

12. Vědní obor je relativně souvislý systém poznatků, které mají povahu informací v kybernetickém smyslu slova a současně je vědní obor i soustavou metod a obecných návodů, jak k těmto poznatkům dospět, jak je rozvíjet a jak jich využívat v praxi.

Dosud jsme se věnovali informacím o „cestování“ složek eduktů po ploše potenciální energie a transakcím elektronů mezi atomy při interakcích reakčních center a posléze jsme došli k rozhodující fázi – přechodovému stavu. Teorie přechodového stavu, zmíněná na straně 134, je obvykle definována jako stav odpovídající nejvyšší energii na reakční koordinátě. TST vysvětluje rychlosti elementárních chemických reakcí. Tak se to o ní uvádí v prvním přiblížení. Ale v roztocích TST přeceňuje reakční rychlosti, protože konvenční parcelace ploch mezi edukty a produkty se kříží vícekrát na stejné reaktivní trajektorii. Bartsch, Hernandez a Uzer (2005) vypracovali návod pro konstruování dělicího povrchu závislého na čase bez návratných křížení a metodu lze považovat za obecně aplikovatelnou na reakce probíhající ve fluktujícím prostředí. To je úvod pro radu postupně rozvíjet poznatky a vyhledávat návody, jak k nim dospět.

12.1 Prohlubování poznatků podstatných pro stále preciznější analýzu průběhu pohybů reaktantů po PES

Co platilo doposud: Přechodový stav, *TS*, v duchu pravidel kvantové mechaniky nemůže být zachycen nebo přímo pozorován, populace v tomto bodě je nulová (s „prchavou existencí“). Sofistikovanými spektroskopickými technikami může být *TS* na časové škále vysledován: Femtochemická IR spektroskopie je schopna přiblížit mimořádně přesně strukturu reagujících molekul přechodovému stavu. Na reakční koordinátě lze často zaregistrovat reakční intermediáty (*IM*), které se při blízkosti energií dají jen obtížně odlišit od *TS*. Struktury *TS* mohou být počítány téměř všemi kvantově chemickými metodami (DFT, MP2 atd.). Jeho umístění je však obtížné, takže jsou navrhovány další metody, umožňující nacházet cestu nejmenší energie (MEP) podél *PES*, často šité na míru.

Metody typu synchronního přechodu mohou být použity ke sledování lineárního synchronního transitu (LST) nebo kvadratického synchronního transitu (QST). První metoda generuje vystižení *TS* nalezením nejvyššího bodu podél linie spojující dvěma minima. Metoda QST rozšiřuje kapacitu LST o následné hledání minima podél linie kolmé na spojnici LST. Trasa spojující minima a nalezený bod odpovídají hledanému sedlovému bodu. Jsou zavedeny různé variace metody NEB (Nudget Elastic Band) : mohou nacházet přibližné MEP spojující dvě stabilní struktury. Manipulace se strukturami („obrázky“) mohou vést k uspokojivému vystižení transitního stavu. Metodě NEB je podobná metoda řetězců (SM, String Method), obrázky jsou pohybovány v krátkých vzdálenostech podél MEP. Také je zmiňována metoda dimerů, nevyžadující znalost konečného stavu, a z názvu lze vyvodit, že spočívá v jakési superpozici dvojic obrázků posunem vzhůru od výchozí pozice při jejich rotování, až se najde směr nejmenšího zakřivení. Heyden, Bell a Keil (2005) považují kombinaci interpolačních metod s algoritmem hledání lokálního sedlového bodu za efektivní a v té souvislosti řeší srovnání metody dimerů s metodou optimalizace partiční racionální funkce. O významu Hammondova-Lefflerova postulátu byla už zmínka, poznatky o principu struktury-korelace si připomeneme později.

Některé z metod jsem uvedl proto, abychom konečně nepovažovali transitní stav za něco virtuálního, natolik subtilního, že by byl našim smyslem nedostupný.

O dynamice distribuce elektronové hustoty a změn v geometrii reagujících systémů jste četli na stranách 212 až 214 v 9. tématu. Doposud relativně vágní metafora **transitní stav a aktivovaný komplex**, vnímané jako něco efemérního, přibližuje i experimentálním chemikům femtochemie, která jim nabízí příležitosti k formálnímu posunu nerovnovážné statistické fyziky do reálného světa molekulární vědy. Chemici mají v rukou nejrychlejší kameru světa a možnosti jejího využití a jeho hranice při řešení nových problémů jsou věcí jejich fantazie.

V posledním dvacetiletí se stalo možným experimentální pozorování - v reálném čase - transformací eduktů v produkty. Časová škála pro elementární chemické transformace je ve femtosekundách: ultrarychlé techniky mohou být založeny na spektroskopii rozložené v čase nebo stejně adaptované difrakci, společná je jim aktivace chemického systému ultrakrátkým femtosekundovým laserovým pulzem. Tyto techniky nabízejí nové možnosti kontroly průběhu chemických transformací. Snahou je rozvíjet teorie a metody mikroskopického pozorování a kontroly reakcí za netermálních podmínek, především teorii ultrarychlé spektroskopie/difrakce a koncepce kontroly koherentním laserem. **Femtochemie** (str. 214) umožňuje studium molekulární dynamiky, získávání reálných experimentálních dat transitních stavů, rezonancí, mechanismů redistribuce energií apod.

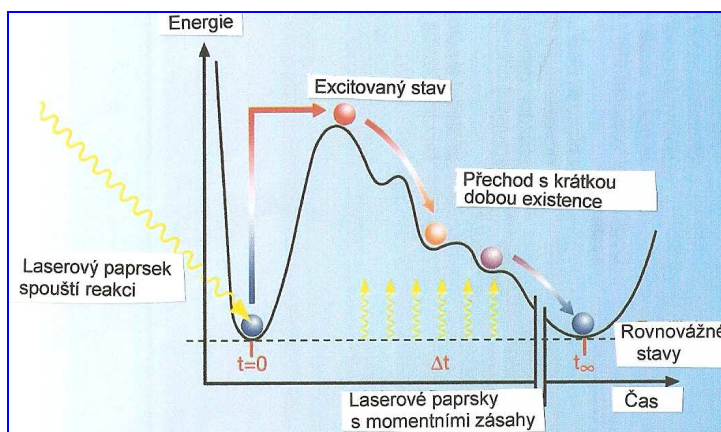
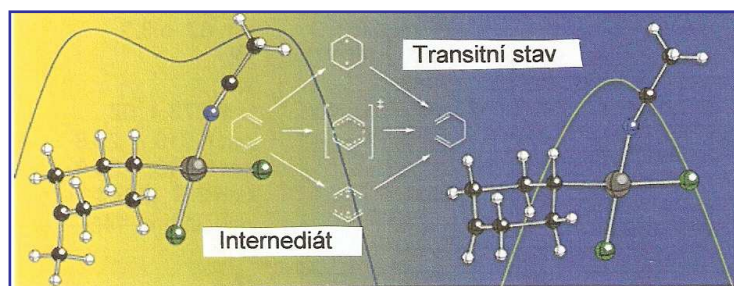


Schéma naznačuje princip femtochemických metod. (X-Ray Laser XFEL, 2011.)

Následující příklad může čtenáři přiblížit obraz toho, co uvedené prostředky chemii přinášejí:

Ke sdělení o možných variantách mechanismu Copeho přesmyku na straně 245, vytvářených na základě dříve dostupných prostředků jako postulované modely, se vracíme informacemi o zachycení intermediátů a přechodového stavu. Uvedené návrhy nebyly kontroverzní, jen neúplné. Co jim bylo společné, byl nález o vlivu substituentů na mechanismy přesmyků. K námětu s „aromatickým TS“, podpořenému vypočtenými hodnotami kinetického izotopového efektu *KIE*, je k vidění přesný obraz:



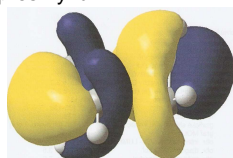
Siebert a kol. studovali (2007) [3,3]-posuny 1,5-hexadienů promotovaných paladiem. Tyto Copeho přesmyky mohou procházet asociační cestou v krocích, ovšem malá změna v poloze substituentu nebo změna jeho povahy (EWG-EDG) zvýhodní energeticky příhodnější součinný děj (nebo ne).

To je také důvod, proč je takový Copeho přesmyk označován jako „chameleonský“. Tak je označován obvyklý průběh Copeho přesmyku – přebíhání od součinného mechanismu k procesu v krocích s diradikálovým intermediátem a to v závislosti na substituentech. Při promoci Pd(II) probíhá přesmyk v krocích se zwitteriontovým intermediátem.

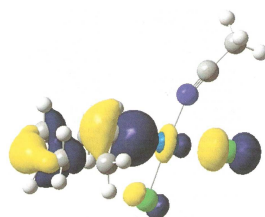
Tantillo (2007) počítal různé varianty Copeho přesmyku na úrovni B3LYP/LAN2DZ. Ve strukturách, v nichž byl R substituovaný fenyl, probíhal mechanismus v krocích. Nestabilnější meziprodukt byl s 4-dimethylaminofenylou skupinou s energií úvalu 5,1 kcal.mol⁻¹.

Siebert zveřejnil také tomografické zobrazení hraničních orbitalů ve stadiu TS Copeho přesmyku:

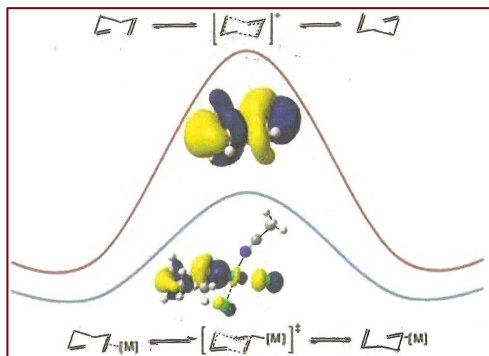
HOMO transitního stavu Copeho katalyzovaného přesmyku



HOMO-4 transitního stavu Copeho přesmyku



vaného Pd(II). Bariéra je snížena o cca 5 kcal.mol⁻¹, mechanismus zůstává součinný.



Jak participuje katalýza Copeho přesmyku Pd(II) na výšce bariér, ve kterých jsou znázorněny energie HOMO, je z vyobrazení zřetelné (Siebert).

V předchozích tématech jsme si uváděli, často ve strohých připomínkách a doplňcích, jak se rozvíjí teorie reakčních mechanismů, a na cestě k jejímu zhodnocení jsme několikrát pojednali o reakční koordinátě, RC, protože teorie které ji přibližují našim představám jsou stále sofistikovanější a stále doplňované o nové poznatky. Na předchozích stranách jsme se setkali s termínem **intrinzní reakční koordináta**, *IRC* (Intrinsic Reaction Coordinate).

K vzhledu do vlastností celkové reakční cesty poskytuje funkcionalita LT (Linear Transit) jen hrubou informaci. Alternativní a podstatně úplnější nabídkou je metoda intrinzní reakční koordináty, *IRC*, jak je implementována v soupravě ADF. Základní ideou *IRC* je startování na přechodovém stavu a postupné sklouzávání do lokálních minim na obou stranách *TS* při současném sledování nejstrmějšího spádu v soustavě metriky vážených souřadnic. Úplné stanovení cesty nejen udává výšku bariéry reakce, ale poskytuje také informace o termodynamických vlastnostech, o rychlostech a dynamice procesů. To vše je v programech ADF.

ADF (Amsterdam Density Functional) program je souprava software pro výpočty v kvantové chemii. Umožňuje výpočty elektronových struktur, využívají ji teoretičtí a výpočetní chemici ve všech oblastech oboru. Je populární v katalýze, anorganické a organokovové chemii, ve spektroskopii. ADF je použitelný na všechny typy proteinů, rozpouštědel, reakce na površích, tuhé látky i na jednoduché molekuly ve spektroskopii. Výpočty spočívají, podobně jako v metodě LT, ve sledu vložených optimalizací a končí v situaci, kdy jsou identifikována příslušná minima na ploše potenciální energie.

Základním úkolem počítačové chemie při studiu chemických reakcí je lokalizace a charakterizace eduktů, produktů a transičních stavů na ploše potenciální energie (*PES*). Jsou ovšem případy, kdy je obtížné tento úkol naplnit. Pak, jak je psáno na předchozích stránkách, je nezbytné vytrasovat reakční cestu od *TS* k eduktům a produktům, vždyť jen ta poskytuje podstatné informace o kinetice a dynamice procesů. Opakujeme si definici reakční cesty – je to nejstrměji klesající dráha od *TS* do míst eduktů a produktů na *PES*. Intrinzní reakční koordináta *IRC* je z fyzikálního hlediska řešení rovnice vyjadřující pohyb jader, která se pohybují po *PES* infinitesimální rychlostí. Z pohledu matematiky je *IRC* kvazi-geodetickou křivkou v Riemannově prostoru korespondentní s *PES*, tedy znovu - nejkratší cesta spojující edukty s produkty přes *TS*. *IRC* je jednoduchým, avšak přesným přístupem pro zkoumání komplikovaných chemických procesů.

Intrinzní reakční koordináta, *IRC* je účelnou reprezentací reakční cesty (*RP*, Reaction Path) a může být parametrizována potenciální energií stejně jako reakční koordináta (Aguilar-Mogas ad., 2008). Je speciálním případem **cesty minimální energie** (MEP) spojující edukty s produkty.

Pro tuto parametrizaci a její variační povahu je používán algoritmus umožňující umístění tohoto typu křivky spojující arbitrárně výchozí a koncové body. Ty představují minima povrchu potenciální energie vystihující geometrii eduktů a produktů v reakčním mechanismu. Arbitrární zakřivení se posouvají ke křivce *IRC* technikou Runge-Kutta-Fehlberg. Ta integruje množinu diferenciálních rovnic daných minimalizací k dosažení Weierstrassovy *E*-funkce. (Aguilar-Mogas, Giménez, Bofill, 2010).

Zatímco stacionární body jsou k transformaci koordináty invariantní, MEP (Minimal Energy Path) nejsou. To závisí do jisté míry na systému souřadnic. MEP daná ve vážených souřadnicích je jediná a nazývá se intrinsí reakční koordinátou.

Bylo zavedeno několik metod pro sledování *IRC* od sedlového bodu dolů k eduktům a dolů k produktům. Všechny řeší nejstrmější spád reakční cesty, který je definován diferenciální rovnicí

$$\frac{dx(s)}{ds} = -\frac{g(s)}{|g(s)|}$$

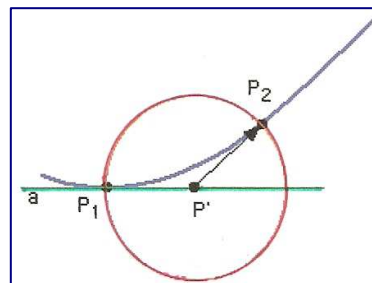
K ověření povahy transičního stavu optimalizovaného některou z řady metod má Hessian povahu lokálního kritéria, takže je nutné identifikovat minima propojená přes *TS*. To se obvykle provádí výpočty daného druhu reakční souřadnice. Jednou z metod je *IRC*, definovaná jako **reakční cesta minimální energie** (MERP, minimum energy reaction pathway) ve vážených karteziánských souřadnicích mezi *TS* reakce na trase od eduktů k produktům. Můžeme ji považovat za cestu, kterou molekula vykoná při pohybech dolů do údolí produktů a eduktů s nulovou kinetickou energií.

Ideu Gonzalezovy-Schlegelovy metody řešení sledování *IRC* v řadě kroků s fixní velikostí *n* můžeme naznačit:

Od výchozího bodu P_1 na cestě (v obrázku modré) se zadá pomocný bod P' umístěný ve vzdálenosti $n/2$ od P_1 podél tangenty *a* (zeleně). Konstruování P' nevyžaduje výpočty energie ani gradientu.

Na (hyper)sféře o poloměru $n/2$ lokalizované na P' se vyhledá bod o nejnižší energii P_2 . Ten je novým bodem na cestě *IRC*. K jeho vyhledání je třeba více výpočtů energie a gradientu a vyžaduje množinu kritérií konvergence s $\text{iop}(1/7-x)$.

Postup se opakuje, dokud nejsou splněna kritéria konvergence ve směru podél reakční cesty. Velikost kroků *IRC* *n* je dána ve vážených kartézských souřadnicích. Je-li jich příliš, optimalizace na hypersféře konvergují obtížně, protože velice malá velikost kroku má za následek velký počet *IRC* kroků. Struktura transičního stavu je získána přímo v input file, nebo vyčtením z checkpoint file předchozí optimalizace přechodového stavu.

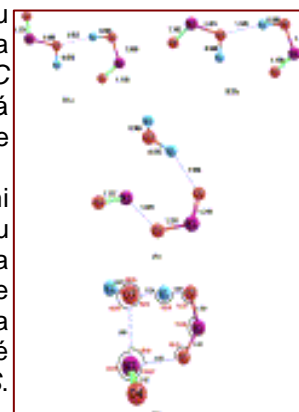


Na mnoha místech s různých souvislostech jste v předchozích tématech četli o mimořádné užitečnosti teorie DFT. Je rutinně použitelná i pro počítání velkých systémů, například komplexů s přechodnými kovy. A úspěšné byly pokusy s implementováním metody *IRC* do soustavy DFT; potvrdily to dobré výsledky jejich aplikací v řadě reakčních systémů.

Ukázka:

Tiary a Mukherjee (2009) studovali reakci methylaminu s kyselinou dusitou v plynné fázi metodami *ab initio* a DFT. Minima na *PES* byla charakterizována absencí imaginárních frekvencí včetně *TS*. Metodou *IRC* byly nalezeny cesty s minimální energií a autoři zjistili, že reakce se odehrává v několika krocích, které mohli identifikovat: prvním krokem (EP) je bimolekulární rozklad HNO_2 na iontový pár

$\text{O}=\text{N}^+\dots\text{ONO}$ a je krokem určujícím rychlost (v souladu s experimentálními výsledky). Následně mechanismus záchytu protonu vede k výslednému vytvoření molekul methanolu a diazomethanu jako produktů substituce a eliminace; na základě vypočtených rychlostních konstant (aplikací teorie TST) se methanol jeví jako hlavní produkt. Disociace původních vazeb a vznik nových vazeb byly monitorovány sledováním uspořádání elektronové populace a výpočty IR spekter formací nacházejících se v minimech *PES*. Jde tedy o mechanismus reakce probíhající v krocích.



Vyobrazeny jsou optimalizované geometrie komplexů eduktů, produktů a přechodových stavů na *PES* různých kroků, kterými probíhá reakce methylaminu s kyselinou dusitou.

V teorii TST je hlavním úkolem hledání polohy, geometrie a energie transičního stavu, *TS*, na reakční koordinátě. V něm se edukty kombinují a formují ve formaci, označovanou jako **aktivovaný komplex**. Jestli k reakci dojde nebo ne, závisí na třech nejvýznamnějších faktorech:

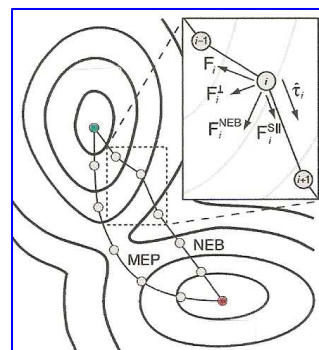
- Na koncentraci aktivovaného komplexu,
- na rychlosti, jakou se aktivovaný komplex rozpadá a
- na způsobu, jakým se aktivovaný komplex rozpadá:
Může rekonstruovat výchozí edukty nebo se zformuje nový komplex – reakční produkt(y).

Srážková teorie předpokládá a priori, že se všechny edukty nemusejí transformovat v produkty. I za předpokladu, že jsou naplněny všechny podmínky srážkové teorie a dojde k úspěšné kolizi reakčních center, TST připouští jednu ze dvou možností – reorganizaci vazeb končící produkty nebo návrat do situace eduktů. Těmito procesy jsme se zabývali v prvním přiblížení (a jako opakování mnohdy známých poznatků) především v 6. tématu.

Jak přistupuje výpočetní chemie k vyhodnocování lokalizace transičních stavů, jste už četli. Tak jen na doplnění vašich představ:

Struktury *TS* mohou být stanoveny vyhledáním sedlového bodu prvního řádu na ploše potenciální energie. Za sedlový bod považujeme místo (bod), v němž existuje minimum všech dimenzí kromě jedné. Téměř všechny kvantově chemické metody (DFT, MP2 ad.) to umí, ale toto umístění může být často nesnadné a ne vždy se daří *TS* určit. Existují různé další metody a programové soubory, například hledající cestu minimální energie (MEP, Minimum Energy Pathway) podél cesty po *PES*.

K metodám lineárního přechodu LST a QSR je užitečné dodat, že trasa spojující minima a nalezení bodu se určí pro maximum, kterým je sedlový bod. Metoda NEB se používá k nalezení MEP mezi dvojicí stabilních stavů. V souvislosti s reakční rychlostí odpovídá této dvojici výchozí a konečný stav, oba jsou lokálními minimy na *PES*. Diskrétní počet struktur (říká se jim obrazy) se rozmístí podél posuzované MEP a posouvají se podél ní. Obrazy s nejvyšší energií jsou brány jako umístění *TS*. Idea metody stringů spočívá v realizaci představy, že kontinuální, souvislá reakční cesta (string) je optimalizována k MEP. Obrazy jsou v ní spojeny lineárními segmenty. V metodě dimerů „dimer“ představují dva velice blízké obrazy na *PES*. Dimer je posouván zdola z výchozí pozice zatímco jeho rotováním je hledán směr nejnižšího zakřivení. Srovnáním uvedených optimalizačních metod hledání MEP se zabývali např. Sheppard, Terrelli a Henkelman (2008).



Co můžete číst z obrázku: Dvě komponenty vytvářejí NEB sílu F_i^{NEB} : nabuzující sílu F_i^{SII} podél tangenty τ_i , a kolmou sílu vyvolanou potenciálem F_i^L . Síla NEB na zobrazení i obsahuje dvě nezávislé složky, $NEB_i = F_i^L + F_i^{SII}$. Zelený bod v horním oválu je výchozí stav, červený bod uprostřed dolního oválu představuje konečný stav. (Podle Shepparda ad., 2008.)

Metoda NEB (Nudged Elastic Band) je používána k prohledávání reakční cesty v případech, kdy jsou známy výchozí i výsledný stav. Pro daný chemický proces se počítá minimální energetická cesta (MEP). Lineární interpolací se zpracuje množina obrazů mezi známými výchozími a konečnými stavy jako přiblížení, jako odhad MEP a poté se minimalizuje energie těchto sérií obrazů. Každý „obraz“ odpovídá specifické geometrii atomů na jejich záchytu cestou PES. Minimalizací energií těchto stringů obrazů se dospěje k hledané MEP.

Výpočty cesty minimální energie, MEP, se uplatňují široce v různých oblastech teoretické chemie, fyziky a chemie materiálů. V našem kontextu zdůrazňujeme její význam pro popis reakčních mechanismů, v termických systémech může být energetická bariéra hledaná podél reakční cesty využita k výpočtům reakční rychlosti.

Jako každá teorie, mají jistá omezení také současné teorie transičního stavu. Na dané úrovni poskytují chemikům koncepční základnu pro porozumění průběhu chemických přeměn. A omezení? Například TST předpokládá, že když jednou *TS* sklouzne dolů po ploše potenciální energie, skončí děj jedním očekávaným produktem (nebo produkty). Jsou ovšem

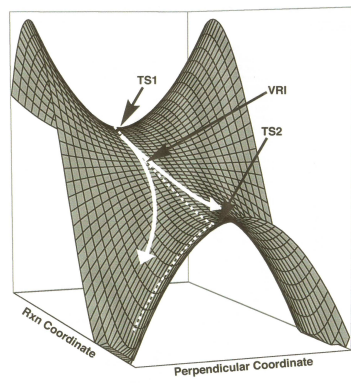
reakce, při kterých *TS* projde *PES* trasou dospívající k neočekávanému produktu z hlediska předpokládané selektivity. TST vychází z postulátu, že atomová jádra se chovají podle zákonů klasické mechaniky. Předpokládá se, že pokud atomy nebo molekuly nekolidují s dostatečnou energií potřebnou k dospění do *TS*, k reakci nedochází. Kvantová mechanika, jak víme, připouští možnost tunelování přes bariéru. Z hlediska chemických reakcí z toho plyne, že může docházet ke srážkám molekul i bez dostatečné energie po průchodu energetickou bariérou. Tato možnost se prosazuje významně při reakcích s relativně nízkými energetickými bariérami (pravděpodobnost tunelování roste s klesající výškou bariéry...).

Teorie transitního stavu zklame také u reakcí prováděných za vysokých teplot. Předpokládá totiž, že reagující systém přechází sedlem s nejnižší energií na *PES*, naším známým *TS*. Při relativně vysokých teplotách populují molekuly vibrační módy o vyšší energií, jejich pohyby jsou mnohem komplikovanější, takže srážky mohou vést k *TS* vzdáleným od předpovězené energie *TS*. Uvádí se, že tyto odchylky od TST byly pozorovány pouze u jednoduchých výměnných reakcí (např. mezi dvouatomovým divoxidem a radikálem $\cdot\text{H}$).

Samozřejmě můžete nalézt v literatuře náměty a formulace alternativ klasické teorie transitního stavu.

Přechodový stav může pokračovat v několika intermediátech nebo produktech, dojde-li v následné fázi na reakční cestě k bifurkacím. S tímto pojmem jste se už setkali na str. 136. Původ **bifurkací** je v tom, že v následných *TS* nejsou obsažena energetická minima. Tvar povrchu potenciální energie a dynamické efekty kontrolují víc selektivitu než energie *TS* a povrch vykazuje inflexi údolí-vrchol při změně údolí na *PES* v dynamicky nestabilní vrchol. Ess, Wheeler a Houk (2008) uvádějí, že zmíněný fenomén není při chemických reakcích až tak vzácný a zmiňují jeho intervenci v *KIE* a v rozdělení produktů. Takový mechanismus se liší od mechanismu v krocích (stepwise) nebo od součinného procesu, někdy se mu říká dvoukrokový mechanismus bez intermediátů. Mohou tak probíhat jednoduché izomerace, přesmyky, pericyklické reakce, a také substituce.

Na vyobrazení je znázorněn rozdíl mezi cestou *IRC* (tečkované linie) a kvalitativními dynamickými trajektoriemi (bílé tahy) pro symetrický model povrchu potenciální energie se dvěma následnými *TS* a



bodem inflexe mezi údolím a vrcholem. *IRC* je nejstrměji klesající cesta z **TS1** do údolí v tomto regionu. Po projití tímto inflexním bodem *IRC* má prodlevu v vznikajícím vrcholu předtím, než dospěje do **TS2**. Ze stavu **TS2** již *IRC* probíhá typickou reakční cestou s odpovídající normální koordinátou, která koresponduje s imaginární vibrační frekvencí, které spojuje ony dva produkty. Reprezentativní reakční trajektorie vyplývající z dynamických simulací jsou uvedeny bílými šipkami a naznačují, jak se typické trajektorie odchylují od *IRC* v sousedství *VRI* obcházejíce **TS2**. (V literatuře můžete nalézt práce mnoha týmů, které se zabývají alternativními teoretickými zpracováními hyperploch, aby dospěly k rigorózní definici reakční cesty při výskytu *VRI*; (*VRI* je valley-ridge inflection point, v. dále.) (Upraveno podle Ess, Wheeler, 2008.)

Mechanismus bifurkace podél reakční cesty po adiabatické *PES* diskutují Taketsugu (1993) i další teoretici v termech Jahnova-Tellerova efektu, J-T, a to SOJT, druhého řádu. Z hlediska SOJT efektu dochází k bifurkaci smísením nejbližšího ne zcela symetrického elektronového excitovaného stavu do elektronového základního stavu díky molekulárním vibracím se stejnou neúplnou symetrií. Oblast bifurkace je omezena pokud excitovaný stav je blízko *GS*.

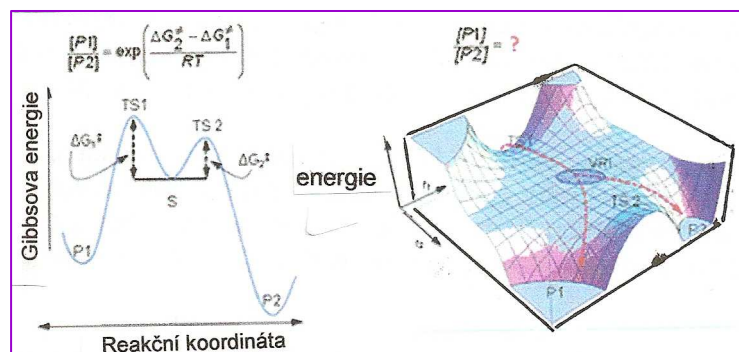
K demonstrování SOJT teorie bifurkace počítal autor *IRC* thioformaldehydu při dodržení C_s symetrie pro disociaci reakce $\text{H}_2 + \text{CS}$ a pro izomerační reakci na thiohydroxykarben.

Jahnův-Tellerův teorém (1937) říká v podstatě, že „nelineární molekulární systém v degenerovaném elektronovém stavu je nestabilní a podléhá distorzím, aby se vytvořil systém s nižší symetrií a nižší energií s cílem odstranit degeneraci“. J-T efekty jsou dvojího druhu: Efekty prvního druhu pocházejí z neúplných elektronových obalů degenerovaných orbitalů: patří k nim první J-T (FJT) a pseudo-JT (PJT).

Druhé efekty (SJT) přičítáme zaplněným a prázdným MO, jejichž energie jsou si blízké. Fyzikální základ obou druhů JT efektů je různý. Výsledek: geometrické distorze PJT jsou obvykle malé a normálně spadají mezi dynamické efekty.. Efekty SJT způsobují velké distorze, které mohou končit rozpadem molekuly. K tomu dochází, jsou-li rozdíly energií relevantních orbitalů větší jak 4 eV. JT efekty vyvolávají křížení ploch (konické křížení), pseudo-JT nevedou ke křížení ploch.

SOJT distorze nastává, interagují-li dvě nebo několik elektronových konfigurací s různými prostorovými symetriemi. JT efekt je také označován jako prvního řádu, SOJT je second order JT efekt.

Na otázku, jestli umíme plně porozumět tomu, co kontroluje chemickou selektivitu, odpověděli Rehbeinová a Carpenter (2011) konstatováním, že reakční rychlosti a selektivita produktů kineticky kontrolovaných reakcí nejsou vždy uspokojivě popsány standardními teoriemi RRKM a TST. Platí to zejména o reakcích, při nichž se na PES objevuje bod inflexe v údolí s hřebenem, tedy při bifurkacích reakční cesty. Autoři uvádějí doslovně, že bifurkace zdaleka nejsou výjimkou, jen jim zatím ne vždy rozumíme. Otevřenou otázku vystihli přiléhavým ilustrováním situace:



(Upraveno podle Rehbein, Carpenter, 2011.)

12.2 Úkolem a cílem chemických teorií je zkoumat jevy a děje v celé mnohotvárnosti jejich zákonitých souvislostí.

Ve stati 12.1 byly detailněji uvedeny poznatky o fenoménu významném pro přiblížení chápání chemiků obrazu reakčního mechanismu. Všechny přechodové stavy jsou identifikovány užitím IRC metody a získané reakční koordináty popisují cestu, kterou se musí prodírat reagující systém od eduktů k produktům. IRC chápeme jako verifikaci energetických profilů spojujících transiitní stav s edukty z jedné strany a s produkty ze strany druhé. Jevišťem této hry o elektrony je plocha potenciální energie.

Možnost vzniku několika meziproduktů a/nebo produktů z jednoho transiitního stavu rozšiřuje náš pohled na možnosti průběhu reakčních cest a komplikuje klasické rozlišování mechanismů probíhajících jako součinné (concerted) a v krocích (stepwise). K predikci distribuce produktů v případech symetrických bifurkujících reakčních cest navrhl Lluoch se spolupracovníky využít teorii variačního transiitního stavu s izotopovou substitucí. Obecně platí, že když se vyskytne na PES bifurkace, bývá úplná analýza plochy potenciální energie pro kvalitativní pochopení reakčních cest svízelná. V současnosti jsou využívány simulace molekulární dynamiky ke kvantitativnímu ocenění selektivity a izotopového efektu, protože rozložení produktů nebývá určováno relativními volnými energiemi sledovaného transiitního stavu. **Teorie bifurkací** zahrnuje operace s řadou fyzikálních pozorovatelných a mezi nimi izotopových efektů a výpočtů poměrů produktů. Jak uvádějí v roce 2008 Ess, Wheeler, Houk ad., je v posledním desetiletí soustředěna pozornost chemiků na studium bifurkací na

reakční cestě zejména organických reakcí a podnětem byla průkopnická informace Caramelly ad. (2008) o *bis*-pericyklických reakcích. Rešerše skutečně zachycuje řadu publikací s příklady bifurkací *post-TS* a zejména u pericyklických reakcí, záběr modelů je ovšem už širší. Bifurkace na reakční cestě nejsou kuriozitou, ale můžeme je zahrnout do souborů typů transformací v organické a organokovové chemii.

Teorie RRKM (Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus) při studiu odchylek reakční rychlosti, distribuce produktů a závislosti děje na teplotě má ve své predikční funkci jisté opodstatnění. V definici non-RRKM (teorie TST) jsou zdůvodněny její meze: izolované molekuly se chovají jako by všechny jejich přístupné stavy byly uspořádaně obsazeny a přechody mezi nimi jsou stochastické. Skutečnost je jiná, některé přechody jsou pravděpodobnější než jiné a v limitní situaci (vysoké energie u atomů těžších prvků) je možný jednoduchý přechod; Hase a Bunker rozlišovali mezi zdánlivým a intrinsním non-RRKM chováním a navrhli jeho mnohem obecnější definici, rozlišující mezi nestatistickými dynamickými efekty, reakcemi s bifurkacemi na *PES* a tunelováním. Hranice mezi nimi je ovšem obtížné vytýčit a bylo by to ostatně zbytečné, protože chemické teorie vyvinuly nové koncepce a ideje pro porozumění a analýzy reakčních mechanismů:

V historicky dané fázi rozvoje teorií chemické reaktivity byla teorie RRKM (Rice, Ramsperger, Kassel 1927, Marcus 1952) považována za jeden z triumfů teoretické chemie. Původně byla odvozena pro řešení závislosti unimolekulárních reakcí na teplotě a tlaku. Postulát o jednoznačných kolizích se postupem doby ukázal slabým místem této teorie a byl nahrazen detailnějším modelem pro závislost procesů přenosu energie indukovaných srážkami na energii. Pro řešení disociací bez srážek byla teorie RRKM propojována s teorií TST pro unimolekulární procesy. Dnes je pro mladší generace chemiků vzpomínkou na počátky teorií reaktivity.

Se vstupem počítačů do pracoven teoretických chemiků přešly možnosti reprezentace reakčních mechanismů do nové dimenze. Zabývají se bifurkacemi. Počítačová chemie získává detailnější informace o tvaru *PES* definováním relativních energií stacionárních bodů a molekulových struktur. Rehbeinová a Carpenter ve své studii (2011) docela realisticky usuzují, že myšlení chemiků je stále v zajetí terminologie reakčních mechanismů přechozích desetiletí. Na ploše kousku papíru se spokojují s dvourozměrnými obrázky a tam redukují mnohorozměrnou plochu potenciální energie pro *N*-atomovou molekulu s jejími těžko představitelnými $3N - 5$ rozměry: geometrický parametr představující jednoduchou reakční koordinátu a potenciální energii, jak jsme je črtali v předchozích tématech, znázorňují přechodové stavy *TS* jako maxima spjatá s energetickými minimy. Na multidimenzionální hyperploše však nejsou transitní stavy maxima, jsou sedlové body. Všimli jste si, že v trojrozměrné reprezentaci užívající dva geometrické parametry (r_1, r_2) můžeme vidět, že dva přiléhající transitní stavy nejsou nezbytně odděleny údolím. V modelu se dvěma následnými *TS*, ale se žádným intervencujícím minimem na *PES*, je tak zvaný bod inflexe údolí-hřebenu, **VRI (valley-ridge-inflexion)**; v následujícím textu si *VRI* popíšeme podrobněji. V kvalitativním přiblížení je *VRI* bod, ve kterém se údolí obrací v kolmém směru na nejdramatičtější klesající cestě (počínající v *TS*) ke hřebenu. Pro chemiky jsou body *VRI* zajímavé proto, že přísluší k reakční cestě a zpřístupňují obraz chemické reakce tím, že poskytují hodnocení poměru produktů prostřednictvím reakční dynamiky.

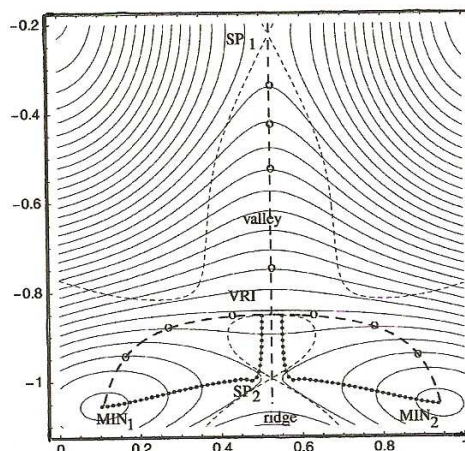
Větvení reakční cesty (RP) je v řadě případů spojeno s výskytem zvláštní kategorie bodů na *PES*, s *VRI* body, které Quapp (2004) definuje takto: bod *VRI* je takový bod v konfiguračním prostoru, který, kolmý na gradient, má alespoň v jednom zakřivení na *PES* nulovou hodnotu. To je možné při splnění dvou podmínek: jedna vlastní hodnota (eigenvalue) Hessianu musí být nulová, a gradient je kolmý na odpovídající nulovou vlastní hodnotu. Body *VRI* nejsou identické s body bifurkace (BP) některé křivky. Pouze křivky RGF (Reduced Gradient Following) se rozdvíhají na bodech *VRI*, které představují nestacionární body na *PES*.

V jednoduché koncepci *IRC* posuzujeme spojení nejstrmějších klesání z RP k jámám reaktantů a produktů. Parametr křivky s je její délka, křivka nepřikřejšího klesání $\mathbf{x}(s)$ je definována

$$d\mathbf{x}(s)/ds = \mathbf{g}(\mathbf{x}(s))/\|\mathbf{g}(\mathbf{x}(s))\| .$$

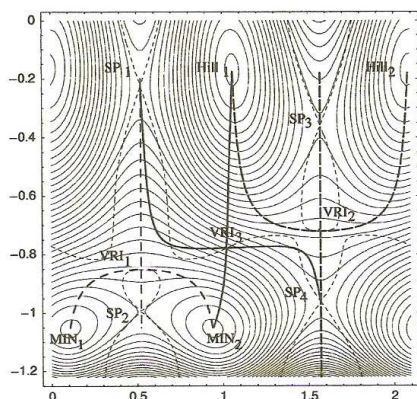
Uvažujeme-li pro jednoduchost gradient \mathbf{g} , IRC nedeteguje změny linií od konvexních ke konkávním. Prohlédněte si obrázek vpravo: Cesta přes SP_1 udává opěrné údolí. IRC klesá od SP_1 dolů k SP_2 a jde kolmo na zploštělou rovinu. Po změně úrovně z konvexních v konkávním se IRC stává užitečným modelem RP. Z matematického hlediska je cesta IRC řídicí se uvedenou rovnicí autonomním systémem diferenciálních rovnic pro vektor tangenty podél křivky. K žádné bifurkaci nemůže dojít pokud se nedospěje k nejbližšímu stacionárnímu bodu. Ve schématu jsou některá minima zakreslena malými kroužky. Vyjdeme-li z SP_1 , dostáváme se dolů do údolí a podle metody VRI bodu nacházíme cesty bifurkací údolí. IRC pokračuje k dalšímu dolnímu hřebeni a dvě větve údolími jdou vpravo a vlevo.

Ekvipotenciální linie modelu povrchu potenciální energie. Tenké přerušované linie znázorňují rozhraní mezi údolím a hřebenem. Bod inflexe údolí-hřeben VRI je na $(\pi/6, -0,85)$. Silně vytažené linie jsou RFG a nejstrmější klesající linie začínající blízko VRI jsou uvedeny tučnými tečkami. Hledání minim kolmých ke směru gradientu IRC (osa u SP_1) udává body symbolizované „o“.



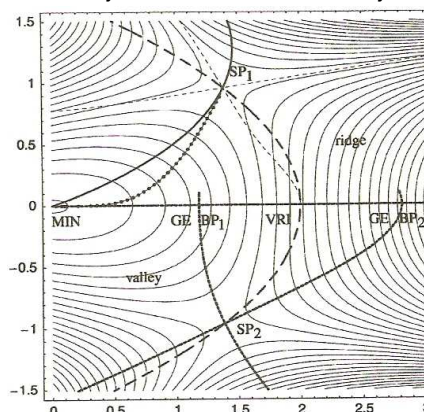
Obrázek znázorňuje údolí bifurkace se spádem dolů začínající u SP . Je to obvyklý případ, o který se zajímají chemici. Dvě větve vedou ke dvěma minimům produktů. V bodu VRI dospívá chemický systém na rozcestí. Bod VRI se nachází na bifurkaci údolí-vidlice ($vpVRI$). Hřebeny jsou v teoretické chemii zajímavé samy o sobě pro uplatnění v některých teoriích reakční rychlosti, které operují s parcelací povrchu přechodového stavu.

Když v následujícím obrázku vycházíme z SP_4 ve směru osy y nahoru, najdeme hřeben PES . V bodu $(1,57)$ pozorujeme ve směru nahoru VRI_2 , bifurkující hřeben. Minimalizace vede do údolí na levé straně obrázku. Následně mod kolmý na osu y , vibrující kolmo na TS , SP_3 , je destabilizován a ve VRI mizí.



Obrázek vlevo představuje 2-D model PES se třemi různými regiony VRI . RGF mezi aktuálními stacionárními body SP jsou vytaženy silnými přerušovanými liniemi (dvě trojklané vidličky vlevo a vpravo). Plně vytažené větve se ve středu setkávají ve VRI_3 . Přerušovanými liniemi jsou vyznačena rozmezí mezi údolími a hřebeny plochy potenciální energie. (Quapp, 2004.)

Na následujícím obrázku je znázorněn testovací potenciál s bifurkujícím hřebenem směřujícím vzhůru. Dvě bifurkující větve spojuje „hlavní“ hřeben na ose x s body SP . Minimum údolí vede dolů podél osy x a končí v bodu VRI . Nebifurkuje před liniemi RFG ani IRC . Z MIN k SP jde soubor RFG umožňující spojení, ale všechna RFG začínají v MIN a všechna svírají různý úhel s osou x . (Jeden reprezentant je zakreslen.) Dvě IRC od dvou SP se setkávají v MIN v asymptotickém tangenciálním směru k ose x . K definování bifurkace údolí v tomto případě je třeba použít komplikovanějšího prostředku extrémů gradientu. O tom, co představuje vhodný model RP – IRC , RGF nebo GE, záleží na zadání. GE obecně nebifurkuje v bodu VRI .

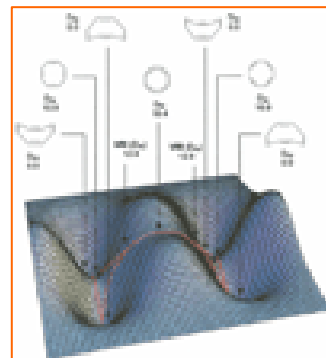


Je uveden 2D model PES s oblastí VRI sestupujícího bifurkujícího hřebenu. Znázorňuje to RCF silnými přerušovanými liniemi. Jiný RGF mezi MIN a SP_1 je uveden silnou čarou a IRC z SP_1 tečkován. Tyto přerušované linie znázorňují rozhraní mezi údolím a hřebenem PES . Tučnými tečkami jsou načrtnuty extrémů gradientu GE.

Matematické vyjádření větvení RP je stále předmětem zájmu teoretických chemiků. Podle citovaného Quappa vyžaduje analýza PES stále sofistikovanější výsledky výpočetní chemie a jejich experimentální ověřování.

Že je tomu tak, naznačuje letmá rešerše k tématu: Se zřetelem k poznatkům teorie bifurkací byly analyzovány Dielsovy-Alderovy cykloadice, cyklopropanace se singletovými karbeny, hydroborace, elektrocyklické reakce, enové reakce singletového kyslíku $^1\text{O}_2$ s alkeny, přesmyky Copeho, Schmidtův, Beckmannův, přesmyky karbokationtů, izomerace, epoxidace alkenů, substituční a eliminační reakce ze standardního arzenálu organické chemie, a také význam redoxních bifurkací pro životní funkce.

Už jen ukázka: Je jí řešení kompletního aktivního prostoru (CAS)-SCF povrchu potenciální energie přesunu vazby v cyklooktatetraenu (COT) a jeho přesmyku v semibulvalen. Místo diradikálu bicyklo[3.3.0.0]okta-1,6-dien-4,8-u (5), předpokládaného u reakce probíhající v krocích, výpočty Castano ad. vypovídají, že reakce prochází v první fázi rychlost určujícím TS (6).



Výchozím bodem je struktura symetrické jámy D_{2d} , následuje plochý D_{4h} sedlový bod odpovídající inverzi jámy se střídáním lokalizovaných-alternujících jednoduchých a dvojných vazeb. Tento sedlový bod může konvertovat v ekvivalentní D_{4h} symetrickou strukturu průchodem přes planární, antiaromatický D_{8h} sedlový bod. Vyjdeme-li z tohoto bodu, jsou možné dvě bifurkující reakční cesty vedoucí přímo ke čtyřem ekvivalentním strukturám jam a míjející D_{4h} struktury (červené linie). (Převzato z Ess, Wheeler ad., 2008.)

Chemici stále hledají odpovědi na otázky co způsobuje selektivitu produktů na bifurkující PES a jak ji predikovat. Obecně platný model nebo univerzálně aplikovatelná strategie identifikace bifurkací jsou otevřenými tématy. Výzkum v oblasti bifurkujících PES by bylo možno přirovnat k detektivnímu pátrání (napsala Rehbeinová v roce 2011) zabírajícímu celou paletu experimentálních studií včetně kinetiky, KIE a podrobné analýzy průběhu k reakčním produktům a samozřejmě výpočetních metod pro molekulární dynamiku a řešení elektronové struktury součástí reagujícího systému. Se všemi těmito prostředky fyzikální chemická pracoviště problém řeší, ale výzkum dosud nedospěl k jednoznačnému rozlišení mezi mechanismy s a bez bifurkací. (To je názorné třeba v případě hydroborací.) Studium selektivity produktů na bifurkující PES se zdá být obdobou řešení topologie plochy potenciální energie. Těmi dosud neuzavřenými problémy jsou relativní energie stacionárních bodů a jejich lokalizace na PES. Z již zmíněné spousty publikací pojednávajících o bifurkacích se dá uvažovat o tom, že nejstrmější pokles od rychlost určujícího transičního stavu má rozhodující význam pro selektivitu produktů, zatímco ostatní dynamické efekty jako přímé trajektorie se zdají rozhodovat o vlivech na efekty způsobené bifurkacemi.

Takže otázka *Do we fully understand what controls chemical selectivity?*, kterou kladou sobě a chemikům Rehbeinová a Carpentier ještě v roce 2011, zůstává – ostatně jako všechny zásadní otázky soudobé chemie – výzvou k hledání stále přesnějších odpovědí.

12.3 Znalost reakční cesty v podobě reakční koordináty RC a IRC elementárních procesů je ekvivalentní znalosti jejich reakčního mechanismu.

Systematické budování teorie spočívá v první fázi v určování souvislostí mezi jednotlivými fakty, odkrytí logických vztahů mezi hypotézami a empirickými zákonitostmi, které dosud vystupovaly odděleně.

Ve druhé fázi dochází k hledání takových hypotéz, zákonů či principů, ze kterých lze logickým způsobem odvodit většinu dřívějších tvrzení, hypotéz a zobecňujících závěrů. V

rámci budování teorie se tak uskutečňuje koordinace a subordinace dosavadních poznatků. Vyčleňují se základní zákony, principy a hypotézy vznikající teorie, které slouží pro vyvozování dalších. Nalezení tohoto "jádra" nové teorie by mělo umožnit nově uspořádat všechn, nebo většinu známého materiálu v určitý systém či pořádek. Dosavadní hypotézy a zákonitosti jsou vzhledem k nové teorii "homologizovány", tzn. zpřesňovány a modifikovány vzhledem k logické výstavbě nového celku.

V duchu tohoto metodologického plánu, zvoleného pro tuto verzi rozpravy o metodě, postupíme dále. To dále jsou reakční mechanismy. V předchozích tématech jsme se s nimi setkávali v různých souvislostech a tak mnohé bylo už řečeno. Zejména v posledních statích jsme se zajímali o anatomii reakční cesty a díky sofistikovaným technikám jsme se dozvěděli dostatek informací o elementárních procesech k tomu, abychom si mohli poskládat mozaiku cílového úsilí chemiků – **reakčního mechanismu**.

Z mnoha formulovaných definicí reakčních mechanismů uvedu třeba tuto: Mechanismus je nabídka k zamyšlení o tom, jak můžeme odvodit zákony reakční rychlosti, které se shodují s experimentálními údaji o rychlostech chemických reakcí. Ovšem skutečnost, že mechanismus vysvětluje experimentální výsledky, není ověřením korektnosti modelu reakčního mechanismu. Mechanismy jsou naší racionalizací chemické reakce a vytváření projektů mechanismů patří k excelentním akademickým úkonům.

Programů poskytujících řešení jednotlivých termů, které potkáváme na reakční cestě, mají chemici k dispozici mnoho. Ostatně jejich přehled může čtenář nalézt třeba v NetSci's Software for Quantum Mechanics. Připomenutí si zaslouží moderní program molekulárního modelování SPARTAN a široce využívané software pro semiempirické kvantově chemické aplikace na predikce fyzikálních vlastností (Gibbsových energií, aktivačních energií, reakční cesty, dipólových momentů, nelineárních optických vlastností, IR spekter), tedy na výpočty modelování chemických reakcí - MOPAC. Ty dosavadní systémy jsou úspěšné v řešení dílčích situací, se kterými se setkává reagující systém na reakční cestě trasované reakční koordinátou.

Reakční mechanismus se standardně hodnotí touto procedurou: umístí se stacionární body eduktů, *TS* a produktů na ploše potenciální energie *PES* a poté se porovnají rozdíly ve zjištěných energiích, geometriích a dalších molekulárních vlastnostech v elektronové struktuře reakčního komplexu podél reakční cesty. Analýza tří stacionárních bodů podél reakční cesty poskytuje cenné, ovšem neúplné informace o RM.

Detailní a elementární porozumění reakčnímu mechanismu vyžaduje průzkum celé reakční cesty od eduktů k produktům trasované na ploše potenciální energie *PES* reakčního komplexu. Umožňují to m.j. kvantově chemické prostředky v proceduře **RPH** (Reaction Path Hamiltonian), Hamiltoniánu reakční cesty (Miller, Handy, Adams 1980) a metoda označená autory Krakovou, Konkolim a Cremerem (1997) **URVA** (Unified Reaction Walley Approach); Metoda analyzuje reakční údolí příslušející reakční cestě v (*3K-6*)-rozměrném prostoru, *K* je počet atomů v reakčním komplexu). Postupy URVA poskytují úplný popis chemické reakce od bodu prvních van der Walsových interakcí mezi edukty k aktuálním chemickým procesům tvorby a zániku vazeb v oblasti *TS*. URVA zvládá problém vlivů substituentů a prostředí a koncepce skrytých intermediátů (které zachycuje model CVSAV) umí ukázat, jak různé chemické reakce probíhající zdánlivě různými mechanismy mohou být přiřazeny k typovým elementárním reakcím. (Kvalitativní matematický model reakčních mechanismů provádí taková klastrování na principu podobnosti.)

V matematice je Hamiltonův operátor ∇ (nabla) symbolický vektor, v kvantové mechanice je zřejmě nejdůležitější operátor. Hamiltonův operátor, hamiltonián je operátor energie v kvantovémechanice. Je pojmenován po siru W. R. Hamiltonovi a značí se \hat{H} . Matematicky jde o hermitovský diferenciální operátor nad Hilbertovým prostorem komplexních vlnových funkcí. Zapisujeme jej jako $\hat{H} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$, kde i je imaginární jednotka, \hbar je redukovaná Planckova konstanta, zlomek označuje parciální derivaci podle času.

Chemie má dnes prostředky ke kontrole chemických reakcí. Kontrola reakcí zahrnuje detailní porozumění jejich mechanismům tvorby a zániku chemických vazeb. V praxi je dost obtížné dostat požadavku detailnosti při mechanistickém a dynamickém popisu u složitějších reakcí, kterých se účastní více atomů. Napověděly to ostatně i předchozí statě. V nich vám jistě neuniklo, že chemici umějí zpracovávat edukty, transitní stavy a produkty i stabilnější intermediáty, ovšem kromě těch se na ploše potenciální energie vyskytují molekulární formace s krátkou životností a ty standardní prostředky sledování průběhu reakcí s dostatečnou věrohodností nepostihují. Pokroky v moderní laserové spektroskopii nabízejí chytré metody pro podchycení prchavých species v piko- a femtosekundové oblasti a výpočetní procedury vycházející z kapacity kvantově chemických metod, včetně *ab initio* metod, se stávají hlavním zdrojem poznatků o reakčních mechanismech a reakční dynamice. K nim patří zmíněný model RPH (Reaction Path Hamiltonian) umožňující vyvozovat dynamiku chemických reakcí většiny formací, které se objevují podél reakční cesty od eduktů k produktům jejich umístěním na *PES*. Kraková (2011) publikovala výklad o metodě RPH, o jejích extenzích a aplikacích za poslední desetiletí, a uvedla nové perspektivy zejména po jejím vsazení do přístupu URVA při hlubším a systematickém vzhledu do mechanismů chemických reakcí.

Konkoli se spolupracovníky získal při řadě aplikací metody URVA poznatky, z nichž některé nebyly v předchozích metodách uváděny, některé jsou vám z předchozí čtení povědomé:

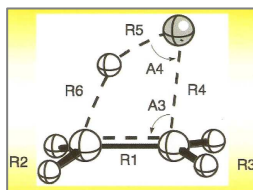
- (1) URVA rozlišuje pět různých fází průběhu reakcí: fázi eduktů, van der Waalovu fázi v přípravné části cesty, fázi tranzitního stavu, van der Waalovu fázi na straně produktů a fázi produktů.
- (2) Oblast *TS* je omezena velkými píky zakřivení, typickými pro vznik a zánik vazeb. Tato oblast s centrem *TS* nemusí spadat do postavení *TS* reakce.
- (3) Z relativní výšky a polohy pík zakřivení v regionu tranzitního stavu se dá určit a kvantifikovat exo- a endotermicita procesu vyjádřená Hammondovým postulátem.
- (4) van der Waalovy komplexy obsazují minima na *PES* ve vzdálenostech větších než jsou standardní délky vazeb. Pokud jsou přitažlivé a odpudivé síly vyrovnané, nedají se ve van der Waalových komplexech stanovit experimentálně změny elektronové struktury reagujících molekul. Detekce malého píku zakřivení na vstupu je pak obtížná.
- (5) van der Waalova fáze se štěpí v malý úsek a větší region a v nich se proces „připravuje“ na další změny, které vyžadují energii, výměnné repulze dosahují maxima. Po jeho dosažení kompenzují induktivní atrakce výměnné repulze a systém se posouvá k regionu *TS*.
- (6) Dochází ke dvěma akceleračním fázím podél reakční cesty, spojeným se sblížením reaktantů a podpořeným změnami elektronové struktury. Jedna změna je lokalizována v přípravné fázi, druhá na začátku *TS* regionu a odpovídá procesu disociace vazby. Urychlení souhry reaktantů vede ke spojení parametru zakřivení s reakční koordinátou a to je provázáno velkými maximy ve zobecněné konstantě adiabatické silové konstanty.
- (7) Pokud si tento rozpis promítáte v myslí do představované reakční koordináty, je přípravná oblast produktů vyznačena malým ramenem odpovídajícím tvorbě vazby. V posledním stadiu figurují struktury produktů.

(Většina uvedených fází byla v předchozích tématech ilustrována vyobrazeními; jistě je snadno vyhledáte a přiřadíte k tomuto textu.)

Vibrační pohyby molekuly v její rovnováze nebo v průběhu reakce poskytuje všechny potřebné informace: o její struktuře, stabilitě a reaktivitě (Kraka, Cremer 2010). Tyto informace jsou skryté v měřených vibračních frekvencích a intenzitách; dovedou je vystihnout např. metody Vib-Cal-X : využijí změřených frekvencí pro kompletní set $3N-L$ hodnot (N je počet atomů, L počet translací a rotací), odvodí experimentálně stanovené silové konstanty a konvertuje je do lokálních valenčních, deformačních a torzních silových konstant spjatých s interními koordinátami, které popisují geometrii molekuly. Umožní to rozklad nelokalizovaných normálních vibračních stavů v adiabatické vnitřní stavy koordinát (Alfons).

Silové konstanty AICoMs mají vztah k intrinsní disociační energii vazby (*IBDE*) a slouží jako výborné deskriptory řádů vazeb a délek vazeb. *DE* vazeb, délky vazeb případně elektronové hustoty vazeb nemají přímý vztah k pevnosti vazeb, valenční silové konstanty vazeb mají přímý vztah k řádu vazby a pevnosti vazby. Z těchto poznatků vycházeli autoři při posuzování chemických procesů disociací a asociací vazeb. Elementární chemická reakce založená na těchto procesech je charakterizována zakřivenou reakční cestou. Víme, že zakřivení cesty je předzvěstí chemické změny a souvisí přímo se změnami valenčních silových konstant při nabuzování polarizující síly vazby v reakčním partnerovi. Tvary zakřivení cesty mohou být využity k parcelaci cesty (na reakční fáze). Reakční fáze, to také víte, je charakterizována elementární strukturní změnou reakčního komplexu, vedoucí k různým transičním strukturám, přecházejí ve skutečné *TS* nebo intermediáty podle toho, jak se mění vlivy (substituenty, podmínky prostředí) na reakční komplex. URVA je založena širokou měrou na vibračních stavech (modech).

Kraková a Cremer používají také termín **skryté intermediáty**. V chemické reakci neexistují, ale mohou být uvažovány na povrchu potenciální energie reaktivního systému. Podle autorů je možné předvídat podmínky, za kterých jsou skryté intermediáty transformovány v reálné intermediáty – a to je spojeno se změnou reakčního mechanismu. Skryté intermediáty mohou existovat ve spojení se součinnými, ale symetricky zakázanými reakcemi, nebo při reakcích, jejichž symetrie nebo jiné elektronové faktory posouvají reakční komplex na směr, kde se neuplatňuje princip nejmenšího pohybu. Ve výpočtech URVA, kdy jsou počítány směr reakční cesty, její zakřivení a energie, geometrie, síly, vibrační mody, elektronová hustota, je zahrnut také motiv skrytých intermediátů.

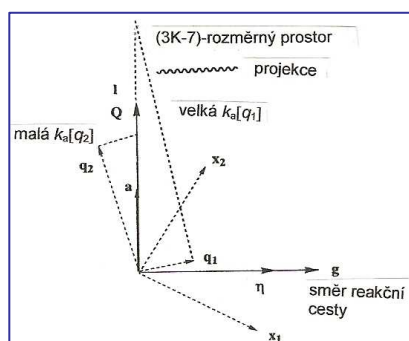


Jsou vyobrazeny vnitřní souřadnice reakčního komplexu $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HF} \rightarrow \text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{F}$ s C_s symetrií. (Cremer, Konkoli 1998.)

K některým dalším termínům užitým v tomto textu bude možná vhodné připojit stručné vysvětlivky.

V kontextu metody URVA čtete termín *adiabatické silové konstanty*. Jak jej autoři referencí (např. Konkoli) o této úspěšné metodě vysvětlují: V silových konstantách se odrážejí vlastnosti dané elektronovou strukturou molekuly a odpovídající frekvence se týkají hmotnostních vlivů. Zobecněná adiabatické silové konstanty $k_n^a(s) = k_a[q_n](s)$ spjaté s vnitřními parametry $\xi_n = q_n$, které slouží k popisu reakčního komplexu, charakterizují dva různé efekty: (i) Popisují zakřivení reakčního údolí, tedy zakřivení *PES* v $3K-7$ směrech napříč k reakční cestě; (ii) Jsou ovlivňovány projekcí vibračních módů z $(3K-L)$ -rozměrného prostoru do $((3K-L)-1)$ -rozměrného prostoru. $(3K-L)$ -rozměrný vibrační prostor je považován za (hyper)rovinu, jejíž normální vektor je vektorem reakční cesty. Vnitřní souřadnice spjaté s vnitřními vibračními mody nejsou umístěny v této rovině (sledujte vyobrazení). Je-li směr vektoru vnitřního vibračního modu spjatý s vnitřní souřadnicí (i přibližně) kolmý ke směru vektoru $\boldsymbol{\eta}(s)$ (v obrázku \mathbf{q}_2), je projekce do $((3K-L)-1)$ -rozměrného prostoru, nemění se nijak významně odpovídající zobecněná konstanta adiabatické síly k_a^g a její hodnota je podobná hodnotě vypočtené pro rovnovážnou geometrii.

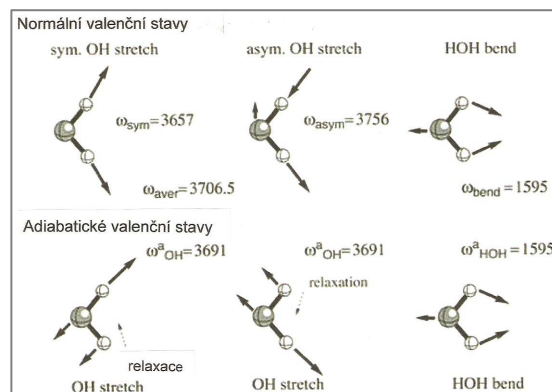
Ovšem když směr vektoru interního modu do značné míry spadá v jedno se směrem vektoru reakční cesty $\boldsymbol{\eta}(s)$ (v obrázku \mathbf{q}_1), vede projekce do $(3K-7)$ -rozměrného podprostoru k velké hodnotě zobecněné adiabatické silové konstanty k_a^g a ta výrazně přesáhne hodnoty zjištěné pro rovnovážnou geometrii. Tímto způsobem určují **a** a **b** aktuální hodnotu generalizovaných adiabatických silových konstant (stále sledujeme popis v obrázku).



Schematická reprezentace reakčního prostoru a ortogonálního prostoru napříč normálními mody hypotetického dvourozměrného problému. Karteziánské souřadnice jsou označeny x_1 a x_2 , vnitřní koordináta q_1 a q_2 , gradient \mathbf{g} , vektor reakční cesty $\boldsymbol{\eta}$, vektory normálních módů $\mathbf{1}$ a vektor adiabatického modu \mathbf{a} . Projekce potřebná k získání adiabatických silových konstant $k_a[q_1]$ a $k_a[q_2]$ je vyznačena tečkovanými liniemi. (Konkoli).

Poznámka pravděpodobně zbytečná:
Schematické znázornění tří normálních modů molekuly vody.

Symetrické valenční OH, asymetrické valenční OH, a deformační HOH (nahore). Adiabatické valenční OH a deformační HOH mody (dole). Umístění šipek se netýká stupnice délek, pokud jde o pohyby atomů. Přerušované šipky naznačují pohyb H atomů způsobený adiabatickou relaxací. (Kraka 2011).



Scénář teorie URVA představuje podle Krakové (publikace 1997 až 2012) jedinečný postup analýzy chemických reakcí v tom, že kombinuje tradiční přístupy založené na výpočtech stacionárních bodů na *PES* s metodou založenou na studiu reakčního údolí (URVA) a procedurou RPH, s analýzou rozložení elektronové hustoty, s teorií katastrof a energiemi variačního transičního stavu, geometriemi a dalšími molekulárními vlastnostmi, které se všechny podílejí na elektronové struktuře reakčního komplexu podél reakční cesty RP. Metoda URVA vychází z transformace vypočtených vibračních modů v lokalizované adiabatické vibrační mody, takže RPH analýzu převádí v proceduru, která dovoluje přímý vhléd do průběhu reakce. Pro lokální adiabatické mody se stanoví frekvence a silové konstanty charakteristické pro chemické vazby v molekule nebo v její substruktuře. Tak se určí přímo a detailně každý elementární krok reakčního systému určující pro analýzu studovaného děje. Analýza zahrnuje tyto kroky:

- Výpočty profilu energie podél reakční cesty a jejich popis v termech hmotnostně vážené reakční koordináty s .
- Výpočty všech změn energie jako funkce s .
- Analýzu směru reakční cesty v termech vnitřních koordinát využitím koncepce adiabatického modu.
- Výpočet gradientu energie jako funkce l , analyzované v termech sil spojených s vnitřními koordinátami a identifikujícími regiony odpuzivých a přitažlivých meziatomových sil.
- Výpočet frekvencí normálního modu reakčního komplexu jako funkce s .
- Výpočet adiabatických sil a adiabatických frekvencí reakčního komplexu podél reakční koordináty.
- Analýza všech normálních modů v termech adiabatických modů.
- Výpočet zakřivení reakční cesty a zakřivení kaplingových koeficientů popisujících dynamická kaplování mezi pohybem podél reakční cesty a $(3K-7)$ normálních modů kolmých na reakční cestu.
- Rozklad zakřivení reakční cesty v termech koeficientů s kaplingem adiabatických modů a zakřivení.
- Analýza vzoru kaplingu mod-mod.
- Analýza vibračních modů které byly přeměněny v translačně-rotační mody (příp. z nich generovány).
- Analýza změn distribuce elektronové hustoty podél reakční cesty využitím rozdílů elektronových hustot, Laplacianu elektronové hustoty a metody viriální parcelace.
- Stanovení bodů katastrof v prostoru elektronové hustoty a na tomto základě dospět ke změnám struktury reagujícího systému i ke změnám zakřivení reakční cesty.
- Výpočet rychlostních konstant prostředky teorie variačního transičního stavu.
- Posouzení efektů tunelování, izotopových efektů a dalších parametrů, pokud se to jeví jako potřebné.

Kroky 3,4,8,9 a 12 poskytují detailní vhléd do reakčního mechanismu; kroky 8 a 10 umožňují popis způsobu zvýšení reakční rychlosti, přenosu energie *ET*, a disipaci energie podél reakční cesty.

Zrekapitulujme si, orientováni principem následnosti pojmů, to podstatné z předchozího textu.

Usnadníme si to osnovou předloženou Elfi Krakovou (2001).

Jak postupovat při analýze mechanismu chemické reakce.

Sledujeme cestu reakčního komplexu po *PES*. Když reakční komplex sestává z *N* atomů, analyzujeme změny $3N-6$ geometrických parametrů, při víceatomovém komplexu neanalyzujeme komplex sám, ale jen jeho cestu. Ta je popsána vypočteným směrem reakční cesty z tangenty cesty, zakřivení cesty je dáno vektorem zakřivení. Uvedené vlastnosti jako funkce délky cesty s umožňuje úplný popis reakčního mechanismu.

Význam zakřivení reakční cesty.

Zakřivení cesty je indikátorem zániku a vzniku vazeb. Měří se délkou vektoru zakřivení, to je zakřivením skaláru. Přímá cesta signalizuje zahájení fyzikální změny nebo ustálenou chemickou změnu po realizovaných chemických transformacích. Zakřivení reakční cesty je odpovědí na závěrečnou fázi tvorby chemické vazby a na počátek štěpení vazby. Představuje tedy spolehlivou informaci identifikující reakční fáze reakce.

Jak definujeme reakční fázi.

Reakční fáze začíná na minimu zakřivení skaláru a končí v následujícím minimu zakřivení. Na maximum umísťujeme nejsilnější chemickou změnu. Píky zakřivení zakresluje zánik nebo vznik vazby, malé zvýšení zakřivení odpovídá malým distorzím reakčního komplexu před nebo po změnách vazeb. Každé reakční fázi odpovídá typická struktura reakčního komplexu. Tyto struktury a reakční fáze na reakční cestě umožňují popis reakčního mechanismu v konvenční chemické terminologii.

Skryté intermediáty a skryté transiční stavy.

Struktury různých reakčních fází korespondují s přechodovými body na *PES*, nejsou tedy pozorovatelné. URVA analýza poskytuje informaci o tom, jak se přechodové body, reálné intermediáty a energie reálných *TS* projevují po změně reakčních podmínek (změně substituentů nebo podmínek v okolí). Pokud to potvrdí výpočty nebo experiment, jde o skryté intermediáty a skryté transiční stavy.

Zhodnocení reakčního údolí.

Reakční cesta je zakřivena v chemicky nejpříhodnějších partiích. Při zakřivení translační pohyb reakčního komplexu podél reakční cesty může dospět k souhře s některými vibračními pohyby reakčního komplexu. Takový kapling může vést k přenosu energie a tento přenos energie může významně ovlivnit rychlost chemické reakce. Všechny vibrace reakčního komplexu se počítají v průběhu translačního pohybu. Uvedené vibrační pohyby udávají svými silovými konstantami zakřivení *PES* v kolmém směru na reakční cestu a na údolí na ní. Tak lze popsat reakční údolí v souvislosti s reakční cestou v jeho dolní úrovni.

Význam kaplingových koeficientů zakřivení.

Kaplingové koeficienty zakřivení určují ty vibrační mody a jejich polohy na reakční cestě, jejichž energie může být přenášena ze specifických vibračních valenčních stavů do translačních modů podél cesty. V daných polohách dosahují jejich hodnoty maxima (nebo minima). Experimentální chemik jich může využít ke zvýšení selektivní rychlosti valenčních stavů.

Zvýšení selektivní rychlosti modů.

Spektroskopické v oblasti laserové techniky mohou přizpůsobit laser na frekvenci vybraného vibračního stavu a dosáhnout změny translačního pohybu reakčního komplexu. Přitom se reakční rychlost selektivně zvyšuje.

Coriolisovy kaplingové koeficienty.

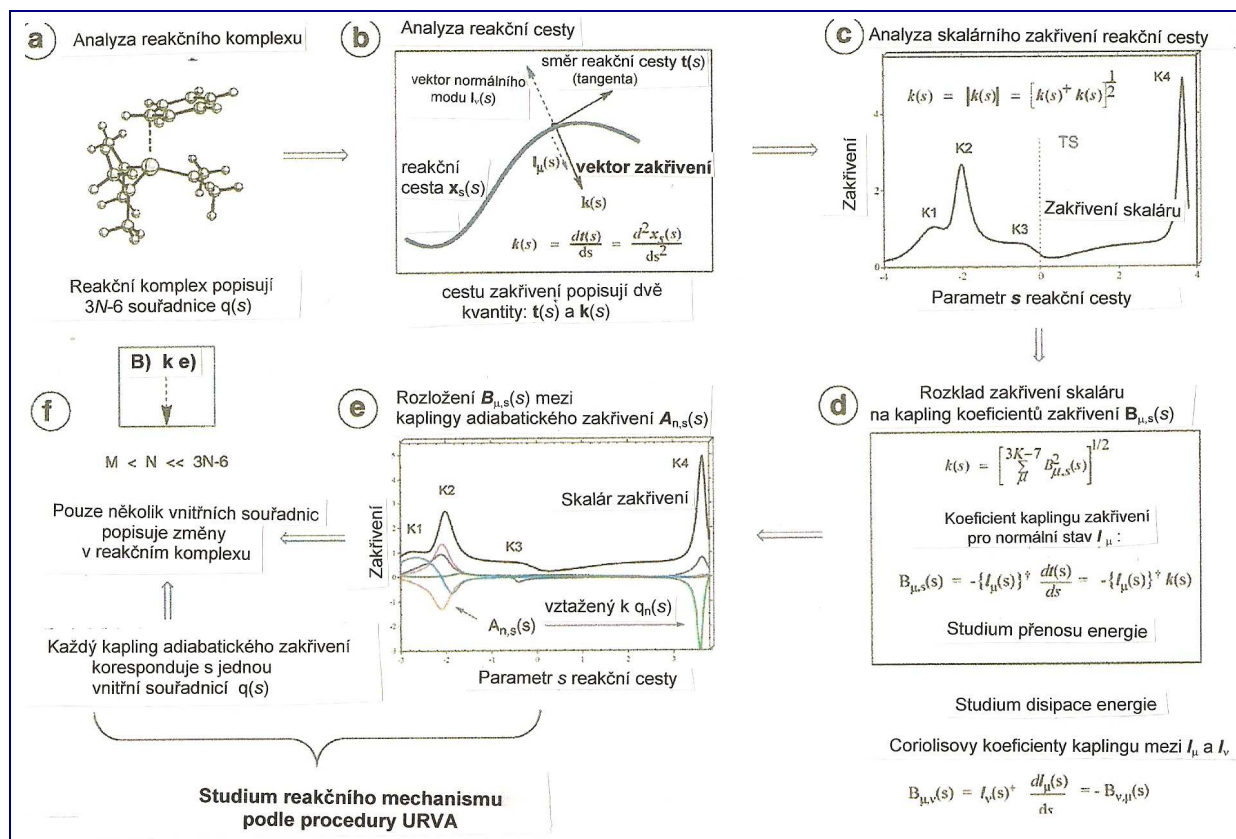
O těch jsme se v předchozí analýze nezmínili. Ve fyzice vystihuje Coriolisův efekt odchylku pohybujícího se objektu je-li pozorován v rotující referenční soustavě. Ve víceatomových

molekulách může být pohyb popsán rotací pevného bodu a vnitřní vibrací atomů kolem jejich rovnovážné polohy. Atomy jsou pak v pohybu relativně k rotujícímu souřadnicovému systému molekuly. Coriolisův efekt způsobuje pohyb atomů ve směru kolmém na původní oscilace. Důsledkem je mísení mezi rotačními a vibračními stavy v molekulárních spektrech. Coriolisův kapling a přenos energie v nesouladu s pohyby po reakční cestě vede k disipaci energie. Ke Coriolisovu efektu a disipaci energie dochází při odchýlení křížení vibračních vlastních stavů (eigenstates) podél reakční cesty a jejich výpočet je důležitý při sledování průchodu reakčního komplexu reakčním údolím.

Analyza zakřivení reakční cesty.

Výpočty kaplingu zakřivení a Coriolisových kaplingových koeficientů odvozených z normálních vibračních stavů umožňují posouzení přenosu energie a její disipace. Pro experimentálního chemika je to ovšem málo. Uspokojivou informaci lze získat z kaplingových koeficientů adiabatického zakřivení (schéma je vyobrazené v předchozí textu): který valenční stav, deformační stav nebo torzní stav jsou zospovědné za maximum zakřivení. Adiabatické vibrační stavy jsou spjaty s vnitřními souřadnicemi reakčního komplexu, takže koeficienty adiabatického zakřivení udávají tyto důležité informace.

Strategie analýzy mechanismů chemických reakcí realizované systémem URVA je názorně naznačena tímto schématem (Kraka, Cremer 2009):



K tomu legenda: (a) studium reakčního komplexu vyžaduje analýzu 3N-6 vnitřních souřadnic, $q_n(s)$. (b) tatáž informace je obsažena ve směru, $t(s)$ a zakřivení $k(s)$ reakční cesty; normální valenční stavy, $l_\mu(s)$ nebo $l_\nu(s)$, mohou být spřaženy se zakřivením, $k(s)$. (c) Tato informace, zakřivení skaláru $k(s)$, se získá výpočtem a (d) je rozdělena do kaplingových koeficientů zakřivení, $B_{\mu,\nu}(s)$; je to potřebné pro studium přenosu energie (pro posouzení disipace energie a Coriolisových koeficientů). (e) rozkladem normálního stavu v adiabatické vibrační stavy se dospěje ke kaplingům adiabatického zakřivení, $A_{n,s}(s)$, které určují všechny významné změny vnitřních souřadnic, $q_n(s)$, reakčního komplexu. (f) Pro popis strukturálních změn reakčního komplexu se analyzují pouze některé ($M < N$) vnitřní koordináty a ne 3N-6 interních souřadnic, a to je bezpochyby významné tereno projektu URVA.

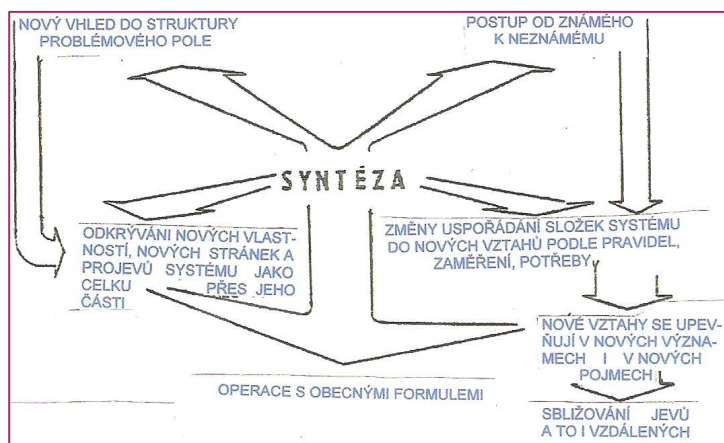
A důvod, proč jsme se zabývali šířeji aplikací soupravy URVA na detailní a nenáročnou analýzu reakčních mechanismů:

Metoda URVA představuje cenný vklad do teorie reakčních mechanismů především tím, že takřka všechny operativní vlastnosti systému, energie, geometrie, vnitřní síly, rozložení elektronové hustoty, vibrační módy, vektor reakční cesty nebo vektor jejího zakřivení jsou analyzovány jedním souborem vnitřních parametrů – a ty jsou běžné i v chemickém jazyku experimentálního chemika. URVA představuje přímou metodu vycházející z reálného a ověřeného předpokladu, že všechny nezbytné výpočty se provádějí v jednom kroku a současně pro energie a geometrie eduktů, produktů a přechodových stavů.

12.4 Analýzou a syntézou se daný systém poznatků ve své celistvosti proměňuje z celku charakteru empirického objektu na celek charakteru modelu tohoto objektu prostřednictvím daných teorií, principů a metod.

Analýza a syntéza jsou aplikací souboru teorií posuzovaného celku a z nich vyplývajících konkrétních metodických postupů.

V paměťových procesech funguje syntéza tak, že měníme uspořádání složek systému (jejich znaků a asociací) ukládaných do paměti, a měníme je tak, aby nás jejich nové vztahy ve své návaznosti přivedly především k nové, úplnější a skutečnosti (modelu) bližší interpretaci. Píše se, že syntéza poskytuje nový vhled do struktury problémového pole.



Zhodnotme obsah přechozích statí:

V myšlenkových procesech se napojujeme do stále nových a širších souvislostí a závisle na tom se dopracováváme k novým vztahům a novým řešením, které se upevňují v nových významech i v nových pojmech a při tom máme stále na mysli doplňující výpovědi o každém z „prvků“ posuzovaného systému. Řešení konkrétních problémů využíváním dosavadních koncepcí, matematických modelů, teorií odhaluje jejich nedostatečnost nebo

neúplnost a zároveň odkrývá nové stránky, vlastnosti, projevy systémů a jejich částí – vždyť „analýza se děje prostřednictvím syntézy“... Vyčleňuje se také nový obsah starých pojmů a tézí. Na základě obohacených poznatků a zkušeností se opravuje, dotváří to, co se v předchozích koncepcích a modelech neosvědčilo, nebo co už nestačí uspokojovat chemikovu zvědavost. Ovšem své tu hraje také enormní, někdy fantastický vývoj technického vybavení laboratoří. Chemii v pokrocích syntetické fáze našeho myšlení nahrávají matematika a fyzika.

Souběžně s rozvojem analýzy a syntézy v chemikově praxi se vynořuje další fenomén – **zobecnování**. Chápeme je jako proces hledání a nalézání společných (někdy na první posouzení vzdálených) znaků a projevů.

Chemie se ve svém vývoji dostala do fáze, kterou nemůže obejít a z níž se dostane kupředu jen vyřešením sporu mezi respektováním jedinečného na jedné straně a nejširším zobecněním na druhé straně téhož. Tím jsme začínali 4. téma, takže znáte meritum tohoto tvrzení.

A pokud jde o cíle, chemie následuje fyziku také v tom, že se přestává zajímat o to, co se zpravidla stává, a obrací pozornost k tomu, co by se za přísně vymezených podmínek mělo stát.

Glosa: V tom má svoji podstatnou úlohu prognóza, kterou můžeme chápat jako kvalifikované konstatování o tom, co by se v daném systému mohlo udát; jde o pravděpodobnostní výpověď o očekávaném, možném chování struktury, reakčního systému s relativně vysokým stupněm spolehlivosti. Od predikce příslušná míra pravděpodobnosti není požadována. Predikce je svým způsobem podmíněná prognóza. Úkol prognózy je obsáhlejší, poněvadž musí anticipovat i vývoj podmínky, za níž se uskuteční predikce. K realizaci těchto myšlenkových postupů přispívá model.

Naším cílem bylo postupně dospět v poznávání chemických reakcí ke stále detailnějším poznatkům o jejich průběhu a dospěli jsme od valenčních stavů atomů, jejich zákonitě probíhajících konverzí k návazným elementárním krokům EP, uspořádaným do epizod EPI, v zavedeném chemickém jazyku k elementárním reakcím. Z řady koncepcí řešících posloupnost a povahu kroků od fáze eduktů přes různé nuance překonání energetické bariéry (TS) do údolí, ve kterém na reakční cestě po hyperploše potenciální energie PES končí reakční produkty, a realizovaných v počítačových programech, jsem zvolil proceduru URVA proto, že to, co umějí (a dobře) počítat desítky zavedených programů o jednotlivých významných parametrech reakcí, sjednocuje v jednom balíku. V jazyku *vědy o složitosti* (vracíme se ke 4. tématu) se ocitáme v novém podprostoru logického řádu nabízejícího řešení nesmlouvavé komplexity chemických systémů. K odpovědi na zásadní otázku – je celek vysvětlitelný zprostředkováním svými částmi – nám přispěla detailní analýza procesů představujících ve svém celku mechanismus chemické reakce.

Ve druhé poloze si kladou chemici otázku, co je v podstatě zákonitostí vztahů mezi strukturou a vlastnostmi látek. Studium struktur se stalo náplní také matematiky zásluhou týmu bourbakiovců, který formoval pod jménem matematika, který nežil, Nicolase Bourbakiho, základy moderní matematiky. Rozšířený obsah pojmu struktury umožňuje chemikům nejen zdůvodnit mnohotvárnou pestrost chemických sloučenin, ale také chápat a odkrývat v jejich různosti jednotu. V několika posledních desetiletích dospěly mezioborové vztahy chemie s matematikou do stadia, kdy je možné hledat logickou strukturu chemie a vyjádřit ji přiměřenými matematickými modely. Řešení problémů ve fyzice, v chemii, v biologii, v inženýrských vědách vyžaduje široké aplikace oborů numerické i nenumerické matematiky.

Zmiňme vztah přírodních věd a matematiky: existuje řada vztahů mezi vědeckou teorií a matematikou. Ve vědecké teorii mnohé problémy, jevící se původně jako filozofické, jsou již běžně řešeny prostředky různých matematik, které jsou schopné odpovídat na různé verze principů posuzované teorie. Rozvoj chemie, a zejména její organické součásti, v letech 1850-1930 charakterizuje využívání logického usuzování na kvalitativní úrovni. Matematika v této etapě byla redukována na nástroj, který usuzování jen kodifikuje. Chemici vědí, že průlomový příklad tohoto druhu matematiky, která sjednocuje diskrétní a racionální proměnné, je Mendělejevova periodická soustava prvků (1869): všechny její parametry jsou v souhře, tím poskytují zákonitosti uspořádání prvků a dosahují toho, co je vlastní diferenciálním rovnicím mechaniky: předvídaní jevů. Druhý opěrný pilíř výchozích poznatků má chemie v Paulingově tabulce zákonitostí výstavby elektronových obalů atomů přirozené řady prvků. Matematika je integrována do fyziky tak, že obě tyto disciplíny jsou nerozlučné. Stejně spjata je matematika s kvantovou mechanikou a tedy také s kvantovou chemií: operují s čísly a ta jsou základním prostředkem teoretické chemie. Můžeme říct, že do chemie vešla matematika zprostředkovaně fyzikou a kvantovou mechanikou.

Rozvoj formálních, to znamená především matematických prostředků, aparátu matematické logiky a metod umělé inteligence pro teorii chemie (a v určitém rozsahu i pro chemickou informatiku) zaznamenal v posledních desetiletích významný rozmach. Tak uzrály podmínky pro konstituování nového hraničního oboru – matematické chemie. Přísně logickými částmi matematiky jsou také teorie grafů a topologie. Praktické, teoreticky orientované zájmy nenumerické matematiky jsou o

- rozvíjení systematického řešení klasifikace molekulárních struktur,
- využití neobvyklých matematických zjednodušení při nesnadných výpočtech chemických struktur,
- modelování molekulární komplexity využitím teorie grafů a teorie informací,
- klasifikace bodů na energetické hyperploše pomocí topologických algoritmů,
- řešení oscilujících systémů, i v souvislosti s teorií deterministického chaosu.

Matematická chemie představuje alternativní přístup k rozvoji formálně logických a matematických struktur chemie. Matematická chemie se nezakládá na fyzikalizaci chemie, ale na jiném, formálním přístupu k racionalizaci, unifikaci a formalizaci základních pojmů chemie. Určitý analog jejího postavení můžeme nalézt ve formální genetice a v matematické lingvistice. V těchto moderních disciplínách nalezení a vyjádření souvislosti mezi jejich základními pojmy použitím formálních prostředků matematiky patří mezi významné úspěchy těchto vědních disciplin.

Ve 4. tématu jsme se ptali filozofů na vztahy částí a celku: Z předchozích témat je zřejmé, že dnes už chemie umí popsat chování jednotlivých částí systému a povahu i míru jejich interakcí. Ale až na základě skládání vystižených interakcí částí lze dospět k chování systému jako celku.

Strategií chemie je hledání a reprezentování obecného prostřednictvím poznanych jednotlivin a jejich vzájemných vztahů. Při tvorbě matematického modelu chemie vycházíme z premisy, že jen generalizace umožňuje vyznat se v záplavě jednotlivin. Posláním modelu, který demonstruje důsledky plynoucí z teorie, je poskytování nového poznání, poznání v nové rovině mnohavrstevného procesu. Čím je model obecnější, globálnější, tím větší je jeho příspěvek k rozvoji poznání a také v tom, že sjednocuje náš obraz chemie. Modely tedy obsahují moment předpovědi, jsou-li splněny tyto dva základní předpoklady: Informace musí být věcně správná a výpověď o ní (z hlediska logiky) pravdivá; transformace skutečnosti se musí uskutečnit matematicky korektním transformačním aparátem a logicky čistým postupem. Konfrontací predikce s realitou, se vzorem nebo s analogem zjistíme, zda je predikce pravdivá nebo pravdě odporující – a také, jak vadnou předpověď opravit, pokud ji zdůvodněně vůbec nezamítneme.

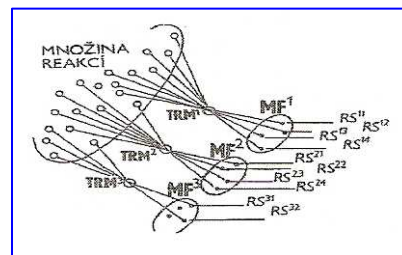
V této stati rozvineme v náznaku **matematický model reakčních mechanismů**, založený na konverzích valenčních stavů atomů eduktů, přechodových stavů (i intermediátů) směřujících k produktům. Jakkoliv se modelované procesy reorganizací valenčních elektronů odehrávají ve větších elementárních krocích (EP), všechny projektované, vypočtené a experimentálně odhalené mezifáze (jak jste je mohli poznat mj. v projektu URVA) zůstávají v modelovaném mechanismu skryté, a samozřejmě je možno zjemněnou analýzou většinu z nich dodatečně zjistit. A nezapomínám připomenout, že se v literatuře dají nalézt desítky různě konstruovaných matematických modelů reakčních mechanismů. Píši o jednom z nich.

Nosnou ideu matematického modelu pro generování chemických reakcí a jejich mechanismů přepíši z předchozích sdělení týmu zpracovávajícího projekt DESCARTES (Deductive Elucidation of Synthetic Challenges by Automated Rating of Theoretically Engendered Synthsteps):

Nejdříve si prostor našich úvah zkapitulujeme: O chemických reakcích se toho ví už dost – co se děje, jak probíhají, proč nastávají, jak je lze ovlivňovat i jak jsou hierarchicky vřazeny do přírodního dění, prosazovaného na jedné straně na fyzikální, z druhé na biomolekulární úrovni. Pro každý přírodní jev je možno vytvořit řadu vzájemně se nesuplujících, ale navazujících modelů. Co je dáno a co je modelovatelné: Donor-akceptorní vztahy mezi reakčními centry reaktantů (v našem modelu atomovými vektory). Jsou důsledkem partnerství podmíněného souhrou a interakcemi hraničních orbitalů HOMO, LUMO, SOMO složek reakční soustavy. Jejich souhra vystihuje filicita partnerů.

Vznik (asociací, A) a zánik (disociací, D) vazeb diriguje interakční energie. Předpokladem předání a přijetí elektronu či dvojice elektronů je valenční stav (VS) atomu aktuálního prvku. Možnosti výskytu atomu-radikálu-iontu jmenovitého prvku v jistém valenčním stavu jsou determinovány energetickými stavy těchto entit; množina valenčních stavů každého prvku je konečná. Ve změnách valenčních stavů atomů, platných pro celou periodickou soustavu prvků, je přísná kauzalita: Příčina ($1D_N$, $3A_E$, $2D_R$,...) v eduktech má jednoznačný důsledek ($1A_N$, $3D_E$, $2A_R$,...) v produktech. To platí i pro celé sekvence elementárních kroků (EP, EPI) reorganizace valenčních elektronů.

Obraz zákonitých sledů elementárních kroků, probíhajících na reakčních centrech reaktantů, je současně první úrovní popisu námětů reakčních mechanismů. A zde se setkáváme s prvním významným sjednocujícím činitelem: individuálních chemických reakcí je bezpočet, reakčních mechanismů jsou desítky, v nuancích pak možná sta; ty mohou být přiřazeny do kategorií typových reakčních mechanismů (TRM). Tím je dána příležitost k uspořádání našich poznatků o chemických reakcích.



Každá konverze jednoho stabilního valenčního stavu atomového vektoru v jeho jiný stabilní valenční stav má vzor v chemické realitě. Každá sekvence elementárních procesů v epizodě zrcadlí kroky ověřeného nebo aspoň věrohodného reakčního mechanismu. Pro víceatomové molekuly, ve kterých je potenciálních reakčních center několik, se tím otevírají možnosti víceznačných průběhů změn (s limitováním na mechanismy substitucí, eliminací a adicí, případně rozvitých v molekulární přesmyky). Na větším podprostoru se tak po určitém konečném počtu elementárních kroků vytvářejí konfigurace, které už tu předtím „také byly“. Díky tomu, že každý stav je determinován předchozím stavem, a obráceně, chování těchto systémů se nutně začíná opakovat v cyklech. Můžeme jim říkat atraktory a množiny stavů, ze kterých se systém dostane do určitého atraktoru, nazveme oblastí atrakce. Popsané situace mohou mít svůj formální model v booleovských sítích, které se mohou po mnoha krocích rovněž uspořádat („samoorganizovat“). Jistý rastr pro popsání oblasti atrakce může grafový model nabídnout v soupravách bianco grafů reakčních mechanismů (G_{RM}).

V analýze chemických reakcí a jejich mechanismů postupíme od částí k celku. Opřeme se o metodu, která umožňuje odhad vybraných bodů a jejich cest na energetické hyperploše *PES*, podstatných pro řešení dané reakční soustavy. Dugundji a Ugi (1973) ukázali, že východiskem pro vytvoření takového formalizovaného modelu je vytvoření a ocenění nových vztahů ekvivalence a tříd ekvivalence. Do tříd ekvivalence může být zahrnuta množina všech molekul i jejich substruktur: všichni členové jedné třídy ekvivalence mají tentýž molekulový vzorec EM (ensemble of molecules). V každé takové třídě ekvivalence platí mezi dvojicemi jejích členů vztah ekvivalence *R*. Hovoříme o ekvivalentních třídách izomerů.

Soubory molekul na levé a pravé straně stechiometricky vyvážené chemické rovnice jsou izomerní. V minimech *PES* daného souboru atomů $A = \{A_1, \dots, A_n\}$ se nacházejí **ensembly molekul**, sestávající z atomů *A*, **EM(A)**. (To odpovídá stacionárním bodům v teorii reakčních mechanismů.)

Různé **EM**, mající týž sumární empirický vzorec, označíme jako izomerní, **IEM**: liší se konstitučně a-nebo stereochemicky: Je-li $\langle a, b \rangle$ označenou dvojicí, je prvek *a* v binární relaci ϕ s prvkem *b*: $a\phi b$. Při rozkladu množiny chemických sloučenin v třídě IEM s týmž vzorcem EM $\langle a, b \rangle$ znamená výraz $a\phi b$ „EM(A) má totéž složení jako EM(B)“.

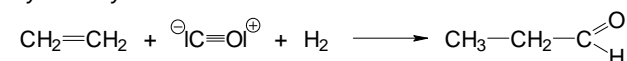
V chemii má fenomén izomerie široké uplatnění. V tomto kontextu jsou dvě srovnávané molekuly izomerní, obsahují-li stejný počet atomů téhož prvku a stejný počet valenčních elektronů, ale liší se strukturním uspořádáním atomů. Přeneseme-li definici na izomerní molekulové grafy, platí, že dvě množiny vrcholů $V_1 = (v_1, v_2, \dots, v_n)$ a $V_2 = (v_1', v_2', \dots, v_n')$ se zobrazením $\phi_1: V_1 \rightarrow V_2$ a $\phi_2: V_2 \rightarrow V_1$ jsou podobné, existuje-li mezi nimi korespondence jedna ku jedné $\phi: V_1 \rightarrow V_2$ při zachování hodnocení vrcholů. Dva molekulové grafy

$G_1 = (V_1, E_1, L_1, \phi_1, V)$ a $G_2 = (V_2, E_2, L_2, \phi_2, V)$ jsou izomerní

($G_1 \approx G_2$), jsou-li izomerní grafy $G_1 = (V_1, E_1, L_1)$ a $G_2 = (V_2, E_2, L_2)$ a je-li množina vrcholů V_1 a V_2 podobná.

Příklad izomerních systémů EM: „EM_E má brutto složení jako EM_P“:

Hydroformylace ethenu



EM_E (C₃H₆O)

EM_P(C₃H₆O) ad.

Příklad je dostatečně názorný:

FIEM C₃H₆O₂
 EM₀ 3C + 8H + 2O
 EM₁ CH₃-CHOH-CH₂OH
 EM₂ CH₃-CH₂-CHO + H₂O
 EM₃ CH₃-CHO + CH₃OH

EM₄ CH₂O + CH₃CH₂OH
 EM₅ CH₃-CH=CH₂ + H₂O₂
 EM₆ CH₃-CH₂-CH₃ + O₂

Do matematického modelu chemie je zaveden nový obsah pojmu **izomerie** a **izomerace**. **FIEM** (Family of Isomeric Ensembles of Molecules), rodina izomerních ensemblů molekul *A* je množina všech EM(A). Chemická reakce je v tomto přístupu izomerací.

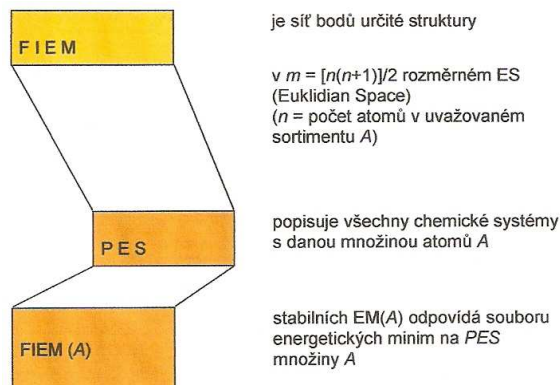
Ještě používané zkratky a symbolika: *A* ~ konečná množina atomů, $A = \{A_1, \dots, A_n\}$

EM(A): Všechny EM, které lze sestavit z *A*, mají týž vzorec $\langle A \rangle$

EM: molekuly jedné nebo více sloučenin

Chemická rovnice i sled reakcí jsou transformací jednoho EM v izomerní EM. Celá chemie množiny atomů A je tedy vyjádřena v modelu pomocí $EM(A)$ a jejich interkonverzí uvnitř dané FIEM.

Energetická hyperplocha popisuje všechny chemické systémy obsahující danou množinu atomů. FIEM(A) stabilních $EM(A)$ odpovídá souboru energetických minim na energetické hyperploše množiny atomů A . Sled transformací = chemických přeměn $EM(A)$ si můžeme představit a vyjádřit jako vektory na energetické hyperploše souboru.



Jmenovité edukty EM_E reagují

mechanismem m
za podmínek p
s výtěžkem v na produkty $EM_P \Rightarrow R = [EM_E, EM_P, m, p, v]$

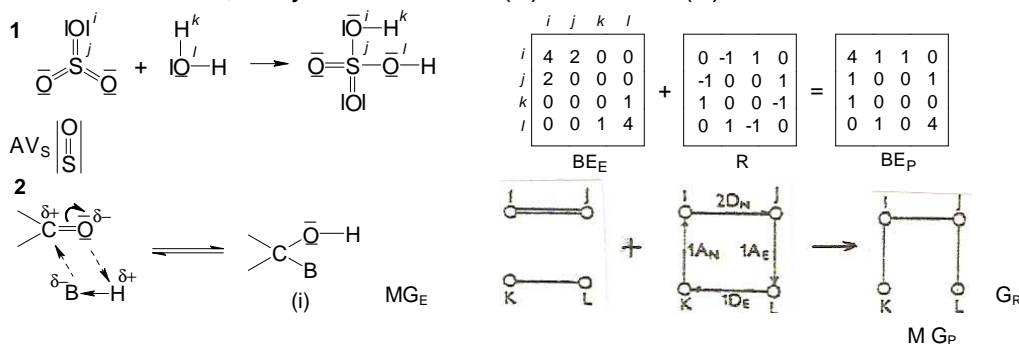
Protože

$n \rightarrow$ faktologie a $p \rightarrow$ lze předem vymežit pro m , pak $R = [EM_E, EM_P, m, p, v]$ představuje možnost řešení v obecné poloze a rámec pro formulování reakčních mechanismů FIEM zahrnuje celou chemii.

Energetická hyperplocha popisuje všechny chemické systémy obsahující danou množinu atomů. FIEM(A) stabilních $EM(A)$ odpovídá souboru energetických minim na energetické hyperploše množiny atomů A . Sled transformací = chemických přeměn $EM(A)$ si můžeme představit a vyjádřit jako vektory na energetické hyperploše souboru A .

Logickou strukturu chemie je možno vyjádřit popisovaným matematickým modelem. Ve vyjádření logické funkce platí, že prostor se skalárním součinem nazývá matematika euklidovským prostorem (ES). Pro ni je prostorem jakákoli množina a obecně množina, která má některé výrazné znaky reálného fyzikálního prostoru a jejímž studiem se zabývá některý matematický obor. Prvek libovolné množiny – zejména užíváme-li pro ni označení prostor – je bod. Pak FIEM představuje soubor bodů určité struktury v n -rozměrném euklidovském prostoru.

V jazyku matematického modelu chemie jsou dány dva body vektorového prostoru FIEM ve formě matic BE_E , BE_P , nebo grafů MG_E , MG_P , a úkolem je vytvořit popis vektoru, který ty dva body vzájemně propojuje: V maticovém přepisu modelu je jím R -matice, odpovídá vektoru v R^{n^2} ; v grafovém modelu odpovídá příslušnému vektoru graf reakce G_R . Chemická reakce popsaná transformací BE matic a G_R grafů je v matematickém modelu reprezentována vektorem r , který vede z bodu $P(E)$ do bodu $P(P)$.



Pro daný EM je možno předvídat a vyzovovat všechny myslitelné reakce a generovat reakční produkty transformacemi EM pomocí omezeného souboru R matic a reakčních grafů na základě daných a známých valenčně chemických vlastností atomů chemických prvků. Pro nepředstavitelné množství jednotlivých chemických reakcí obsáhlých souborů EM

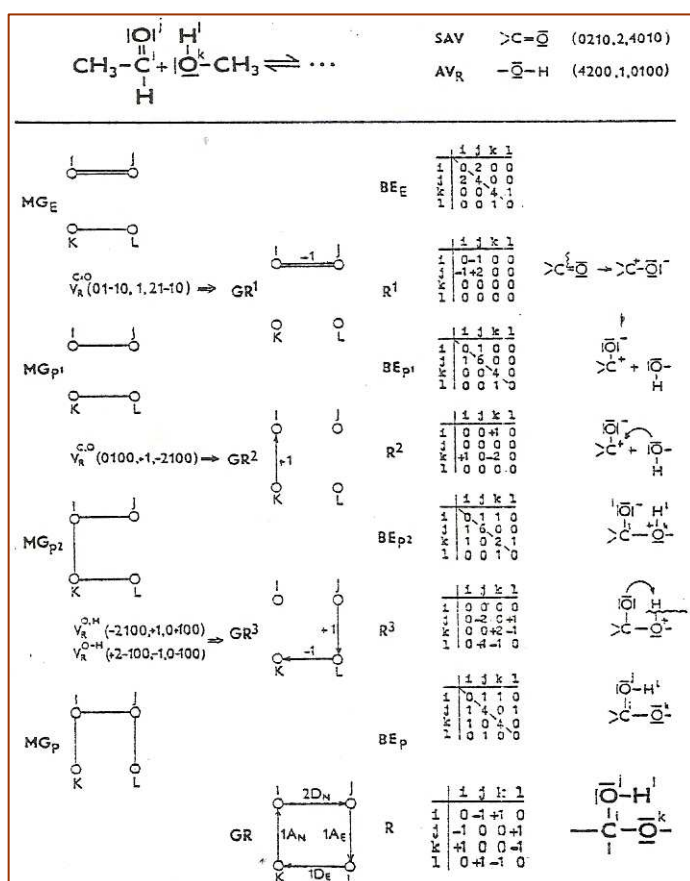
vystačuje model s úzkou množinou transformačních matic a grafů. V tom je třeba vidět úspěšnou funkčnost popisovaného matematického modelu pro teorii konstituční chemie:

umožňuje vyvozovat – bez znalostí obsáhlé faktologie – procesy, kterými lze dospět z molekulového systému eduktů ke všem jiným systémům, produktům.

Grafově teoretický model logické struktury chemie umí i víc:

umožňuje generování detailů cest, kterými jsou edukty transformovány v produkty, tedy nabízí pracovní náměty pravděpodobných reakčních mechanismů.

V předchozí části jsme modelovali obrazy chemické reality – strukturní vzorce – molekul eduktů a naznačili jejich transformace ve vzorce produktů prostředky a aparátem nenumerické matematiky: maticemi BE_E , BE_P , R , a grafy MG_E , MG_P , G_R a G_{RM} . Mohli bychom říct, že operacemi nad grafy získáváme matematicky možné informace o reakčních systémech. Nyní je nezbytné naplnit je chemickým obsahem, abychom se vrátili do realistické chemie.



Je-li $\langle a,b \rangle$ označenou dvojicí, je prvek a v binární relaci φ s prvkem b : $a \varphi b$. Při rozkladu množiny chemických sloučenin v třídě IEM s tímž vzorcem $EM\langle a,b \rangle$ znamená výraz $a \varphi b$ „EM(A) má totéž složení jako EM(B)“. Chemická reakce je konverzí daného EM_E (eduktů) v EM_P (produktů), $EM_E \rightarrow EM_P$. V aparátu maticové algebry dosadíme matice BE_P , v grafovém modelu molekulové grafy MG_E a MG_P . Transformaci provedeme R-maticí, $EM_E + R = EM_P$, v grafovém modelu reakčním grafem G_R , $MG_E + G_R = MG_P$.

Pro experimentálního chemika, pokud se rozhodne využívat matematických modelů k rozvaze nad projektem reakčního mechanismu studované reakce, jsou nepochybně operativnější názorné grafové modely. (Maticové modely přenecháváme počítačům.)

Grafová reprezentace strukturních vzorců reaktantů a jejich transformací konverzí valenčních elektronů reakčními grafy a grafy reakčních mechanismů je informačně bohatá tou měrou, aby mohla tlumočit všechny

nuance chemických sémantických modelů názornými a jednoduchými výrazovými prostředky.

V příkladu reprodukcí molekulové grafy MG , reakční grafy G_R a korespondentní matice BE jsou sledovány a vyjádřeny současně dílčí kroky – EP (reakční fáze) skládající postupně obraz reakčního mechanismu vzniku poloacetalu (v použité symbolice EM_P a BE_P) vznikajícího reakcí acetaldehydu s methanolem (edukty jsou uvedeny pod šiframi MG_E a BE_E). Jsou zaznamenány pouze procesy probíhající na aktuálních reakčních centrech substrátu a reagentu (vpravo nahoře SAV je strategický atomový vektor substrátu, AV_R atomový vektor reagentu a v závorkách jejich vektory valenčních stavů VVS; jejich konverze vedoucí k jednotlivým EPI jsou uváděny pod příslušnými subgrafy MG_{P1} , MG_{P2} ; GR^1 , GR^2 a GR^3 jsou subgrafy mechanismů dílčích kroků, BE_{P1} , BE_{P2} a BE_{P3} jsou označeny jejich submatice.) V dolním řádku je grafem GR a maticí R zašifrována substruktura produktu.

Příklad navazuje na reflexi modelování reakčních mechanismů, kde je také uvedena další možnost popisu mechanismů chemických reakcí lineární reprezentací – alfanumerickým kódem. ANCOD popisované nukleofilní adice methanolu na acetaldehyd je $2DN^i 1AN^i 1AE^j 1DE^k$.

12.5 Výchozí axióm, že chemické reakce jsou ovlivněny mnoha faktory, je naplňován tak, že každý z faktorů se posuzuje jako separátní ohodnocená souřadnice v mnohorozměrném prostoru. Grafy reakčních mechanismů se osvědčují jako názorná a praktická pomůcka především při hledání analogií v množině chemických reakcí a jejich klasifikace.

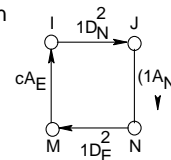
Koncepce reakčních grafů je nejvýznamnějším teoretickým nástrojem popisovaného matematického modelu chemie. Umožňuje „algebraizaci“ chemické transformace isomerních molekulových grafů $G_1 \Rightarrow G_2$ zavedením reakčních grafů G_R .

Reakční grafy jsou založeny na maximálním společném subgrafu $G_1 \cap G_2$ molekulárních grafů. Tento způsob konstrukce reakčních grafů je ve vztahu s principem nejkratší chemické vzdálenosti.

Reakční graf G_R , přiřazený transformaci $G_1 \Rightarrow G_2$, operuje tak, že při transformaci G_1 v graf G_2 je zrušen a vytvořen nejmenší počet hran.

Mapování $\omega : V(G_1) \rightarrow V(G_2)$, když $V(G_1)$ a $V(G_2)$ jsou množiny hran, vede ke společnému subgrafu $G_1 \wedge G_2$. Teorie ω -maximálních společných subgrafů umožňuje binární operaci $\oplus G_1 \oplus G_2$ rozložit reakční graf v sumu prototypových reakčních grafů, které reprezentují jednoduché EP. Tento rozklad je základem teoretického zdůvodnění konstrukce reakčních sítí.

Vrcholy a hrany reakčních grafů jsou ohodnoceny a obarveny na stejném principu, jako jsou vybaveny grafy CVS. Ohodnocení a obarvení vrcholů a hran G_R může být rozšířeno využitím symboliky ANCOD a model tak dospívá ke grafům reakčních mechanismů.



Návazně na předchozí vysvětlení úlohy valenčních stavů atomů, jejich zákonitých konverzí a reakčních grafů zavádíme do popisovaného modelu prohlubující **model grafů reakčních mechanismů**.

Každý elementární krok se uskutečňuje na dvojici atomů (iontů, radikálů). Formálně je reprezentován orientovanou hranou, jejíž směřování naznačuje tok elektronů. Každá hrana je ohodnocena uspořádanou čtveřicí (x_1, x_2, x_3, x_4) , jejíž vstupy mají tento význam:

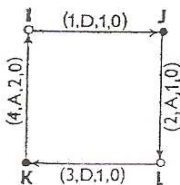
Položka x_1 udává následný počet elementárních kroků, $x_1 \in \{1, 2, \dots, n\}$, údaj n představuje celkový počet elementárních kroků. Vstup x_2 odpovídá symbolu $\{D, A, s \text{ upřesněním } kDx, kAx\}$. Vstup x_3 udává násobnost zanikající (D) a vznikající (A) vazby; pro redoxní procesy je *a priori* $x_3 = 0$. Tedy $x_3 \in \{0, 1, 2, 3\}$. O položce x_4 platí, je-li $x_4 = 0$ ($x_4 = 1$), pak oba vrcholy ležící na dané hraně patří stejné složce (různým komponentám) molekulového grafu eduktu, $x_4 \in \{0, 1\}$; jinými slovy vstup x_4 specifikuje, jestli se tento krok uskuteční na dvojici atomů (atomovém vektoru) téhož substrátu ($x_4 = 0$), nebo mezi atomem substrátu a atomem partnera-reagentu ($x_4 = 1$). Se čtením záznamu kódu ANCOD jste se už seznámili, v grafu G_{RM} se uplatňuje samozřejmě také.

Formálně je graf reakčního mechanismu definován jako uspořádaná šestice

$$G_{RM} = (V, \Gamma, \varphi_1, \mathcal{L}, \varphi, \mathfrak{A}),$$

když φ_1 je zobrazení hran (orientovaných a/nebo neorientovaných) do množiny $\mathcal{L} = \{(x_1, x_2, x_3, x_4)\}$, ostatní symboly byly vysvětleny dříve. Graf reakčního mechanismu je tedy upraven ze stejných vrcholů, které byly použity pro jeho protějšek reakční graf G_R , hrany jsou orientované, každá hrana je ohodnocena uspořádanou čtveřicí (x_1, x_2, x_3, x_4) daného elementárního kroku. Je zřejmé, že

v G_{RM} jsou postačující informace pro konstrukci grafu reakce G_R , ale z daného grafu G_R je možné (a v praxi tomu tak je) vyvozovat různé grafy G_{RM} .



Úlohou grafových modelů reakčních mechanismů je klasifikovat a simulovat podstatné stránky mechanismů a především poskytnout „pevný bod“ pro řešení chemických reakcí a chemických syntéz s pomocí počítače. Ohodnocení G_{RM} a implikace, které grafy umožňují vyslovovat o simulaci reaktivity řešeného systému, provádíme ve třech etážích.

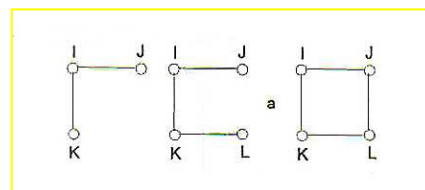
Grafy reakčních mechanismů konkrétních reakcí sestavujeme na základě sekvencí epizod elementárních kroků, EPI.

Klasifikace organických reakcí, která jde za **vztahy podobnosti** v jednotlivých podmnožinách ke kauzalitě a k základním společným principům, vystihujícím všechny podstatné poznatky o jevech a procesech v celé oblasti látkových přeměn, je založena na logice reakčních mechanismů. Principy reakčních mechanismů jsou platné v širokých třídách chemických reakcí; a k vyvození reakčních produktů pomocí modelů reakčních mechanismů

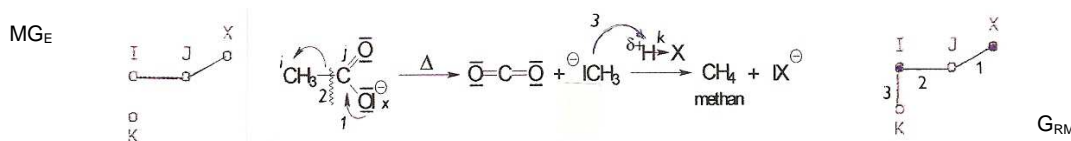
postačuje v podstatě znalost eduktů a podmínek, odpovídajících určitým typům mechanismů.

Chemickou reakcí se mění valenční stav atomu, vstupujícího do děje jako reakční centrum (substrátu RC^s a reagentu RC^r). Atomy každého prvku mohou v intencích principu výstavby elektronových atomů zaujímat jen jistou, zákonitostmi tohoto principu danou množinu valenčních stavů. Jsou zpracovány soupisy VSA libovolného prvku a sbírka grafových modelů typových reakčních mechanismů (v.dále). V pomyslném prostoru všech přípustných valenčních stavů atomů jsou pro jednotlivé prvky vymezeny jejich soubory. Je pak snadné vizualizovat je například formou grafů VSA a jejich konverzí (ukázky jsou uvedeny v tématech 2., 3., 6. ad.). Analýza sekvencí EP, skládajících epizody EPI (reakční fáze obsahující komplexy), vede k přesahu bezkontextové gramatiky v gramatiku závislou na obsahu: V referovaném matematickém modelu reakcí je sémiotika diskrétní matematiky a konkrétně grafových modelů zcela samonosná, autonomní, ovšem je prolnta v každé fázi s chemickým obsahem. Poskytuje proto podstatné informace, m.j. o určitých souvislostech jednotlivých reakčních fází – epizod EPI v modelech reakčních mechanismů. Analýza biochemických reakčních sítí je považována za prostředek konstrukce modelů evolučních procesů v biologii... Analýza chemických reakčních sítí nabízí náhled na dynamiku vývoje v části přírody spadající do chemie. Chemický vývoj sledují objekty „příštích“ dynamických procesů rozdílné povahy a složitosti.

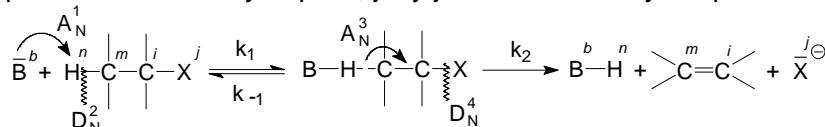
O sbírce grafových modelů reakčních mechanismů se zatím zmíním jen stručně: Pro soubory grafů G_{RM} substitučních, adičních a eliminačních reakcí jsme zpracovali soubory vymezené na nejfrekventovanější procesy (kombinatoricky nelze předem generovat všechny matematicky možné G_{RM} – například pro reakce o 10 EP by jich bylo 10!). Od tří základních subgrafů mechanismů reakcí označených A,B,C jsou odvozovány grafy s více vrcholy a hranami. Grafy odvozené jako prototypy slouží jako motivy při podrobném studiu příslušného mechanismu – kombinatorický rozvoj jednotlivého G_{RM} je zvládnutelný. Jeden G_{RM} je možno naplnit několikerým chemickým obsahem: Při zachování topologie eduktů se provádějí záměny konkrétních reagentů (při zodpovídání otázky „s čím vším by mohl daný substrát na zvoleném reakčním centru reagovat“); je také možné obměňovat substrukтуры substrátu při osazování vrcholů různými prvky.



Při praktickém naplňování G_{RM} chemickým obsahem můžeme například použít k řešení reakce eduktů (karboxylátového aniontu po jeho tepelné dekarboxylaci se vzniklým methidovým aniontem) přešpaných grafem MG_E s tímto výsledkem:



Kraková(2010) zapochybovala o běžném způsobu vysvětlování reakčních mechanismů na základě posunů elektronových párů, jaký je v chemii běžný. Např.

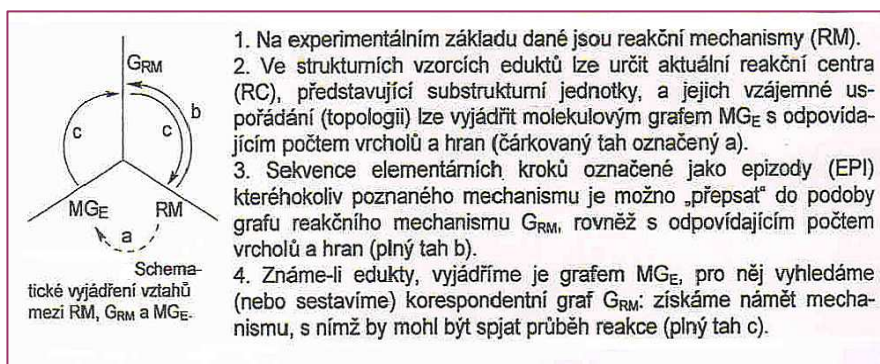


Soudím, že na první úrovni poznání je účelné hovořit o podstatě chemických změn a ty se uskutečňují reorganizací valenčních elektronů (přístup je popsán ve 2., 3. a 11. tématu). Základní entitou je valenční stav atomů, VSA, jeho změny v průběhu reakce popisují konverze vektorů valenčních stavů atomů, CVSAV, a vhodným i názorným prostředkem jejich vyjádření jsou matice a především grafy CVSAV. Reakční fáze se pak rozloží do elementárních kroků (procesů) EP, jejichž zákonitě probíhající sekvence představují v modelu epizody, EPI ED.

Cestu racionalizace reorganizace elektronů řeší také Thomova teorie katastrof (str.241) aplikovaná na funkci lokalizace elektronů (ELF), která je rovněž jedním z prostředků řešení reakčních mechanismů. Určení bodů obratu spojujících oblastí stability ELF podél reakční cesty umožňuje přesnou charakterizaci sekvencí reorganizace elektronů v EPI v průběhu chemické transformace, která probíhá v krocích disociací a asociací včetně přenosů volných elektronových párů nebo elektronů v radikálech.

Ještě jeden poznatek je třeba uvést. Dosud jsme se soustřeďovali na vyvozování reakčních produktů (jejich MG_P) z grafů eduktů (MG_E) součtem $MG_E + G_{RM} = MG_P$. Model ovšem umí víc: prezentuje vztahy mezi reakčními mechanismy G_{RM} a grafy MG_E a MG_P . Z molekulového grafu MG_E a grafu G_{RM} lze odvodit graf reakčních produktů. Z molekulového grafu produktů MG_P a grafu G_{RM} můžeme odvodit graf eduktů MG_E . A informační síla grafů G_{RM} je dokonce taková, že z nich můžeme získat jak grafy MG_P (do vzoru grafu známého reakčního mechanismu dosadíme grafové modely sloučenin, které mohou daným způsobem reagovat nebo reakcemi vznikat), tak i grafy MG_E . Ještě se k tomu vrátíme. Aparát formalizuje model reakčního mechanismu jedné konkrétní reakce natolik, že jej lze aplikovat i na jiné edukty (než které byly v původně řešené reakci). Různými stupni „uvolnění“ popisu reakčního mechanismu se dá rozšiřovat množina eduktů o mnoho dalších, které je možno oním modelem zpracovávat s uspokojivou věrohodností.

Zopakujme si základní funkci grafového modelu: Řeší vztahy mezi reakčními mechanismy, jejich grafy G_{RM} a reakčními centry eduktů, uváděnými v podobě grafů MG_E :

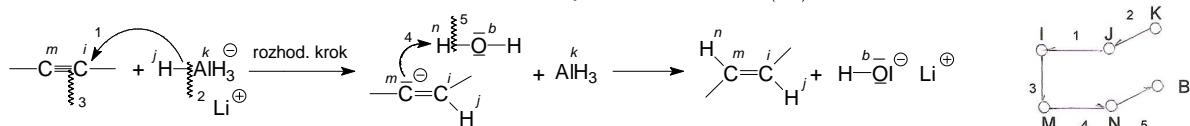


Tyto vztahy mezi grafy reakčních mechanismů, molekulovými grafy eduktů a molekulovými grafy produktů vyjadřuje také následující schéma. Od grafu G_{RM} lze dospět k MG_E i k MG_P známou

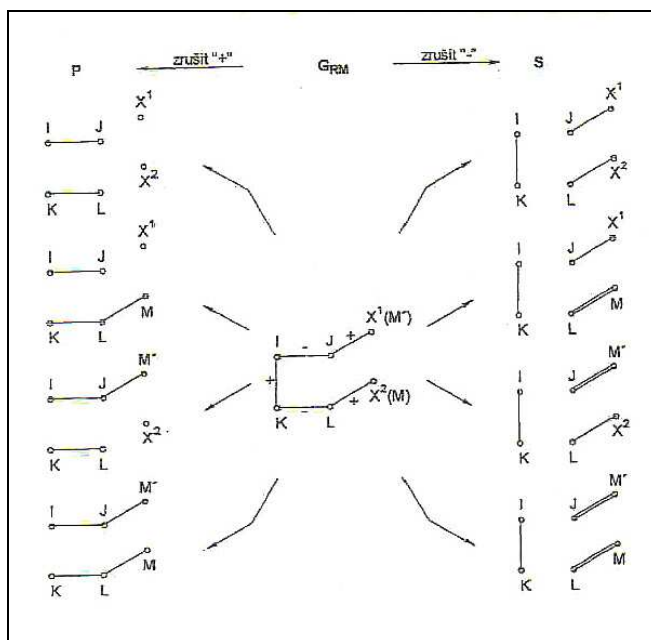
transformací, která umožňuje vyvození syntetického prekursoru i následníka, SPS. Popisovaný matematický model je v nabídkách kombinací G_{RM} příliš velkorysý. Jeho uživatel se ovšem pohybuje ve vymezeném malém podprostoru zvolených reakčních center a se znalostí elektronových struktur RC může korektně předvídat mechanismy reakcí – a o to jde.

Vztahy mezi grafy reakčních mechanismů, molekulovými grafy eduktů a molekulovými grafy produktů vyjadřuje názorně následující schéma: Od grafu G_{RM} lze dospět k molekulovým grafům eduktů i produktů známou transformací, která umožňuje vyvození syntetického prekursoru a následníka, SPS. Je dán graf reakčního mechanismu, G_{RM} , který modeluje průběh určité konkrétní reakce. Vzali jsme na vědomí paradigma, že jeden graf G_{RM} je použitelný k řešení (řady) jiných konkrétních reakcí. Odpovídajícími grafy MG_E (ve schématu jsou označeny P pro prekursor) naplníme synthony splňujícími podmínky zobrazení, a tím obdržíme grafy reakčních produktů (jsou označeny S pro sekvent nebo sukcesor); ptáme-li se, z kterých prekursorů (P) by bylo možno daným typem reakce (grafem G_{RM}) „připravit“ = generovat dané produkty (S), pak pouze obracíme sled předchozího řešení.

Příklad: Zvolíme mechanismus adice nukleofilu na sloučeniny s $C=C$ vazbou, $Ad_{N(C=O)}$. V záznamu rovnice, kterou jeho průběh



chemik popisuje, napočítáte 6 atomů – reakčních center, které zobrazíme v grafu G_{RM} šesti vrcholy, a 5 kroků EP, v grafu tedy pět hran. Sekvence kroků je vystižena v kódu ANCOD ADDA D 11311 JI KJ IM MN NB

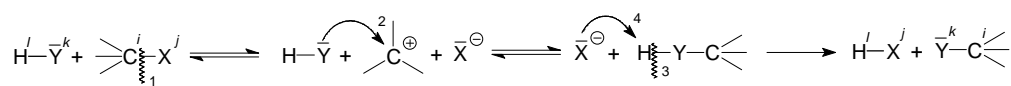


Zrušit „+“ značí zrušit hrany ohodnocené v G_{RM} „+“ (pro asociace), zrušit „-“, značí zrušit hrany ohodnocené v G_{RM} „-“, (pro disociace).

I v matematickém modelu jsou elementární reakce rozfázovány do separátních kroků a tyto kroky jsou formálně uspořádány ve sledu, který obsahuje kineticky rozhodující krok a krok(y) jej předcházející i krok(y) následující. Pro popis námětu modelu reakčního mechanismu na uspokojivé úrovni je důležité znát posloupnost kroků vzniku (A) a zániku (D) vazeb, řády reorganizovaných vazeb, samozřejmě povahu reakčních center (donor-akceptor) účastnících se svými atomy reorganizace elektronů, a intra- či intermolekularitu procesu. Jak jste čtli už na straně 210, v popisovaném modelu je epizoda elementárních kroků popsána kódem ANCOD a také grafy reakčních mechanismů, G_{RM} .

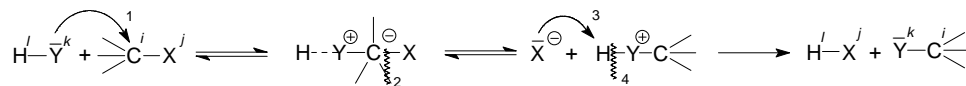
Jedním z prvních údajů o reakčním mechanismu je počet částic participujících v elementárním kroku, molekularita. Je zašifrována v řetězci ANCOD – jak, uvádí příklad:

S_N1



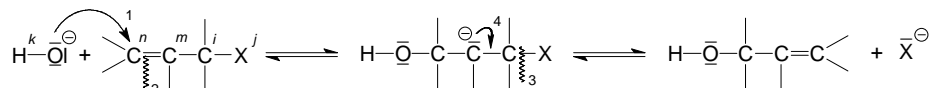
ANCOD DADA 1111 (JI)(KI)(KL)(JL) 0101

S_N2



ANCOD ADAD 1111 (KI)(JI)(JL)(KL) 1010

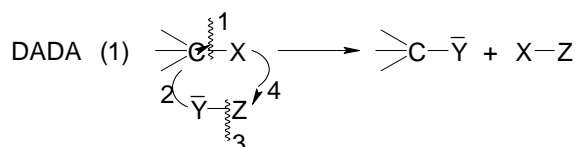
S_N2'



ANCOD ADDA 1212 (KN)(MN)(JI)(MI) 1000

Jednoduché matematické operace s grafy napovídají chemikovi v kombinacích posloupnosti elementárních kroků informace pro další analýzu vyhledaného reakčního mechanismu:

Příklad: V představě chemiků se monomolekulární nukleofilní substituce na reakčním centru C-X odvíjí tímto sledem kroků: (zkráceně zaznamenáme sekvenci elementárních procesů EP symbolikou pro D („vlnovka“), pro A („šipka“)),

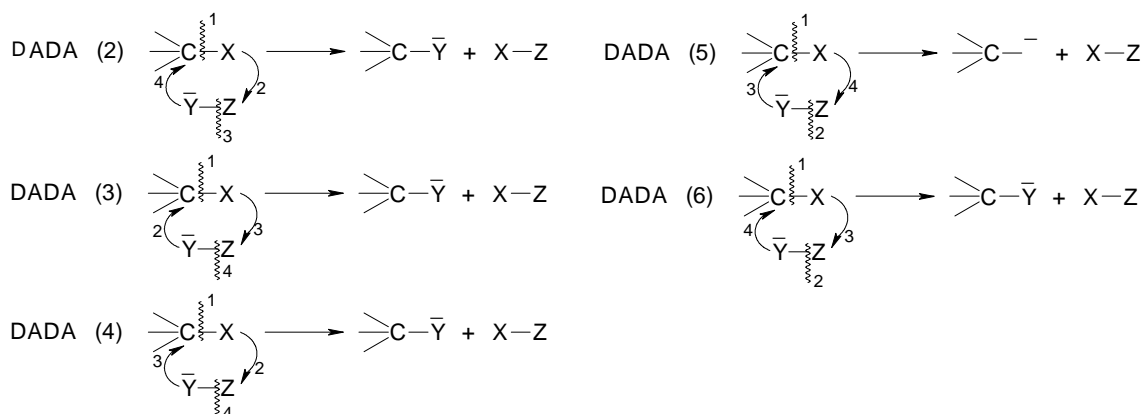


Experimentálně potvrzeným **krokem určujícím rychlost reakce (RLS, rate-limiting step)** je heterolýza vazby C-X. Co následuje po ní (nebo souběžně), je většinou spíš logická sekvence kroků: EP² může být pomalejší než EP¹ ≥ EP² či EP¹ = EP²; pak se „chemickým citem“ dohadujeme, že systém C-Y⁺-Z by se měl stabilizovat oddisociováním Z⁺ a v systému přítomný Nu-X⁻ by mohl být jeho nadějným partnerem; také se můžeme domnívat, že EP⁴ je souběžný (nebo předchází) kroku EP³.

Svěříme-li řešení této spekulace počítači zadáním 1. kroku 1D_N¹, potvrdí, co víme: že totiž epizoda DADA není z hlediska permutací jediná.

Chemický obsah dalších pěti formálních možností se stane zřetelným po přepisu do chemického jazyka:

Kritický elementární krok S_N1 je 1D_N na vazbě C-X; v modelech (2) a (4) se poté s odstupující skupinou X⁻ spojí elektrofilní část reagentu Y-Z^{δ+} (např. při solvolýze protickým rozpouštědlem Y-H^{δ+} ap.) a následující kroky D a A nebo A a D na reakčním centru reagentu; v modelu (5) by bylo o anion X⁻ „postaráno“ až v posledním kroku; komentování dalších modelů je pro čtenáře hrou.



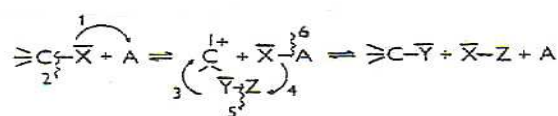
Posouzení reálnosti formálně vyvozených modelů mechanismů S_N1 reakcí na reakčním centru C_{sp}³ ovšem vyžaduje už znalost základních stránek konkrétních reakčních systémů. Aspoň těchto:

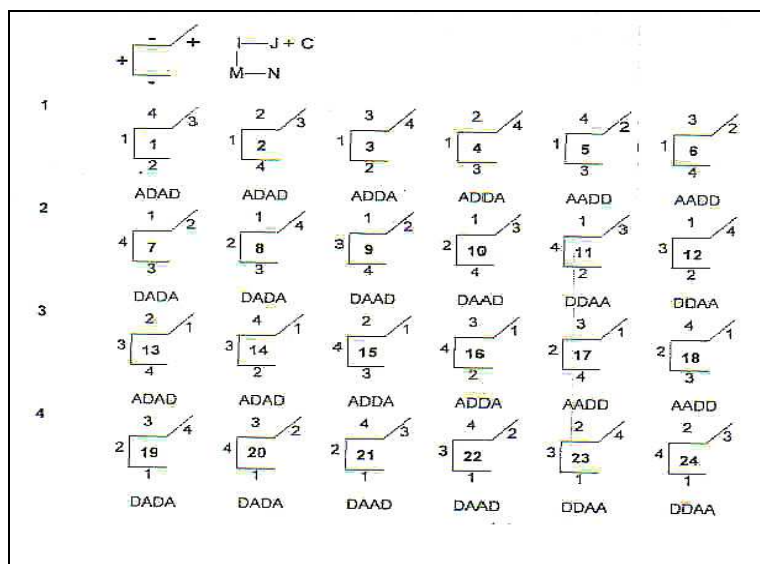
Ve všech případech (1) až (6) snadnosti odstoupení skupiny X (její LGA);
nukleofilní síly, tvrdosti a bazicity reagentu Y-Z;
povahy = pevnosti, polarity, polarizovatelnosti vazby Y-Z;
elektrofilní síly, tvrdosti, kyselosti atomu Z a míry stabilizovatelnosti Z⁺;
předpokladů pro koordinaci aniontu X⁻ elektrofilu Z (Z⁺);
předpokladů solvatace kritických struktur rozpouštědly.

Uvedené poznatky a vztahy jsou variabilní z hlediska konkrétních reaktantů, intermediátů a produktů. Ještě:

Substituce, jak čtete v předchozí rovnici, může být podpořena katalýzou:

Je-li substitucí S_N (jako v příkladu), pak katalýzou elektrofilu; může být ovšem i S_R – pak radikály; může být i S_E a pak má katalyzátor projevy nukleofilu (báze). Pro všechny tři případy je v nabídce G_{RM} obsaženo 24 (tj. 4!) možných sekvencí EP: jejich fyzikalizace je stručně komentována v průvodních poznámkách k souboru grafů.

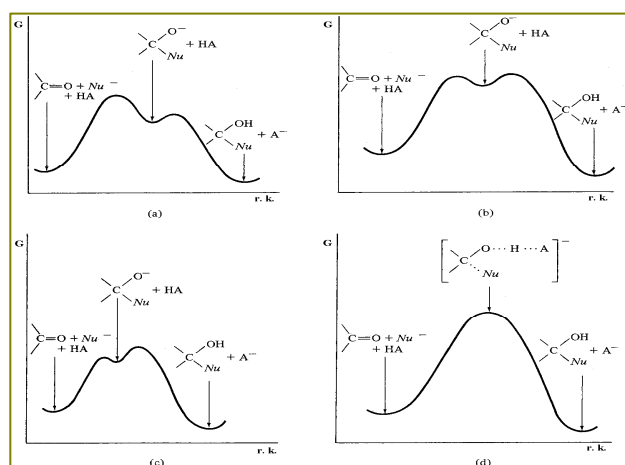




1. Soubor grafů (1-6) modeluje náměty mechanismů bimolekulárních substitucí (kritický elementární krok, CEP, je $1A_x^{ik}$) nukleofilních, elektrofilních i radikálových, a také bimolekulárních eliminací (při indexování vrcholů – viz obrázek nahoře) heterolytických i radikálových, a také bimolekulárních adicí (při stejném indexování vrcholů grafu RM) heterolytických i radikálových. Grafy (1-6) nabízejí různé pořadí vstupu katalyzátoru (indexovaného C) do dějů: předpokládá se, že CEP je zároveň krokem určujícím rychlost děje (RLS).
2. Soubor grafů (7-12) může být použit při hledání námětů mechanismů unimolekulárních substitucí (CEP je $1D_x^{ij}$ a je současně RLS), unimolekulárních eliminací a adicí zahájených asociací reagentu modifikovaného katalyzátorem na RC násobné vazby; odpovídajícím ohodnocením vrcholů a hran se vygenerují nukleofilní, elektrofilní a radikálové děje.
3. Pro tento soubor grafů (13-18) je charakteristická katalýza předřazená unimolekulárním dějům (13, 15, 16) a bimolekulárním dějům (14, 17, 18) – substitucím, eliminacím a adicím, zatímco co na
4. souboru se považuje za CEP ($1D_x^{kl}$) obnažení klíčového atomu reagentu solvatací apod., které v modelech 19, 21 a 22 usnadní bimolekulární, a v modelech 20, 23 a 24 usnadní unimolekulární substituce, eliminace a adice.

Uvádí se, že karbonylové sloučeniny představují největší množinu systémů v chemii. To je i důvodem, proč jim věnujeme pozornost rovněž v ukázce modelování katalýzy. Vstupní obraz mohou představovat situace vstupu protonů do průběhu adicí na karbonyl:

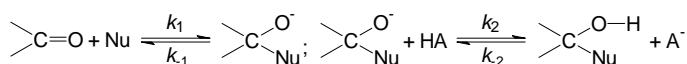
Náčrty energetických profilů adicí nukleofilů na karbonylovou skupinu



Očekáváme, že elektrofilní katalýzou, pokud se promítne pouze na LUMO π^*_{CO} atomu kyslíku karbonylu, se sníží energie (a rozdíl $|E^{HOMO} - E^{LUMO}|$ klesne ve prospěch E_a). Můžeme porovnat účinnost komplexace formaldehydu některými Lewisovými kyselinami:

$E^{LUMO} CH_2=O$	7,657 eV
po komplexaci Li+	-1,659
Na+	1,664
$AlCl_3$	2,910
$MgCl_2$	3,373
BF_3	6,092
H_2O	6,609

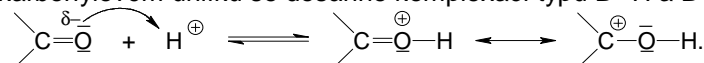
V podstatě stejný důsledek kyselé katalýzy pro Ad_N na $C=O$ byl zjištěn u dalších oxosloučenin (nejen u aldehydů a ketonů).



(a) První krok je rychlost určujícím, acidobazická katalýza se neuplatní; (b) Žádný z kroků není limitujícím rychlost reakce, $k_{-1} \equiv k_2[\text{HA}]$; celková rychlost odpovídá obecné kyselé katalýze, protože kyselina HA vychytá intermediát protonací; (c) Krokem určujícím rychlost je (druhý) krok přenosu protonu (PT) $k_{-1} > k_2[\text{HA}]$: uplatní se obecná kyselé katalýza. Životnost intermediátu je tak krátká, že připojení INu + PT jsou součinnými ději. Odpovídá obecné kyselé katalýze.

Chemik v těchto modelech získává nápověď, jak vést experiment, který by dal odpověď na otázku, kdy a kde bude nejhodnější vstoupit katalýzou do reakce. Jistě očekává, že elektrofilní katalýzou, pokud se promítne pouze na LUMO π^*_{CO} atomu kyslíku karbonylu, se sníží energie LUMO (a rozdíl $|E^{\text{HOMO}} - E^{\text{LUMO}}|$ klesne ve prospěch E_a).

V praxi se pak rozhodování o přiléhavosti modelu řídí dedukcí: více či méně výrazného snížení elektronové hustoty na karbonylovém uhlíku se dosáhne komplexací typu B⁺-H a B⁺-M,



Vztah báze =O k protonům má obrovský význam pro chemii i biochemii (ve fotosyntéze, v oxidativní fosforylaci, v dýchacím řetězci ap.).

Víte, že přenos protonu, PT, je kvantifikován v různých relativních stupnicích; také v absolutní stupnici. Pro homologickou sérii molekul je možno uplatnit korelaci mezi vazebnými energiemi atomů kyslíku a protonovými afinitami, PA. Znalost protonových afinit bazí a deprotonačních energií, DPE, kyselin B⁺-H nám usnadňuje rozhodování o předpokládaných procesech spojených s přenosem protonu.

Komplexaci karbonylových sloučenin s Lewisovými kyselinami „M“ můžeme posoudit z údajů tabulky.

E^{LUMO} a q komplexů HCHO s elektrofilny.

Substrát	Komplexace	LUMO	náboj celkový	náboj π
HCHO		0,2815	0,059	0,071
	Li ⁺	-0,0610	0,215	0,356
	Na ⁺	0,0612	0,138	0,226
	H ₂ O	0,243	0,091	0,131
	BF ₃	0,224	0,105	0,160
	MgCl ₂	0,124	0,143	0,250
	AlCl ₃	0,107	0,169	0,155

Máme možnost posoudit vliv komplexace typu =O⁺-M na příkladu formaldehydu.

Čteme, že uvedené Lewisovy kyseliny jako ukázky obecně platné pravidelnosti snižují E^{LUMO} formaldehydu a zvyšují kladný náboj na reakčním centru >C=.

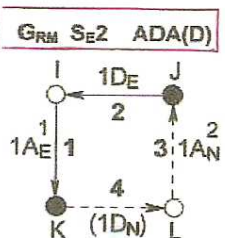
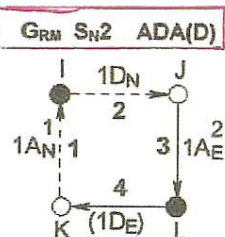
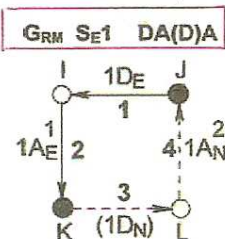
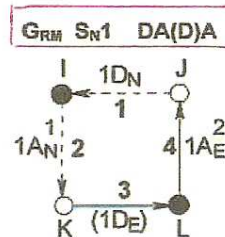
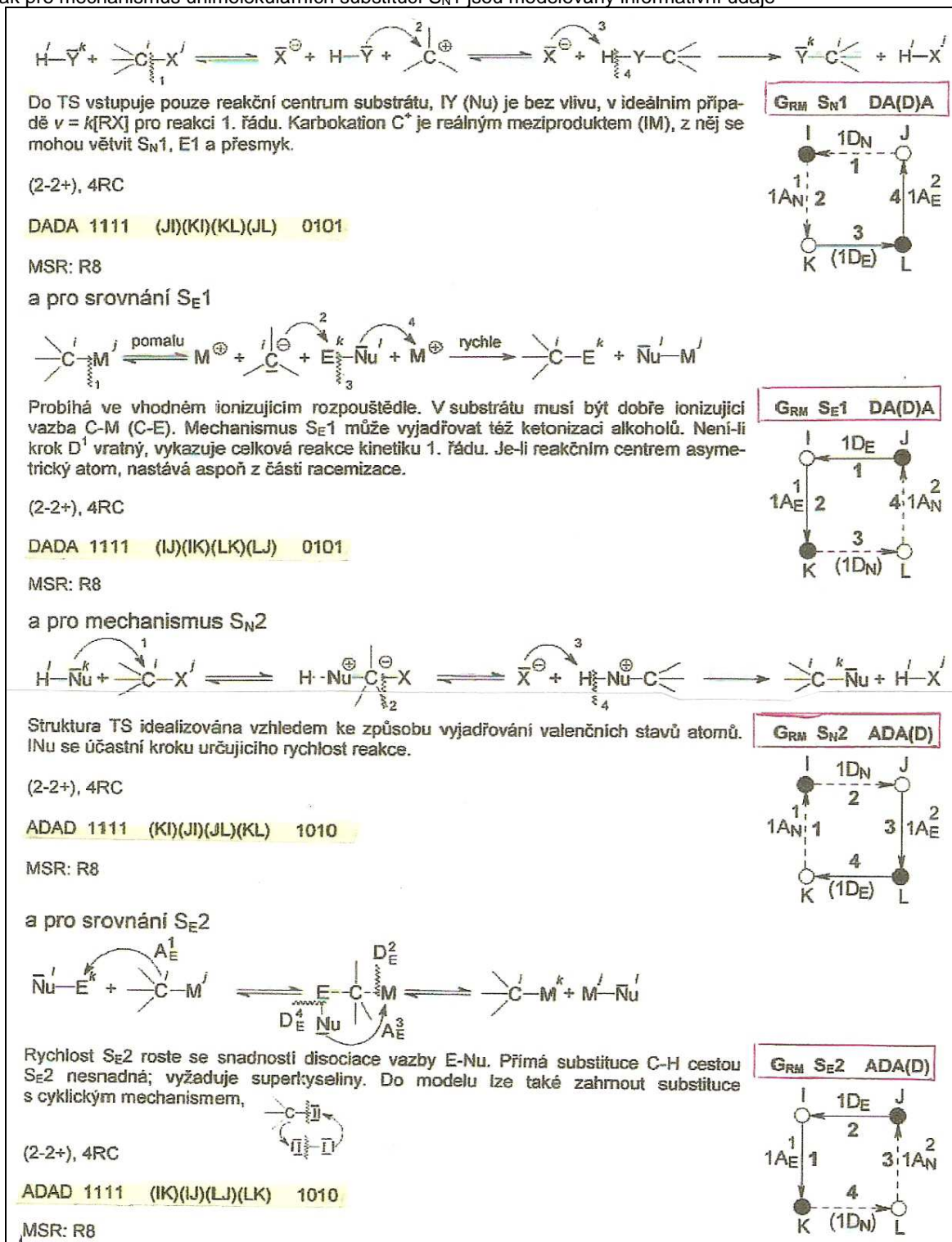
Klasifikace chemických reakcí, která jde od vztahů podobnosti v jednotlivých podmnožinách (TRM) ke kauzalitě a k základním společným principům, je založena na **logice reakčních mechanismů**. Principy reakčních mechanismů jsou platné v širokých třídách chemických reakcí a k vyvození reakčních produktů pomocí matematických modelů reakčních mechanismů postačuje v podstatě znalost eduktů (MG_E) a podmínek, odpovídajících určitým typům mechanismů (G_{RM}).

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

V množině poznanych reakcí organických sloučenin byla nalezena podobnost rovněž ve shlučích reakcí parametrizovaných podle počtu zúčastněných reakčních center. Reakčních schémat pokrývajících základní typy syntetických transformací je 44 (z toho pouze 10 pro molekulární přesmyky). Klasifikace reakcí na základě reakčních schémat je zároveň prostředkem sjednocování v nepřehledném univerzu chemických reakcí.

Ve zkratce uvedu, se kterými informacemi pracuje grafový matematický model reakčních mechanismů – třeba na úryvku z atlasu modelů mechanismů alifatických substitučních reakcí.

Tak pro mechanismus unimolekulárních substitucí S_N1 jsou modelovány informativní údaje

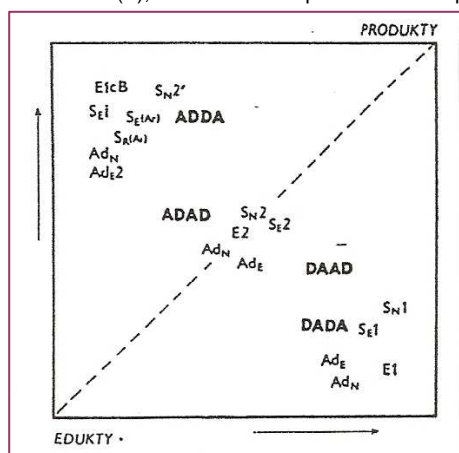


Co je co: (2-2+), 4 RC čtete dvě vazby zanikají, dvě vznikají na čtyřech reakčních centrech; lineární reprezentace kódem ANCOD je uvedena v 9. tématu; MSR:R8 odpovídá pořadovému číslu matic souborných reakcí a současně z údaje usoudíme, že uvedené mechanismy substitucí lze řešit nasazením jedné R matice; také v tomto kódu je vyjádřena podobnost srovnávaných procesů. Grafy jsou obarvené (v této reprodukci černá kolečka nahrazují modrá ≡ nukleofilní/nukleofilní pro atomy reakčních center, prázdná kolečka by byla vybarvena červeně pro elektrofilní/elektrofugní centra). Grafy jsou orientované ≡ hroty šipek na hranách napovídají směr toku elektronů v EPI.

Významným konceptuálním prostředkem k pochopení vztahů mezi reaktivitou, selektivitou a strukturou transitního stavu jsou několikrát zmíněné More O'Ferrallovy diagramy, MOF. Základní vodítka pro umístění modelů S_N mechanismů v MOF diagramech poskytují práce More O'Ferralla, Jenckse, Thorntona, Gandlera, Rappoport, de la Mare, Dicksteina, Martina ad. Nalistujte si třeba diagramy na straně 125-127. Modely mechanismů typu S_N2 jsou umísťovány na diagonálu, spojující edukty s produkty. Modely mechanismů s karbokationtovým IM typu S_N1 jsou shluklé v pravém dolním rohu diagramu, ty s aniontovým IM typu S_N2' v levém horním rohu MOF diagramu. Pokyny, platné pro prototypové reakční mechanismy, usnadňují hrubé ohodnocení reaktivity eduktů v odpovídajících shlucích modelů reakčních mechanismů.

Ještě si zopakujeme tři mezní situace nukleofilních substitucí na nasyceném uhlíku: vznik vazby C-Nu může být kvantitativně vystižen parametrem β_{Nu} , stupeň zániku vazby C-X hodnotou parametru β_{LG} . Parametr β_{Nu} napovídá míru překryvu *HOMO* nukleofilního reagentu a *LUMO* reakčního centra. Budeme-li oba parametry brát v rozsahu 0 až 1,

pak ideální transitní stav bimolekulární nukleofilní substituce se nachází na hlavní diagonále při hodnotě $\beta_{Nu} \sim 0,5$ a $\beta_{LG} \sim 0,5$. Substituenty způsobují posun *TS* k eduktům nebo produktům podél reakční koordináty (*II*) nebo ve směrech kolmých na reakční koordinátu (\perp); v. Hammondův postulát a další příklady.

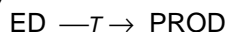


Pro využívání všech dostupných informací při aplikacích modelů reakčních mechanismů je důležitý poznatek, že do MOF diagramů můžeme vstupovat prostřednictvím lineární reprezentace elementárních kroků ANCOD. Ze souboru programem generovaných epizod je síťovací procedurou vydělen ANCOD optimální z hlediska vlivů substituentů. Umístění základních epizod ve stylizovaném MOF diagramu naznačuje sousední obrázek. Předpokládá se, že v předurčeném podprostoru se může nacházet reakční serie (RS, matice souborných reakcí MSR a typové reakční mechanismy TRM). Vzdálenost modelované reakce od reakční serie (aktuální vzdálenost) se řeší na topologické úrovni a pomocí vypočtených srovnávacích parametrizovaných reakcí (CPR). Ve schematizovaném MOF čtete zařazení nejen modelů mechanismů substitučních reakcí, ale také dalších dvou základních typů reakcí – adicí a eliminací. Ostatně o jejich vztazích a podobnostech můžete číst v dalších částech analýzy chemikovy metody myšlení.

Ve výrokové logice a v matematice najdeme vzájemný podmínkový výrok ekvivalence a binární relace; pro naši analýzu je významná symetričnost

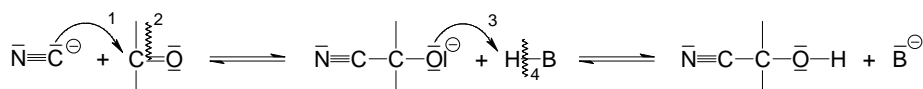
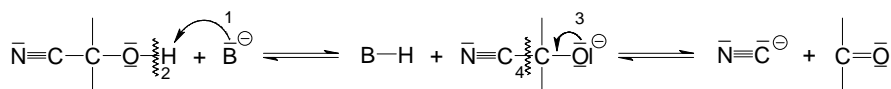
$$\text{když } y \Rightarrow y', \text{ pak } y' \Rightarrow y$$

Vycházíme ze známé klasifikace chemických reakcí, která odpovídá základním způsobům převádění (transformace) eduktů v produkty

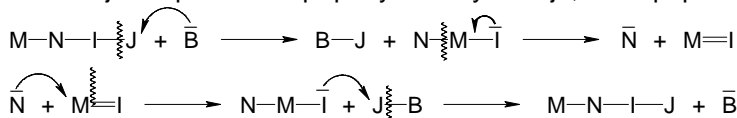


je-li T transformace provedená zcela určitou sekvencí kroků reorganizace valenčních elektronů a vazeb, EP , a T' je její inverzní retro-transformací.

Porovnejme tyto dvě reakce:

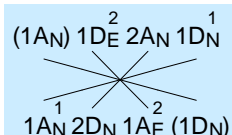


Uvedené reakce jsou speciálními případy obecných dějů, které popíšeme schématy



je-li zde pro model eliminace prvním a druhým krokem asociace báze s atomem „J“, tj. $\overset{\curvearrowright}{\text{B}} + \text{J}$ a disociace vazby $\text{I} \overset{\curvearrowright}{\text{J}}$, jsou pro model adice třetí a čtvrtý krok na stejných atomech asociací atomů $\overset{\curvearrowright}{\text{I}} + \text{J}$ a disociací systému $\text{J} \overset{\curvearrowright}{\text{B}}$. Srovnávané děje, třebaže sled obou kódů ADAD (pro součinné procesy) je shodný, mají inverzní epizody, protože také EPI SAV jsou „obrácené“

DAD pro eliminaci

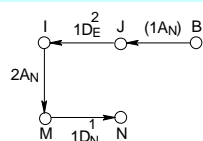


ADA pro adici.

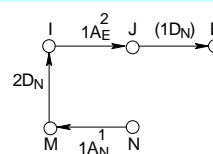
Pokud jsou k dispozici soubory (grafových a alfanumerických) modelů mechanismů eliminací, lze je transformovat v modely mechanismů adicí podle těchto zásad:

- (a) Symboly A se mění na D a obráceně,
- (b) obrací se pořadí EP ($\text{EP}^4 \rightarrow \text{EP}^1$, $\text{EP}^3 \rightarrow \text{EP}^2$, $\text{EP}^2 \rightarrow \text{EP}^3$, $\text{EP}^1 \rightarrow \text{EP}^4$).
- (c) Povaha kroků se zachová ($\text{D}_E \rightarrow \text{A}_E$, $\text{D}_N \rightarrow \text{A}_N$, ...),
- (d) v G_{RM} jsou opačně orientované a ohodnocené hrany.

Takže je-li G_{RM} štěpení kyanhydrinů tento,



je G_{RM} adice kyanovodíku na karbonyl tento:



Chemik si v této souvislosti připomene **princip mikroskopické reverzibility**.

Zde se ještě zmíním o studii Colquhouna, Dowslanda ad. (2010) o principu mikroskopické reverzibility jako instrumentu k řešení komplexních reakčních mechanismů. Rothberg a Mathleby (2001) vypracovali tři metody stanovení kinetické reverzibility reakcí. Jak vyplývá z dosud uvedené analýzy reakčních mechanismů, popisovaný matematický model splňuje formálně podmínky uvedeného principu.

(Ovšem stejný mechanismus v retro-transformaci sekvencí EP ještě nemusí být zárukou toho, že reakce od produktů k eduktům se dá uskutečnit za stejných podmínek: podmínky - teplotu, katalýzu, rozpouštědlo je pak třeba změnit, ale v principu je každá reakce „obratitelná“.)

12.6 V určitých fázích myšlenkové analýzy širšího problému je účelné zrekapitulovat množinu poznatků ve vyváženém nadhledu.

Teorie myšlení hovoří o **uzlových bodech poznání**. Každá z kategorií (ať filozofických, nebo z kategorií speciálních věd, pro nás chemie) odráží nějakou stránku hmotného světa a teprve všechny dohromady mohou zachycovat postupně obecnou, univerzální zákonitost dané disciplíny. Schopnost syntetického myšlení je základem tvůrčí vědecké práce, protože dovoluje postihnout skutečnost v celé objektivnosti a konkrétnosti.

Předpokladem porozumění chemické reakci je znalost dominantních procesů interakcí, které determinují plochu potenciální energie, PES , a popis dynamiky přeměny eduktů v produkty. Studium reakce za různých teplot se získají hodnoty ΔS^\ddagger (ve kterých se odrážejí změny v uspořádání systému dospívajícího do přechodového stavu) a hodnoty ΔH^\ddagger (které vystihují energetické nároky pro dosažení TS). Z definice přechodového stavu plyne, že hodnoty ΔG^\ddagger a $\Delta H^\ddagger > 0$; protože v TS je uspořádán systém reaktantů více nebo méně organizovaně, ΔS^\ddagger je kladná nebo záporná. Takže stanovení aktivačních parametrů poskytuje informaci o mechanismu serií podobných reakčních systémů, protože protichůdně uplatňované trendy ve změnách aktivační enthalpie a aktivační entropie jsou maskované v hodnotách k_{exp} . V podobnostech tendencí aktivačních parametrů srovnávaných reakcí se vyjevuje podobnost jejich mechanismů.

Znalost primárních informací o základních typech reakčních mechanismů (spočítaných, ověřených, či aspoň zdůvodněně předpokládaných) patří do teoretické výbavy

chemika. Spolu s člověku vlastní schopností vyvozovat analogie umožňuje chemikovi nejen interpolovat v okruhu studovaných soustav, ale také extrapolovat nad něj s nadějí na poměrně solidní odhady možného chování analogických systémů..

Chemická realita je ve své úplnosti nezachytitelná. Je ovšem možné zachytit odpovídajícími modely její zjednodušené části a tím získávat stále úplnější modely. Takovým obsáhlým a v pravém slova smyslu pracovním modelem je teorie reakčních mechanismů. Modelů reakčních mechanismů bylo a stále je publikováno mnoho a jsou vytvářeny s úmyslem dozvědět se více o detailech dění na reakční cestě od eduktů k reakčním produktům, vědět stále víc o základních principech a o souvislostech chemických reakcí, ovšem s vědomím ztrát, které vždy vyplývají z rozdílu mezi modelem a realitou.

Nezastupitelný podíl na přispívání ke konstrukcím obrazu postupu reagentů reakční cestou po ploše potenciální energie mají výpočty *ab initio* elektronových struktur, při kterých se fitují mnohonásobné výpočty procedurou nejmenších čtverců iterativními procesy. Výsledky závisí na použité metodě a pro velké systémy jsou tyto postupy náročné. Postupně si ukazujeme, jak účinnou může být formalizace a formální model reakčního mechanismu pro sledování úkolu studia reakčních mechanismů, kterým je experimentálně postihnout krok určující rychlost děje (RLS, Rate-limiting step), a popsat pravdě nejbližší sekvenci elementárních kroků (EP) vzniku (A, asociace) a zániku (D, disociace) vazeb zúčastněných na přeměně eduktů v produkty. Náš formální model se může uplatnit i jako názorný prostředek pro reprodukci studovaných reakcí.

Grafový přepis reakčních mechanismů využíváme jako formální aparát, který nám poskytuje východisko pro následné naplnění chemickým obsahem. Ve spojení s chemickými znalostmi má kromě explikativní i prediktivní a objevnou, heuristickou sílu. V předchozích tématech jsou rozvíjena hlavní hlediska úkolu konstrukce grafových modelů reakčních mechanismů (vlastně modelu modelu, metamodelu, když to, k čemu dospívá teorie reakčních mechanismů, jsou v podstatě modely). Úkol spočívá

- v přepisu chemického obsahu příslušného okruhu, podmnožiny reakcí matematickými prostředky,
- ve formální manipulaci s vytvořenými matematickými objekty (grafy, maticemi),
- v modelování průběhu reakcí v jejich celém rozsahu zprostředkovaném transformovanými objekty, kterým je přisouzen nový chemický obsah, a
- ve verifikaci námětů rekognoskací stávající faktografie, kvantově chemickými výpočty a účelně voleným experimentem.

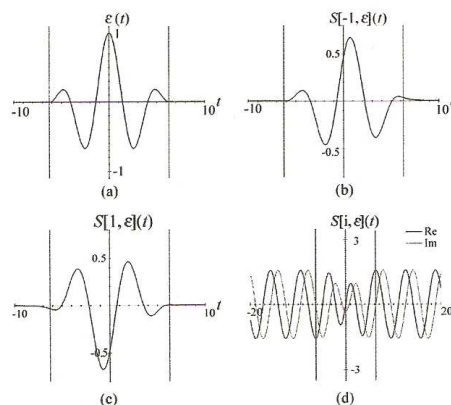
Ukázali jsme si už v prvním přiblížení, že využitím grafů reakcí můžeme modelovat řadu stránek chemických transformací: známe-li elektronové struktury dovolených valenčních stavů atomů potenciálních reakčních center (jejich soupisy jsou uloženy v počítači v numerickém i nekódovaném tvaru), máme možnost modelovat reakce, které by mohly na daném reakčním centru molekuly nastat. Z hlediska změn na vazbách jsou chemické reakce vícekrokové. V modelu platí licence (opřena o Dewarův názor), že elementární kroky reorganizace valenčních elektronů lze řešit jako posloupný proces návazných přenosů elektronů (v EPI), a je uplatněna heuristika vypovídající, že systém spěje nejmenším počtem dovolených přesunů elektronů (D,A) ke stabilním strukturám (ta reflektuje obecně platný princip nejmenší akce).

Grafy reakcí a především grafy reakčních mechanismů jsou první krok v nakročení k mnohem detailnějšímu, informačně bohatšímu, a přitom názornému vytváření grafových modelů reakčních mechanismů s explikační i predikční funkcí. V předchozích statích jste poznali, jak dovedou kvantově chemické metody svými sofistikovanými prostředky dospívat k intimním procesům odehrávajícím se na reakční cestě od van der Waalova zformování

eduktů řešením přitažlivých a odpudivých interakcí a případných intermediátů ke geometriím transitních stavů a po jejich překonání k reakčním produktům.

Tyto finesy pochopitelně v grafových modelech reakčních mechanismů nemohou být vystiženy – jejich elementární kroky postupují podle daných možností interkonverzí valenčních stavů atomů od jednoho VS k dalšímu (dalším) VS po reakční cestě k cílovým strukturám. Ale už v tom je vyjádřen praktický význam grafových modelů reakčních mechanismů:

Jsou schopny bezchybně vytrasovat reakční cestu, a další nuance jejího popisu (stacionární body, fáze průběhu reakcí, skryté intermediáty) svěří uživatel programům molekulárního modelování.



Ilustrační obrázek (Bartsch)

Rozvíjíme koncepci **matematického modelování chemických reakcí** od výchozího poznatku, že formalismus valenčních stavů atomů a jejich interkonverzí představuje jednoduchý a výkonný algebraický nástroj k analýze chemických reakcí. O tom podrobněji v dalším tématu.