v případech, kdy nedochází ke změně náboje mezi edukty a transitním stavem. – Na těchto experimenty podložených poznatků byla v následujících letech budována teorie solventu efektů.

V roce 2012 zabírá rešerše o solvent efektech na 5.000 citací.

Jak tedy máme v prvním přiblížení posuzovat favority solvatací „na startu“? Zobecněná zkušenost, nabytá v nejrůznějších oborech lidské činnosti za celou dobu trvání lidského rodu, nás přesvědčuje o tom, že všem věcem a procesům je vlastní protikladnost: vnitřní protikladnost v entitách samých a vnější protikladnost před a při jejich interakcích v reagujících soustavách. V duchu této zkušenosti posuzujeme prvotní vztahy potenciálních

reakčních center eduktu a solventu na počátku, jejich vývoj v průběhu reorganizací valenčních elektronů mezi nimi, a výsledek solvatace s respektováním toho, že jednotlivé účastníky procesu nejdřív hodnotíme jako „vytržené“ z celku reakční soustavy (jejichž složkami ovšem vždycky jsou!), abychom v zápětí řešili soustavu v jednotlivých etapách a posléze v celku. To jsou dovolené kroky abstrakce jako metody rozvoje vědění. A z námi určených a preferovaných stránek se snažíme vždy vystihnout ty podstatné protikladné stránky, podstatné z hlediska posuzovaného konkrétního systému: od obecného hodnocení postupujeme ke konkrétnímu.

V sestavě výchozích pojmů a jejich obsahu sledujeme jejich vertikální i horizontální kontinuitu. Začali jsme u individuů (které ovšem nelze zcela vydělovat od okolí a jeho vlivů), kterými jsou pro naše analýzy struktury (substruktury, fragmenty) molekul a vše, co se v nich odehrává při jejich sestrojování (které modeluje jejich vznikání v reálu), a při tom se bedlivě vyhýbáme úskalí redukcionismu Modelování jsme rozvinuli od substrátu k jeho partnerství s reagentem ve dvojici eduktů; opět jsme respektovali, že nemohou být izolované od vnějších vlivů a tak jsme museli vzít na vědomí některá průvodní působení z okolí na edukty. Postupně dospíváme k vyslovení otázek, které by měly dávat odpovědi na tu základní otázku chemie po vztahu mezi strukturou a reaktivitou. K tomu je třeba chápat obraz toho, jak se termodynamické a kinetické vlivy uplatňují při zopovídání otázek proč látky vzájemně reagují, jak jejich reakce probíhají a jak se substituční efekty kombinují při vytváření celkové bariéry reakcí. Vždycky je účelné to podstatné zopakovat. Tak to užitečné o rychlostech a rovnováhách chemických reakcí zopakujeme:

