

OBSAH

Rozprava o metodě	
Metodologie, sémiotika, logika, logická struktura chemie	1
Algoritmus metod zkoumání	
Zkoumání se skládá jako posloupnost aktů analýzy proces řešení problémů, fyzikální svět je strukturovaný, odkrývání a potvrzování nových poznatků, vytváření hypotéz	6
Vývoj chemických teorií směřuje k jejich systémovému zjemňování kvantová mechanika a vývoj chemických teorií, horizontální a vertikální způsob explanací, nomologický výklad, ontologie v teorii informací, mereologie v matematické logice, tomografické zobrazování molekulových orbitalů	8
Teoretická chemie	9
kvantová chemie, výpočetní chemie, molekulární modelování, molekulární dynamika, molekulární mechanika, matematická chemie, teoretická chemická kinetika, chemická informatika; moderní vědy jsou podloženy experimentem, teorií a výpočty; transaktivní paměť, systemizace metod	
1. Prvním úkolem je vymezení objektu zájmu	13
1.1 Určení studovaného objektu	13
systém chemických sloučenin, rozklad molekul na substrukturní jednotky, logika substituentů, sémiotika pro oblast výzkumu, informace, biosémiotika, molekulární podobnost, systematická klasifikace sloučenin uspořádaná do tříd, Mendělejevova periodická soustava prvků, funkční skupiny, fenomén podobnosti; srovnávání, abstrakce, kvantitativní myšlení, kvalitativní myšlení, analogie, molekulární podobnost, chemická podobnost	
1.2 Zkoumání se skládá jako posloupnost analýzy a syntézy	18
Indexy podobnosti, výpočetní odhad podobnosti: základní projevy chemické podobnosti, identifikace informační reprezentace struktur, měřítko podobnosti, numerické reprezentace chemické struktury, vzdálenost-asociace-korelace, hledání substruktur, určení největší společné substruktury, vyhledání fragmentů, stupeň konektivity, molekulární hologramy, topologické deskriptory indexů matic vzdálenosti grafů, indexy konektivity vazby, ostatní topologické znaky. Komplexita, teorie komplexity, termodynamika zpracovaná teorií sítí, Tellegenův teorém v teorii sítí	
2. Určení osobitých vlastností objektu zájmu	21
Teorie systémů; otevřené a uzavřené systémy, systémové myšlení, prvky systémů	
2.1 Vyhledání základních obecných údajů o vazbách	22
určení totožnosti objektu, zařazení v systému podobných entit, znaky nepodobnosti. Dominantní reakční centrum a jeho parametrizace (valenční úhly, rozdíly elektronegativit, polarita vazeb, disociační energie vazeb, hybridní stav atomů, spektrální charakteristiky, lokální tvrdost...)	
2.2 Srovnání informací s údaji o analogických reakčních centrech	24
srovnání elektronegativit, polarizovatelností, ionizačních potenciálů a elektronových afinit, tvrdostí, <i>DE</i> vazeb. Fenomén podobnosti (příbuznost, relace, korelace, shodnost, analogie, ekvivalence, proximita, komplementarita, společný znak, izomorfismus, izomerie, izosternost, izoelektronová analogie, izolobální analogie..., totožnost)	

2.3	Vzít v úvahu hybridní stavy atomů charakteristických reakčních center ve sledované molekule hybridní orbitalů, hybridizace centrálního atomu v komplexech změny hybridních stavů reakčních center. Program CAMEO a jeho princip, formalizované účetnictví valenčních elektronů, konverze valenčních stavů atomů, modely substitucí, adicí, eliminací, elementární kroky (EP), epizody. Rozložení elektronové hustoty, mapy elektronové hustoty	25
2.4	Pro charakterizaci molekuly její elektronovou hustotou využít modelu valenčních stavů atomů kódy valenčních stavů atomů, VSA, hraniční orbitály a jejich energie, čtyřsložkový vektor VVS, atom v molekule (AIM), soupis VSA vybraných prvků; atomový vektor, vektor dvouatomového synthonu, devítisložkové valenční stavy atomových vektorů,	28
2.5	Reorganizace valenčních elektronů jsou modelovány konverzí valenčních stavů atomů modelování elementárních kroků, změny VS atomů, čtyřrozměrný Euklidovský prostor a geometrická reprezentace VSA, reakční vzdálenost mezi dvěma izomerními grafy, matematický model organické chemie, symbolika a kódování elementárních konverzí ECSAV	32
3.	Posuzování sloučeniny jako jednoty vnitřních protikladů synoptická analýza systémů, substrát, reagent, reaktanty, energie vazebných a antivazebných MO, Bornovo-Oppenheimerovo paradigma, Hellmannův-Feynmanův elektrostatický teorém	37
3.1	Informace o kvantově chemických parametrech o energiích hraničních orbitalů, Fukuiho funkcích tvrdosti/měkkosti a dalších parametrech metody a prostředky hodnocení chemických struktur, kvantově chemické metody, semiempirické metody, DFT ad. molekulová mechanika, Hammettova závislost <i>DE</i> vazeb, kvantová chemie AIM, Laplacian, lokální indexy reaktivity chemické potenciály, chemická tvrdost, Fukuiho funkce, ionizační potenciály a elektronové afinity, Koopmansův teorém	37
3.2	Využitím dipólových momentů, elektronegativit, nábojů na atomech, elektronových hustot, hodnot konstant σ z LFER ocenit elektronové efekty v molekule: kvalitativní posouzení vyhledaných potenciálních reakčních center problémová situace, orientačně-analytická fáze, strategicko-operační fáze, synteticko-operační fáze, elektronové efekty, VSA, chemická tvrdost AIM, fotoelektronová spektroskopie PES, spinová rezonanční spektroskopie ESR; náboje na atomech, elektronový chemický potenciál, elektronegativita. Poruchová teorie chemické reaktivity. Skelet, odstupující skupina, teorie tvrdých a měkkých kyselin a bazí, HSAB	40
3.3	Chemická sloučenina jako jednotka stálosti a proměnnosti má v sobě imprimované i vlastní možné budoucí změny změny hybridního stavu atomů a konverze valenčních stavů atomů, graf konverzí VSA, vektory VSA a jejich chemický obsah, epizody VSA a epizody VS atomových vektorů VSAV	48
3.4	Pozornost soustředit na změny elektronových konfigurací atomů a využít k tomu modelu konverzí valenčních stavů atomů a atomových dvojic = reakčních center význam atomových vektorů, zákonitosti výstavby elektronových obalů atomů, elektronový chemický potenciál, fenomén	50

podobnosti, vektorová analogie; euklidovský prostor a grafy elementárních konverzí VSA, promoční energie, VSA a aim, Slaterův determinant, VB teorie. Výpočty slučovací energií, IP a EA

- 3.5 Z hodnot termochemických veličin a hodnot parametrů jako složek eduktů získat podklady pro predikci uskutečnitelnosti suponované reakce 55
atomové a molekulové orbitály, enthalpie prvků, atomizační tepla, teoretický výpočet slučovací tepel, disociační energie vazeb, význam termochemických parametrů, standardní Gibbsova energie a termodynamická stabilita sloučenin; rezonanční energie, energie napětí kruhů; vznik a zánik vazeb koligací a homolýzou, koordinací a heterolýzou, oxidací a redukcí, přenosem elektronu *ET*. Princip maximální tvrdosti jako informátor o vzniku a zániku vazeb, Hirschfeldova parcelace molekulární hustoty, Shannonova entropie distribuce elektronové hustoty, teorie informací a termodynamika, lokální vyrovnání informační vzdálenosti elektronových hustot, stockholder aim, prázdný expertní systém.
4. Posouzení eduktu jako součásti většího celku, reakční soustavy 63
základní cíl vědy, obecné poznání, komplexita a věda o komplexitě, matematický formalismus, chemismus hmoty, holismus a redukcionismus, chemický kolektivismus, struktura sítí, diverzita; systém
- 4.1 Komplexní systém je složen z velkého množství vzájemně zpětnovazebně interagujících částí 64
vztah celku a částí, komplexní systém a jeho chování jako celku je nepopsatelné, komplexita je jedním z ústředních pojmů soudobé vědy, koncepce a metody studia komplexů, samoorganizujících se celků, samoorganizace je kolektivní proces. Biomimetická syntéza, molekulární rozpoznávání, regulace, vztahy QSAR/QSPR; určení metriky pomocí topologických indexů, koncepce virtuální reality.
- 4.2 Všechny bohaté poznatky a údaje je třeba posuzovat jako části chemického prostoru případně korespondentního podprostoru 67
chemický prostor, průniky s biologickým prostorem, vývojové řady, chování se opakuje v cyklech, samoorganizující se cykly, kaskádová reakce, chemická reakce jako jednota zanikajícího a nově vznikajícího
- 4.3 Informační funkce teorie je v poskytování nového typu informace 69
Získání informace vede k odstraňování neurčitosti a k získání uspořádanosti našeho vědění
rozhodovací proces, koncepce interpretace interakcí atomů, model entropických řádů vazeb, „*stockholder division principle*“, rozbor protikladů v jednotě molekuly, myšlenková fragmentace strukturního vzorce molekuly = grafu na substruktury až atomové vektory, vazebné a antivazebné orbitály, potenciální reakční centra, protikladná povaha reakčních center substrátu a reagentu
- 4.4 Vnitřní zdroje a impulzy vývoje v reakčních soustavách je třeba specifikovat a analyzovat 72
základní vztah D-A, přenos elektronů (*ET*) je podstatou děje, mosty mezi anorganickou a organickou chemií, sémantické a sémiotické modely pro vyjádření projevů reaktantů
- 4.5 Vyhledat a zhodnotit zjistitelný souhrn vztahů substrátu k potenciálním reagentům v obecné podobě a návazně v konkrétních souvislostech 73
atomový vektor jako subsynthon, vyhledávání potenciálních reakčních center, ze způsobů rozložení elektronů na vazbách plyne, které vazby mohou být štěpeny. Reakce na funkční skupině, reakce na skeletu R. Teorie grafů nabízí paralelní jazyk chemie; prázdné molekulové grafy pro potenciální reagenty.

- Univerza Lewisových kyselin a Lewisových bazí, příklady klasifikace a obsazení. Neuronové sítě jako klasifikátory a prediktory. Optimalizace topologie pro nahledání prvků schopných interakcí, ale také jejich váhy = reaktivity. Analýza v myšlenkových pochodech chemika. Řešení problémů jako poznávací proces. Syntéza a vzhled do řešené situace
- 4.6 Indikuje se povaha možných interakcí reakčních center reaktantů z hlediska změn hybridních stavů a povahy elementárních kroků chemická sémiotika pro toto řešení, kroky VSA, modely substitucí, adicí a eliminací, modely typových reakčních mechanismů (TRM), sekvence elementárních kroků = epizody EPI, jejich notace, alfanumerický kód ANCOD, transformace T. 81
- 4.7 Vztahy konkrétních reagentů ke konkrétním reakčním centrům a jejich ohodnocení indexy reaktivity donorů a akceptorů atomový vektor posuzujeme jako dvojici A-D, posuzování vnitřních dispozic molekul k reakcím; psychologie řešení problému: představivost, asociační myšlení, kombinace představ s předchozí zkušeností, fantazie. Procesy usuzování, algoritmus řešení úloh. Kvalitativní a kvantitativní myšlení. Výměna informací; model je živou ukázkou metodologie chemikova myšlení. Baderova teorie QAIM, topologie elektronové hustoty, deformační elektronové hustoty, elektrostatický potenciál, Laplacian elektronové hustoty, mapování rozložení elektronové hustoty, chemický potenciál, molekulární elektrostatický potenciál. Teorie tvrdých a měkkých kyselin a bazí HSAB, Fukuiho funkce a AIM 83
- 4.8 „Nechemické“ vyjadřovací soustavy k reprezentaci elektronové hustoty molekul, jejich vlastností a reakcí teorie informací TI, afinita informační vzdálenosti v D-A systémech, reprezentace ztráty entropie při přenosu náboje, princip minimálního úbytku entropie. Molekulární systém jako komunikační systém. Analogie znaků a výrazů TI s jazykem chemie, komunikační kanály, provázanost výpočtů kvantové chemie s intuitivním jazykem chemie. Molekulární rozpoznávání ve strukturní chemii, ve strukturní biochemii a v chemii materiálů. Kódování informace, postulát minimálního úbytku entropie a hustoty entropie, Hirschfeldovy molekulární fragmenty. 89
5. Reakční soustava jako celek se analyzuje jako jednota protikladných stránek s vývojem protikladů 91
- Kognitivní vědy považují reakční soustavu za komplexní systém složitých uspořádaností. Strukturní podobnost jako klasifikační klíč. Charakteristika modelu, karteziánská věda, řád jako součást všudypřítomných nepořádků. Reakční centra, povaha a podstata interakcí; určující a omezující činitele. Metodologie myšlenkové analýzy procesu řešení chemických problémů
- 5.1 Povaha a výsledek interakcí hraničních orbitalů, možnost řízení děje hraničními orbitalů nebo nábojem 93
- Komunikační systém rozpracovaný teorií informace vede ke zformování výkladu chemické vazby. Evoluční algoritmy a jejich využití. Vývoj vedoucí k samoorganizaci v chemické biologii a ke samosdružování stavebních jednotek v supramolekulární celky. Ústřední činitel v TI je zpráva, v aplikaci na chemii je analogizována s elektronovou hustotou. Lokální faktory $\omega^0(r)$ a globální Fukuiho funkce jsou paralelou elektronových hustot; promolekula v TI. Entropická reprezentace TI je komplementární energetické reprezentaci kvantové mechaniky.

Hodnocení interakcí hraničních orbitalů, řízení reakcí FO a nábojem. Chemická tvrdost a lokální tvrdost při interakcích FO.		
5.2	Směrování teorií ke zodpovězení otázky proč probíhají chemické reakce zákony zachování; tři typy systémů: izolované, uzavřené, otevřené Fenomenologické vyjádření hustot rovnovážného subsystému a jeho tři postuláty. Aktivační energie, přenos elektronů mezi reaktanty. Termodynamická funkce Gibbsova energie a její význam. Spojitost teorie vlnové funkce s teorií DFT, která je renormalizací Schrödingerovy teorie	96
5.3	Další informace o podstatě chemických reakcí jsou v odpovědích na otázku jak probíhají dešifrování struktury přechodového stavu reakce, od LFER k femtochemii; experimentálně dostupná reakční rychlost vypovídá o reaktivitě daného systému; rychlostní konstanta, konstanta rovnováhy, aktivovaný komplex, Eyringova rovnice, Arrheniova rovnice, Gibbsova aktivační energie, změna potenciální energie systému, plocha potenciální energie, aktivační enthalpie a aktivační entropie, frekvenční faktor a teplota, vytváření a změny přechodového stavu; charakteristika <i>TS</i> v teorii funkcionálu elektronové hustoty (DFT)	99
5.4	Vnější faktory vstupující do základního děje zásahy do dynamické rovnováhy nebo reakčních rychlostí vnějšími faktory vstupují do systému nové vztahy, nové souvislosti; fenomén katalýzy, základní teorémy, model dvoustupňového mechanismu, reakční krychle; kysele a bazicky katalyzované procesy, systémy spadající do domény deterministického chaosu. Reakce řízená kineticky a termodynamicky.	101
5.5	Uplatnění dostupných údajů o solvatačních schopnostech složek soustavy a posouzení účinnosti příhodných rozpouštědel vzájemné působení příčiny a následku. Interakce reaktantů s rozpouštědly na kvalitativní, semikvantitativní úrovni a postupy řešení kvantitativních řešení solvatací. Klasifikace rozpouštědel (NAS, DAS, PPS). Parametry pro hodnocení vlivu rozpouštědel na průběh a výsledek chemických reakcí; úloha tvrdosti a měkkosti solventu. Termodynamická stránka solvatačních interakcí. Zásah solventu do různých fází reakce. Solvolytické studie v experimentální chemii. Parametrizované rovnice pro solvatace, vliv solvatace na <i>TS</i> . Úloha vodíkových vazeb, solvatační energie, vlivy na hraniční orbitály, kvantově chemické výpočty. Studium chemismu v biologických systémech. COSMO metoda pro výpočty interakčních energií mezi solventem a rozpouštěnou látkou, metody Monte Carlo, molekulární dynamiky. Model polarizovaného kontinua solvatace, model efektivního potenciálu fragmentu. Aplikace metody rozvoje vědění na podstatné stránky rozhodování o průběhu a výsledcích chemických reakcí: vertikální i horizontální kontinuita. Přehled termodynamických a kinetických kritérií.	103
6.	Určení způsobů rozvíjení protikladů v reakční soustavě jako celku chemická vazba. Reakční soustavu jako celek popíše nejúplněji její reakční mechanismus. Elektronovou anatomii přechodového stavu zmapujeme vztahem mezi kinetickou bariérou dílčí reakce a její termodynamickou rovnováhou. Teorie, principy, rovnice	118

- 6.1 Pro řešení komplexního mechanismu je základním předpokladem kinetický rozbor. Správně zhodnocený reakční mechanismus musí být slučitelný s reakční kinetikou do všech důsledků. 119
- Představa chemické aktivace. Parametry, na kterých závisí reakční rychlost. Reaktivita je kinetickou vlastností, teorie reakčních rychlostí, stadium přechodového stavu, Maxwellův-Boltzmannův zákon. Arrheniova rovnice, rychlostní konstanta k , aktivační energie, aktivovaný komplex, katalyzátor snižuje aktivační energii, Hammondův postulát, vztah mezi reakční rychlostí a stabilitou produktů. Vztahy mezi kinetikou a termodynamikou reakcí, Bronstedův zákon katalýzy a LFER, Bronstedova rovnice jako výchozí bod pro studium kinetických efektů, je univerzální rovnicí pro řešení chemické reaktivity.
- 6.2 Soustředit předpoklady pro studium chemických reakcí v poloze jejich vztahů mezi kinetickou bariérou procesu a její termodynamickou hnací silou 125
- Přesuny elektronů, Marcusova rovnice, intrinsní bariéra, modelování bariéry reakce, intrinsní bariéry jsou funkcí orbitalové symetrie, kvantitativní extenze Hammondova postulátu, důsledky vyplývající z Marcusovy teorie. Termodynamicky a kineticky řízené procesy, parametry SRP.
- More O'Ferrallový diagramy, Bronstedova a Marcusova teorie. Efekty substituentů; dvoj- a trojrozměrné adaptace MOF, parametrizace MOF a pravidla pro používání MOF diagramů.
- Lineární vztah pro změny volné energie LFER, Hammettova rovnice, Taftova rovnice, LFER a kvantová chemie, DFT a efekty substituentů, mikroskopická základna LFER v roztocích, QSAR.
- 6.3 Kvalitativní i kvantitativní stránky reakčního mechanismu vystihuje energetický diagram a reakční koordináta: k řešení dospět experimentem a metodami výpočetní chemie 136
- Obraz energetických změn začínajících na hraničních orbitalech a promítajících se do změn enthalpie.
- Jak probíhají chemické reakce: reakční mechanismus. Sled elementárních kroků, molekularita reakce, sledy konverzí valenčních stavů atomů; řád reakce, plocha potenciální energie PES a její sestrojování (programy), projekce reakční cesty do reakční koordináty, intrinsní reakční koordináta, bifurkace; teorie přechodového stavu. Hammondův-Lefflerův postulát; reakční intermediáty a chemická kinetika. Nová třída jednoduchých reakcí nazvaná elementární reakční kroky.
- 6.4 Schemata reakčního mechanismu je možno modelovat konstrukcí grafů reakčních mechanismů 142
- Teorie grafů, grafově teoretický přístup k chemické reaktivitě využívá zákonitostí konverzí valenčních stavů atomů v jednotlivých elementárních krocích. Kódování elementárních kroků, modely konverzí valenčních stavů atomů, grafově teoretický model chemie. Grafy, subgrafy, chemická a reakční vzdálenost, vektorová analogie, reakční sítě, skládání subgrafů pro vícestupňové reakce. Prognostická funkce grafů chemických reakcí, reakční sítě.
- Báze znalostí o reakčních mechanismech pro využívání teorie grafů. Explikační a prognostická funkce chemických grafů. Formulování pracovní hypotézy mechanismu studované reakce.

7. Snaha o odraz chemické reakce v její úplnosti se naplňuje v postupných krocích 147
- kognitivní vědy, myšlení, filozofie chemie, holismus a redukcionismus, syntéza 147
- 7.1 Vymezení podstatných stránek, v masnosti a vztahů je založeno na rozkladu, analýze. Je nezbytné provádět na různých stupních sjednocování, syntézu pro kontrolu, jestli nebylo něco opomenuto nebo chybně interpretováno 149
- princip následnosti pojmů. Hraniční orbital, teorie DFT, AIM, FMO, Fukuiho funkce a jí vypočtené parametry. Výchozí teorémy DFT jsou Hohenbergův a Kohnův potenciál a Kohnovo-Shamovo schéma. Baderova teorie AIM.
- 7.2 Věda dospívá k nacházení vytyčeného cíle po různých cestách různými metodami. Proces myšlenkového zmapování metod řešení chemické reaktivity kulminuje v určitých etapách do paradigmatu, kondenzujícího předchozí řešení 162
- Fukuiho funkce jako jedna z nejdůležitějších koncepcí v teorii chemické reaktivity. FF a ELF jsou skalárními funkcemi v 3-D prostoru; atraktor, rozčlenění celého molekulárního prostoru na jámy atraktorů. Princip maximální tvrdosti. Fukuiho potenciál a jeho změny, a jako údaj o tvrdosti. Berlinův teorém vazebných a antivazebných molekulárních regionů. Rozvíjení matematické teorie chemické reaktivity. Elektronový chemický potenciál a elektronegativita. Vlivy substituentů na reaktivitu analyzované FF.
- Lokální měkkost; FF pro nukleofilní, elektrofilní a radikálové ataky. Hustoty HOMO a LUMO, DFT a Fukuiho teorie FMO. Topologická analýza, zpracování FF topologickou analýzou. Funkce elektronové lokalizace ELF,. Princip HSAB. Princip maximální tvrdosti MHP a princip minimální měkkosti MMP.
- Souborná Fukuiho funkce: Fukuiho potenciál, Fukuiho indexy, Fukuiho matice, topologické Fukuiho funkce. Topologická analýza Fukuiho funkce. Význam topologie a tzv. kvantové topologie
- Myšlení abstraktní, vizualizované, elastické, konkrétní. Graf jako matematická struktura; molekulární geometrie, funkcionál hustoty; Fukuiho indexy, lokální atomové Fukuiho indexy a orbitální tvrdosti, náboj a celková tvrdost atomů
- Definice Fukuiho potenciálu, vyhledání reaktivního místa v molekule. Chemická tvrdost v kontextu Fukuiho potenciálu. Fukuiho potenciál jako míra změn valenčních stavů atomů. Fukuiho matice a funkce duálního deskriptoru DDF, definice matice hustoty. Nový duální deskriptor chemické reaktivity, lokalizace interakcí
- 7.3 V analýze myšlenkových a pracovních postupů odkrývání podstaty chemických procesů je dobré vracet se k Descartovým pravidlům, postupně shromažďovat stále úplnější informace a údaje rozvíjením teorií, pozorováním, výpočty a pokusem. 162
- tři pilíře v budování teorií chemie: FF, LFER, HSAB. Představy, pojmy, duální pojmy, obraz, model, matematický výraz, chemická rovnice. Princip komplementarity. Horizontální a vertikální poznání. Prognóza nové architektury počítačů pro řešení složitých chemických problémů.
- Komplexita, multidisciplinární výzkum, komplexní systémy a jejich vzájemné interakce. komplexní adaptivní systémy. Chování systému na časové škále. Rekognoskace cesty od eduktů k reakčním produktům.

8. Sledování míry změn, ke kterým dochází v průběhu chemické reakce u jednotlivých parametrů 166
 Základní metodologický postup, dynamický interaktivní proces, dvě kategorie kognitivních věd – vztahy a souvislost
- 8.1 V prováděném rozboru změn v reagujících soustavách začít s uvážením nejdříve těch faktorů, které jsou považovány za podstatné a nezbytné pro rozvíjení analýzy 166
 chemická reakce jako organizovaný systém, parametrizované termy, prostorové uspořádání, dynamika interakcí, vzájemné vztahy; komplexní systém. Převádění dat na informace, znalostní systémy, složitý systém v kognitivních vědách, sítě, fragmentace systémů na subsystémy. Hledisko souvislostí a vztahů, přínos DFT k jejich řešení, princip kauzality, korelační vztahy
- 8.2 Korelační vztahy vystihující korespondenci mezi dvěma proměnnými měřitelnými parametry je možno vyjádřit matematickými prostředky 167
 úloha a význam korelačních vztahů; molekulární elektrostatický potenciál, definovaný v termech DFT, povrchy elektrostatických potenciálů a počítačové návrhy interakcí mezi proteiny a ligandy, ostatní korelace MESP.
 Příčinnost, předchůdost a souvislost. Předpoklady korelovatelnosti, příklady aplikací. Princip podobnosti.
- 8.3 Kauzalita umožňuje teoretický přechod od matematických formulací fyzikálních zákonů k vysvětlení makroskopické fyzikální realizace jednoho z možných řešení 185 170
 Lineární vztahy volných energií LFER jsou součástí korelační analýzy a mají implikace v reakčních mechanismech, Hammettova rovnice, mikroskopický základ LFER, Baderova teorie parcelace kvantového systému, Mullikenova populační analýza, LFER a DFT, *ab initio* výpočty, další kvantově chemické výpočty, konstanty σ , využití Marcusovy rovnice ve výpočtech EVB, provázanost jednotlivých teorií. Teoretické predikce LFER, specifikace původní Hammettovy rovnice (Swainova-Luptonova, Grunwaldova-Winsteinova, Taftova, Yukavova-Tsunova ad.)
 Energie vazby mezi core a elektrony (CEBE) a korelace se σ konstantami, interakční energie substituentů SIE a Hammettova rovnice.
 Molekulární základ LFER, modely QSAR. Konstanta ρ vystihuje citlivost reakce na působení substituentů. Příspěvek Hammettovy rovnice k analýze reakčního mechanismu. Odchyly od linearity. Kinetický izotopový efekt a substituční efekty.
 Korelace mezi strukturou a reaktivitou SAR a molekulárními deskriptory. Vztahy LFER a jejich provázanost s FMO, HSAB, FF, DFT s využitím metod kvantové mechaniky
- 8.4 Deduktivní sjednocování zkušenosti si vynucuje nahrazování empirických postupů exaktními řešeními a jejich semikvantitativními metodami 177
 teorie tvrdých a měkkých kyselin a bazí, HSAB. Kvantová chemie aplikuje kvantovou mechaniku do fyzikálních modelů a experimentální chemie; v heslech Schrödingerova a Diracova rovnice, vlnový model, metoda VB, Heitlerova-Londonova-Slaterova-Paulingova metoda (HLSP), metoda MO, Hartree-Fockova metoda, Thomasův-Fermiho model pro DFT, úplný Hamiltonián, molekulární dynamika (MD), adiabatická dynamika a PES, nediabatická dynamika pro interakce mezi několika spřaženými PES. Bornova-Oppenheimerova kvantově molekulární dynamika, molekulární dynamika Carova-Parinellova. Vztahy SPR (struktura-vlastnosti), SRR (struktura-reaktivita), SAR (struktura-aktivita).

Definice chemické tvrdosti, Fukuiho funkce, lokální (LRD) a globální deskriptory reaktivity, princip lokální HSAB, princip maximální tvrdosti MHP, lokalizovaný reaktivní model (LRM-I, LRM-II). Globální princip HSAB, propojení HSAB s kvantovou chemií a kvantovou mechanikou, tvrdá a měkká reakční centra zobrazená výpočty MEP, koncepce subvalence, ambidentní struktury a koncepce FERMO (Frontier Effective-for-Reaction Molecular Orbital). Souvislost mezi tvrdostí a mechanismy chemických reakcí, stereoselektivita a regiochemie reakcí, princip minimální polarizovatelnosti (PMP) vystihuje inverzní vztah mezi tvrdostí a polarizovatelností.

Minimalizace funkcionálu energie vzhledem k elektronové hustotě, Lagrangeův multiplikátor a minimum hodnoty μ . Sledování změn chemického potenciálu se změnou tvrdosti systému.

9. V analýze se dospívá v dalších krocích k prohlubování našeho poznávání podstaty chemických reakcí 185
- základní teoretická výbava chemika; metodologie předpokládá vybudování vyjadřovací soustavy, vzájemnou návaznost zaváděných pojmů a termů, integraci kvantové chemie a teorie grafů. Fraktály, fraktálová geometrie, fraktálové sítě. Fraktálové vlastnosti sítí v chemickém prostoru; paralela s fraktálovým obrazem myšlení.
- 9.1 Třetí Descartovo pravidlo: začít od nejjednodušších věcí a postupně dospívá k poznávání nejsložitějšího... 186
- Atom v molekule (AIM), rozložení elektronů v prostoru, bodové atraktory, elektronová hustota je obrazem způsobu, jakým je náboj elektronů distribuován v reálném prostoru. Konturové mapy, obálky elektronové hustoty molekuly.
- Topologický atom jako kvantový atom, Laplacian elektronové hustoty, Lewisovy a VSEPR modely, fenomén přenositelnosti. Jádro teorie AIM, vlastnosti kritických bodů, struktura mnohoatomového systému je jednoznačně definována množinou a typy kritických bodů; Hessovská matice, kritický bod a lokální maximum případně lokální minimum; vztah Poincarého a Hopfa, vektorové pole, množina trajektorií; stopa vazby, gradientové trajektorie a podmínka existence chemické vazby. Znázornění topologie teoretické funkce elektronové hustoty. Definice atomu v termínech topologie elektronové hustoty, Schwingerovo zobecnění principu akce, Heisenbergova rovnice, Hohenbergův a Kohnův teorém; koncepce NEM, operátor Lagrangeovy funkce a separování gradientu operátoru hustoty. Kvantová teorie atomů v molekulách QAIM (Bader) a propojení AIM kvantové mechaniky se standardními chemickými koncepcemi.
- Kvantově chemická topologie, vizualizace kvantově topologických atomů.
- 9.2 Postupem od jedné závislosti a vztahu k dalším v jejich vzájemné souvislosti se dospívá k postupnému zobecňování 191
- Elektronová hustota, Laplacian, VSEPR, promítnutí VSEPR modelu do Laplacianu. Teorie AIM a potenciálové pole, QAIM charakterizuje vazbu na bázi topologie kvantové hustoty náboje; teorémy QAIM. Kategorie jednotlivého a jedinečného v procesu poznání.
- 9.3 Prováděný rozbor studovaného reakčního systému doplňovat především o posuzování postupných změn kvantitativních stránek základních parametrů. Překročením míry se vytváří kvalitativně nový systém- reakční produkty 193

- opakování známých informací: možnosti změn na vazbách provokované konverzí VSA, reciproční volba reagentů, způsoby popisu symbolikou, alfanumerické kódy ANCOD, klasifikační hlediska modelu, řetězce ANCOD, grafové modely mechanismů. Matematický model generuje elementární kroky
- 9.4 Jít k podstatě chemických reakcí vyžaduje pochopení podmínek jejich vzniku, poznání zákonitostí jejich průběhu a mechanismu jejich řešení 197
- prostředky poznávání procesů probíhajících v reakční soustavě, sledování a zobrazování změn na úrovni elektronů, dynamika distribuce elektronové hustoty v průběhu reakce, attosekundová spektroskopie, femtosekundová spektroskopie; femtochemie. Možnost kontrolovat a řídit reakce molekul.
- 9.5 Vazba představuje komunikační systém, v němž se uskutečňuje výměna informací mezi jejími komponentami a energiemi 202
- poznámky ke klasifikaci chemických vazeb, VBT, LFT, MO teorie; model VSEPR, LCAO.Hellmannův-Feynmanův teorém, operátor Hamiltoniánu, Hilbertův prostor, Banachův-Steinhausův a Baireův teorémy. Ehrenfestův teorém, Ehrenfestova síla, kvantová hustota teorie funkcionálu systému S. Viriální teorém a řešení souhry kinetické a potenciální energie. Korolkovův příspěvek k teorii vazby aplikací virálního teorému; funkcionál chemické akce, fenomenologická reprezentace chemické vazby
- 9.6 Jednota jevů a podstaty a jejich rozdíl tvoří objektivní základy jednoty smyslového a racionálního prvku v poznání chemické vazby, pohyb vědění od smyslového k racionálnímu 205
- co dnes chemie umí a může na projevech vazeb pozorovat, počítat, simulovat a modelovat i vidět; vizualizace reorganizace elektronů v prostoru a čase. Metoda URVA pro analýzu reakčních mechanismů; zakřivení reakční cesty. Laemersovy čtyři myšlenkové modely pro koncepty chemické vazby; kritické metodologické hodnocení výpočetních modelů. Kvantová chemická topologie (QCT) umožňuje vhléd do podstaty většiny chemických oblastí a vztahů; její vizuální reprezentace; teorie DFT a integrační algoritmus implementovaný v AIMPAC; úloha Laplacianu a gradientových stop (GP); programy pro QTAIM, grafický program MORPHY
- 9.7 Nové metody a stále hlubší pronikání k podstatě analyzovaných jevů a procesů předpokládají postupné zpřesňování dosahovaných výsledků 208
- přínos topologické analýzy funkcí lokalizace elektronů; lokální maxima definují lokalizační atraktory – vazebné, nevazebné, core; matematické řešení diferenční topologické analýzy lokálních skalárních funkcí; definice teorie pole gradientového vektoru; topologický typ oblasti hustoty je spjatý s izopovrchy. Pulihův princip v VSEPR, bodové, kruhové a sférické atraktory jsou základem topologické teorie chemické vazby. Funkce ELF a koncept oblasti lokalizace používající výkonnou grafiku. Tvar atomů uspořádaných v molekule jí dává tvar; topologická analýza elektronových lokalizačních funkcí je východiskem k vytvoření neempirického základu klasifikace chemických vazeb.
10. K řešení podstatné výchozí stránky řešení chemických reakcí je navržena řada funkcí. Návazně je účelné probírat ty funkční, osvědčené, ověřené a srovnávat jejich výhody i omezení 211
- Baderova teorie AIM, funkce ELF, Kohnova koncepce NEM.

- 10.1 Řešení lokalizace a pohybu valenčních elektronů v průběhu chemické reakce v intencích principu „rozděl a zvládni to“ 211
- expanzní metoda přenositelného atomového ekvivalentu, koncepce transferability, její souvztažnost s podobností, molekulární podobnost, molekulové hustoty jako prostředek posouzení podobnosti molekul, Hartreeho-Fockův determinant určuje matice hustot, dosah „dohlédnutí“. Ayersův matematický popis aim a kvantifikace maximální transferability. Aplikace na modelování center enzymů, v krystalografii, makromolekulární chemii. Fragmentace molekul a aditivita; Bensonova hierarchie úrovní aproximace, Ghoshovo schéma aditivity pro tvrdost. Přenositelné ekvivalenty atomů (TAE) a konformační změny molekul. Prodanův a Kohnův princip NEM a koncepce DFT, QTAIM. Bohmova představa o významu topologie pro kvantovou mechaniku, Carfiho pozorovatelnost faktorů v Hilbertově prostoru, funkcionální analýza a Banachův-Steinhausův teorém a Blairův teorém
- 10.2 Každá věc má mnoho stránek a k podchycení jejich mnohosti je zapotřebí mnoha modelů 215
- Elektronová lokalizační funkce ELF, indikátor lokalizovatelnosti elektronů ELI, stanovení ELF na základě elektronové hustoty, Ayersovy výpočty míry lokalizace elektronů, Kohnova-Shamova kinetická hustota energie KDE, funkce ELF v kvantové chemii a v chemikově praxi (VSEPR). Chemická vazba a mezioborová kooperace; ELF a malé molekuly, ELF a biomolekuly, ELF a výpočty úlohy tvrdých a měkkých kationtů v biologických systémech; zobrazení lokalizovaných a nelokalizovaných vazeb; aplikace topologické analýzy ELF na chemické reakce
- 10.3 Zobecňování se děje podle dvou principů: podle principu pojmového zobecňování a podle principu relačního zobecňování. Je třeba opakovaně posuzovat, zda byly vyčerpány všechny dostupné možnosti pojmového zobecňování v modelování změn elektronové hustoty při reakcích 221
- topologie umožňuje vytváření modelů pro vysvětlování úlohy vlnových funkcí při vzniku vazeb; úlohou topologické teorie je vytvořit matematický most mezi chemickými koncepcemi vazby a kvantovou mechanikou; topologická analýza skalárního pole pomocí gradientu vektorového pole; shodně s AIM existují podle Krokodise v trojrozměrném prostoru čtyři různé typy nedegenerovaných kritických bodů. Samoorganizované kritično (Bak). Základní paradigma teorie klasifikace informace, teorém kódování zdroje. Sepěti TI s řadou teoretických a aplikovaných disciplin: adaptivní systémy, anticipační systémy, umělá inteligence, komplexní systémy, věda o komplexitě, kybernetika, neuronové sítě, teorie kódování, věda o systémech ad. Informační entropie jako míra distribuce a entropie rozložení náboje; Shannonova entropie prostorového momentu; informačně teoretická funkce lokalizace elektronů IT-ELF; Fischerova informace, vztah k AIM; termín jáma, Katanův schematický diagram. Využívání IT-ELF při interpretaci elektronové struktury v atomárních a molekulárních systémech; aproximace teorie funkcionálu elektronové hustoty DFT s funkcí ELF.

- 10.4 Lidská imaginace je nevyčerpatelná. Je jen třeba umět vnímat souvislosti a jejich dosud neodhalená odvětví rozvinout vhodným aparátem do nové koncepce, principu i teorie 225
- Příspěvek ELF k pátrání po podstatě chemických reakcí. ELF může mít funkci informace; Fischerovy informační funkcionály. Ayersův proces využití ELF k odvozování funkcionářů efektivní kinetické energie, lokální kinetická energie, určení každé vlastnosti Coulombova systému; běžný chemický potenciál a elektrochemický potenciál. Úloha ELF při studiu reakčních mechanismů; valenční stavy atomů a jejich konverze a projekt ELF funkce; gradient vektorového pole odpovídající elektronové hustotě. Thomova teorie katastrof a rozvíjení topologie funkce lokalizace elektronů na gradientové pole spojené s reorganizací elektronů. Umístění lokalizovaného orbitalu LOL. Srovnání ELF a LOL. Shrnutí poznatků o ELF; tenzor elektronové lokalizace jako fluktuační operátoru polohy elektronu je další mírou lokalizovatelnosti elektronů.
11. V systémovém myšlení jako postupu řešení problému jsou vytvářeny modely, které navozují obraz, popis a zcelování jednotlivých prvků řešeného systému 231
- 11.1 Nikdy se nespokojit s dosaženými výsledky a postupně se dobývat v návaznosti na předchozí k novým, přesnějším poznatkům. 231
- vývoj změn struktur, obraz evoluce struktur využitím QT-AIM a VSCC, doplnění modelu VSEPR. Soubor elementárních procesů, rozklad reakčního mechanismu v reakční fázi (EPI), maximum zakřivení skaláru a s ním souvisejících minim zakřivení, regionální potenciály transferu. Princip mikroskopické reverzibility; zákonitosti konverzí valenčních stavů atomů a jejich matematický model, matice MER a R a grafy G_{RM} ; interakční energie, kineticky rozhodující krok v EPI SAV, teorie FIEM a FIS, aparát teorie grafů. Valenční stavy atomů, vektory jejich konverzí, symbolika EP, graf konverzí dvouatomového a tříatomového synthonu. Rozklad mechanismu na reakční fáze a její definice zakřivením reakční cesty, analýza vektoru zakřivení a z ní získané další informace.
- 11.2 Cesty ke stále hlubšímu poznávání obrazů vzniku a zániku vazeb se neobejde bez konstrukcí nových koncepcí a nových teorií a bez adaptací teorií z jiných oblastí vědění 239
- kontrola průběhu chemických reakcí, kvantově chemické metody, Hamiltoniánský model reakční cesty; topologická analýza funkce ELF, teorie vývoje vazby (BET), AIM a analýza ELF. Synergetika a její aplikace ve fyzice, v chemii, biologii a dalších oborech. Teorie katastrof je obor matematiky zabývající se dynamickými systémy, nepředvídatelnými posuny v systému v čase, velikostech veličin a míře změn. Příklady k významu teorie katastrof – proces trhání a tvorby vazeb, teorie evoluce vazeb (BET); sledování reorganizace lokalizace jam formalismem ELF; reorganizace sekvencí elektronových párů, MOF diagramy a grafická korelace experimentálních *KIE*; cesta k rozlišení kovalentní vazby a vazby iontovým

přenosem náboje. Teorie katastrof je částí teorie bifurkací aplikované na studium dynamických systémů.

Strukturace poznávacího procesu: informační stránka, dynamika procesu a modelování problémové situace. Teorie systémů má v chemii úlohu principu ; systém a jeho okolí, příslušnost prvků do daného systému; koncepce v systémové chemii; prvky chemických systémů, Baderova teorie AIM, interakce prvků a její dva základní typy: vnitřní mezi prvky systému a interakce systému s okolím; vymezení okolí. *PES* jako systém, prvky jsou reakční fáze rozdrobené metodou fraktálů na epizody až EP.

- 11.3 Rozdělit každý systém = problémovou situací na tolik prvků, kolik je možné a kolik je zapotřebí, abychom dospěli k optimálnímu řešení na úrovni odpovídající poznatkům dané doby

248

analýza *PES*, reakční dráhy (*RP*), vztahy mezi formalismem *RP* a klasickým Hamiltonovým-Jacobiho formalismem; možnosti návaznosti jednotlivých EP a EPI – stavebními kameny *RP*. Detailizovaný průchod reakční soustavy *TS*; teorie transičního stavu TST, problém opakovaného křížení, tři druhy dynamického chování v kvantitativně identifikovatelných oblastech energií při *TS*: kvasiregulární region, semichaotický region, stochastický region. Základní předpoklad TST – parcelace plochy, specifické systémy se dvěma stupni volnosti DOF; PODS jsou repulzní periodické orbity dělící povrch. NHIM je nestálý periodický orbit v počátku.

Teorie variačního počtu, teorie variačního transičního stavu VTST, nezastupitelná úloha TST pro výpočty reakčních rychlostí; izopotenciálové kontury Millerova-Brownova povrchu; fázový portrét dynamiky v reaktivním stupni volnosti; obraz komplikovaného průchodu sedlovými body systému. Bifurkace při separaci povrchů ploch chemických reakcí; numerický průběh získaný metodou NHIM, spojenou s geometrií fázového prostoru v sousedství sedlového bodu. Model BKMP pro výpočet povrchu energie; omezení použitelnosti teorie TST. Podivný, zvláštní (strange) atraktor, teorie deterministického chaosu. Pohyb systému k bifurkačnímu bodu a jeho chování; nelinearita kauzálních vztahů; Lorenzův atraktor.

Samoorganizace je spontánní vytváření uspořádanosti, podmínka evolučních procesů. Disipativní chaotické procesy, jejich podmínky, dva typy samoorganizace. Chemie supramolekul, supramolekulární architektura. Významné aplikace samoorganizace v chemii.

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

259

- 12.1 Prohlubování poznatků podstatných pro stále preciznější analýzu průběhu pohybu reaktantů po *PES*

259

přechodový stav, femtochemická spektroskopie, výpočty struktur *TS*, cesta nejmenší energie MEP podél *PES*. Lineární a kvadratický synchronní transit, metoda NEB; význam Hammondova-Lefflerova postulátu. Dynamika distribuce elektronové hustoty a změn, ultrarychlé techniky, femtochemie, výpočty *KIE*, tomografické zobrazení hraničních orbitalů ve

- stadiu *TS*. Intrinzní reakční koordináta *IRC*, ADF výpočty elektronových struktur, lokalizace eduktů, *TS* a produktů na *PES*, Riemannův prostor, reakční cesta *RP*, cesta minimální energie *MEP*.
 Reakční cesta s minimální energií *MERP*, aktivovaný komplex a srážková teorie, optimalizační metody hledání *MEP*, teorie *TST*, bifurkace a jejich původ, mechanismus bifurkací, *SOJT* efekt. Co kontroluje chemickou selektivitu.
- 12.2 Úkolem a cílem chemických teorií je zkoumat jevy a děje v celé mnohotvárnosti jejich zákonitých souvislostí 265
IRC jako verifikace energetických profilů na *PES*, bifurkace na *PES*, teorie bifurkací; teorie *RRKM*, bod inflexe údolí-hřebenu *VRI*; větvení reakční cesty, tunelování, rozbor bifurkací v hledání kontroly chemické selektivity.
- 12.3 Znalost reakční cesty v podobě reakční koordináty *RC* a *IRC* elementárních procesů je ekvivalentní znalosti jejich reakčního mechanismu 268
 první a druhá fáze systematického budování teorie; skládání mozaiky reakčního mechanismu, používané programy; analýza tří stacionárních bodů podél *RC* neposkytuje úplné informace o reakčním mechanismu.
URVA jako metoda analyzující reakční údolí příslušející reakční cestě. Hamiltonův operátor, Hilbertův prostor, Planckova konstanta, model *RPH* (reaction path Hamiltonian). Pět fází metody *URVA*; informace o struktuře, stabilitě a reaktivitě molekuly z vibračních pohybů molekuly; motiv skrytých intermediátů. Scénář teorie *URVA* představuje jedinečný postup analýzy reakcí kombinacemi dosavadních a dodatkových metod; výčet modů *URVA*; význam zakřivení reakční cesty, definice reakční fáze, skryté intermediáty a skryté transitní stavy, zhodnocení reakčního údolí, význam kaplingových koeficientů zakřivení, zvýšení selektivní rychlosti modů, Coriolisovy kaplingové koeficienty, analýza zakřivení reakční cesty. Všechny nezbytné výpočty se provádějí v jednom kroku.
- 12.4 Analyzou 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 275
 syntéza poskytuje nový vhled do struktury problémového pole, analýza a syntéza přispívají ke zobecňování, respektování jedinečného a zobecnění; úloha prognózy, úloha modelu; věda o složitosti. Co je v podstatě zákonitostí vztahů mezi strukturou a vlastnostmi látek, příspěvek Bourbakiovců ke studiu struktur, vztahy chemie a matematiky, Mendělejevova periodická soustava prvků, Paulingova tabulka zákonitostí výstavby elektronových obalů atomů přirozené řady prvků, matematická chemie a její oblasti zájmu. Vztahy částí a celku, strategie chemie, konfrontace predikce s realitou, zákonitosti konverzí valenčních stavů atomů, matematické modely reakčních mechanismů. Kategorie typových reakčních mechanismů (*TRM*) při uspořádání poznatků o chemických reakcích, atraktory a oblasti atrakce, samoorganizovanost, třídy ekvivalence.
 Ensembly molekul *EM(A)*, izomerní ensembly molekul *IEM*, chemické reakce jako izomerace; rodina izomerních ensemblů molekul *FIEM(A)*. Logickou strukturu chemie lze vyjádřit matematickým modelem; matice a grafy, maticová a

- grafová reprezentace strukturních vzorců reaktantů a jejich reakcí.
- 12.5 Výchozí axióm o ovlivnění chemických reakcí mnoha faktory je naplňován tak, že každý z faktorů se posuzuje jako separátně ohodnocená souřadnice v mnohorozměrném prostoru; úloha grafů 281
- koncepce reakčních grafů a grafů reakčních mechanismů; formální definice grafu reakčního mechanismu; úlohou grafových modelů reakčních mechanismů je klasifikovat a simulovat podstatné stránky mechanismů pro řešení chemických reakcí s pomocí počítače. Vztahy podobnosti, přesah bezkontextové gramatiky v gramatiku závislou na obsahu; úloha epizod EPI v modelech reakčních mechanismů, grafy konverzí valenčních stavů atomů a atomových vektorů. Základní funkce grafového modelu: řeší vztahy mezi reakčními mechanismy, jejich grafy a reakčními centry eduktů v podobě molekulových grafů eduktů a produktů. Alfanumerický kód ANCOD jako jeden z prvních údajů o reakčním mechanismu. Krok určující rychlost reakce. Úloha katalýzy v grafových modelech. Typové reakční mechanismy TRM.
- Logika reakčních mechanismů; program CAMEO. Aplikace MOF diagramů v modelování reakčních mechanismů a predikční možnosti. Symetričnost ve výrokové logice má uplatnění v matematickém modelování reakcí sekvencemi kroků reorganizace valenčních elektronů a vazeb, vratné a obratitelné reakce, princip mikroskopické reverzibility.
- 12.6 V určitých fázích myšlenkové analýzy širšího problému je účelné zrekapitulovat množinu poznatků ve vyváženém nadhledu 290
- uzlové body poznání; obecná, univerzální zákonitost dané disciplíny. Znalost dominantních procesů interakcí determinujících PES a popis dynamiky přeměny eduktů v produkty. Vyvozování analogií, interpolace a extrapolace v analogických systémech. Význam formalizace a formálních modelů reakčního mechanismu, formální aparát pro grafový přepis reakčních mechanismů, jeho prediktivní a objevná síla. Princip nejmenší akce v modelu. Grafové modely jsou schopny bezchybně vytrasovat reakční cestu, další nuance (stacionární body, fáze průběhu reakcí, skryté intermediáty) se řeší programy molekulárního modelování.
13. Odras jevů a dějů v našem vědomí je proces, který se uskutečňuje v různých stadiích a odehrává se na různých úrovních 293
- modelování reakčních mechanismů prostředky teorie grafů a využití poznatků v praxi
- 13.1 Nejprve jde vždycky o podrobné zpracování informací získaných v přechozí fázi rozboru 293
- mnohostrannost aplikací teorie grafů; pozornost je soustředěna na reakční dynamiku v souvislosti s využíváním počítačů. Reakční síť představuje graf s hranami ohodnocenými komplexy. Chemické sítě jsou strukturní obrazce nebo motivy teorie grafů; jako součást diskrétní matematiky obsahuje metriku, topologické vlastnosti, analýzu individuálních fragmentů a globální invariance složitých sítí. Stochastická Petriho síť. Popis reakčních sítí v chemickém prostoru. Model architektury sítě organických sloučenin a

jejich reakcí. Aplikace chemických sítí od metabolismu živých buněk po procesy v mezihvězdném prostoru a v chemických technologiích. Redukce velkých grafů na operativně zvládnutelné ostrůvky (subgrafy); modelování reaktivity a selektivity variantami teorie DFT na schématu ETH.

Toy model: reakce jsou implementovány jako heuristická pravidla, řešení „exotické chemie“ zahrnující H-vazby a solvatace; řešení reaktivity vycházejí z Arrheniova zákona.

Vytváření automatických generátorů pro analýzy reakčních mechanismů na bázi logického programování; topologické indexy mají eliminovat opakování stejných kroků.

Mapování chemického prostoru, jeho průniky s biologickým prostorem umožňující modelování projektů syntéz biologicky aktivních sloučenin. Plánování syntéz DOS s využitím informatiky. Konverze valenčních stavů atomů a atomových vektorů poskytují návod pro pronikání do procesu vzniku a zániku vazeb. Obrazy souvislostí mezi množinou reprezentantů určité třídy sloučenin a jejich interkonverzí. Podobnost v projevech sledovaných řad je ve vztazích reakčních center eduktů k partnerským reagentům.

- 13.2 V metodologii, v postupech a aparátu řešení problémů vědních oborů, i na první pohled různých, nacházíme mnoho společných rysů s možnostmi efektivních aplikací 301
- Možnosti využití diskrétní matematiky v grafové chemii. Síťové grafy a jejich subgrafy; supergraf grafu G, odnímání marginálních vrcholů, synthon v synthonovém modelu a EM(A), subsynthony a jejich izomerie, rodina izomerních synthonů (FIS), virtuální atomy. Synthonový model v modelu konstituční chemie a plánování chemických syntéz. Tahy v (sub)grafech jsou sledy elementárních kroků reorganizace valenčních elektronů. Reakční vzdálenost a princip nejmenší reakční vzdálenosti. Atomární ekonomika. Operace s tříatomovými synthony. Jednoznačnost reakční cesty, grafový strom, hledání reakčních cest v generovaných stromech konverzí VS synthonů; hledání prekurzorů zvoleného produktu.
- 13.3 Princip všeobecné souvislosti nabádá chemika nad každým úkolem vidět věci jinak, než je navyklý 310
- grafy reakcí a reakčních mechanismů jsou určitou abstrakcí toku elektronů v průběhu a výsledku reakcí; surjekce, princip vektorové analogie a její funkčnost v modelu, definice; izosymetrický, izoelektronový princip, izolobální analogie. Stromy konverzí atomových vektorů, cesty po jejich větvích, program PEGAS pro modelování pravděpodobných průběhů reakcí systémů. Studium umělé inteligence, umělá chemie, umělý život; Fontanův kalkul pro interakce stringů a logických prvků; reakční sítě s vbudovanou termodynamikou. Programové systémy pro koncepci Toy chemistry, grafové modelování reakční rychlosti. Generování cest ve stromu retrosyntézy. Řetězce ASCII a SMILES v editorech konvertování molekul. Teorie sítí chemických reakcí CRNT a program DOS, Volpertovy bipartitní grafy a jejich využití zejména v biochemii; zjednodušení studia kinetických modelů a fyzikálně chemická interpretace.
- 13.4 Systémový přístup jako obecné nazírání, myšlenkové a explikační schéma vede ke krokům scelování dosavadních poznatků a tím k vytváření základny pro postupné chápání problému v jeho celistvosti 317

nové trendy v teorii chemických grafů: QSAR/QSPR studie molekul, fenomén konektivity a indexy, matematické prostředky, možnosti reprezentace core, grafový popis vazebných energií, entalpií a polarizovatelnosti, diagramy distribuce farmakologických vlastností a databáze, hledání nových aktivních molekul virtuálním průzkumem, molekulovým modelováním; grafově teoretický software a monografie o matematické chemii a teorii chemických grafů. Vytváření automatických generátorů; množiny reakčních fází (subgrafů) k reprezentaci dané třídy reakcí. Přehled topologických indexů.

Filozofie grafů pro chemii, jak ovlivňuje činnost fyzikálního chemika, kinetika, matematického chemika. Komplexní vyrovnaná kinetika, teorie sítí chemických reakcí a odhad globálního traktoru, DZT teorém, deterministická kinetika, vztah mezi strukturou reakční sítě a kvalitativními vlastnostmi diferenciálních rovnic.

Systémy spřažených chemických reakcí v chemii a biochemii, dostupnost prošetření počítačem. Stochasticky modelovaný reakční systém s kinetikou působení hmoty, deterministicky modelovaný systém a rovnováhy komplexů. Ideje chemické termodynamiky a kinetika vyvážených komplexů.

Reakční graf a elementární reakce; kinetický graf a zákony reakční kinetiky. Pravidla grafové gramatiky pro modelování elementárních reakcí, řešení řetězových reakcí.

Poznání jde od smyslově názorného k abstraktnímu, od jedinečného k obecnému.

14. Komplexní systémy obsahují znaky holismu, ovšem ty vyjdou najevo jen když uvažujeme struktury a interakce jednotlivých složek těchto systémů

Buttazzo 2008

323

Popis jako sekvence symbolů, kterou lze vyjádřit chemickou a fyzikální realitu; modelování poznávacích procesů je kongistivické: symboly-pojmy-reprezentace prvků objektivní reality a vztahů mezi nimi; myšlení operuje se symboly, operace s nimi jsou holistické s rysy fraktálnosti. Informační funkce teorie poskytuje nový typ informace; aproximativní metody. Úrovně zpracovávání informací, teorie pravděpodobnosti, fuzzy logika, neuronové sítě, kvantová topologie, genetické algoritmy, konekcionistické systémy, umělá inteligence.

324

- 14.1 Chemie a umělé vědomí

Umělé (syntetické) vědomí, umělá chemie. Motivace vývoje umělého vědomí, zjednodušené modely lidského neuronu, modelování umělé evoluce, genetické algoritmy, celulární automaty.

- 14.2 Umělá inteligence

vytváření mechanizovatelné logiky obecného usuzování; systém přejímá pozorování poznaných chemických reakcí, je schopen předjímat problémy chemické reaktivity. Definice umělé inteligence jako součásti poznávacích věd; jde o řešení problémů, znalost a porozumění problému, nejisté znalosti a porozumění, učení, komunikaci, chápání, percepce, robotiku a konání. Využití AI v chemii a biologii i dalších oborech; chemometrie, synthonový model chemie, realistické charakteristiky biochemických procesů.

325

- Kognitivní vědy: je lidské myšlení druhem počítačového zpracování informací? Propojení kvantové chemie s umělou inteligencí. Nový simulátor AI založený na standardních fyzikálních a chemických pravidlech.
- 14.3 Expertní systémy 329
 Expertní systémy jako speciální případ znalostních systémů. Charakteristika ES, struktura a způsob práce, tři složky jsou báze fakt, báze poznatků a inferenční mechanismus. Algoritmické řešení úloh (příklad hledání reakčních center). „Prázdný expertní systém“. Ukázka z programového souboru CAMEO.
- 14.4 Fuzzy logika 332
 Charakteristika FL: zabývá se reprezentací a operacemi s neurčitým věděním. FL je vícehodnotová, vyvozovací pravidla připomínají pravidla deduktivního vyvozování závěrů v klasické logice. Oblasti využití v chemii, v chemometrii a expertních systémech. FL je podobor matematické logiky odvozený od fuzzy množin; uspořádání množiny funkcí F indukuje analogické uspořádání množiny objektů S . Fuzzy podobnost (fuzzy ekvivalence), aparát chemické podobnosti poskytuje v referenčních sériích fuzzy hodnoty rychlostní konstanty i jiný užitečný parametr. Molekulové lego, databáze MEDLA pro konstruování distribuce elektronové hustoty i pro velké molekuly (polypeptidy). Metoda transformace aproximované elektronové hustoty DMT, srovnání s indexy podobnosti. Molekulární rozpoznávání, molekulární podobnost a komplementarita při sestavování algoritmů pro počítače k řešení komplexů, k identifikaci potenciálních reakčních center.
 Využití expertních systémů pro plánování syntéz s pomocí počítače, reprezentaci struktur, chemie úlohy protonů, aromaticitu, stereochemii; predikce toxicity, předvídání biodegradace apod.
- 14.5 V informatice znamená optimalizace hledání odpovědi na otázku „které řešení je nejlepší“ pro studovaný systém 337
 Úloha a význam optimalizačních procesů. Variační počet pro stanovení potřebných funkcí. Optimalizační problémy jsou řešeny analyticky nebo optimalizačními algoritmy, Využití ve fyzice, v chemii, v umělé inteligenci, v konformační analýze, při sledování potenciální bariéry oddělující dvě minima potenciální energie, při optimalizaci rovnovážných geometrií, při optimalizaci přechodového stavu.
 Optimalizační metody jsou deterministické, stochastické a smíšené; kombinatorická optimalizace a hladový algoritmus, simulované žíhání a statistická fyzika.
 Nová chemie jako „výpočetní metoda *en bloc*“ . Algoritmus optimalizace v umělé chemii ACROA.
- 14.6 Neuronové sítě 340
 Formálně je neuronová síť (NN) definována jako orientovaný graf, množina neuronů je rozložena na disjunktivní podmnožiny, jsou vstupní, skryté a výstupní neurony. Množina chemických reakcí je promítnuta sebeorganizujícím a samoučícím systémem neuronové sítě do dvourozměrné mapy. Neuronová síť je v podstatě souborem ohodnocených jednoduchých prvků, které vykonávají jednoduché operace. Jsou univerzálním prostředkem regresní analýzy. Aplikace NN na řešení chemických problémů, exaktní přístupy jsou založené na

principech kvantové mechaniky. Aplikace v chemoinformaticce, při počítačovém projektování reakcí nových anorganických materiálů, v biologii.

14.7 Evoluční a genetické stochastické optimalizační algoritmy slouží k řešení pracovních úloh chemiků

343

genetické algoritmy jsou univerzální stochastický optimalizační postup, využívají také vlastností deterministických metod; poskytují relativně kvalitní řešení v přijatelně krátkém čase. GA je v podstatě heuristický postup na principech evoluční biologie, slouží k řešení úloh, pro které nemáme exaktní algoritmus; tomuto vztahu je přizpůsobena i terminologie (populace, fitness funkce, mutace a křížení, fenotyp, genotyp, gen, genom, chromosom, alely..)

Metrický prostor je obsazen typovými reakčními mechanizmy v genotypovém prostoru; s množinou svých stránek a vlastností (sekvencí EP, řády měnících se vazeb, topologie děje) obsazuje model fenotypový prostor. Evoluční algoritmy (EA) pro situace selhávání standardních deterministických metod; univerzální algoritmus pro simulaci evoluce, využití ve farmaceutickém průmyslu. EA nabízejí aproximativní řešení prakticky všech problémů v řadě oborů. Evoluce je struktura organizované změny v samovývoji systémů. Teorie vzniku života na Zemi jako analogie pro síť chemických sloučenin; síť objektů (aim daných VSA) a souprava pravidel podchycujících transformace; spontánní samoorganizace; periodicitu podobnosti v evoluci atomárních struktur má obraz spontánního vytváření uspořádanosti samoorganizací na traktoru; cykly jsou vytvářeny Paliho výstavbovým principem. Při procházení chemického prostoru mohou být zachyceny i neběžné situace a náměty.

Operace s grafy molekul a grafy reakčních mechanismů; cílem je dospět k co nejpravděpodobnějšímu zobrazení modelu řešené reakce na některý ze vzorů TRM. Síťové grafy odvozených grafů mechanismů a jejich reakčních vzdáleností.

14.8 Umělá chemie je počítačový model používaný k simulaci různých typů realčních systémů

351

definice umělé chemie (AC); rozšířený obsah pojmu „molekula“ pro soubor objektů, soustava pravidel pro „populace molekul“; reakce jsou modelovány jednoduchými aritmetickými operacemi, logické zpracování informací při automatickém řízení procesů, typogenetika pro modelování vzniku enzymů a konstruování nových kopií řetězců DNA a RNA. Formální definice AC. Umělá inteligence s kapacitou vytváření obrazů celku jsou založeny na kombinatorickém prostoru. Konstruování virtuálních systémů např. v molekulárním modelování. Model umělé chemie reprezentovaný molekulární sítí, NAC v biologických systémech je výzkumný program reprezentující biomolekulární aktivity formou matematických grafů.

Umělá chemie může představovat most mezi biomolekulárními systémy a chemií.

Komplexní systémy v NAC mají znaky holismu; v procedurách umělé chemie má uplatnění Toy model.

Hesla ze slovníku umělé chemie. Formalizace chemických procesů modelem SimSoup pro výzkum dynamického chování chemických sítí..

Teorie autopoiesise, systému který se sám vytváří; je inspirován základními principy chemie a biochemie; koncepce autopoiesise.

Teorie chemické organizace (COT) představuje abstraktní model reakční sítě spjatý s autopoiesí. Klíčovým momentem modelů chemie, vytvářejících sobě podobné topologie, je vlastnost reflexivity

Předpovědi budoucího chování chemických systémů formuluje Kolb v šesti bodech na principu systémového přístupu.

14.9 Zásadní změnu dosud platné filozofie představuje přechod od chemie jedné molekuly k seskupením komplexů

358

koncepce chemického kolektivismu, zpracování teorie samosdružování a poznávání chování velkých agregátů. Zakapslování molekulárních hostů do kryptandů nebo karcerandů; kalixareny, příklady kapslí.

Samoorganizací se vytvářejí komplikované struktury bez kontroly či řízení zvnějšku. Koncepce samosdružování a teorie evoluce. Úloha vodíkových vazeb při interakcích a stabilitě samosdružených formací; sledování simulacemi Monte Carlo a molekulovou dynamikou. Homodimery, multidentátový zipový komplex.

Nové funkční materiály organogely; sférické viry. Mřížkový molekulární automat (LMA) je synchronní deterministický buněčný automat a jeho matematický model.

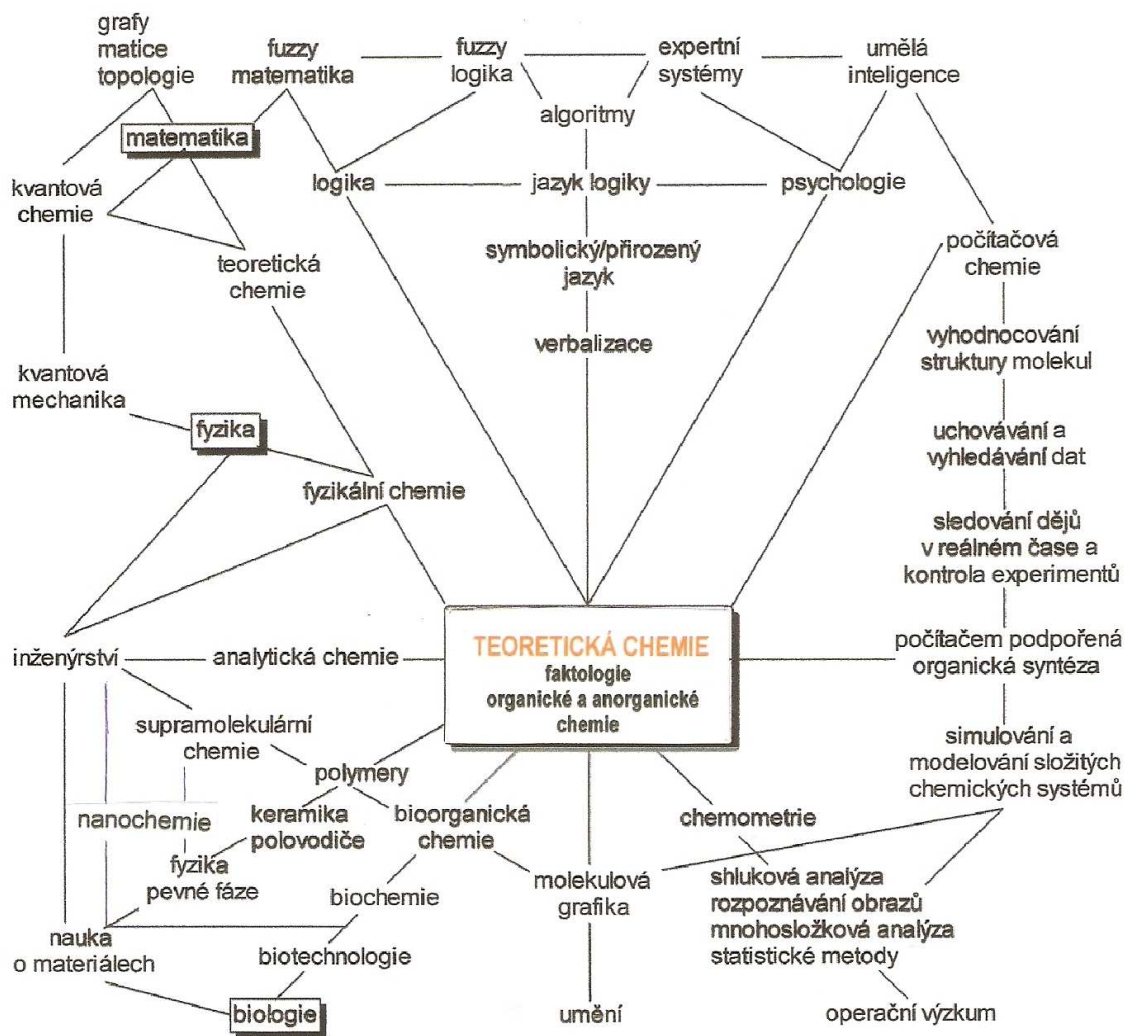
Molekulární rozpoznávání a samosdružování – od struktur v nanodimenzích k jejich funkcím; nanokapsle; interdisciplinární obor umělý život, jeho základní pracovní hypotézou je téze, že esenciální podstatu základních principů života lze vyjádřit poměrně jednoduchými modely. Hledání nových enzymů, biomimetických katalyzátorů a anorganických enzymů pro plánování nových léčiv. Simulace života „*in silico*“ jako počítačová alchymie. Kategorie hodnoty má pro rozvoj živých systémů zásadní význam. Molekulární darwinovská evoluce *in silico*, chemostat a jeho dynamické vlastnosti, Eigenův řetězec diferenciálních rovnic, metafora chemického reaktoru: molekulární fenotyp je interpretován jako počítačový program pro systém umělého života.

Komplexita, studium komplexních systémů, supramolekulární architektury. Konstituční dynamická chemie, dynamická konstituční diverzita. Vztahy informace a programovatelnost, dynamika vratnost, konstituce a strukturní diverzita, propojení adaptivní a evoluční chemie.

Dynamická kovalentní chemie; kooperace se může projevovat už na úrovni molekul; původ evolučního procesu lze hledat už v kinetickém základu reakcí na molekulární a atomární úrovni. Nekovalentní interakce. Biomimetické katalyzátory napodobují enzymy, anorganické enzymy zvládající regioselektivitu i enantioselektivitu.

Fotosyntéza a biosyntéza proteinů, fotorezisty, supervodiče, magnetorezisty. Nanotechnologie.

Mutagenese možňuje nahrazení specifické aminokyseliny v proteinu jinou, i nepřirodní aminokyselinou. S „DNA cihlami“ a trigonálními útvary se dospívá k nanoobvodům, nanoočítačům, nanostrojům. Chemie materiálů jako významný obor; hybridní materiály. Tradiční dělítko mezi anorganickým a organickým světem se smazává, rozevívá se věřít souvislosti dosud samostatných oborů přírodovědných, technických, biologických a společenských věd.



A pamatujeme: Vědecké poznatky jsou „předběžné“, považují se za neúplné vjemy jako součásti širší pravdy skryté za úhrnem jevů.

V.F. Weisskopf

Poznatky v teoretické chemii se prohlubují v rychle plynoucím čase v horizontálním i ve vertikálním poznání, takže jenom ten, kdo má na to čas a není zaujat v tvůrčí činnosti pouze její částí, ve které je ještě v silách jedince i jeho kolektivu získávat objevné výsledky, může pročit a selektovat záplavu publikací a pořizovat z ní excerpta, která se mu zdají pro doplňování znalostí o objektu zájmu nová, přínosná, zajímavá a atraktivní. Přitom výtahy uváděné na předchozích stránkách jsou určeny spíš kolegům, kteří se v oboru začínají orientovat a proto ve druhém plánu měl autor na mysli Baconova slova o metodě, „která je lampičkou, kterou si vědec svítí na cestu“. Výběr témat je samozřejmě subjektivní, takže čtenář má široké pole výběru toho, co považuje pro sebe za zajímavé nebo i nové.

Excerpována byla především periodika Accounts of Chemical Research, Angewandte Chemie, International Edition, Current Organic Chemistry, Chemical Communications, Chemical and Engineering News, Chemical Reviews, Chemické Listy, Chemie in unserer Zeit, Chemistry in Britain, Chemistry World, Inorganic Chemistry Communications, International Journal of Quantum Chemistry, Journal of American Chemical Society, Journal of Chemical Information and Modeling, Journal of Chemical Theory and Computation, Journal of Mathematical Chemistry, Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, Journal of Organic Chemistry, Journal of Chemical Chemistry A,B, Journal of Physical Chemistry and Chemical Physics, Nanoletters, Nature, Science, Scientific American, kromě dalších, včetně předchozích publikací autora.

Citace literatury v konkrétních souvislostech by byla obsáhlá, proto jsou vždy uváděna jména autorů a letopočty: jejich dohledání není obtížné. Rovněž k vyobrazením jsou připojena jména autorů a letopočty, pokud byla převzata a většinou upravena z použitých pramenů; řada je jich opět přetištěna z autorových knižních publikací případně z volně dostupných učebnic.

Autor

Excerpta z teoretické chemie
Prof. Ing. Milan Kratochvíl, CSc.

Vydala Masarykova univerzita v roce 2012
1. vydání, 2012
ISBN 978-80-210-6067-8
DOI: 10.5817/CZ.MUNI.M210-6067-2012