

STŘEDOŠKOLSKÁ ODBORNÁ ČINNOST

Obor SOČ: 3. Chemie

jihomoravský kraj

KVANTOVĚ-CHEMICKÝ ROZBOR DIENOFILŮ S HALOGENMETHYLOVÝMI SUBSTITUENTY PRO DIELSOVU-ALDEROVU REAKCI



STŘEDOŠKOLSKÁ
ODBORNÁ ČINNOST



QUANTUM-CHEMICAL ANALYSIS OF HALOGENMETHYL-SUBSTITUTED DIENOPHILES FOR DIELS-ALDER REACTION

Kraj: Jihomoravský kraj

Autor: Vojtěch Langer

Konzultanti: doc. Mgr. Markéta Munzarová, Dr. rer. nat.
Mgr. Hugo Semrád, Ph.D.
Mgr. Radek Matuška

Škola: Střední průmyslová škola chemická Brno, Vranovská, p.o.,
Vranovská 65, 614 00 Brno-Husovice

Brno 2024

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svou práci SOČ vypracoval samostatně a použil jsem pouze podklady uvedené v seznamu vloženém v práci SOČ.

Prohlašuji, že tištěná verze a elektronická verze soutěžní práce SOČ jsou shodné.

Nemám závažný důvod proti zpřístupnění této práce v souladu se zákonem č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) v platném znění.

V Brně dne 22. 1. 2024

Vojtěch Langer

Poděkování

Chtěl bych poděkovat své rodině, která mne od útlého věku podporovala v mé rozmanité (nejen) chemické tvorbě a měla (a snad i nadále má) se mnou obdivuhodnou trpělivost. Myslím, že na domácí výrobu soli a hypermanganem až impregnovaný stůl babička nikdy nezapomene a jsem rád, že jsem u ní pro své prvotní „chemické“ pokusy našel zázemí. Celý život je třeba mít pevné zázemí. Tímto zázemím je mi moje rodina a jsem jim za to neskonale vděčný. Do tohoto zázemí patří i přátelé a rád bych zde poděkoval zvláště přátelům ze závodního družstva SDH Lipová, se kterými je veliká legrace, a se kterými člověk přijde i v případě zasmušilé nálady na úplně jiné myšlenky. Dále bych chtěl jmenovitě poděkovat Tomáši Lujkovi, Radku Poulovi a Tomáši Holubovi za jejich inspirativní a báječná přátelství.

Rád bych poděkoval lektorům chemie na SPŠCh Brno – Mgr. Radku Matuškoví a RNDr. Eriku Kallovi za jejich přátelství a inovativní a příjemný způsob výuky, který mi doteď umožňuje stále se seznamovat s, pro mne ještě skrytými, kouzly chemie. Děkuji Mgr. Radku Matuškoví, který byl i mým školním vedoucím práce SOČ, za jeho neskutečnou ochotu. Byť je sám časově velice vytížen, dokázal vždy pomoci a trpělivě mi vysvětlit věci, na které moje znalosti nestačily. Jeho přátelský přístup, nadšení do chemie a zejména nadšení pro učitelství dodává studentům odvahu spouštět se hlouběji a hlouběji do tajů chemie. Na tomto místě též děkuji RNDr. Eriku Kallovi za uvedení do výpočetních postupů v rámci programu ADF a za poskytnutí dat, která byla využita v této práci.

Dr. Hugo Semrád byl mimoškolním vedoucím práce SOČ a patří mu mé velké díky za jeho ochotu vysvětlovat a diskutovat složitá témata. Čas strávený na Univerzitním kampusu Bohunice s Dr. Hugem Semrádem při zadávání dat, vyhodnocování výstupních souborů a zejména při diskuzi získaných dat byl velice inspirativním a užitečným nejen z pohledu práce SOČ, ale i z pohledu

osobního. Dr. Hugo Semrád dokázal vždy pomoci v případě kvantově-chemického rozboru a usměrňoval práci tím správným směrem.

Velké poděkování patří i doc. Markétě Munzarové, která mne uvedla do kvantové chemie a pokaždé si našla čas pohovořit o tom, jak práce pokračuje a poskytnout drahocenné rady, čehož si velice vážím.

Tato práce byla vypracována za finanční podpory JCMM a JmK.

Vojtěch Langer

Anotace

Práce je zaměřena na rozbor elektronové struktury (a tudíž reaktivity) methyl-*p*-benzochinonů substituovaných halogenmethylovou skupinou a na zkoumání konkrétního vlivu halogenmethylové skupiny.

Motivací k práci byl podnět od experimentální skupiny, která zkoumala novou syntézu forskolinu. Bylo zjištěno, že při Dielsově-Alderově reakci (jeden z kroků syntézy) vznikají dva izomery v různém poměru. Rozborem lze předpovědět poměr izomerů, případně vůbec možnost vzniku jednoho specifického, či obou izomerů. V práci bylo využito metod kvantové chemie, zejména teorie molekulových orbitalů. K výpočtům byla použita metoda funkcionálu hustoty.

Klíčová slova: kvantová chemie; benzochinon; molekulové orbitaly; Dielsova-Alderova reakce; forskolin; DFT.

Annotation

The aim of this work is to do an analysis of electron structure (and thus reactivity) of methyl-*p*-benzoquinones substituted with halogenmethyl group and to elucidate specific effect of halogenmethyl group on electron structure.

This work has been initiated by results of experimentalists group and their new forskolin synthesis. When performing Diels-Alder reaction (one of the steps in the forskolin synthesis) it has been found out that the reaction gives two isomeric products in various ratios. Prediction of the ratios (or whether one of the two possible isomeric products even forms) may be possible by quantum-chemical analysis. Theory of molecular orbitals has been used in particular. Calculations have been performed via density functional method.

Keywords: quantum chemistry; benzoquinone; molecular orbitals; Diels-Alder reaction; forskolin; DFT.

Obsah

1	Úvod	10
1.1	Cíl práce	10
1.2	Struktura práce	10
1.3	Výpočetní detaily	11
1.4	Úvodní motivace	11
2	Úvod do kvantové chemie.....	15
2.1	Schrödingerova rovnice a atomový orbital	15
2.2	Překryv orbitalů	20
2.3	Molekulové orbitaly.....	21
2.3.1	Teorie hraničních molekulových orbitalů	27
2.4	Bázové funkce	31
2.5	Metoda funkcionálu hustoty	33
3	Rozbor methyl- <i>p</i> -benzochinonů ve smyslu Dielsovy-Alderovy reakce	36
3.1	Dielsova-Alderova reakce.....	36
3.2	Výsledky rozboru.....	45
3.2.1	Vysvětlivka	45
3.2.2	2,6-dimethyl- <i>p</i> -benzochinon	47
3.2.3	6-fluormethyl-2-methyl- <i>p</i> -benzochinon	49
3.2.4	6-chlormethyl-2-methyl- <i>p</i> -benzochinon	51
3.2.5	6-brommethyl-2-methyl- <i>p</i> -benzochinon	53
3.2.6	6-jodmethyl-2-methyl- <i>p</i> -benzochinon	55
3.2.7	Přímo vázané halogeny	57
3.3	Shrnutí výsledků a porovnání s experimentálními daty.....	60
4	Pozorování změn v elektronové struktuře.....	66
4.1	Interakce π a σ soustav	66
4.1.1	Rezonance	66
4.1.2	Hyperkonjugace.....	67
4.2	Charakteristika pozorovaných jevů	68
4.2.1	Vysvětlivka	68
4.2.2	Dva základní úkazy	70

4.2.3	Efekt halogenu na elektronovou strukturu	75
4.3	Shrnutí pozorování	79
5	Závěr	81
6	Dodatek.....	83
6.1	Částice v nekonečně hluboké potenciálové jámě.....	83
6.2	Překryv orbitalů jako překryv vlnových funkcí.....	91
7	Seznam zkratk.....	100
8	Seznam obrázků	101
9	Seznam tabulek.....	104
10	Použitá literatura.....	105

»Podklad k tematice práce«

1 Úvod

1.1 Cíl práce

Základním cílem práce je prozkoumat rozložení elektronové hustoty zejména v orbitalu LUMO (energeticky nejnižší neobsazený molekulový orbital) substituovaných methyl-*p*-benzochinonů, jelikož právě tento orbital se v případě zkoumané Dielsovy-Alderovy reakce účastní orbitální interakce dle teorie hraničních molekulových orbitalů (FMO) a jeho zkoumáním by mělo být možné vysvětlit daný poměr izomerních produktů Dielsovy-Alderovy reakce. Jako substituenty v práci vystupují halogenmethyly (CH_2F , CH_2Cl , CH_2Br , CH_2I). Ke srovnání je též použit jako substituent methyl (CH_3).

Mimo to je cílem práce též zkoumat elektronovou strukturu v molekule jako celku a její změny v rámci skupiny substituovaných methyl-*p*-benzochinonů, jelikož zde byly v rámci provedených výpočtů pozorovány různé změny dle substituentu. Je diskutován například vliv natočení halogenmethylu vůči zbytku molekuly.

Práce je cíleně psána didaktičtěji (nikoli však za cenu nepřesnosti), jelikož cílem této práce je, aby jak teoretický podklad této práce, tak výstup této práce, byly dostupné středoškolákům. Zejména je tak učiněno proto, aby byl středoškolským čtenářům poskytnut náhled do tématu práce, který pro ně bude srozumitelný a čtivý. Pro zájemce byl z tohoto důvodu sestaven *Dodatek*, kde má čtenář možnost vypočítat si svépomocí slavnou Schrödingerovu rovnici a je zde představen překryv orbitalů pomocí jednoduchých grafů.

1.2 Struktura práce

Práce je strukturována celkem do pěti kapitol.

Obecné rovině a uvedení čtenářů do tematiky této práce jsou věnovány kapitoly první a druhá. Zde si vysvětlíme počátek, resp. motivaci autora, této práce a popíšeme metody a teorie, které byly v rámci vypracování této práce využity.

V tomto obecném úvodu se můžeme těšit na Schrödingerovu rovnici či teorii molekulových orbitalů.

Rovinou výsledků, podkladů nutných k jejich pochopení a rovinou experimentálních dat se zabývají kapitoly třetí, čtvrtá a pátá, přičemž stěžejními jsou první dvě zmíněné. Kvůli lepší přehlednosti práce a zřetelnému oddělení dvou cílů této práce mají kapitoly tři a čtyři svou vlastní teoretickou předmluvu, která je klíčová pro pochopení výsledků této práce. Třetí a pátá kapitola jsou zaměřeny na korelaci výsledků provedených výpočtů s experimentálně zjištěným poměrem izomerních produktů nebo na pozorování vlivu halogenmethylové skupiny na rozložení elektronové hustoty v substituovaném methyl-*p*-benzochinonu. Výstup práce je poté shrnut v kapitole *Závěr*.

1.3 Výpočetní detaily

Data byla počítána v programu ADF, pomocí hybridního funkcionálu B3LYP; jako báze byla zvolena báze TZ2P; u substituentů $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{F}$, $-\text{CH}_2\text{Cl}$ a $-\text{CH}_2\text{Br}$ nebyla uvažována relativita, u substituentu $-\text{CH}_2\text{I}$ byla započítána relativita v modelu ZORA; „frozen core“ nebylo ve výpočtech zahrnuto; jako rozpouštědlo byl použit TOLUEN v rámci modelu COSMO; číselná kvalita byla nastavena na hodnotu „good“.

1.4 Úvodní motivace

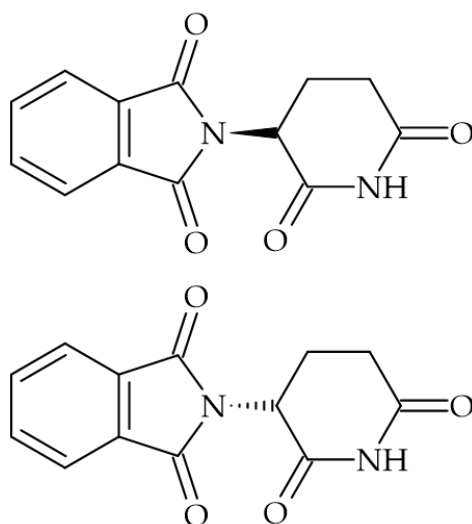
Chemie od svých počátků v 19. století ušla velký kus cesty. V dnešní době se ale, paradoxně, potýkáme se stejnými problémy a otázkami, s jakými se potýkali naši předchůdci. Totiž, že po objevení látky chceme najít způsob, jak ji uměle získat v laboratoři – nebo naopak máme k dispozici určité látky a chceme znát výsledek jejich společné reakce, popřípadě vědět zdali spolu tyto látky vůbec reagují.

Společným bodem těchto dvou přístupů je chemická syntéza. Za poněkud výbušnější érou chemické syntézy se věda pokouší dělat tlustou čáru

a navrhovat syntézy pomocí výzkumu reakčních mechanismů, což je již parketa fyzikální chemie. Chemickou reakcí/syntézou je myšlena interakce elektronů mezi atomy, a tudíž zde hraje podstatnou roli kvantová chemie a její nástroje.

Zaměříme se na organickou syntézu; změř atomů uhlíku, vodíku, reakčních center, elektrofilů, nukleofilů, adicí, reakčních činidel, oxidací, redukcí a spousty dalších více či méně líbivých pojmenování. Po úspěšném navržení syntézy následuje její provedení. Po zavření očí před provedením reakce a jejich opětovném otevření po ní, zjistíme, že jsme celí a laboratoř také. Dojde tedy na analýzu produktu. Je to náš kýžený produkt! V zákoutí reakční baňky se ale o slovo přihlásí izomerie. Z našeho jednoho produktu jsou rázem dva... V této chvíli se nám hroutí představa o hladkém provedení práce, jelikož dělení těchto izomerů bude velkou zábavou a v hloubi mysli bědujeme, že nám vůbec nějaký produkt vyšel.

Izomerem se látka stane i tehdy, pokud má oproti původní látce jinou prostorovou orientaci – na tzv. chirálním centru. Tento případ zobrazuje obrázek 1. Daná látka nebyla vybrána náhodou. Zatímco *R* izomer této látky má sedativní účinky, *S* izomer je teratogenní (1). Tento fakt bohužel v 50. letech nebyl znám. I takové důsledky má „pouhé natočení“ části molekuly.

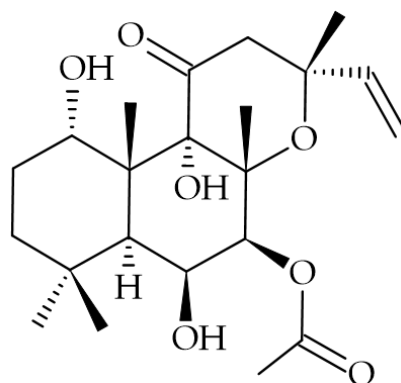


Obrázek 1: Optické izomery thalidomidu

Dva různé izomery, tentokrát konstituční – tedy takové, které mají na dvou daných místech vzájemně zaměněné atomy – vznikly během syntézy analogů

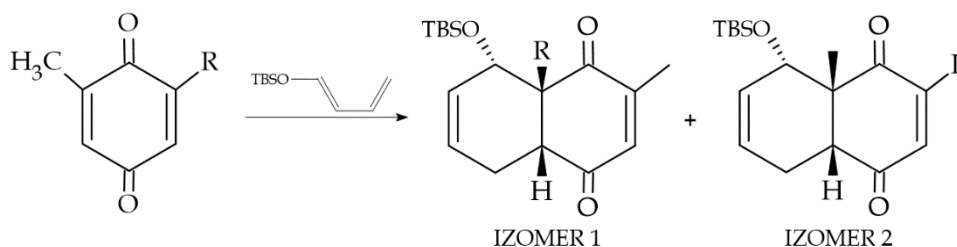
forskolinu (obrázek 2), což je biologicky aktivní látka s potenciálem zlepšení metabolismu glukosy a lepšího hubnutí, což bylo prokázáno na laboratorních myších (2).

Syntézou, při které tyto izomery vznikaly, se zabývala skupina doc. Mgr. Kamila Parucha, Ph.D. a Mgr. Jakuby Švendy, Ph.D. Jedná se o 24krokovou syntézu (3), která je právě množstvím kroků přelomová, jelikož předchozí syntézy neměly méně než 30 kroků.



Obrázek 2: Vzorec forskolinu

Důležitou součástí syntézy jsou Dielsovy-Alderovy reakce, které spočívají v reakci tzv. dienofilu a dienu. Schéma uvádí obrázek 3.



Obrázek 3: Rovnice reakce dienofilu a dienu za vzniku dvou izomerů

Jako dienofil zde vystupuje 2-methyl-*p*-benzochinon substituovaný v poloze 6 (značeno *R*) a jako dien *tert*-butyldimethylsilyloxybuta-1,3-dien. V tomto případě nebyla reakce provedena pomocí enzymu DAC (4). Dle reakce (obrázek 3) je produktem bicyklická sloučenina, resp. dva bicyklické izomery, kde si pozici vyměňují methyl a substituent z polohy 6 z původního substituovaného 2-methyl-*p*-benzochinonu.

Podnětem ke zkoumání byly dosud nepublikované výsledky práce dříve zmíněné výzkumné skupiny, které vykazují různé poměry izomerů ve směsi

produktů v závislosti na substituentu. Poměr vznikajících konstitučních izomerů tedy není pevně dán charakterem reakce, ale mění se s vlivem substituentu.

Současná chemie již ví, že elektrony se nenachází pevně na jednom místě, ale pohybují se a vyskytují se tu více a tu méně – čili jsou různě lokalizovány. Vzpomeňme, co bylo zmíněno výše – chemickou reakcí se rozumí interakce elektronů mezi atomy. Zároveň také současná chemie ví, že různé prvky se chovají ve sloučeninách charakteristicky dle toho, jak ovlivňují rozložení elektronů ve sloučenině. Například silně elektronegativní fluor ve sloučeninách může způsobit zvýšení elektronové hustoty kolem něj. Jak je to možné? Pohyblivé elektrony si přitahuje k sobě od ostatních atomů ve sloučenině. Pokud je reakce interakce elektronů mezi atomy, nezmění tak fluor reaktivitu sloučeniny? Logicky ano. Fluor je tímto schopný přesunout reakční centra na jiná místa v molekule, než byla před nahrazením určitého atomu fluorem.

Dle tohoto myšlenkového pochodu je zřejmé, že nejlepší možností zkoumání této reakce je delokalizovaný model popisu elektronové hustoty ve sloučenině, čili takový, který elektrony nevnímá jako částice s neměnným umístěním.

V tomto směru je nám podávána pomocná ruka v podobě kvantové chemie a zejména v podobě teorie molekulových orbitalů. Příjemnou skutečností je, že jsou již vyvinuté výpočtové postupy a programy, které jsou schopné představit nám molekulu pomocí teorie molekulových orbitalů, čímž nám otevírají dveře k pochopení reaktivity sloučenin, na které je tato práce zaměřena. K pochopení reaktivity, elektronových interakcí a toho, co ke změně těchto dvou klíčových vlastností vede v případě 2-methyl-*p*-benzochinonů substituovaných v poloze 6.

2 Úvod do kvantové chemie

Ke vzniku kvantové mechaniky vedlo na přelomu 19. a 20. století zjištění, že klasická (Newtonovská) mechanika není schopna vysvětlit jisté jevy nebo například výsledky Newtonovského rozboru těchto jevů neodpovídají realitě (tzv. ultrafialová katastrofa) (5). Newtonovskou mechanikou nevysvětlitelné jevy, jako například záření černého tělesa, úzce souvisely s tehdy se rozvíjejícím výzkumem elementárních částic našeho světa – atomů – a to konkrétně jejich stavby. Klíčovým faktem pro nás je, že klasická mechanika tedy není schopna popsat elektrony, resp. jejich stav (5), a tudíž ji nelze využít ke zkoumání rozložení atomů v atomu, natož molekule.

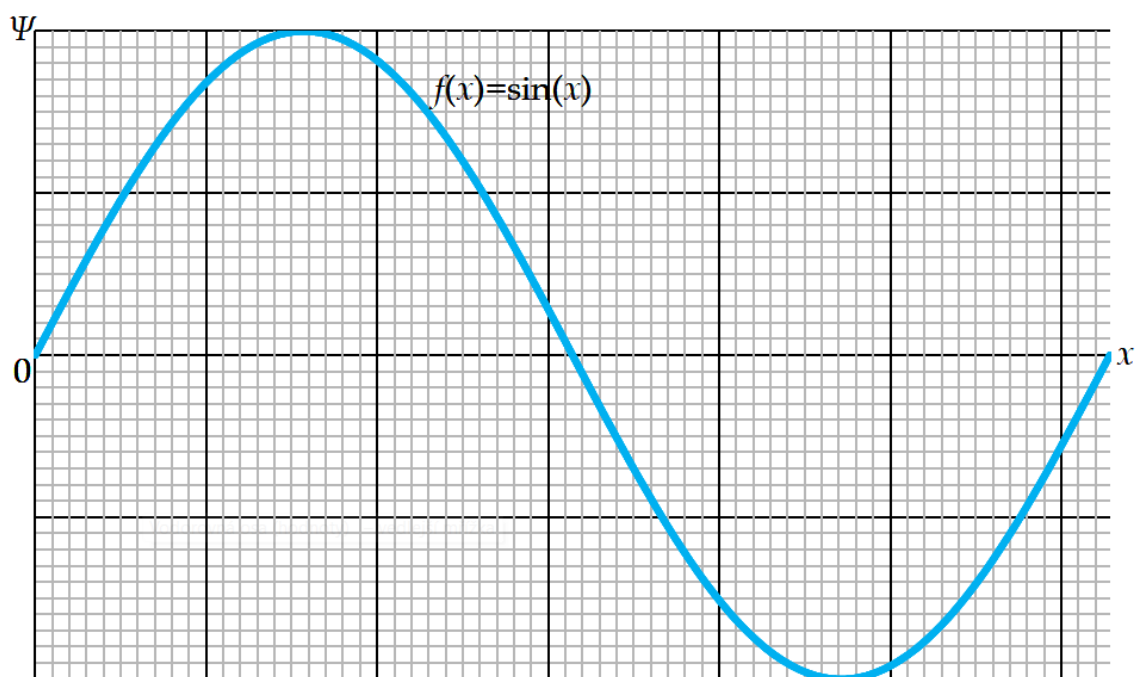
Základy kvantové mechaniky položil roku 1900 Max Planck vysvětlením záření černého tělesa, což byl jev, který nebyla Newtonovská mechanika schopna vysvětlit. Základní tezí kvantové mechaniky je, že k přenosu energie dochází v násobcích daného minimálního množství – tzv. **kvantech** (5). Díky této tezi vysvětlil mimo jiné roku 1905 Albert Einstein fotoelektrický jev (6). Dalším pokrokem bylo vysvětlení atomových spekter vodíku Nielsem Bohrem roku 1913. Při průchodu elektrického proudu vodíkem dochází k uvolnění energie z vodíku ve formě světla. Tento jev Bohr vysvětloval na základě oběhu elektronů kolem jádra po určitých drahách tzv. orbitách, kde nabývají elektrony jasně danou energii. Uvolnění světla vysvětlil tím, že při průchodu elektrického proudu dochází k přesunu elektronů do vyšších orbit s vyšší energií a následnému „návratu“ zpět do původní nižší orbity za uvolnění světla (7).

2.1 Schrödingerova rovnice a atomový orbital

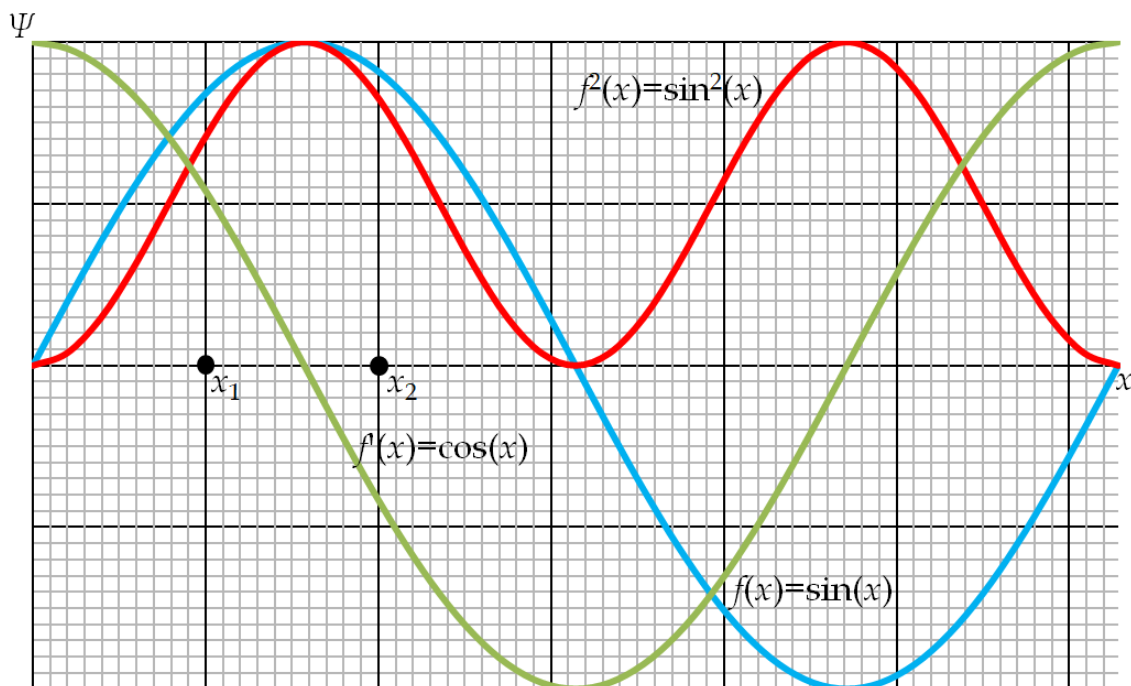
Cílem této práce není naučit čtenáře základům kvantové mechaniky, proto je tato část stručná a nezacházíme zde do detailů. **Pro zájemce byl ale připraven Dodatek**, ve kterém se oddíl 6.1 zabývá Schrödingerovou rovnicí hlouběji a je zde předvedena na příkladu *částice v nekonečně hluboké potenciálové jámě*.

Abychom si mohli vysvětlit základní kámen teorie molekulových orbitalů, se kterou dále budeme pracovat, bylo by vhodné zmínit Schrödingerovu rovnici a vlnovou funkci (atomový orbital). Jak je obecně známo, elektron zaujímá podobu částice i vlny. Pokud předpokládáme, že je vlnou, lze jej popsat vlnovou funkcí. Vlnová funkce je funkce, která má obecně tvar vlny. Taková funkce nese veškerou informaci, kterou o příslušné soustavě experimentálně zjistit, ale samotná nemá fyzikální význam.

Vlnová funkce se značí řeckým písmenem Ψ . Pro jednoduchost můžeme uvést jako příklad funkci sinus. Vlnová funkce musí být fyzikálně přijatelná – to znamená **jednoznačná** (jednomu bodu osy x je přiřazen jeden bod osy y), musí být **spojitá** (mimo tzv. stavů kontinua), její **čtverec musí být integrovatelný** a **první derivace musí být spojitá**, mimo body singularity (např. oblast jádra) (3). Příklad takové funkce zobrazuje obrázek 4 a aplikaci pravidel obrázek 5.



Obrázek 4: Fyzikálně přijatelná vlnová funkce (zde funkce sinus x)



Obrázek 5: Aplikace pravidel pro fyzikální přijatelnost vlnové funkce pro funkci sinus x . Modrá křivka je původní funkce sinus x , červená křivka je jejím čtvercem a zelená křivka její derivací.

Z vlnové funkce Ψ^1 je nutné nějakým způsobem získat nesenou informaci. Pokud využijeme tzv. Bornovu interpretaci vlnové funkce, zjistíme, že čtverec funkce Ψ^2 udává tzv. *hustotu pravděpodobnosti výskytu částice* v daném bodě x (3). Integrací určitého úseku osy x Ψ^2 získáme pravděpodobnost nalezení částice v daném intervalu. Z Bornovy interpretace vyplývá i tzv. normovací podmínka, která říká, že **integrací Ψ^2 musíme získat výsledek o hodnotě 1** (3). Pokud vlnová funkce tuto podmínku splňuje, znamená to, že se příslušná částice skutečně někde nachází. Matematicky by se tato podmínka zapsala takto (3):

$$\int \Psi^2 dx = 1$$

Předvedme si nyní Bornovu interpretaci na **funkci sinus x** (obrázek 5). Vidíme, že je spojitá, její **1. derivací je funkce kosinus**, která je též spojitá; **její čtverec má ve všech bodech osy x kladnou hodnotu**. Přesný matematický postup výpočtu

¹ Dle toho, zdali uvažujeme pohyb částice v jednom, nebo třech směrech, rozlišujeme $\Psi(x)$ - pohyb jedním směrem - a $\Psi(r)$ - pohyb třemi směry.

integrálu zde není nutný². Předpokládejme, že se integrace čtverce funkce rovná 1 a stručně si nastiňme Bornovu interpretaci v následujících řádcích:

- Všimněme se, že obrázek 5 nese na ose x body x_1 a x_2 .
- Čtvercem funkční hodnoty jednoho z těchto bodů ($\Psi^2(x_1)$ nebo $\Psi^2(x_2)$) získáme hustotu pravděpodobnosti výskytu částice v určitém bodě. Částicí zde myslíme takovou částici, která má vlnovou funkci sinus x .
- Integrací úsečky x_1x_2 ($\int_{x_1}^{x_2} \Psi^2 dx$) získáme pravděpodobnost výskytu částice v tomto úseku.

Nyní, když víme, co je to vlnová funkce, známe podmínky její fyzikální přijatelnosti a jaká je její interpretace, podívejme se na její počátek. Vlnová funkce je termín, který spadá do tzv. Schrödingerovy vlnové mechaniky (3). **Když hledáme orbitaly, je třeba jistým způsobem sestavit nebo najít jejich předpis, který hledáme právě pomocí Schrödingerovy rovnice.** Její časově nezávislá verze zní:

$$\hat{H}\Psi = E \cdot \Psi$$

Symbol \hat{H} (na levé straně rovnice) je tzv. operátor celkové energie – hamiltonián – který funkci Ψ jistým způsobem mění a pouze ji nenásobí. Na pravé straně rovnice je vlnová funkce Ψ vynásobena skalární veličinou E , která udává vlastní hodnotu energie (5).

Funkcí Ψ tedy skutečně nelze výše uvedenou rovnici vydělit za jejího současného vykrácení z rovnice. Rozepíšeme-li hamiltonián v jednom rozměru

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2\Psi}{dx^2} + V(x)\Psi = E \cdot \Psi$$

vidíme, že samotný hamiltonián by v rovnici nedával žádný smysl, jelikož potřebuje funkci, na kterou může jako operátor působit. Pokud bychom tedy

² V našem případě byla zvolena funkce, která je názorná pro předvedení příslušných náležitostí. Bohužel ale funkce $\sin^2(x)$ není ve skutečnosti integrovatelná.

z rovnice vykrátí Ψ , rovnice by byla bezcenná, jelikož bychom *de facto* přišli o celou stranu rovnice, kde působíme hamiltoniánem na vlnovou funkci.

V rovnici výše vidíme, že hamiltonián vlnovou funkci derivuje. Pokud bychom ale vlnovou funkci vykrátí, co by hamiltonián derivoval? Tento krátký myšlenkový proces stačí k důraznému podotknutí toho, že **nelze zapsat**:

$$\hat{H} = E$$

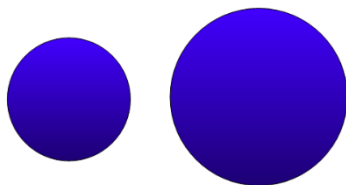
Jelikož ale elektron není částicí, která by se pohybovala v jednom směru, ale může se pohybovat nahoru a dolů, doleva a doprava, a dozadu a dopředu, je třeba při řešení Schrödingerovy rovnice derivovat v celkem třech směrech (které popisují osy x , y a z) (7). Kromě toho na elektron působí jádro svými přitažlivými silami, se kterými se také ve Schrödingerově rovnici počítá (7). Těmito matematickými úkony se zde nebudeme zabývat. Dalším faktem je, že Schrödingerova rovnice je analyticky řešitelná pouze pro omezenou množinu soustav, mezi které patří soustavy vodíkového typu (tzn. sestávají pouze z jádra a jednoho elektronu - H, He⁺,...). Z tohoto důvodu pro víceelektronové soustavy využíváme aproximaci - tedy zjednodušení/zobecnění - a to konkrétně Bornovu-Oppenheimerovu aproximaci, která zobecňuje vztah jádra vůči elektronu. Konkrétně říká, že od sebe lze oddělit pohyb jader a elektronů v tom smyslu, že pohyb elektronů tak nebude závislý na hybnosti jádra, ale na jeho poloze (elektron reaguje na změnu polohy jádra okamžitě) (5).

Vynechme nyní, prosím, všechny matematické operace, které provádíme při hledání vlnové funkce a zaměřme se na to nejdůležitější: řešením Schrödingerovy rovnice pro elektron, který je v atomu, je vlnová funkce tohoto elektronu. Prostorové části této funkce říkáme **atomový orbital** (7). Tento atomový orbital je prostředkem přibližného popisu vlastností elektronu a příslušnou vlnovou funkce interpretujeme opět dle Borna.

Pro zopakování – z atomového orbitalu můžeme zjistit:

- hustotu pravděpodobnosti nalezení elektronu v daném místě (zde v dané vzdálenosti od jádra)
- pravděpodobnost nalezení elektronu v určité vzdálenosti od jádra.

Na střední škole se setkáváme s tvrzením, že „orbital je prostor, ve kterém se s pravděpodobností 95 % nachází elektron“. Jak ale bylo vysvětleno výše, orbital je vlnová funkce. Kde tedy leží pravda? Pravda je, že díky orbitalu jsme schopni zjistit, kde se na 95 % nachází elektron. Umocníme-li vlnovou funkci na druhou, získáme tzv. hustotu pravděpodobnosti, která představuje pravděpodobnostní význam výskytu elektronu. Obrázky, které jsou tedy předkládány na střední škole jako orbitály, ve skutečnosti byly pouze zobrazení dat, která jsme získaly z orbitalu. Konkrétně vyobrazením elektronové hustoty.



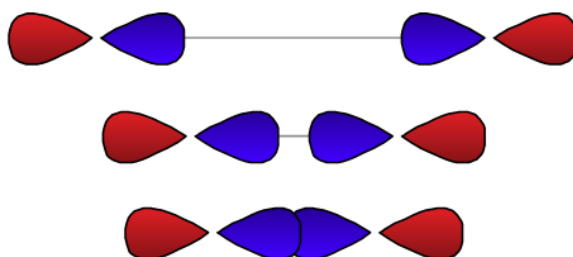
Obrázek 6: Porovnání vodíkového „orbitalu“ s, vlevo s integrací menšího úseku Ψ^2 , vpravo s integrací většího úseku Ψ^2

Orbitály obecně znázorňujeme pomocí tzv. izoplochy. Jedná se o plochu, na které se nachází určitá elektronová hustota.

2.2 Překryv orbitalů

Důležitým pojmem v případě interakcí jak atomových orbitalů, tak orbitalů molekulových, je jejich tzv. překryv.

Tento překryv si lze jednoduše představit, když si nakreslíme izoplochy 2 orbitalů (zde p -orbitalů) a tyto orbitály k sobě budeme přibližovat (obrázek 7). V určitý moment nastane překryv, přičemž při tvorbě vazby je žádoucí, aby byl překryv co největší.



Obrázek 7: Ilustrace překryvu orbitalů na přibližování izoploch p -orbitalů

K maximálnímu překryvu dochází pouze v konkrétní poloze orbitalů vůči sobě. Pokud orbitály jakkoliv z této polohy vychýlíme (byť bychom k sobě třeba přiblížili jádra), dojde ke zmenšení překryvu (8). V případě, že dojde k překryvu nesouhlasných znamének³ orbitalu, nastane překryv záporný (8). Může dojít i k překryvu nulovému (viz *Dodatek*) (8).

Obrázek 7 podává zjednodušení, které má samozřejmě i matematický způsob podání. Pokud chceme hodnotu překryvu spočítat, uvědomme si, že nepočítáme překryv geometrických objektů, jak říká obrázek 7, ale překryv trojrozměrných vlnových funkcí (viz *Dodatek*) (8). Konkrétně se jedná o integrál součinu těchto funkcí, který nabývá hodnot od -1 do 1 a značí se S (8).

Uvedme stručný příklad překryvu dvou reálných atomových orbitalů χ_1 a χ_2 . $S_{1,2}$ zde značí překryvový integrál (8).

$$S_{1,2} = \int \chi_1 \cdot \chi_2 d\tau$$

2.3 Molekulové orbitály

Nyní, když jsme si vysvětlili, co to znamená pojem „atomový orbital“, přesuňme se o stupeň výše. Jak již bylo zmíněno v *Úvodu*, vhodný popis elektronové struktury v molekule poskytují molekulové orbitály (MO).

³ Orbitály, které mají uzlovou rovinu (čili rovinu, ve které je nulová pravděpodobnost výskytu elektronu), se dělí na znaménka „+“ a „-“. Tato znaménka značí ta místa, kde má vlnová funkce elektronu zápornou, resp. kladnou, hodnotu, proto „+“ a „-“. Znaménka se ale kvůli názornosti často rozlišují barvou.

Molekulový orbital si můžeme jednoduše představit tak, že každému atomu v molekule přiřadíme jeden z vlastních atomových orbitalů, které vhodně zkombinujeme v jeden celek. Vhodnou kombinací atomových orbitalů se budeme zabývat později.

Hlavním odlišným znakem molekul od atomů je, že molekuly mají více jader, což musí být zohledněno v příslušných výpočtech.

Jakmile máme sestaveny molekulové orbitály, obsazujeme je elektrony (stejně jako v případě atomových orbitalů). Setkáme se s termíny *obsazený MO* a *neobsazený MO* (9). Obsazený MO značí orbital, který je obsazen jedním nebo dvěma elektrony. Neobsazeným MO myslíme orbital, který není obsazen elektrony. Jak může existovat *neobsazený MO*, když MO tvoříme z obsazených AO? Může za to jeden z důsledků tvoření MO. Konkrétně, že **počet MO je shodný s počtem atomových orbitalů (AO), které mezi sebou vstupují do interakce**. V nejjednodušším případě je počet interagujících AO roven počtu obsazených AO těch atomů, které tvoří molekulu.

Jednoduchou cestou k nalezení molekulového orbitalu je tzv. lineární kombinace atomových orbitalů (LCAO) (3). Za tímto dlouhým názvem se neskryvá nic jiného, než že pro nalezení molekulového orbitalu Φ potřebujeme sečíst atomové orbitály χ , přičemž každý atomový orbital přispívá do molekulového orbitalu jinou měrou, což vyjadřuje koeficient c (3). Níže je uvedena souhrnná rovnice, která LCAO vyjadřuje a poté příklad rovnice pro výpočet obsazeného vazebného MO molekuly vodíku - H₂ (ve větném pořadí) (9):

$$\Phi_i = \sum_j c_{ij}\chi_j$$

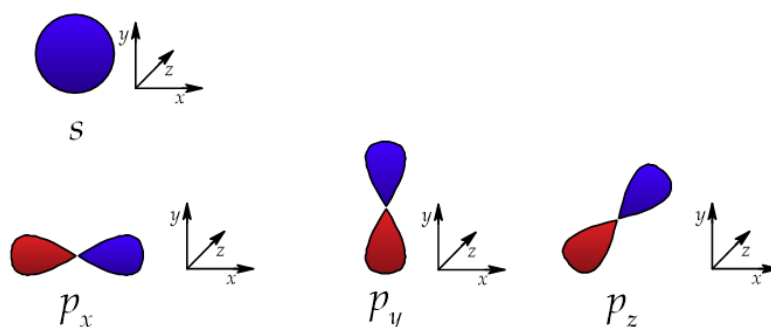
$$\Phi_{01} = c_1\chi_1 + c_2\chi_2 = c\chi_H + c\chi_H$$

Jelikož molekula H₂ sestává ze dvou stejných atomů, je zřejmé, že stejné budou jak koeficienty c , tak atomové orbitály χ . Pokud bychom chtěli sestavit MO protivazebný, musel byt jeden z koeficientů c záporný (9).

Molekulové orbitály následně obsazujeme elektrony dle výstavbového principu, Pauliho principu a Hundova pravidla. Pokud není orbital degenerován, obsadíme jej dvěma elektrony s opačným spinem a pokud je orbital degenerován, každý orbital na dané energetické hladině nejdříve obsadíme jedním elektronem se stejným spinem a až potom doobsadíme orbitály elektrony se spinem opačným.

Orbital má vždy nějaké znaménko (plus, či minus). Atomové orbitály můžeme kombinovat vazebně (interakce se souhlasným znaménkem) nebo protivazebně⁴ (interakce s opačným znaménkem, a značíme jej *) (7). Z toho je tedy zřejmé, že např. molekula H₂ bude mít dva molekulové orbitály, které v tomto případě nejsou degenerované, přičemž jeden bude obsazený dvěma elektrony a druhý nebude obsazený vůbec.

Dalším pravidlem při tvoření MO je dodržení stejných prvků symetrie kombinovaných AO (10). Ilustrujme využití symetrie na kombinaci atomových orbitalů typu *s* a *p*, které jsou v kartézské souřadné soustavě znázorněny na obrázku 8. Jedním z takových prvků symetrie je např. rotační osa C_∞, tj. taková osa, kolem které lze orbital otočit o libovolný úhel, aniž by po otočení změnil znaménko. Pro orbital typu *s* to může být jakákoliv osa, která prochází jeho středem (například osa *x*, *y* nebo *z*). Laloky orbitalů typu *p* mohou být orientovány do os souřadné soustavy, které tak jsou osou C_∞. Pro orbital *p_x* je to osa *x*, pro orbital *p_y* je to osa *y* a pro orbital *p_z* je to osa *z*.



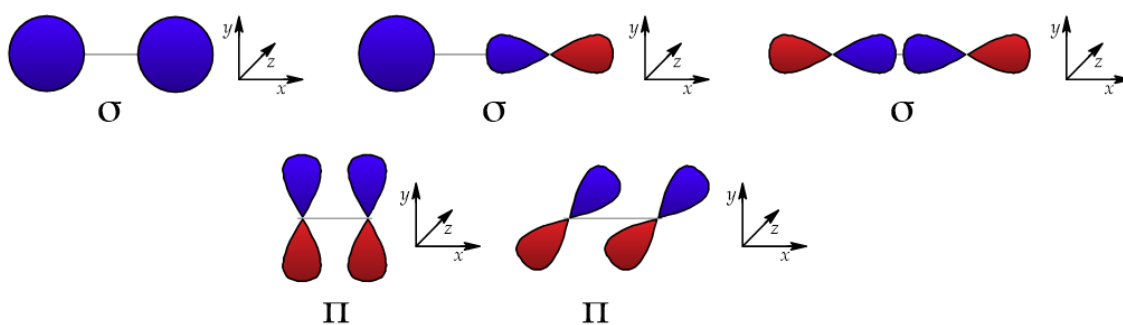
Obrázek 8: Orbitály typu *s* a *p* zároveň s kartézskou soustavou

⁴ Orbitály mohou být též spojeny nevazebně. Tento termín ale nebudeme potřebovat a vynecháme jej.

Uvažujme možné interakce p -orbitalů a orbitalu s na dvou různých atomech, ke kterým může docházet. V případě interakce např. ve směru osy x by překryv vznikl kombinací s -orbitalu s p_x -orbitalem na spojnici jader, neboť tyto dva orbitály sdílí stejnou symetrii (nejen osu C_∞ , ale i roviny xy a xz). Další kombinace s -orbitalu se zbylými dvěma p -orbitály, jejichž laloky leží mimo spojnici jader (mimo osu x), nejsou z důvodu nestejně symetrie možné, neboť by docházelo k nulovému překryvu.

Dle postavení orbitalů vůči příslušné rovině symetrie určujeme typ MO. Pro naše potřeby nám bude stačit vysvětlení značení σ a π .

Na obrázku 9 jsou zobrazeny „symetricky dovolené“ vazebné interakce vstupujících AO, kde osa x reprezentuje spojnici jader. Protivazebné interakce by se kombinovaly s opačnými znaménky AO. Symbolem σ tak značíme takový MO, kde dochází k překryvu jednotlivých AO na spojnici jader a rotací kolem této spojnice výsledný MO nezmění znaménko (interakce je zároveň symetrická i v rovinách xy i xz) (9). V případě překryvu dvou AO orientovaných kolmo na spojnici jader (která nyní vystupuje jako osa C_1), nazýváme příslušný MO π (takový MO je poté symetrický je v jedné z rovin) (9).



Obrázek 9: Možné vazebné interakce AO typu s a p

Obrázek 9 je ale značně idealizovaný⁵.

⁵ U molekul s více než dvěma atomy se můžeme setkat s MO, u kterých nalezneme π i σ interakci. Jelikož MO tak nemůžeme konkrétně charakterizovat (zdali je σ či π), je MO posuzován z hlediska lokálního charakteru.

Určitě jsme v minulosti slyšeli termíny „sigma vazba“ nebo „pi vazba“. Je to jeden z mála případů, kdy se při výuce středoškolské chemie upouští od lokalizované teorie hybridizace. Jedná se o hybrid mezi Lewisovskými strukturami (atomy spojovány čárkami, které značí dva valenční elektrony) a teorií MO.

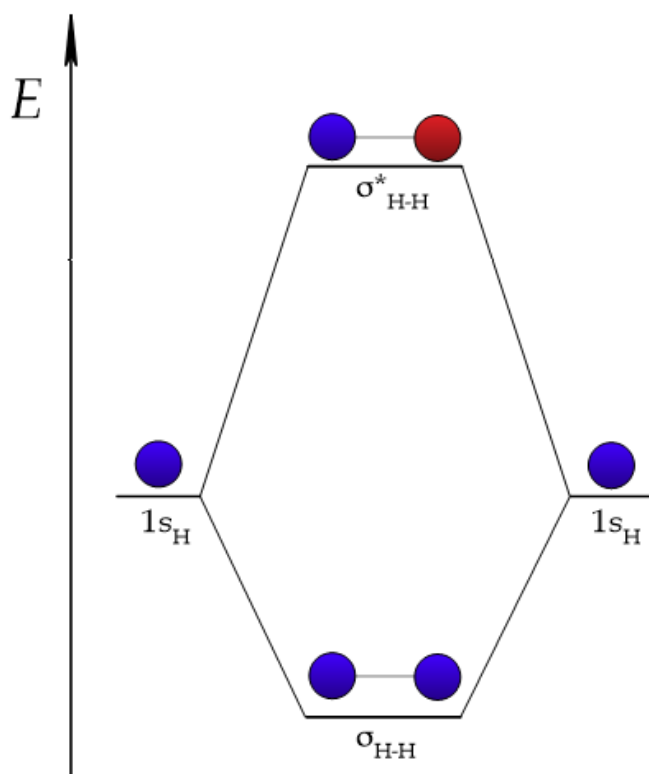
Zejména u *p*-prvků druhé periody (kromě dusíku⁶) se setkáme s tím, že jejich „ σ vazby“ jsou pevnější, než „ π vazby“. Je to proto, že při σ interakci dochází obecně k lepšímu překryvu orbitalů, což způsobuje pevnější (a energeticky stabilnější) vazbu/interakci, kdežto při π interakci je překryv menší, a tedy vazba/interakce je slabší (a energeticky méně stabilní). V „ π vazbách“, a to je jejich předností, jsou elektrony více pohyblivé, a tudíž jsou látky s „ π vazbou“ reaktivnější.

Co to vlastně ale „ π vazba“ nebo „ σ vazba“ je? Dle Lewisovských struktur je „ σ vazba“ jednoduchá vazba (jedna „čárka“ mezi atomy), přičemž například vazba dvojná se skládá z jedné „ σ vazby“ a jedné „ π vazby“, vazba trojná z jedné „ σ vazby“ a dvou „ π vazeb“.

Termín „ σ vazba“ tedy značí, že na této vazbě interagují AO způsobem σ , a termín „ π vazba“, že interagují způsobem π .

Řešením Schrödingerovy rovnice získáme, mimo jiné, energii daného orbitalu. Jedním z faktorů, který energii MO ovlivňuje, je právě to, zdali je orbital vazebný, protivazebný, či nevazebný (9). Přibližme si situaci na interakčním diagramu MO molekuly vodíku (obrázek 10):

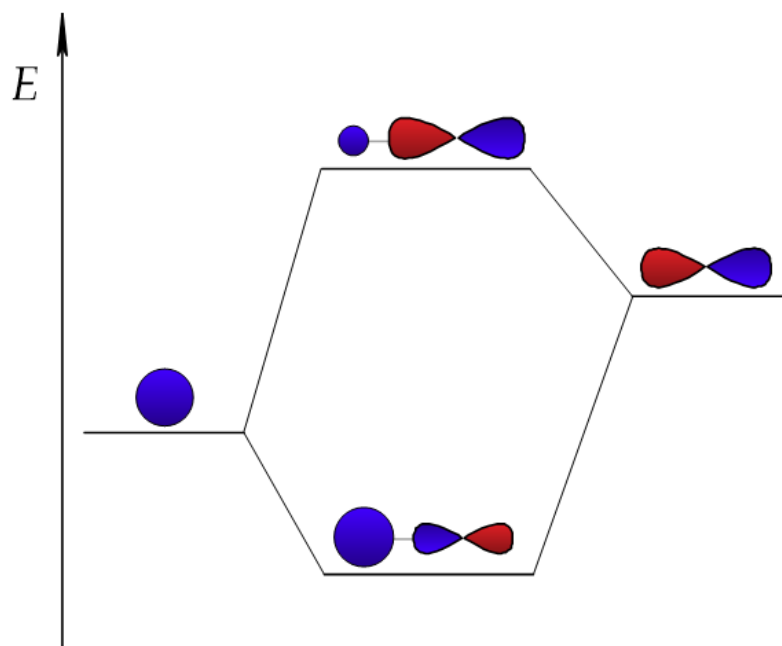
⁶ V organické chemii je obecně známo, že dvojná a trojná vazby mezi uhlíky se snadno rozbijí (jsou reaktivní). Výjimkou mezi *p*-prvky 2. periody je dusík. I přesto, že je dusík v molekule N₂ vázán trojnou vazbou, je molekula velice stabilní a využívá se často k vytvoření inertní atmosféry.



Obrázek 10: Diagram MO molekuly vodíku

Z obrázku 10 je patrné, že rozdíl energie mezi vazebným σ MO a výchozími AO je menší, než rozdíl energií, o kterou vzrostl protivazebný σ MO. K tomuto dochází jednoduše proto, že vazebný σ MO je v tomto případě zároveň i plně obsazen dvěma elektrony (s opačným spinem), které se Coulombovsky odpuzují (náboje se stejným znaménkem se odpuzují), což způsobuje destabilizaci MO (10).

Dalším faktorem, který musíme při tvoření MO zohlednit, je ten, že MO má v sobě větší zastoupení výchozího AO, který je k němu energeticky blíže (10). Demonstruje to obrázek 11, kde spolu interaguje orbital s a orbital p dvou různých atomů.



Obrázek 11: Interakce orbitalů typu s a p při různé energii

2.3.1 Teorie hraničních molekulových orbitalů

Teorie molekulových orbitalů je, kromě popisu stavu elektronů v molekule, schopna poskytnout informaci o reaktivitě molekul (toho, jak bude probíhat reakce). Představme si nejjednodušší reakci dvou molekul. Jak se k sobě molekuly přibližují, začínají spolu orbitály obou molekul interagovat. (9)

Důležitým poznatkem je, že interakce dvou plně obsazených orbitalů je destabilizující, jelikož tyto dva MO vytvoří opět dva MO, přičemž jeden bude protivazebný (a výše v energii). Pokud tento protivazebný MO obsadíme dvěma elektrony, což musíme, jelikož předchozí MO byly plně obsazeny, zvýší se jeho energie o to více, protože se od sebe elektrony odpuzují. Konečným důsledkem bude i vysoká energie (nestabilita) výsledné sloučeniny, protože tento protivazebný MO se přímo na molekule kvůli své obsazenosti elektrony podílí.

Z tohoto důvodu se např. helium nevyskytuje ve formě molekuly He_2 , jelikož destabilizační energie z obsazeného protivazebného MO je daleko větší, než stabilizační energie poskytnuta vazebným obsazeným MO. (9)

Z pohledu opačné interakce dvou neobsazených MO nedochází k ovlivnění energie soustavy, protože výsledkem této interakce jsou opět dva neobsazené MO (9).

Docházíme tedy k tomu, že nejdůležitějšími interakcemi z pohledu chemické reaktivity jsou interakce obsazených MO s neobsazenými (9).

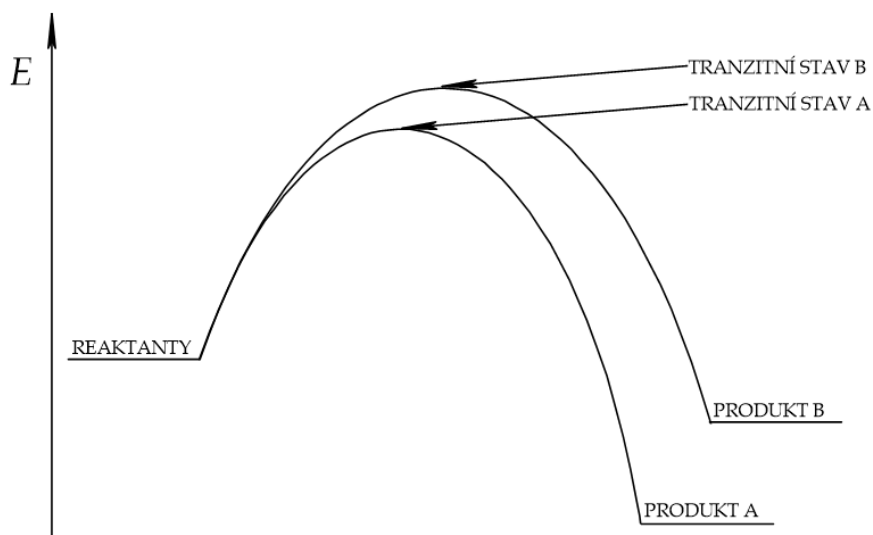
Zajímavým zjištěním je, že největší stabilizační efekt má z těchto interakcí konkrétně interakce v energii nejvýše ležícího obsazeného MO (**Highest Occupied Molecular Orbital - HOMO**) jedné molekuly s neobsazeným MO v energii nejnižše ležícím (**Lowest Unoccupied Molecular Orbital - LUMO**) molekuly druhé (9). Rozdíl energií těchto dvou MO je nejmenší ze všech ostatních interakcí a obsazený MO vzniklý touto interakcí má ze všech obdobně vzniklých MO nejnižší energii (tedy je nejstabilnější) (9).

Jistou aproximací – zjednodušením – přicházíme k tomu, že to, jak spolu budou molekuly reagovat, lze zjistit pomocí modelování interakce HOMO jedné molekuly s LUMO molekuly druhé (9). Reakce běží určitým mechanismem, ve kterém postupně reaktanty prodělávají změnu. To, jakým způsobem reaktanty změnu prodělávají, je většinou ve středu zájmu výzkumu, jelikož tak můžeme reakci popsat a získané poznatky aplikovat v praxi. Zde zavádíme pojem „tranzitní stav“ (TS).

Tranzitní stav ještě nemá podobu produktu, nejsou to ale ani dva samostatné reaktanty. Jedná se o strukturu „napůl cesty“. O reakcích, které běží přes tranzitní stav (mechanismem, který je pro ně energeticky nejvýhodnější), hovoříme v angličtině jako o tzv. *concerted* (spojitý průběh) (10). Reakce ale často mohou probíhat i jiným způsobem a v tomto případě hovoříme, že probíhají tzv. *stepwise* (vícekrokový průběh) (10).

Podstata spojitých reakčních cest (tzv. *concerted*) tkví v tranzitním stavu (kde např. vzniká jedna nová vazba). Tento tranzitní stav je výše v energii než reaktanty a dalšími interakcemi z něj vznikne produkt. Ten je energeticky níže jak vůči tranzitnímu stavu, tak vůči původním reaktantům (9).

Tranzitních stavů, které vedou ke vzniku produktů, může být v rámci daného mechanismu i více (například díky různému natočení výchozích molekul vůči sobě) (9). Obrázek 12 výše uvedené ilustruje, avšak hledáním reakčních cest se tato práce nezabývá, proto téma nebudeme více rozvádět. Přirovnějme si tuto cestu k elektromobilu – rozjezd probíhá plynule bez využití převodovky.

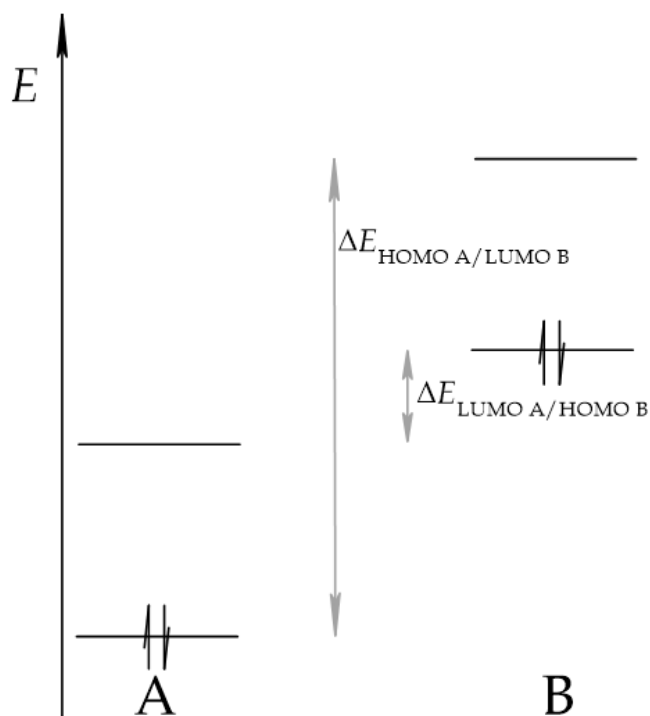


Obrázek 12: Spojitá reakční cesta, resp. dvě možné cesty

Podstatou vícekrokových reakčních cest (tzv. *stepwise*) je například nejprve vznik iontů a posléze vznik nové vazby, resp. vazeb. Tuto cestu lze naopak přirovnat ke klasickému vozu se spalovacím motorem, kde je nejprve nutné dostat palivo do válce, zažehnout jej, převést pohyb skrze převodovou skříň a až poté se vůz rozjede.

Je důležité říci, že energie tranzitního stavu v případě spojitě reakční cesty určuje energetickou bariéru reakce, tedy kolik energie musíme do soustavy dodat, aby reakce proběhla (10).

Představme si, že máme molekulu A a B, přičemž tyto dvě spolu reagují spojitou reakční cestou. Abychom našli možnou/případnou reakční cestu, musíme zjistit, zdali interaguje HOMO molekuly A s LUMO molekuly B, nebo HOMO molekuly B s LUMO molekuly A. To lze zjistit poměrně jednoduše tím, že zjistíme, která kombinace má menší rozdíl energií HOMO/LUMO. Dle obrázku 13 je výhodnější interakce LUMO molekuly A s HOMO molekuly B.



Obrázek 13: Porovnání rozdílů energií 1) mezi HOMO molekuly A a LUMO molekuly B 2) mezi LUMO molekuly A a HOMO molekuly B

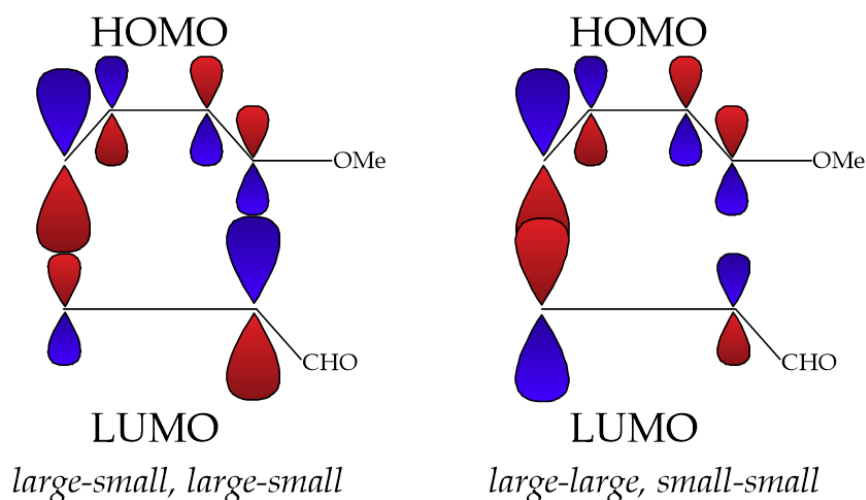
V případě některých typů reakcí můžeme ustanovit obecná pravidla, ze kterých například vychází, že v případě reakce nukleofilu a elektrofilu spolu interaguje nejčastěji HOMO nukleofilu a LUMO elektrofilu (9).

HOMO si můžeme představit jako orbital, na kterém lze pozorovat skutečné rozložení elektronové hustoty, jelikož je obsazený. Připojením elektrondonorní (EDG) skupiny na původní molekulu se tedy příspěvek na HOMO zvětší (zvětší se laloky orbitalu), jelikož tato skupina „tlačí“ elektronovou hustotu do molekuly. V případě elektronakceptorní skupiny (EWG) pozorujeme dění přesně opačné, jelikož tato skupina „táhne“ elektronovou hustotu z molekuly (9). Zvětšení, resp. zmenšení, laloků orbitalu se projevuje charakteristicky dle substituentu.

LUMO je naopak orbitalem neobsazeným a je zajímavé, že se na něm vliv EDG a EWG projevuje většinou opačně (9).

Dva poslední body tohoto oddílu věnujme již konkrétnímu průběhu reakcí. Bylo by vhodné uvést, že reakce probíhá tím lépe, čím větší nastane překryv

orbitalů přibližujících se molekul (čili když se k sobě molekuly přiblíží, jak moc se jejich MO překryjí). V Dielsových-Alderových reakcích nastává případ, kdy je preferovaný překryv tzv. *large-large*, *small-small*, čili že se velké laloky orbitalů překryjí s velkými laloky na druhé molekule a naopak. Situaci znázorňuje obrázek 14, kde je tento klíčový fakt vyobrazen v porovnání s překryvem *large-small*, *large-small*.



Obrázek 14: Porovnání interakce *large-small*, *large-small* (vlevo) a *large-large*, *small-small* (vpravo)

2.4 Bázové funkce

Při provádění výpočtů – např. u metody LCAO – sice formálně vycházíme z atomových orbitalů, ale ve skutečnosti používáme jiné funkce, které jsou orbitalům podobné, a to zvláště z důvodu snížení výpočetních nároků. Hledáme ideální poměr náročnosti výpočtů k podobnosti se skutečným AO. Takovou funkci, resp. sadu funkcí, nazveme bázovou. Dochází zde opět k aproximaci, kdy se kombinací několika jednodušších funkcí vytvoří funkce podobná skutečnému orbitalu a ta posléze vstupuje do výpočtů právě jako vlnová funkce elektronu. Dle toho, jaké výpočty provádíme, volíme, u kterých elektronů chceme co nejpřesnější popis. Pokud se zabýváme reaktivitou, nejdůležitějšími jsou elektrony valenční a vnitřní můžeme popsat např. tzv. efektivním potenciálem. Naopak pokud počítáme magnetické rezonanční parametry, jsou důležité i vnitřní elektrony. (3)

Pokud do báze započítáme bázové funkce, které představují pouze obsazené atomové orbitaly daných atomů, hovoříme o tzv. minimální bázi (11).

K aproximaci používáme nejčastěji Gaussovské funkce (Gaussian type orbitals - GTO) nebo Slaterové funkce (Slater type orbitals - STO), přičemž Gaussovské funkce mají tvar Gaussovy křivky a Slaterové funkce opisují klesající exponenciální funkci. Skutečný AO nejlépe zachytí lineární kombinace Slaterových funkcí. Při náročných výpočtech zjednodušíme i tyto pomocí kombinace Gaussovských funkcí (11). Každá funkce (GTO i STO) obsahují ve svém předpisu parametr ζ , který určuje rychlost jejich klesání od jádra.

Pokud se nyní zaměříme na popis pomocí STO, je jeden obsazený AO vyjádřen jedním STO (11). Neobsazené nejsou vyjádřeny nijak. Jistým vylepšením je tzv. báze DZ (double-zeta) (11). Název napovídá, že se jedná o kombinaci dvou STO, přičemž jeden má menší parametr ζ , a druhý větší (11). Pokud bychom chtěli zvýšit přesnost popisu elektronové hustoty, můžeme do báze zahrnout i orbitaly, které daný atom formálně nemá (čili nejsou obsazeny). Díky tomuto lze zahrnout tzv. *polarizační funkci*, která počítá s polarizací, jež vzniká v důsledku vnitřního elektrostatického pole v molekule.

Lze to např. prezentovat na jodu postrádajícím obsazený *f*-orbital. Jeho elektronová konfigurace ($[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^5$) značí, že jeho nejvýše položené orbitaly již mají hlavní kvantové číslo 5, které zahrnuje *f*-orbital. Skutečně i zahrnutí neobsazeného *f*-orbitalu může ovlivnit přesnost výsledků, jelikož i tyto orbitaly se mohou při chemické reakci podílet na interakci s orbitaly dalšího reaktantu.

2.5 Metoda funkcionálu hustoty

V případě výpočtů, které byly prováděny v rámci této práce, bylo využito metody funkcionálu hustoty, proto se jí budeme v tomto oddíle věnovat.

Na rozdíl od jiných metod stojí na počátku elektronová hustota, která je funkcí tří prostorových souřadnic, zatímco vlnová funkce je funkcí $3N$ prostorových souřadnic (N značí počet elektronů) (12).

Roku 1964 publikovali Pierre Hohenberg a Walter Kohn článek, ve kterém prezentovali poznatek, že zjistit energii základního stavu by mělo být možné z elektronové hustoty (ρ), jejímž funkcionálem je tzv. externí potenciál $v(\mathbf{r})$ (13). Díky tomuto poznatku jsme schopni sestavit Hamiltonián. Pro funkcionál energie $E_v[\rho]$ můžeme psát (13):

$$E_v[\rho] = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho]$$

Tento funkcionál je při skutečné elektronové hustotě ρ roven energii základního stavu (13):

$$E_v[\rho] = E_0$$

Funkcionál $F[\rho]$ značí součet funkcionálů $T[\rho]$ a $U[\rho]$, přičemž $T[\rho]$ vyjadřuje kinetickou energii elektronů a $U[\rho]$ repulzi elektron–elektron.

To, že je elektronová hustota vypočtená v předchozím vztahu skutečná, zjistíme tak, že její integrací dostaneme počet elektronů v soustavě:

$$\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N_e$$

Druhým poznatkem je, že naše zkušební energie v základním stavu ($E_{0,zk.}$) je vždy větší než skutečná energie v základním stavu (E_0) (13):

$$E_{0,zk.} > E_0$$

$$\int v_{zk.}(\mathbf{r})\rho_{zk.}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho_{zk.}] > \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho]$$

Z toho vyplývá, že skutečnou energii v základním stavu lze nalézt, nebo se k ní alespoň přiblížit, tak, že z množiny zkušebních elektronových hustot vybereme tu s nejnižší energií $E_{0,zk}$. (13).

Na cestě k přesnému řešení ale leží překážka – a to sice, že neznáme skutečnou podobu funkcionálu $F[\rho]$.

Pokud funkcionál $F[\rho]$ rozepíšeme a vztah rozšíříme o korelační funkcionál $E_{xc}[\rho]$, dostaneme rovnici pro výpočet funkcionálu energie, který by měl být ideálně roven energii E_0 (12). Tento vztah vznikl na základě výzkumu W. Kohna a L. J. Shama (12):

$$E_v[\rho] = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T[\rho] + U[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

Integrál značí přitažlivost elektron-jádro, $T[\rho]$ vyjadřuje kinetickou energii elektronů, $U[\rho]$ repulze elektron-elektron a $E_{xc}[\rho]$ vyjadřuje korelační funkcionál. (12)

Podobu funkcionálu $E_{xc}[\rho]$ opět neznáme, a proto jej aproximujeme. V této práci byl použit hybridní funkcionál B3LYP, který zahrnuje tzv. Beckeho výměnnou energii a korelační funkcionály trojice Lee-Yang-Parr. Číslice 3 značí počet parametrů, kterými aproximujeme výměnnou energii. Parametry jsou založeny na reakčních teplech vzniku malých molekul. (12)

»Podklady k rozborům a vyhodnocení «

3 Rozbor methyl-*p*-benzochinonů ve smyslu Dielsovy-Alderovy reakce

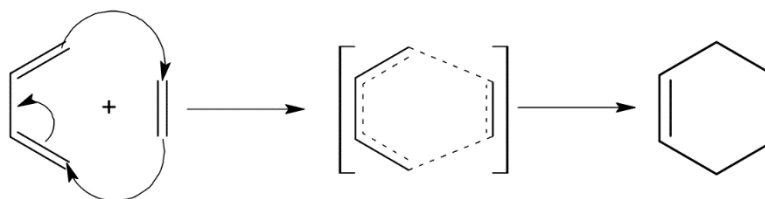
Jedním ze dvou stěžejních cílů práce je rozbor rozložení elektronové hustoty na substituovaných methyl-*p*-benzochinonech, které vystupují ve 24-krokové syntéze forskolinu a jeho derivátů skupiny doc. Mgr. Kamila Parucha, Ph.D. a Mgr. Jakuby Švendy, Ph.D. (3). Konkrétně jsou součástí jednoho z kroků, ve kterém probíhá cykloadiční Dielsova-Alderova reakce. Zásadním problémem při tomto kroku je, že vznikají dva izomerní produkty v určitém poměru (3), přičemž zde je určitý předpoklad, že tento poměr lze předpovědět pomocí metod kvantové chemie. Tato kapitola je tedy zaměřena na zpracování vypočtených výsledků a jejich interpretaci. Na závěr jsou výsledky rozboru shrnuty a porovnány s experimentálními daty, které iniciovaly vznik této práce, a tak dokázat, nebo vyvrátit předvídatelnost poměru izomerních produktů na základě kvantově-chemických výpočtů.

Na základě teorie FMO bylo vyhodnoceno, že je u dienofilů (substituovaných 2-methyl-*p*-benzochinonů) třeba se zaměřit na orbital LUMO. Zejména rozboru jednotlivých LUMO je tedy věnován zbytek kapitoly 3, přičemž jsou v menší míře diskutovány i obsazené orbitály substituovaných methyl-*p*-benzochinonů.

Všechny číselné údaje v této kapitole, pokud není uvedeno jinak, byly vypočteny v rámci práce. Data pro dien byla získána od RNDr. Erika Kally.

3.1 Dielsova-Alderova reakce

Dielsova-Alderova reakce je pericyklická cykloadiční reakce, při níž vzniká nový uhlíkový kruh při zániku tří vazeb π a vzniku 2 vazeb σ a jedné vazby π . Syntéza je velice významná z důvodu tvorby nových vazeb uhlíkuhlík. Za objev této syntézy roku 1928 získali pánové Otto Diels a jeho žák Kurt Alder Nobelovu cenu za chemii (14). Schematicky je Dielsova-Alderova reakce nejčastěji zobrazována reakcí ethyleny a buta-1,3-dieny (obrázek 15).



Obrázek 15: Schéma Dielsovy-Alderovy reakce ethylenu a buta-1,3-dienu

Protože je Dielsova-Alderova reakce stěžejní pro tuto práci, její podrobné vysvětlení je shrnuto v následujících odrážkách:

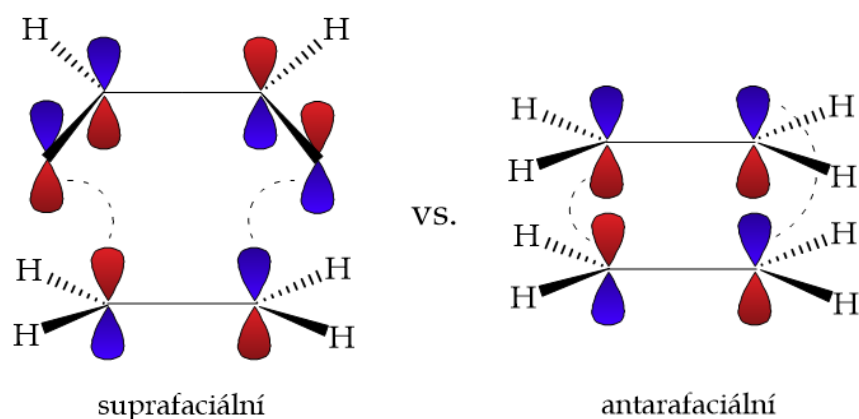
→ PERICYKLIČKÁ REAKCE

- Reakce probíhá v jednom kroku přes cyklický přechodový (tranzitní) stav a **bez** vzniku meziproductů. (14)
- Pericyklické reakce dělíme na cykloadice, elektrocyklické reakce, chelatropické reakce a sigmatropní přesmyky. (9)

→ CYKLOADIČNÍ REAKCE

- V tomto typu reakce se vytvoří cyklus spojením dvou reaktantů, přičemž reaktanty původně nesou n π vazeb. Při tvorbě tyto π vazby zaniknou za vzniku $n-2$ nových π vazeb a dvou nových σ vazeb. Při interakci hraničních MO dochází k σ překryvu. (10)
- Dělíme je dvěma základními způsoby:
 - Dle počtu zúčastněných π elektronů (uvádí se v hranatých závorkách) a dle počtu atomů v příslušné π soustavě (uvádí se v oblých závorkách). Cykloadiční reakci buta-1,3-dienu (4 π elektrony; 4 atomy) a ethylenu (2 π elektrony; 2 atomy) označíme tedy jako [4+2] anebo (4+2) reakci. (9)
 - Dle způsobu překryvu orbitalů při reakci dělíme reakce na suprafaciální a antarafaciální. Toto dělení lze dobře demonstrovat na [4+2] reakci buta-1,3-dienu s ethylenem a [2+2] dimerizaci ethylenu (viz obrázek 16). Interakce orbitalů se souhlasnými znaménky byla diskutována ve druhé kapitole. Nyní ale rozeznáváme, zdali tato interakce probíhá přímo – *suprafaciálně*, nebo

zdali přímá interakce není umožněna a probíhá tak *antarafaciálně*. (9)



Obrázek 16: 1) vlevo suprafaciální interakce HOMO buta-1,3-dienu (nahore) s LUMO ethylenu 2) vpravo antarafaciální interakce HOMO jedné molekuly ethylenu (nahore) s LUMO druhé molekuly ethylenu.

- V praxi se tyto dva způsoby slučují do zápisu podobného zápisu dle počtu elektronů.

Obrázek 16 zobrazuje cykloadici buta-1,3-dienu a ethylenu. Po sloučení zápisů můžeme cykloadici buta-1,3-dienu a ethylen pojmenovat jako $[\pi 4_s + \pi 2_s]$ reakci. U tohoto pojmenování znak před číslovkou určuje charakter elektronů (π , σ , ...), číslovka počet interagujících elektronů a písmeno za číslovkou typ interakce (suprafaciální - s/antarafaciální - a). (9)

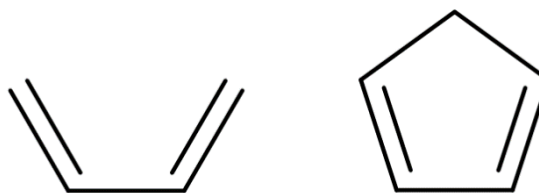
→ APLIKACE TEORIE HRANIČNÍCH MOLEKULOVÝCH ORBITALŮ

- Zda reakce bude probíhat spojitě (concerted), nebo po krocích (stepwise), lze zjistit aplikováním buď Woodwardových-Hoffmannových pravidel nebo aplikováním pravidel teorie FMO pro pericyklické reakce (10). Jelikož již byla teorie FMO popsána ve druhé kapitole a na jejím základě je vystavěn rozbor substituovaných methyl-*p*-benzochinonů, budeme aplikovat v tomto případě teorii FMO.

- Zopakujme 3 základní body:
 - Interagují mezi sebou ty orbitaly, mezi kterými je nejmenší energetická bariéra (HOMO/LUMO).
 - Při vazebné interakci spolu interagují vždy stejná znaménka orbitalu.
 - Interakce probíhá tím lépe, čím lepší je překryv orbitalů.

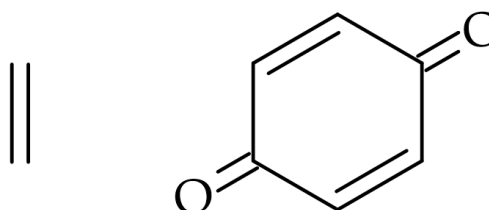
→ REAKTANTY

- Dvěma reaktantům Dielsovy-Alderovy reakce říkáme:
 - Dien – nenasycený uhlovodík, který má dvě konjugované dvojné vazby (14). Základním požadavkem pro dien je konformace dvojných vazeb *s-cis*, tzn. dvojné vazby jsou na jednoduché vazbě orientovány blíže k sobě. Jako příklad lze uvést *s-cis*-buta-1,3-dien nebo cyklopentadien (obrázek 17).



Obrázek 17: *s-cis*-1,3-butadien (vlevo) a cyklopentadien (vpravo)

- Dienofil – nenasycený uhlovodík, který ochotně reaguje s dienem. Nejběžněji udávaným dienofilem je ethylen (14) (obrázek 17), který ale, paradoxně, moc ochotně nereaguje. Dielsova-Alderova reakce byla nicméně objevena při syntéze, v níž byl jako dienofil použit methyl-*p*-benzochinon (3) (obrázek 18).



Obrázek 18: Ethylen (vlevo) a *p*-benzochinon (vpravo)

- S nesubstituovanými reaktanty většinou reakce probíhá pomaleji a s menšími výtěžky, než s reaktanty vhodně substituovanými

(14). Substituenty se volí dle toho, jestli chceme, aby reakce probíhala:

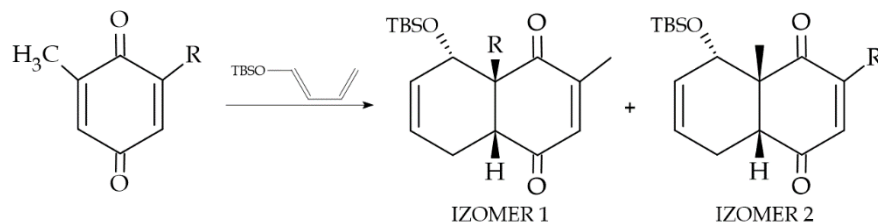
- Mezi HOMO (v energii níže) dienu a LUMO (v energii výše) dienofilu, přičemž je zde obecně malý rozdíl v energii orbitalů. Dle vysvětlení podaného v oddílu 2.2 jsme nyní schopni určit vliv substituentů na orbitaly. Potřebujeme zde tedy zvýšit energii HOMO a naopak snížit energii LUMO (10). To provedeme tak, že na dien připojíme skupinu „poskytující“ elektrony, tzv. elektrondonorní skupinu – EDG – kterou může být například prostý methyl – obecně alkyl – nebo též hydroxy či amino skupina, jejíž efekt se projeví ve zvýšení energie HOMO dienu, a na dienofil připojíme skupinu „odtahující“ elektrony, tzv. elektronakceptorní skupinu – EWG (typicky karbonyl, kyano či nitro skupina nebo halogenmethyl) – jejíž vliv se odrazí ve snížení energie LUMO (14).
- Mezi LUMO (v energii výše) dienu a HOMO (v energii níže) dienofilu, přičemž je zde obecně velký rozdíl v energii orbitalů. Potřebujeme tedy snížit energii LUMO a zvýšit energii HOMO (10). Pokud zaměníme pojem dienofil a dien, můžeme toho dosáhnout stejným způsobem, jak bylo uvedeno v předchozí odrážce, přičemž čím „silnější“ skupiny z hlediska elektrondonorních/elektronakceptorních vlastností volíme, tím více se k sobě orbitaly energeticky přibližují.
- Docílíme tím dvou věcí: orbitaly se vůči sobě přiblíží v energii, a navíc se i zvětší laloky obou orbitalů, čímž dojde k jejich lepšímu překryvu (viz oddíl 2.2).

→ IZOMERIE PRODUKTŮ

- V případě, kdy reaktanty tvoří substituovaný *p*-benzochinon a substituovaný buta-1,3-dien, pozbývá smyslu do hloubky

rozebírat veškeré možnosti izomerie produktů Dielsovy-Alderovy reakce.

Uveďme si zde ale opět reakci z kapitoly Úvod (obrázek 19).

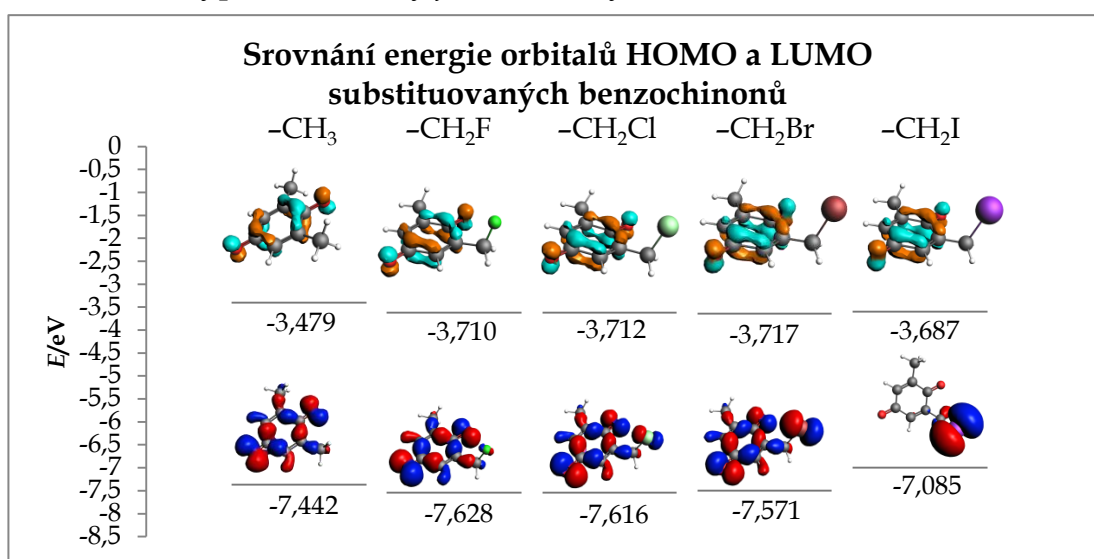


Obrázek 19: Studovaná Dielsova-Alderova reakce

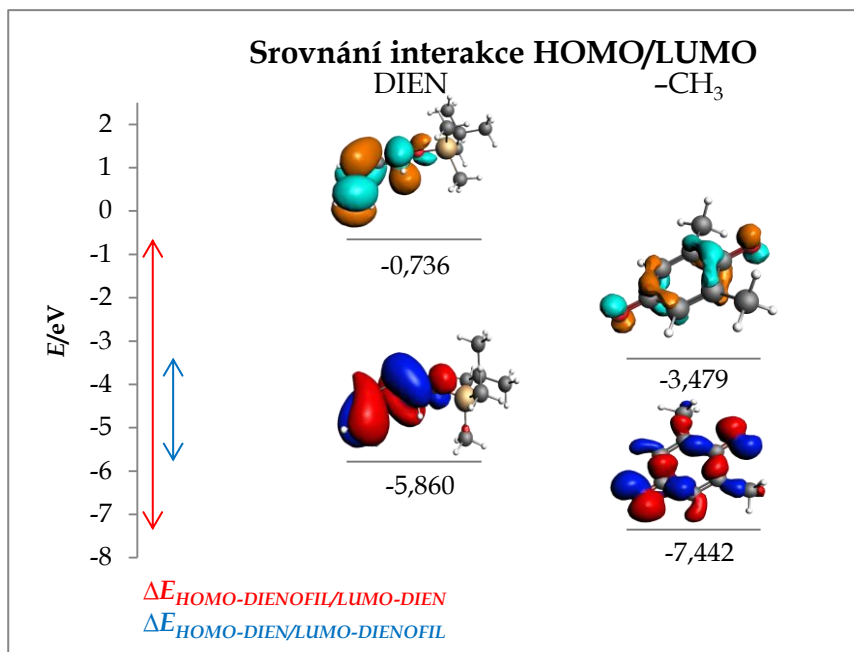
Pokud se blíže podíváme na obrázek 19, zjistíme, že rozdíl mezi izomerními produkty spočívá v tom, na jakou stranu dienofilu se dien navázal.

Klíčovými pro pochopení tohoto jevu tedy budou příspěvky atomů na dvojných vazbách v rámci cyklu substituovaného 2-methyl-*p*-benzochinonu.

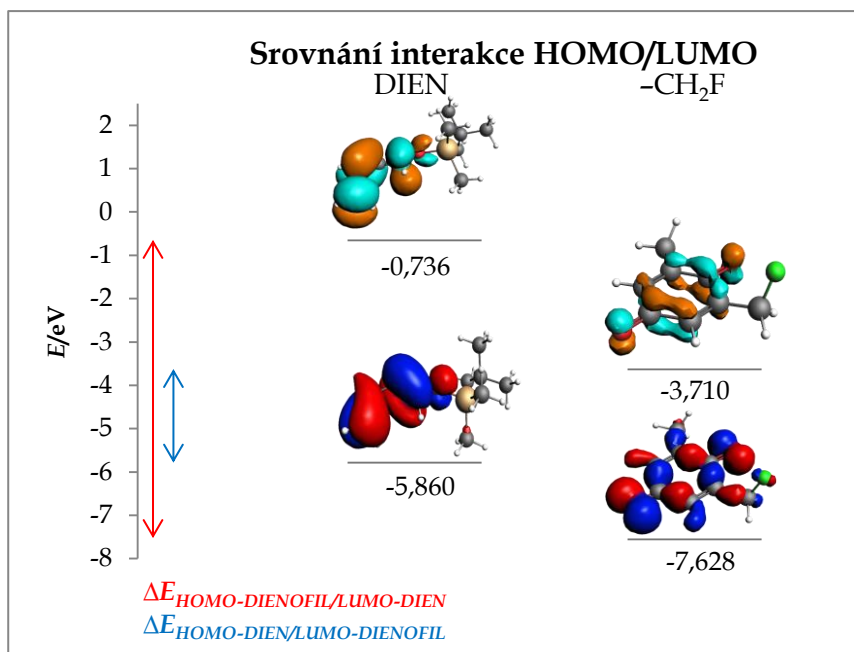
Nyní, když jsme vysvětlili obecnou Dielsovu-Alderovu reakci, ilustrujme ji na diskutovaných sloučeninách. Obrázek 20 znázorňuje energie jednotlivých orbitalů HOMO a LUMO dienofilů (i s jejich vzorci). Dalších pět obrázků (21-25) porovnává interakci HOMO dienu/LUMO dienofilu s interakcí LUMO dienu/HOMO dienofilu, a tudíž z nich lze vyčíst, která interakce bude preferována. Výpočetní detaily jsou uvedeny v oddílu 3.2.1



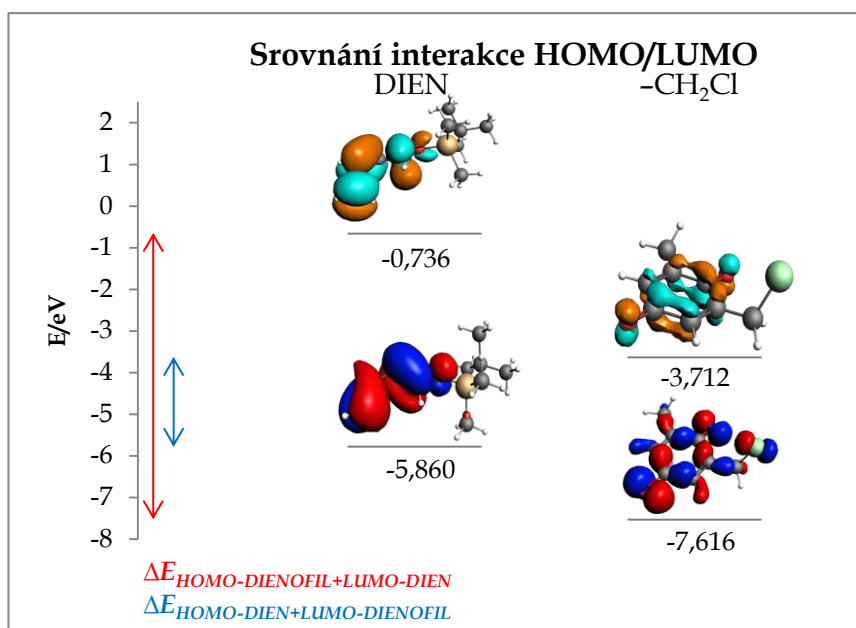
Obrázek 20: Energie HOMO a LUMO dienofilů substituovaných halogenmethylou skupinou, pro první vlevo je substituce methylou skupinou (reference)



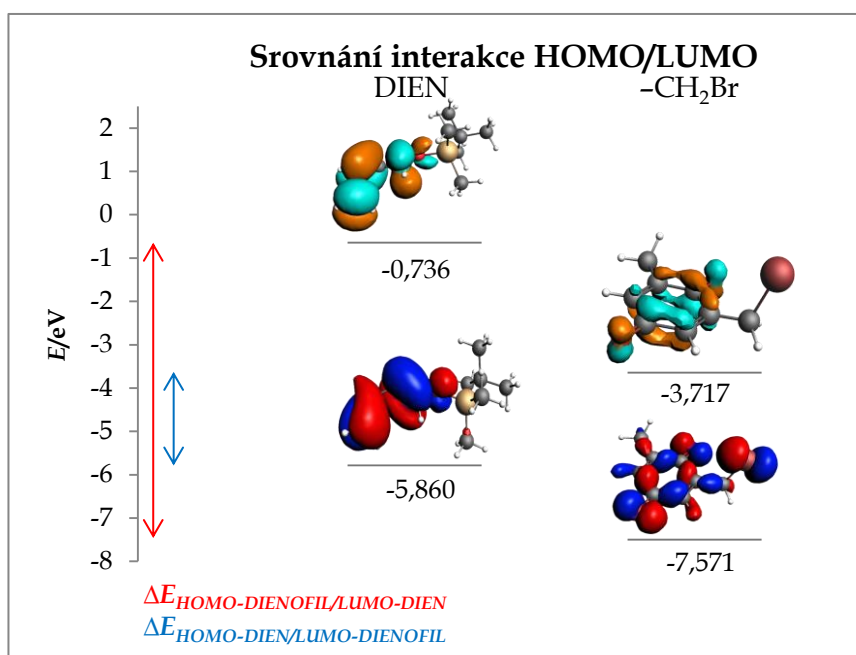
Obrázek 21: Porovnání interakcí HOMO/LUMO pro substituci -CH₃ na dienofilu (reference)



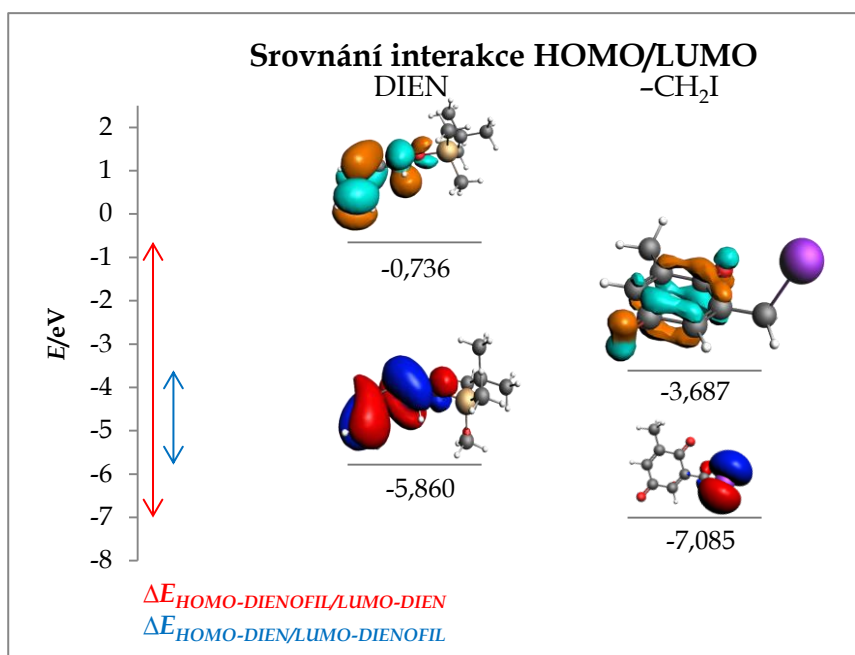
Obrázek 22: Porovnání interakcí HOMO/LUMO pro substituci -CH₂F na dienofilu



Obrázek 23: Porovnání interakcí HOMO/LUMO pro substituci -CH₂Cl na dienofilu



Obrázek 24: Porovnání interakce HOMO/LUMO pro substituci -CH₂Br na dienofilu



Obrázek 25: Porovnání interakce HOMO/LUMO pro substituci -CH₂I na dienofilu

Dle diagramů je zřejmé, že preferována je interakce HOMO dienu s LUMO dienofilu. To je tedy důvod, proč jsou dále v této kapitole studovány zejména LUMO substituovaných *p*-benzochinonů. Pro doplnění nahlédneme i do obsazených MO dienofilu.

3.2 Výsledky rozboru

3.2.1 Vysvětlivka

Pro větší přehlednost jsou v textu zaváděny různé termíny a v určitých částech se text též odvolává na obrázek 26 či tabulku 1 (níže ve *Vysvětlivce*).

Pro větší přehlednost se text dále odkazuje například na obrázek 26 či tabulku 1, které lze nalézt v tomto oddílu. V textu jsou též pro zlepšení popisu zavedeny pojmy, které jsou zmíněny níže v tomto oddílu.

Nejdříve je nutno podat toto vysvětlení:

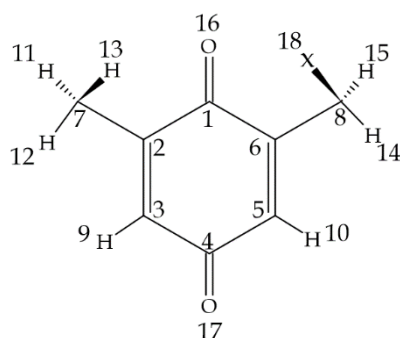
KONFORMER 1 = HALOGEN VYTOČEN MIMO ROVINU MOLEKULY

KONFORMER 2 = HALOGEN V ROVINĚ MOLEKULY

X v textu, obrázcích a tabulkách značí jeden z následujících halogenů: F, Cl, Br a I.

Substituovaná část a nesubstituovaná část. Tyto části vzniknou proložením molekuly substituovaného chinonu příslušnou rovinou, která prochází oběma karbonyly, přičemž substituovaná část je ta část, která nese na atomu 6 substituent jiný než methyl a nesubstituovaná nese na uhlíku 2 právě methyl.

Obrázek 26 zobrazuje číslování atomů v molekule substituovaného chinonu a platí pro oba konformery, i když je halogen u konformeru 2 v rovině.



Obrázek 26: Číslování atomů dienofilu

Tabulka 1 zobrazuje vypočítané Gibbsovy volné energie molekul, přičemž v levém sloupci jsou údaje pro konformer 1 a v pravém pro konformer 2.

Tabulka 1: Gibbsovy energie pro dienofily

	$G_1/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$G_2/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
-CH ₃	-12282,56	-12282,56
-CH ₂ F	-12399,71	-12405,85
-CH ₂ Cl	-12170,10	-12171,56
-CH ₂ Br	-12110,24	-12105,76
-CH ₂ I	-12042,31	-12036,14

Na snímcích jsou obsazené MO vždy červeno-modré, zatímco LUMO jsou vždy modro-oranžové.

U snímků orbitalů LUMO byla izoplocha nastavena na hodnotu $0,07 e\cdot a_0^{-3}$, u ostatních orbitalů potom na $0,03 e\cdot a_0^{-3}$. Bylo tak provedeno pro lepší názornost snímků izoploch.

Dle dat získaných RNDr. Erikem Kallou v rámci diplomové i disertační práce a Bc. Miriamou Mateášovou v rámci bakalářské práce, jsou reakčním centrem v případě Dielsových-Alderových reakcí atomy 3 a 5 na *p*-benzochinonech. Proto se na ně zaměřujeme více.

Z dosud nepublikovaných výsledků disertační práce RNDr. Erika Kally bylo též zjištěno, že v případě všech zde uvedených substituovaných *p*-benzochinonů se v tranzitním stavu tyto struktury nalézají v podobě konformeru 1. Proto je i zbytek kapitoly věnován orbitalům konformerů 1.

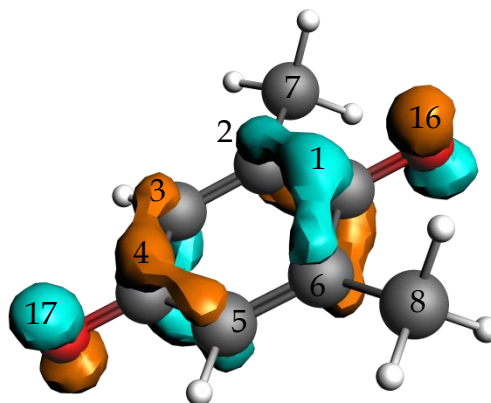
Pokud budeme v rámci této kapitoly diskutovat obsazené π MO, bude se jednat o orbitály nejnižší na úrovni HOMO-5 (v pořadí pátý MO pod orbitalem HOMO), které jsou z hlediska lokálního charakteru π na vazbách mezi atomy 2, 3 a 5, 6.

3.2.2 2,6-dimethyl-*p*-benzochinon

Nejprve provedme rozbor LUMO. Pokud bychom využili symetrie a molekulu 2,6-dimethyl-*p*-benzochinonu protнули dvojčetnou osou a proložili rovinou, které by procházely oběma karbonylovými skupinami, získali bychom dvě identické poloviny. Tomuto zjištění by měly být úměrné i získané výsledky. Dle tabulky 2 vidíme, že tomu tak je s drobnou odchylkou mezi procentuálními příspěvky atomů 3 a 5, která činí jednu setinu procenta. Je též zřejmé, že v případě Dielsovy-Alderovy reakce s tímto reaktantem by došlo ke vzniku pouze jednoho produktu⁷ z důvodu stejných substituentů na obou polovinách molekuly. Snímek LUMO je na obrázku 27.

Tabulka 2: Procentuální příspěvky jednotlivých atomů v LUMO

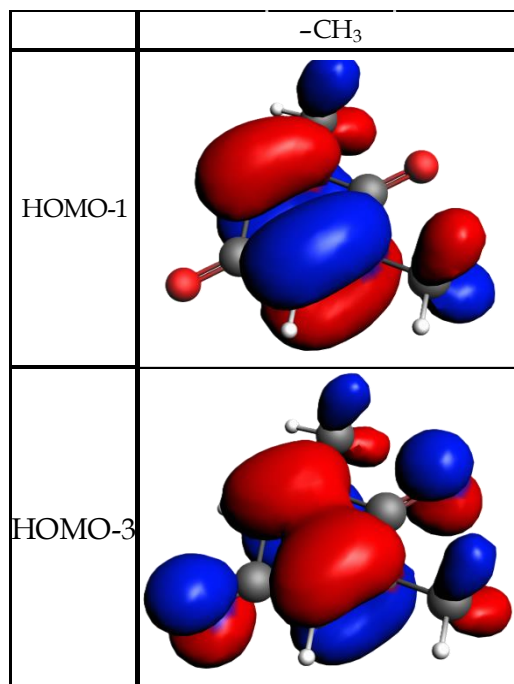
ATOM	KONF. 1
1	14,94 %
2	8,77 %
3	8,72 %
4	12,76 %
5	8,73 %
6	8,77 %
7	
8	
16	16,30 %
17	15,72 %



Obrázek 27: LUMO dienofilu s vázaným substituentem -CH₃

Podívejme se též na několik obsazených MO, které byly vybrány kvůli π interakci mezi atomy 2, 3 a 5, 6 (obrázek 28). Vidíme, že stejně, jako je tomu u LUMO, jsou i tyto orbitály symetrické díky rovině symetrie procházející karbonyly.

⁷ Zde bychom též mohli dodat, že ačkoliv bude vznikat pouze jeden produkt, v případě Dielsovy-Alderovy by reakce stále mohl probíhat atak na atom 3 i na atom 5. Toto by se dalo ověřit například nahrazením vodíku na jedné z metylových skupin deuteriem.



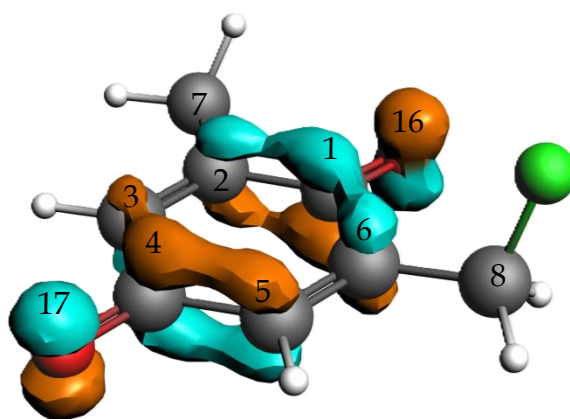
Obrázek 28: Vybrané obsazené MO dienofilu s vázaným substituentem -CH₃

3.2.3 6-fluormethyl-2-methyl-*p*-benzochinon

Oproti předchozí sloučenině není již 6-fluormethyl-2-methyl-*p*-benzochinon sloučeninou symetrickou. Postrádá obě roviny symetrie, a tak ji nemůžeme rozdělit na dvě poloviny⁸. Pro bližší informace o LUMO se podívejme na tabulku 3. Zaměříme-li se na reakční centra atomů 3 a 5, musí docházet k lepšímu překryvu v případě ataku na atom 5, resp. na dvojnou vazbu mezi atomy 5 a 6. Rozdíl mezi procentuálními příspěvky atomů 3 a 5 v LUMO činí 4,11 %. Snímek LUMO je na obrázku 29.

Tabulka 3: Procentuální příspěvky jednotlivých atomů v LUMO

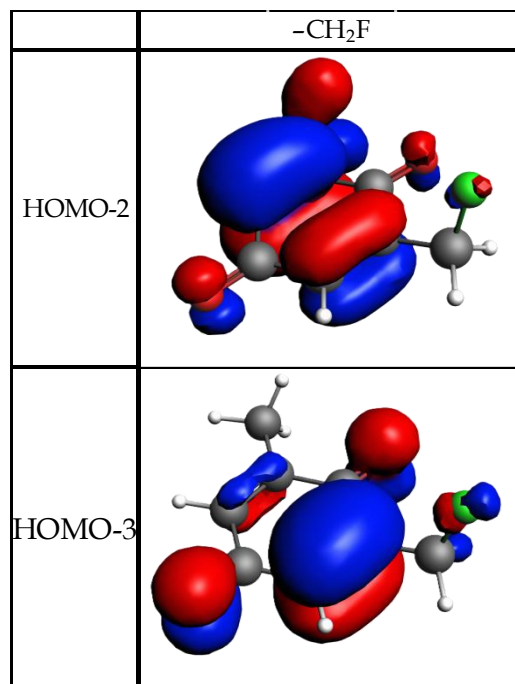
ATOM	KONF. 1
1	13,22 %
2	8,49 %
3	7,13 %
4	13,04 %
5	11,24 %
6	9,57 %
7	
8	
16	15,51 %
17	16,31 %
18	



Obrázek 29: LUMO dienofilu s vázaným substituentem -CH₂F

Pokud se zaměříme na vybrané obsazené MO (obrázek 30), všimneme si, že oproti substituci pouze methylem již není elektronová hustota rovnoměrně rozložená. Zejména je pozorovatelné, že se liší v oblasti dvojných vazeb chinonového cyklu. Laloky orbitalů zde ale nejsou nijak vytáčeny či výrazně deformovány.

⁸ Zapamatujme si tento fakt i kvůli ostatním *p*-benzochinonům, které též postrádají rovinu symetrie. Povšimneme si tak, že s rostoucí hmotností halogenu a s rostoucí délkou vazby halogen-uhlík (jak se halogeny zvětšují) přestává být rozložení elektronové hustoty zejm. na obsazených orbitalech rovnoměrné.



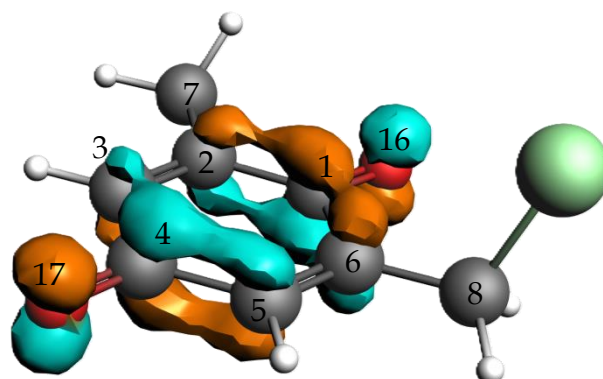
Obrázek 30: Vybrané obsazené MO s vázaným substituentem -CH₂F

3.2.4 6-chlormethyl-2-methyl-*p*-benzochinon

Tato sloučenina opět postrádá obě roviny symetrie, a nelze ji tak přepůlit rovinou, která by procházela oběma karbonyly. Obrázek 31 by mohl navozovat zdání, že v LUMO bude v porovnání s předchozí strukturou ještě větší procentuální podíl na atomu 5. Opak je ale pravdou. Z tabulky 4, která ukazuje jednotlivé procentuální příspěvky v LUMO, vyplývá, že atom 5 převažuje o 3,99 %, oproti 6-fluormethyl-2-methyl-*p*-benzochinonu, kde rozdíl činil 4,11 %. Stále by však měl převládat atak na atom 5.

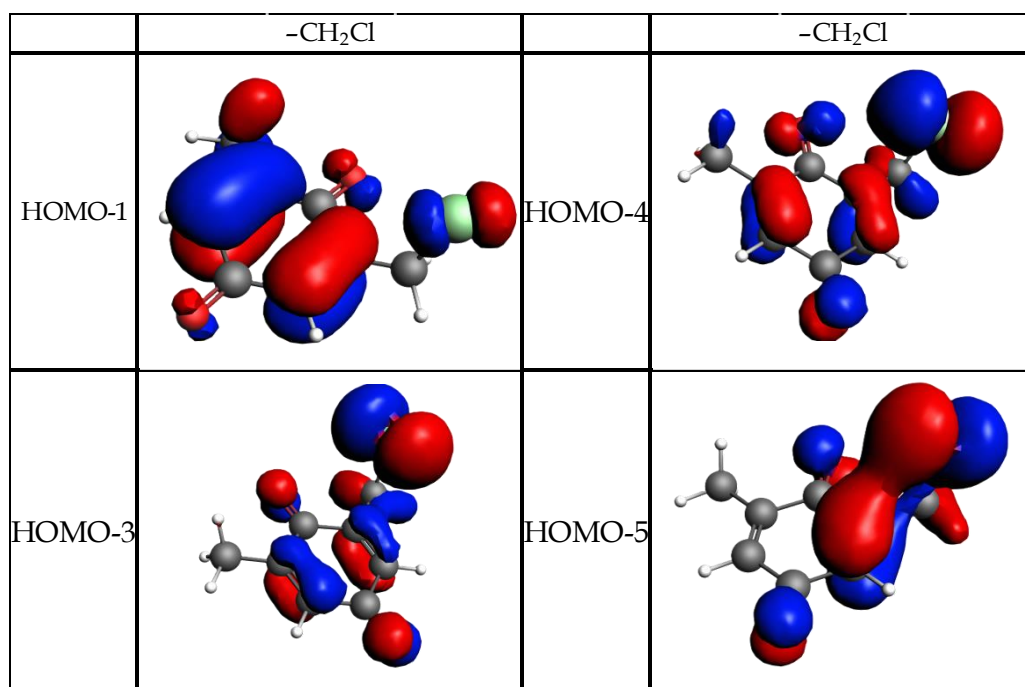
Tabulka 4: Procentuální příspěvky jednotlivých atomů v LUMO

ATOM	KONF. 1
1	13,46 %
2	8,32 %
3	7,34 %
4	12,80 %
5	11,33 %
6	9,71 %
7	
8	
16	16,88 %
17	17,57 %
18	



Obrázek 31: LUMO dienofilu s vázaným substituentem -CH₂Cl

Pokud se blíže podíváme na několik obsazených π MO, které jsou energeticky blízko HOMO (obrázek 32), všimneme si, že v rámci obsazených MO od HOMO-5 do HOMO se již nalézají celkem čtyři π MO. Je tedy možné, že se π MO přesouvají z nižších energetických hladin do vyšších společně s velikostí atomu daného halogenu. Tuto domněnku mohou potvrdit rozборы dalších substituovaných *p*-benzochinonů. Je též zajímavé, že rozložení elektronové hustoty je v tomto případě narušeno nejen rozdílnými příspěvky atomů na dvojných vazbách chinonového cyklu, ale také větším příspěvkem samotného halogenu na orbital. Můžeme též pozorovat větší deformace laloků orbitalu zejména u HOMO-3 a HOMO-4. Lze též vidět, že porušená symetrie se projevuje i na lalocích orbitalu na atomech kyslíku, které jsou různě otočeny.



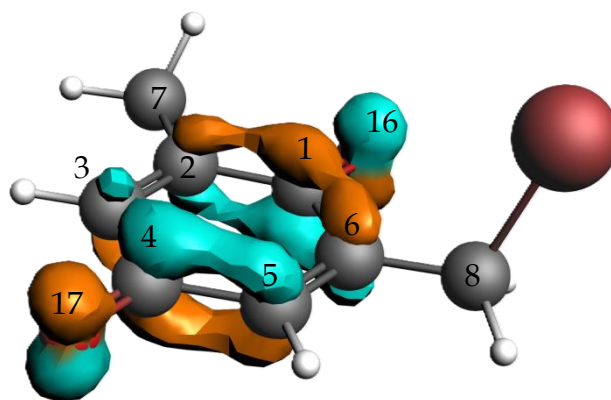
Obrázek 32: Vybrané obsazené MO dienofilu s vázaným substituentem -CH₂Cl

3.2.5 6-brommethyl-2-methyl-*p*-benzochinon

V případě substituentu $-\text{CH}_2\text{Br}$, u kterého je dokonce konformer 1 dle Gibbsovy energie stabilnější (viz tabulka 1 ve *Vysvětlivce*), na rozdíl od předchozích substituentů, je obrázek 33 poměrně jednoznačný. Pokud se podíváme na data v tabulce 5, zjistíme, že rozdíl mezi procentuálními příspěvky atomů 3 a 5 činí 4,27 %, což je více než u dienofilů substituovaných $-\text{CH}_2\text{F}$ i $-\text{CH}_2\text{Cl}$ (o 0,16 % oproti dienofilu se substituentem $-\text{CH}_2\text{F}$; o 0,28 % oproti dienofilu se substituentem $-\text{CH}_2\text{Cl}$). Příčinou je přesun elektronů v molekule, který je blíže diskutován v kapitole 4.

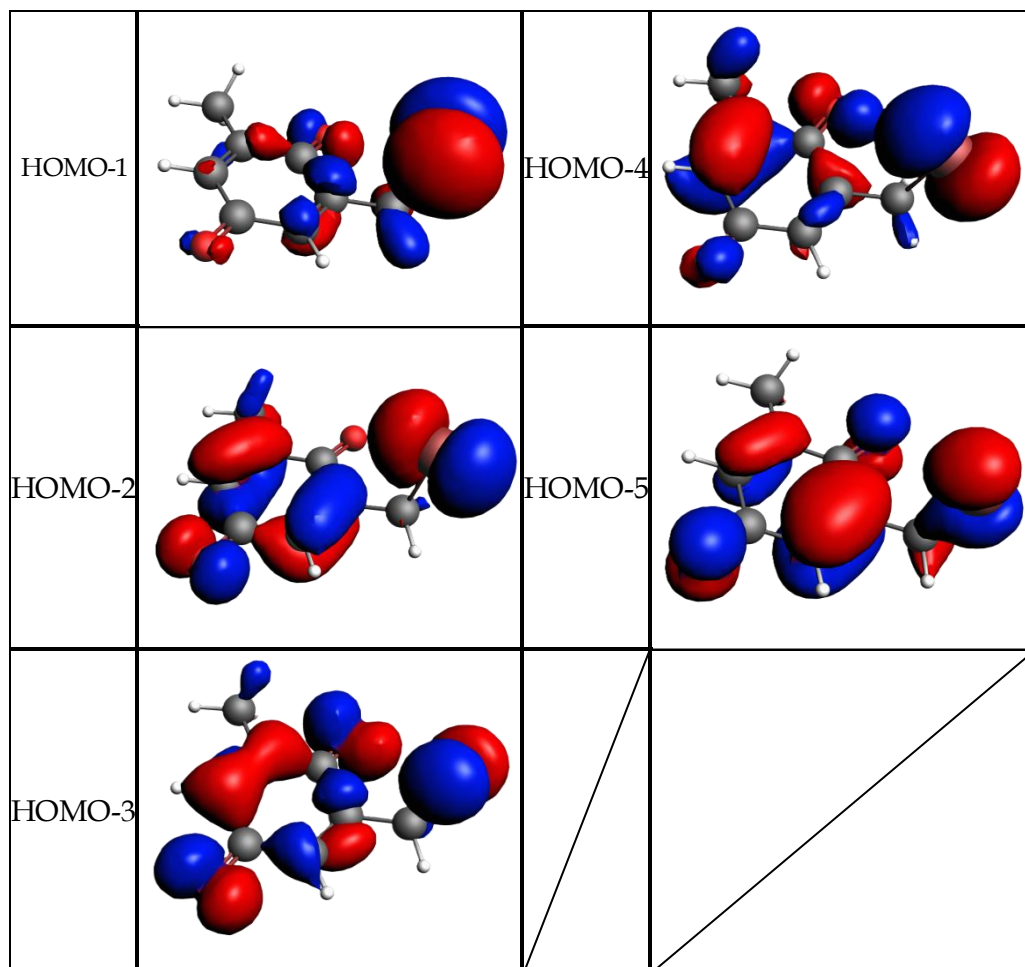
Tabulka 5: Procentuální příspěvky jednotlivých atomů v LUMO

ATOM	KONF. 1
1	13,28 %
2	8,10 %
3	7,18 %
4	12,68 %
5	11,45 %
6	9,66 %
7	
8	
16	16,58 %
17	17,47 %
18	1,27 %



Obrázek 33: LUMO dienofilu s vázaným substituentem $-\text{CH}_2\text{Br}$

V případě obsazených MO (obrázek 34) si povšimněme, jak výrazně se tyto MO odlišují od obsazených MO předchozích struktur. Téměř všechny orbitály vyjímaje HOMO-5 mají již na první pohled velice nerovnoměrně rozloženou elektronovou hustotu, a to nejen v případě dvojných vazeb, ale i karbonylů. Z toho vyplývá, že s rostoucí velikostí atomu halogenu klesá symetrie obsazených π MO, které jsou energeticky blízko k HOMO.



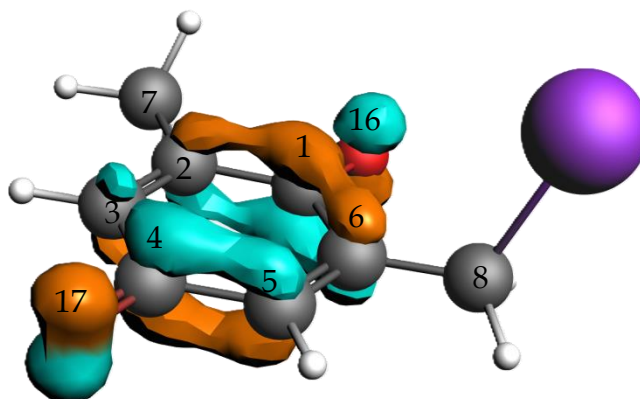
Obrázek 34: Vybrané obsazené MO dienofilu s vázaným substituentem $-\text{CH}_2\text{Br}$

3.2.6 6-jodmethyl-2-methyl-*p*-benzochinon

Stejně jako u předchozího substituentu je konformer 1 opět stabilnější (viz tabulka 1 ve *Vysvětlivce*). Jelikož se výsledky spočítané bez započítání relativity vymykaly z pozorovaného trendu, byl 6-jodmethyl-2-methyl-*p*-benzochinon přepočítán se stejnou bází, ale se započtením relativity, což je u těžkých prvků, kterým jod je, vhodné učinit. Jak dle obrázku 35, tak následně dle tabulky 6, vidíme, že atom 5 má větší procentuální příspěvek než atom 3, přičemž rozdíl činí 4,21 %. Rozdíl se oproti předchozí struktuře sice zmenšil (o 0,06 %), nicméně pořád neklesl na úroveň dienofilů substituovaných skupinami $-\text{CH}_2\text{F}$ nebo $-\text{CH}_2\text{Cl}$.

Tabulka 6: Procentuální příspěvky jednotlivých atomů v LUMO

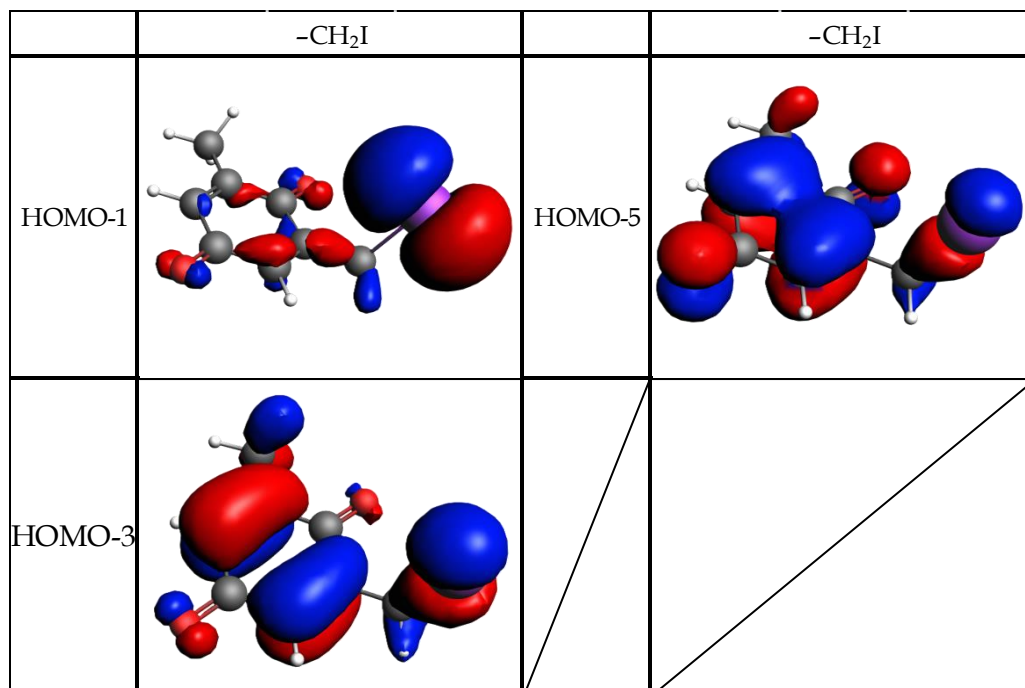
ATOM	KONF. 1
1	13,19 %
2	7,86 %
3	7,16 %
4	12,42 %
5	11,37 %
6	9,88 %
7	
8	
16	16,32 %
17	17,28 %
18	3,27 %



Obrázek 35: LUMO dienofilu s vázaným substituentem $-\text{CH}_2\text{I}$

Podívejme se ale opět na obsazené π MO (obrázek 36). Tyto se znovu vymykají. Tentokrát ale v tom smyslu, že větší nerovnoměrnost rozložení elektronové hustoty je pouze u orbitalu HOMO-1. Ten je podobný orbitalu HOMO-1 u předchozí struktury. Na všech zobrazených obsazených MO se ale opět výrazně podílí samotný halogen. Mohli bychom uvažovat, proč můžeme v tomto případě pozorovat pouze jeden symetricky výrazně porušený orbital.

Jak bylo zmíněno dříve, je možné, že se π MO s rostoucí velikostí halogenu přesouvají na vyšší energetické hladiny. To by vysvětlovalo, proč typicky porušené MO, jako v případě dienofilů substituovaných $-\text{CH}_2\text{Cl}$ a $-\text{CH}_2\text{Br}$, nyní nepozorujeme.

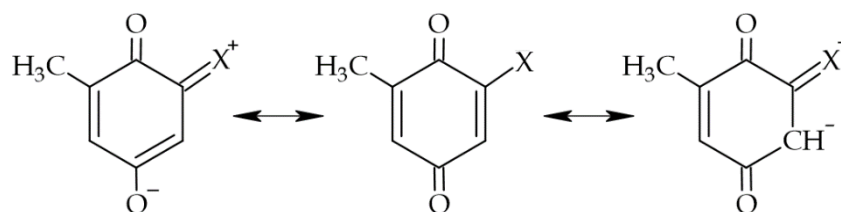


Obrázek 36: Vybrané obsazené MO dienofilu s vázaným substituentem -CH₂I

3.2.7 Přímó vázané halogeny

Pro porovnání provedme stručný rozbor methyl-*p*-benzochinonu substituovaného v poloze 6 pouze halogenem (obecně 6-halogen-2-methyl-*p*-benzochinon).

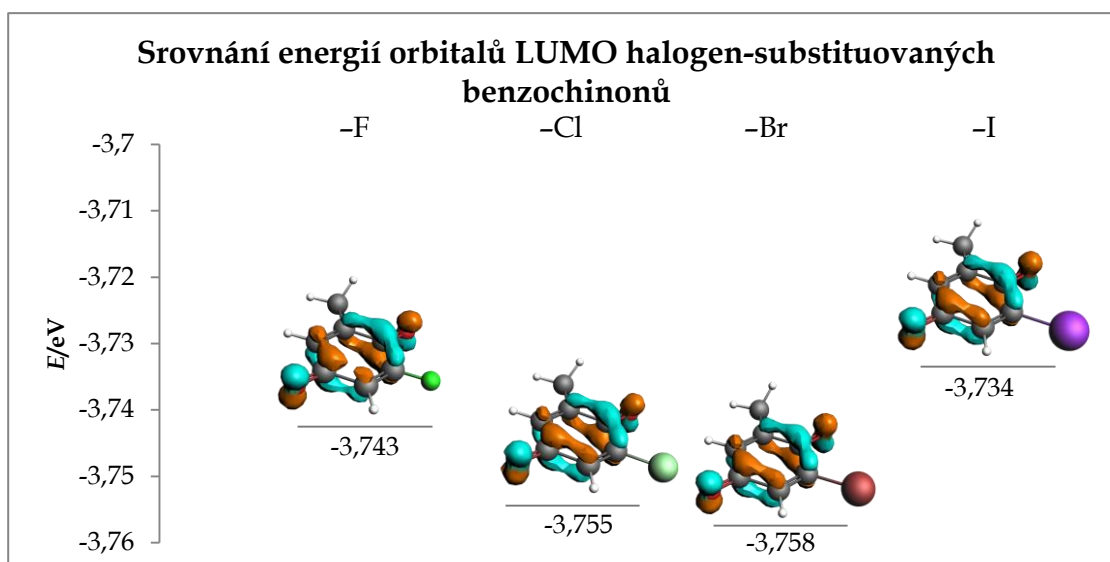
První, co by mohlo chemika z hlediska posunu elektronů v molekule, by byl záporný indukční efekt halogenů, přičemž síla tohoto efektu slábne ve skupině z důvodu klesající elektronegativity. Nezapomeňme ale na mezomerní efekt halogenů, které jsou navázány na konjugovanou strukturu. Ten je naopak kladný, čili přímó vázané halogeny budou zvyšovat elektronovou hustotu na uhlíkové kostře molekuly. Situaci znázorníme pomocí rezonančních struktur:



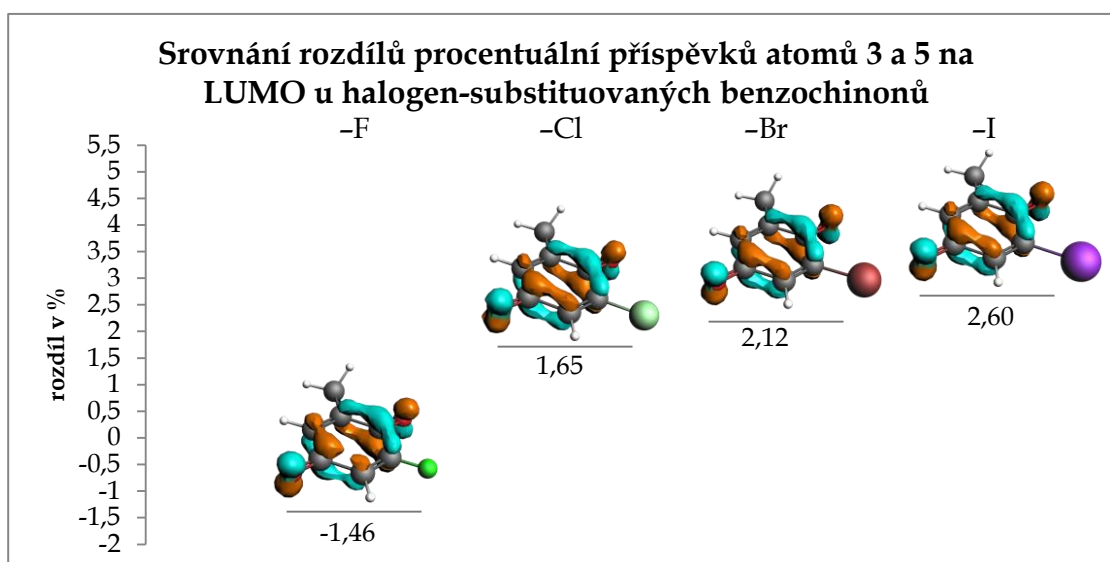
Obrázek 37: Rezonanční struktury 6-halogen-2-methyl-*p*-benzochinonu

Z rezonanční struktury napravo vyplývá, že příspěvky k LUMO by v případě atomu 5 měly být mnohem menší oproti tomu, kdy je methyl-*p*-benzochinon substituován halogenmethylem, a to z důvodu vzniku záporného náboje na tomto uhlíku. V případě neobsazeného orbitalu tak očekáváme nižší příspěvek tohoto atomu do celkového LUMO.

Podívejme se nyní, jak vypadají orbitály LUMO jednotlivých 6-halogen-2-methyl-*p*-benzochinonů a porovnejme jejich energie a příspěvky atomů 3 a 5 v LUMO (obrázek 38 a obrázek 39).



Obrázek 38: Porovnání energií LUMO dienofilů s přímo vázaným halogenem

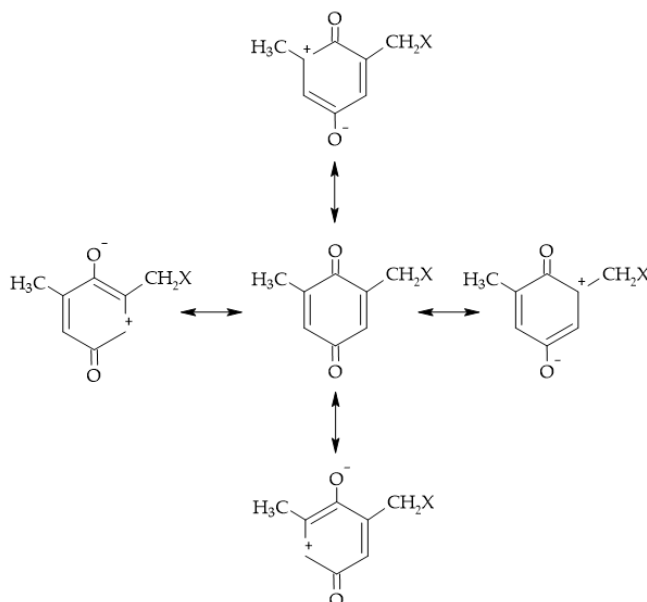


Obrázek 39: Porovnání rozdílů mezi procentuálními příspěvky atomů 3 a 5 v LUMO u dienofilů s přímo vázaným halogenem

Všimněme si, že na obrázku 38 a obrázku 39 pozorujeme podobné trendy, jako jsme pozorovaly u halogenmethylů. V případě energie orbitalů je to její pokles, v případě rozdílu mezi procentuálními příspěvky atomů 3 a 5 v LUMO je to zde zřejmý růst tohoto rozdílu. V případě 6-fluormethyl-2-metyl-*p*-benzochinonu ale nepřevládá atom 3 a u 6-chlormethyl-2-metyl-*p*-benzochinonu rozdíl procentuálních příspěvků oproti 6-fluormethyl-2-metyl-*p*-benzochinonu klesl.

Zejména je zajímavý trend z pohledu procentuálních příspěvků atomů 3 a 5 v LUMO. Pokud uvažíme již zmiňovaný mezomerní efekt (obrázek 37), je zřejmé, že směrem dolů ve skupině halogenů klesá možnost „tlačit“ elektronovou hustotu směrem do konjugované struktury, kde mohou více projevit svůj vliv karbonyly, které ale mají mezomerní efekt záporný (obrázek 40).

Nasadě je odůvodnění tohoto pozorování pomocí elektronegativity. U fluoru, který je **elektronegativnější než kyslík**, byl pozorován větší příspěvek na atomu 3 oproti atomu 5 (LUMO je neobsazený, a tak větší příspěvek znamená nižší elektronovou hustotu). Z pohledu rozložení elektronové hustoty se tedy v případě 6-fluor-2-methyl-*p*-benzochinonu více uplatila rezonance způsobená halogenem. V případě ostatních halogenů, které jsou již **méně elektronegativní** než kyslík, převládá oproti atomu 3 procentuální příspěvek na atomu 5 (byla zde nižší elektronová hustota), čili se více uplatnila rezonance způsobená karbonylem. Takto bychom tedy mohli vysvětlit, proč již v případě chloru opět převažuje procentuální příspěvek atomu 5 v LUMO, ale u fluoru převažuje procentuální příspěvek na atomu 3.



Obrázek 40: Rezonanční struktury při uvážení záporného mezomerního efektu karbonylů

3.3 Shrnutí výsledků a porovnání s experimentálními daty

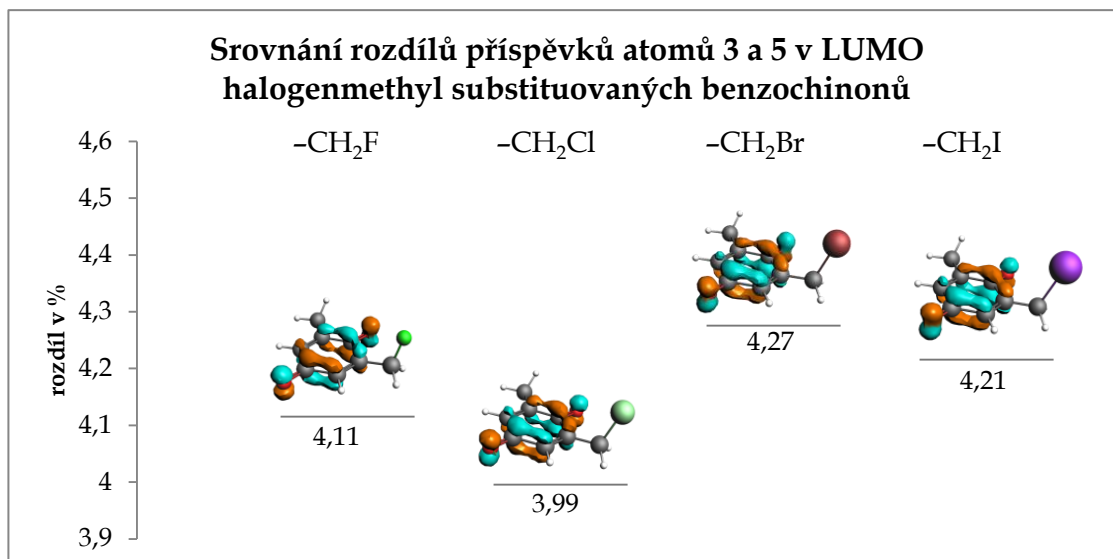
Vraťme se zpět ke strukturám s halogenmethyly jako substituenty. Shrňme základní poznatky z této kapitoly a zformulujme první závěry praktické části SOČ.

Jedním ze základních poznatků je, že dle tabulky 1 ve *Vysvětlivce* roste energie jednotlivých molekul. Jinak řečeno od fluormethyly k jodmethyly klesá stabilita, jinak řečeno roste reaktivita. Čím vyšší Gibbsovu energii soustava má, tím ochotněji se bude přeměňovat na soustavu o Gibbsově energii nižší – tedy podléhat reakci.

Dalším ze základních poznatků je, že postupně od fluoru přes chlor k bromu klesá rovnoměrnost rozložení elektronové hustoty na obsazených MO. Tento poznatek dle provedených výpočtů zdánlivě neplatí pro jod, ačkoliv se to může zdát nepravděpodobné.

Nezapomeňme na vliv elektronegativity halogenů vystupujících v halogenmethylech. Ta od fluoru k jodu klesá, přičemž fluor je nejelektronegativnějším prvkem periodické soustavy (!). Další skutečností, kterou vyčteme z periodické soustavy prvků, je, že se halogeny od fluoru k jodu zvětšují.

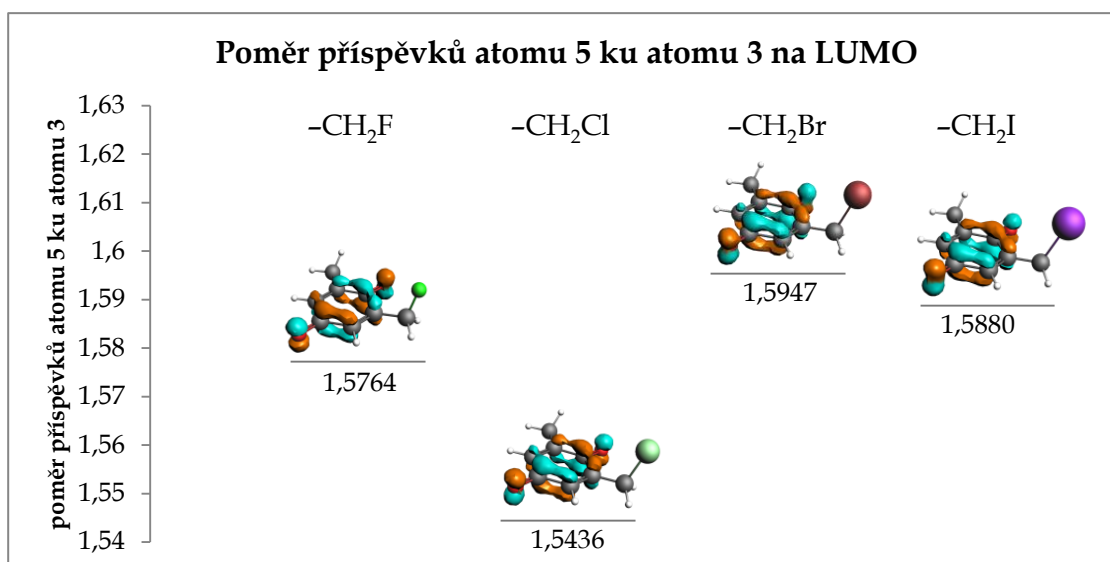
Nyní se přesuňme na patrně ten nejpodstatnější základní poznatek, tedy růst rozdílu procentuálních příspěvků atomů 3 a 5 v LUMO. Zaměřme se na obrázek 41:



Obrázek 41: Porovnání rozdílů mezi procentuálními příspěvky atomů 3 a 5 v orbitalu LUMO

Vidíme, že dle výpočtů rozdíl klesá od fluoru k chloru, poté roste k bromu a opět klesá (nyní ale ne tak znatelně) k jodu.

Poměrem produktů se myslí číslo (obvyčejně ve formě zlomku), které získáme dělením míry zastoupení jednoho produktu mírou zastoupení produktu druhého. Pokud bychom tedy chtěli formálně vytvořit korelaci mezi složením orbitalu LUMO a poměrem produktů, dojdeme k závěru, že nejlepší bude poměr produktů korelovat s poměrem podílů atomů 3 a 5 na LUMO. Takový poměr bychom mohli vyjádřit i u jiných atomů v molekule, ale připomeňme, že výsledky práce RNDr. Erika Kally ukazovaly, že v případě tranzitních stavů probíhá první atak buďto na atom 3, nebo na atom 5. Pro přehlednost byl opět sestaven graf, který vykresluje obrázek 42:



Obrázek 42: Porovnání poměrů procentuálních příspěvků atomu 5 ku atomu 3 u halogenmethylů jako substituentů

V grafu uvažujeme poměr ve tvaru: procentuální příspěvek atomu 5 ku procentuálnímu příspěvku atomu 3 v LUMO. Bylo tak učiněno z toho důvodu, že izomerem 1 značíme produkt, který vznikl atakem na atom 5, a současně experimentální výsledky skupiny doc. Kamila Parucha a Dr. Jakuba Švendy byly uváděny ve tvaru izomer 1 ku izomeru 2⁹.

Vidíme, že trend růstu a klesání poměru procentuálních příspěvků v LUMO je stejný, jako srovnání rozdílu procentuálního příspěvku atomu 3 a 5 v LUMO. Vezměme nyní do rukou výsledky experimentů. Zjistíme, že poměr izomeru 1 (dien napojen na substituovanou polovinu) ku izomeru 2 (dien napojen na nesubstituovanou polovinu) je u fluormethyl substituovaného methyl-*p*-benzochinonu 8:1, u chlormethyl substituovaného methyl-*p*-benzochinonu 4:1, u brommethyl substituovaného methyl-*p*-benzochinonu >10:1 a v případě jodmethyl substituovaného methyl-*p*-benzochinonu byl téměř jedině zastoupen izomer 1. Pro přehlednější uspořádání experimentálních sestavme tabulku:

⁹ Pokud bychom poměr definovali jako poměr podílu atomu 3 ku podílu atomu 5, dostali bychom také směrodatné údaje, ovšem spojitost s oficiálními výsledky by nebyla tak přímočará.

Tabulka 7: Experimentálně zjištěné poměry izomerních produktů

SUBSTITUENT	IZOMER 1	IZOMER 2
-CH ₂ F	8	1
-CH ₂ Cl	4	1
-CH ₂ Br	>10	1
-CH ₂ I	téměř výlučně	takřka vůbec

Poměr izomerů mezi 6-fluormethyl-2-methyl-*p*-benzochinonem a 6-chlormethyl-2-methyl-*p*-benzochinonem klesá a mezi 6-chlormethyl-2-methyl-*p*-benzochinonem a 6-brommethyl-2-methyl-*p*-benzochinonem prudce roste.

Až do této chvíle kopíruje tento trend poměry procentuálních příspěvků atomů 3 a 5 v LUMO. Ovšem dle experimentu poměr od brommethyl substituovaného methyl-*p*-benzochinonu k jodmethyl substituovaného methyl-*p*-benzochinonu roste do takové míry, že izomer 2 již skoro nebyl pozorován. Dle poměrů procentuálních příspěvků atomů 3 a 5 v LUMO by ale poměr měl v případě jodmethylu jako substituentu mírně klesnout.

Na základě tohoto rozboru lze vytvořit první výstup praktické části SOČ.

Úkolem této části bylo zjistit, zda je možná korelace složení orbitalu LUMO dienofilů (zde 6-halogenmethyl-2-methyl-*p*-benzochinonů) s poměrem produktů, které vznikají při Dielsově-Alderově reakci z daných reaktantů.

V předmluvě k samotné první praktické části jsme vysvětlili zejména důvod volby daných reaktantů, resp. volbu substituce a jejího vlivu na energii a rozložení elektronové hustoty v molekulovém orbitalu.

Dále jsme rozbohem energií hraničních orbitalů jak dienofilu i dienu zjistili, že spolu interagují LUMO dienofilu a HOMO dienu. Proto jsme dále v kapitole provedli rozbor zejména orbitalů LUMO se zaměřením na atomy 3 a 5, přičemž na jeden z nich vždy v případě dienofilů probíhá první atak (dle dosud nepublikovaných výsledků RNDr. Erika Kally).

Krátce jsme se též kvůli porovnání podívali na orbitály LUMO takových sloučenin, u kterých byl místo halogenmethylu na pozici 6 přímo vázán halogen. Zde jsme zjistili, že ačkoliv pozorujeme stejný trend ve smyslu energie orbitalů, nepozorujeme stejný trend v případě příspěvků atomů 3 a 5 na orbital. Již kvůli výše zmíněnému a kvůli existujícímu kladnému mezomernímu efektu halogenu, který je vázán na konjugovaný systém *p*-benzochinonu, je třeba jednoznačně zavrhnout jakékoliv připodobnění halogenmethylových substituentů přímo vázaným halogenům.

Pokud uvážíme všechno výše uvedené, dojdeme k poměrně zajímavému zjištění, že pomocí poměru procentuálních příspěvků atomů 3 a 5 v LUMO lze odhadnout růst, resp. jak pokles poměru produktů u všech substituentů až na případ jodmethylu. Podívejme se ale na ostatní uvedené aspekty, které určují to, jak reakce probíhá a jak by bylo možné osvětlit drtivou převahu izomeru 1 v případě jodmethylu jako substituentu:

- Vazba C-I je oproti ostatním halogenům obecně dobře polarizovatelná. To by mohlo vést jak k většímu „odlivu“ elektronů k substituentu z přilehlé dvojné vazby, tak ke zvýraznění upřednostňované *large-large*, *small-small* interakce.
- 6-jodmethyl-2-methyl-*p*-benzochinon jako celek má oproti ostatním dienofilům vyšší Gibbsovu energii, ochotněji tedy reaguje na energeticky stabilnější sloučeniny.
- Dle výpočtů mají v případě 6-jodmethyl-2-methyl-*p*-benzochinonu obsazené MO (zejména typu π) rovnoměrněji rozloženou elektronovou hustotu, než je tomu u brommethylu jako substituentu. V případě míchání s MO dienu (při Dielsově-Alderově reakci) tedy musí docházet obecně k lepšímu překryvu MO (interagují spolu všechny MO), než tomu bude právě u zmíněného brommethylu jako substituentu.

Pokud výše uvedené tři odrážky rozšíříme o prezentované výsledky práce, je možné vysvětlit nesouhlas výpočtů a experimentálních dat u 6-jodmethyl-2-methyl-*p*-benzochinonu.

Co ale během této práce nebylo prokázáno, je možnost zjištění poměru produktů přímo ze složení LUMO. Jsme schopni předpovědět víceméně růst, resp. pokles poměrů izomerických produktů. V případě jodu si musíme dopomáhat dodatečnými úvahami, které nejsou jasně kvantifikovatelné, resp. jejich kvantifikace v rámci SOČ nebyla provedena. Možnost všechny tyto faktory kvantifikovat by se dala označit za mizivou (například u kvantifikace „lepšího“ překryvu *large-large*, *small-small* lze diskutovat vůbec proveditelnost).

Závěr je tedy takový, že ačkoliv nelze přímo ze složení LUMO dienofilu zjistit poměry izomerických produktů, na základě vstupu menších faktorů a např. experimentálních dat (teplota, koncentrace reaktantů, atd.) by mohlo být možné tyto poměry určit, nebo se jim alespoň přiblížit.

4 Pozorování změn v elektronové struktuře

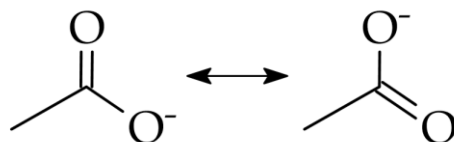
V minulé kapitole jsme si uvedli faktická zjištění o složení LUMO dienofilů a co z nich plyne. Z hlediska výzkumu a případně dalšího uplatnění by ale bylo vhodné se podívat, co k rozdílným složením LUMO vedlo. Abychom mohli popsat *modus operandi* těchto jevů, je třeba malého teoretické zasvěcení do problematiky interakce mezi soustavami typu σ a soustavami typu π .

4.1 Interakce π a σ soustav

Snad tou nejjednodušší interakcí mezi jednoduchou a dvojnou vazbou (dle Lewis) je konjugace. V práci je předpokládáno, že čtenář již zná princip obyčejné konjugace, uveďme ale jen zkratkovitě, že konjugovanou soustavou myslíme takovou, ve které se dle Lewis střídají dvojně vazby s jednoduchými, přičemž v daném konjugovaném úseku je umožněn víceméně volný pohyb elektronů (14). Důkazem větší soustředěnosti elektronů do konjugovaného úseku je často barevnost konjugovaných látek, která je dána snadným pohlcováním, resp. propouštěním, fotonů o viditelných vlnových délkách (14).

4.1.1 Rezonance

Začněme zlehka. Rezonance poskytuje často používaný model elektronové struktury molekul v případě výskytu iontů či právě konjugace. Typickým příkladem, na kterém si můžeme rezonanci uvést, jsou anionty odvozené od kyselin.



Obrázek 43: Rezonance octanu - aniontu odvozeného od kyseliny octové

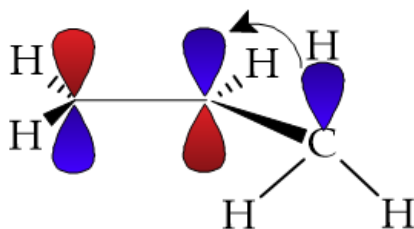
Rezonance poskytuje několik variant rozložení elektronů po molekule. Pokud jsou si tyto struktury rovny v energii, podílejí se dle teorie rezonance na rozložení elektronů po molekule rovnoměrně (14). Pokud jsou ale struktury

rozličných energií, nepodílejí se na finální podobě rozložení elektronů rovnoměrně a platí, že více se na něm podílí ta struktura, která má nižší energii (14).

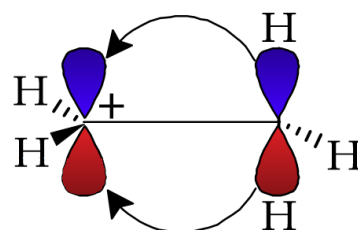
4.1.2 Hyperkonjugace

Poněkud složitější oproti rezonanci je hyperkonjugace. Rozvedme hyperkonjugaci pro účely práce pouze na dvou případech:

- ♦ Hyperkonjugací se stabilizují alkeny. Jedná se o podstatu Zajcevova pravidla, které říká, že při bazických eliminačních reakcí na alkanech vzniká vždy ten více alkylovaný alken (14). Důvodem je právě hyperkonjugace. Ta v tomto případě nastává tak, že obsazený vazebný σ orbital alkylu stabilizačně interaguje s neobsazeným protivazebným π orbitalem dvojné vazby. Logicky tedy, čím více příležitostí k hyperkonjugaci bude výsledný alken mít, tím bude stabilnější, a tedy ochotněji vznikat.



Obrázek 44: Ilustrování stabilizace alkenů, zde 1-methyl-ethenu



Obrázek 45: Ilustrace stabilizace karbokationtu (zde ethylia) hyperkonjugací

- ♦ Dalším případem je stabilizace karbokationtů. V tomto případě opět platí, že čím více alkylových substituentů karbokation nese, tím stabilnější je. Tento fakt se uplatňuje u Markovnikovova pravidla (14). Stabilizace opět probíhá směrem od vhodně natočeného vazebného orbitalu alkylu do volného p -orbitalu, jenž je orientován kolmo na rovinu molekuly (14), jak zobrazuje obrázek 45.

4.2 Charakteristika pozorovaných jevů

První díl praktické části se zabýval rozbořením složení LUMO dienofilů. Nyní se ale podívejme, co vedlo právě k tomu, že orbitály LUMO takto vypadají. Jakkoliv se může zdát důvod banální, záhy zjistíme, že je třeba odůvodnit kupříkladu dva zdánlivě protichůdné poznatky.

4.2.1 Vysvětlivka

Nejdříve je nutno podat toto vysvětlení:

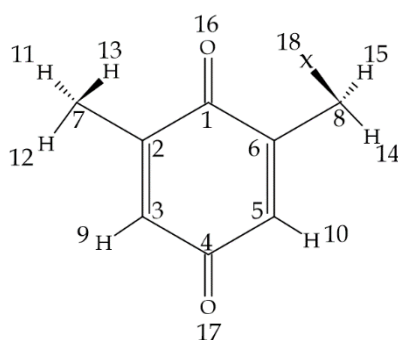
KONFORMER 1 = HALOGEN VYTOČEN MIMO ROVINU MOLEKULY

KONFORMER 2 = HALOGEN V ROVINĚ MOLEKULY

X v textu, obrázcích a tabulkách značí jeden z následujících halogenů: F, Cl, Br a I.

Substituovaná část a nesubstituovaná část. Tyto části vzniknou proložením molekuly substituovaného chinonu pomyslnou rovinou, která prochází oběma karbonyly, přičemž substituovaná část je ta část, která nese na atomu 6 substituent jiný než methyl a nesubstituovaná nese na uhlíku 2 právě methyl.

Obrázek 46 zobrazuje číslování atomů v molekule substituovaného chinonu a platí pro obě orientace halogenmethylové skupiny



Obrázek 46: Číslování atomů v dienofilu

U všech snímků orbitalů (mimo těch, kde je uvedeno jinak), byla hodnota izoplochy nastavena na $0,03 e \cdot a_0^{-3}$.

Dle dat získaných RNDr. Erikem Kallou v rámci diplomové i disertační práce a Bc. Miriamou Mateášovou v rámci bakalářské práce, jsou reakčním centrem

v případě Dielsových-Alderových reakcí se substituovanými methyl-*p*-benzochinony atomy 3 a 5 na methyl-*p*-benzochinonech. Proto se na ně zaměřujeme více.

V této kapitole se zaměříme na jevy, které byly pozorovány na obsazených MO. Konformer 2 zde bude sloužit spíše jako reference (společně s 2,6-dimethyl-*p*-benzochinonem, pro porovnání s výsledky analýzy konformeru 1).

4.2.2 Dva základní úkazy

Prvním pozorovaným jevem byl větší rozdíl mezi procentuálními příspěvky karbonylových uhlíků 1 a 4 v orbitalu LUMO v případě konformeru 2. Zatímco u konformeru 1 byl rozdíl v řádu desetin procenta, u konformeru 2 byl rozdíl procentuálních příspěvků v jednotkách procent. Uveďme vypočtená data v následující tabulce:

Tabulka 8: Rozdíly procentuálních příspěvků karbonylových uhlíků v LUMO

SUBSTITUENT	Δ PROC. PŘÍSP. U KONF. 1	Δ PROC. PŘÍSP. U KONF. 2
-CH ₃	2,18 %	2,18 %
-CH ₂ F	0,18 %	2,50 %
-CH ₂ Cl	0,66 %	2,34 %
-CH ₂ Br	0,60 %	2,32 %
-CH ₂ I	0,77 %	2,26 %

Vezměme to od konce a podívejme se nejdříve na případ konformeru 2. Pokud bychom substituent -CH₃ zařadili až na konec tabulky, došli bychom k závěru, že rozdíl mezi příspěvky karbonylových uhlíků klesá zároveň s elektronegativitou příslušného halogenu. Pro lepší pochopení vytvořme tabulku s jednotlivými procentuálními příspěvky atomů 1 a 4 v LUMO:

Tabulka 9: Procentuální příspěvky karbonylových uhlíků v LUMO u konformeru 2

SUBSTITUENT	UHLÍK 1	UHLÍK 4
-CH ₂ F	15,20 %	12,70 %
-CH ₂ Cl	15,12 %	12,78 %
-CH ₂ Br	15,08 %	12,76 %
-CH ₂ I	15,03 %	12,77 %
-CH ₃	14,94 %	12,76 %

Uvažme nyní obecný efekt karbonylu na rozložení elektronové hustoty. Karbonyl má záporný indukční i mezomerní efekt (viz obrázek 40).

S klesající elektronegativitou halogenů klesá procentuální příspěvek uhlíku 1 v LUMO, což v případě neobsazeného MO značí nárůst elektronové hustoty na tomto uhlíku. S klesající elektronegativitou halogenu totiž klesá i síla záporného indukčního efektu halogenmethylové skupiny, a tak karbonyl na uhlíku 1 způsobí větší přesun elektronové hustoty směrem k uhlíku 1.

Jak můžeme vidět v tabulce 9, procentuální příspěvek uhlíku 4 v LUMO naopak roste. Pokud karbonyl na uhlíku 1 způsobí přesun části elektronové hustoty k sobě, ubude tak elektronová hustota na karbonylu na uhlíku 4.

Uhlík 4 má ale vždy menší procentuální příspěvek k LUMO, než uhlík 1. Důvod tohoto je prostý. Karbonyl na uhlíku 4 působí záporným mezomerním efektem na atomy 2 a 6, čili způsobuje přesun elektronové hustoty přímo od substituentů, zatímco karbonyl na uhlíku 1 je schopen pomocí mezomerního efektu způsobit přesun elektronové hustoty pouze z atomů 3 a 5, čili z atomů, kde je navázán vodík.

Podívejme se nyní na konformer 1. Z porovnání dat v tabulce 8 zjistíme, že rozdíl procentuálních příspěvků atomů 1 a 4 v LUMO roste s klesající elektronegativitou příslušného halogenu. Pro detailnější rozbor sestavíme tabulku, která opět porovná procentuální příspěvky atomů 1 a 4 v LUMO:

Tabulka 10: Procentuální příspěvky karbonylových uhlíků v LUMO u konformeru 1

SUBSTITUENT	UHLÍK 1	UHLÍK 4
-CH ₂ F	13,22 %	13,04 %
-CH ₂ Cl	13,46 %	12,80 %
-CH ₂ Br	13,28 %	12,68 %
-CH ₂ I	13,19 %	12,42 %
-CH ₃	14,94 %	12,76 %

Na uhlíku 1 nepozorujeme nějaký souvislejší trend. Na uhlíku 4 však můžeme pozorovat, že s klesající elektronegativitou halogenu klesá procentuální příspěvek uhlíku 4 v LUMO. Uhlík 4 je tedy klíčový pro pochopení růstu procentuálních příspěvků atomů 1 a 4 v LUMO.

Oproti procentuálním příspěvkům atomů 1 a 4 v LUMO u konformeru 2 jsou tyto procentuální příspěvky u konformeru 1 nižší. Ze zjištěných údajů není možné zjistit, jaký jev je zodpovědný za rozložení elektronové hustoty na atomech 1 a 4 u konformeru 1. Patrně k němu dochází při vytočení halogenu mimo rovinu molekuly. To by značilo, že při vytočení halogenu mimo rovinu molekuly dienofilu dochází pravděpodobně k volnějšímu pohybu elektronů mezi halogenem a zbytkem molekuly

Nejedná se ale o běžnou konjugaci, jelikož halogen není vázán dvojnou vazbou a při rozkreslení rezonančních struktur by byl halogenmethylový uhlík pětivazný. Přesnému popsání jevu tedy schází další data a možnost jej smysluplně zapsat.

Jediné, co můžeme o konformeru 1 zjistit je, že při natočení halogenu mimo rovinu molekuly může docházet k interakci, která zlepšuje přesun elektronové hustoty mezi halogenem a zbytkem molekuly (oproti konformeru 2).

Pokud by skutečně docházelo k většímu přesunu elektronové hustoty v případě konformeru 1, byly by rozdíly mezi konformery také pozorovatelné v rámci procentuálních příspěvků atomů na dvojných vazbách v LUMO.

Druhým pozorovaným trendem byl růst rozdílu procentuálních příspěvků atomů 3 a 5 v LUMO u konformeru 1, a naopak pokles rozdílu procentuálních příspěvků atomů 3 a 5 v LUMO u konformeru 2. Shrňme si tuto skutečnost opět do tabulky:

Tabulka 11: Rozdíly procentuálních příspěvků dvojných vazeb v LUMO

SUBSTITUENT	Δ PROC. PŘÍSP. U KONF. 1	Δ PROC. PŘÍSP. U KONF. 2
-CH ₃	0,01 %	0,01 %
-CH ₂ F	5,19 %	-0,98 %
-CH ₂ Cl	5,38 %	-0,97 %
-CH ₂ Br	5,83 %	-0,97 %
-CH ₂ I	6,23 %	-0,75 %

Rozdílem procentuálních příspěvků dvojných vazeb myslíme konkrétně rozdíl mezi součtem procentuálních příspěvků atomů 2 a 3 a atomů 5 a 6 v LUMO. Nyní je ještě více patrné, že halogen při vytočení mimo rovinu musí nutně působit jinak než v případě, kdy leží v rovině molekuly.

Pojďme ale zpět k rozdílu příspěvků dvojných vazeb do LUMO. U konformeru 2 vidíme, že v rámci halogenmethylů klesá absolutní hodnota rozdílu procentuálních příspěvků dvojných vazeb v LUMO spolu s elektronegativitou. Sestavme tabulku příspěvků dvojných vazeb:

Tabulka 12: Procentuální příspěvky jednotlivých dvojných vazeb v LUMO u konformeru 2

SUBSTITUENT	PROC. PŘÍSP. ATOMŮ 2 A 3	PROC. PŘÍSP. ATOMŮ 5 A 6
-CH ₃	17,49 %	17,5 %
-CH ₂ F	18,05 %	17,07 %
-CH ₂ Cl	18,13 %	17,16 %
-CH ₂ Br	18,12 %	17,15 %
-CH ₂ I	17,69 %	17,24 %

Pozorovaný trend růstu se zde nachází u procentuálních příspěvků atomů 5 a 6 v LUMO. Vidíme, že v rámci halogenmethylů daný procentuální příspěvek roste s klesající elektronegativitou halogenu, což lze ale interpretovat tak, že pokud by byl LUMO obsazen elektrony, klesala by s klesající elektronegativitou halogenu i elektronová hustota na této dvojně vazbě.

To může znamenat dvě věci. Buďto dochází k většímu přesunu elektronové hustoty karbonyly, nebo k lepšímu přesunu elektronové hustoty halogenmethylovou skupinou. Při diskuzi procentuálních příspěvků karbonylových uhlíků jsme dospěli k závěru, že v případě konformeru 2 uplatňuje halogen pouze svůj záporný indukční efekt. Vzpomeňme, že indukční efekt slábne spolu s elektronegativitou příslušného atomu (zde halogenu), tedy že v tomto případě dochází k tomu, že oslabující indukční efekt halogenů způsobuje větší přesun elektronové hustoty na karbonyly, které tak na dvojně vazbě snižují elektronovou hustotu.

Přesuňme se ke konformeru 1. Tabulka 11 říká, že s klesající elektronegativitou halogenu roste rozdíl mezi procentuálními příspěvky atomů dvojných vazeb. Změna je také výraznější, než tomu bylo u konformeru 2, kde se pohyboval rozdíl procentuálních příspěvků v rozmezí dvou desetín procenta, kdežto u konformeru 1 hovoříme o rozmezí jednotky procenta.

Pro přehlednost vytvořme tabulku pro jednotlivé procentuální příspěvky atomů 2 a 3 (dvojná vazba na nesubstituované části) a pro procentuální příspěvky atomů 5 a 6 v LUMO (dvojná vazba na substituované části).

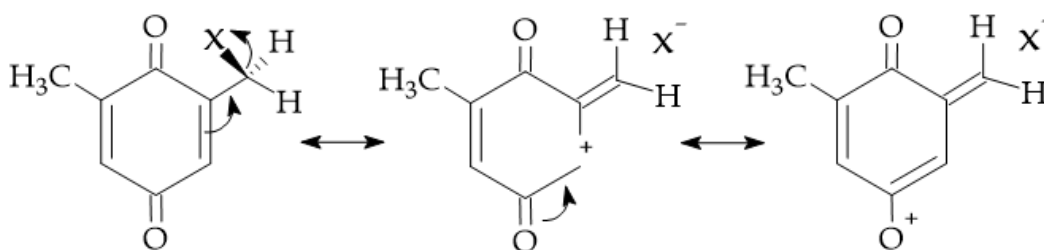
Tabulka 13: Procentuální příspěvky jednotlivých dvojných vazeb v LUMO u konformeru 1

SUBSTITUENT	PROC. PŘÍSP. ATOMŮ 2 A 3	PROC. PŘÍSP. ATOMŮ 5 A 6
-CH ₃	17,49 %	17,5 %
-CH ₂ F	15,62 %	20,81 %
-CH ₂ Cl	15,66 %	21,04 %
-CH ₂ Br	15,28 %	21,11 %
-CH ₂ I	15,02 %	21,25 %

Dle této tabulky vidíme, že spojitý trend můžeme pozorovat u procentuální příspěvků atomů 5 a 6. Tento trend značí, že s klesající elektronegativitou halogenu roste procentuální příspěvek v LUMO na dvojně vazbě mezi uhlíky 5 a 6. Může se ale jednat o důsledek silnějšího působení halogenu.

Pokud bychom předpokládali, že halogen při vytočení mimo rovinu molekuly působí jinak, než indukčním efektem, musí halogen působit nějakou interakcí s konjugovanou π soustavou, na kterou je navázán. Nemůže se ale jednat o běžný mezomerní efekt, jelikož není možné nakreslit konvenční rezonanční struktury příslušného mezomerního efektu.

Můžeme se o to pokusit, ale překážkou, která nyní stojí v cestě, je nemožnost toto vyjádřit skrze názorné Lewisovské struktury. Už jenom vzhledem k odštěpení halogenidu a vzniku kladného náboje na kyslíku (obrázek 47) je toto vysvětlení velice hrubé a neodpovídá běžným zápisům rezonančních struktur. Uvědomme si také, že nejpolarizovatelnější vazbou je vazba C-I (jod se v tomto případě ze všech ostatních halogenů nejochotněji odštěpí), což by znamenalo, že by takto nejvíce působil jodmethyl jako substituent. Tuto úvahu zatím nemůžeme potvrdit ani vyvrátit.



Obrázek 47: Lewisovský popis efektu halogenu

Pokusme se si probíhající jev přiblížit pomocí velice zjednodušeného modelu. Představme si dvojnou vazbu mezi atomy 5 a 6 jako „území nikoho“ při přetahované. Dvě skupiny (karbonyl na uhlíku 4 a halogenmethyl) se zde přetahují o elektronovou hustotu. V případě nízké elektronegativity halogenu, například u jodu, tedy dochází k tomu, že karbonyl přitáhne elektronovou hustotu z dvojně vazby blíže k sobě, jelikož efekt halogenu již není tak silný, aby tomu zabránil. Tento argument tedy potvrzuje, že u jodmethylu bude přesun elektronové hustoty k halogenu nejmenší.

U tohoto pozorovaného jevu tedy můžeme poznamenat, že má stejného původce, jako jev pozorovaný na karbonylových uhlících (tedy lepší přesun elektronové hustoty k nebo od halogenu při jeho vytočení mimo rovinu molekuly). To znamená, že při vytočení halogenu mimo rovinu molekuly zkrátka dochází k vytvoření interakce mezi halogenem a zbytkem molekuly.

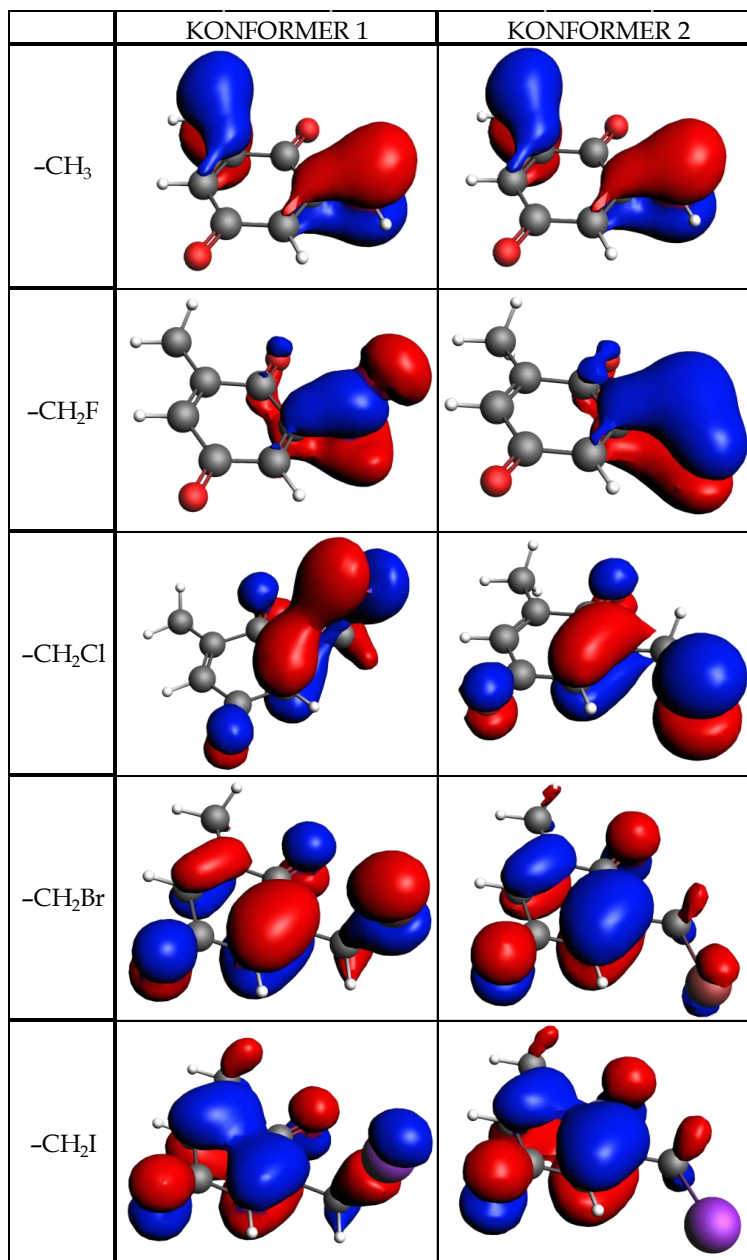
Důležitý poznatek, který přineslo zkoumání procentuálních příspěvků na dvojných vazbách cyklu, je ten, že dle výše získaných dat a jejich interpretací, se daná interakce halogenu a zbytku molekuly jeví svým charakterem jako π interakce.

Důkaz tohoto tvrzení bychom mohli hledat mezi obsazenými MO, kde hledáme takový MO, ve kterém bude přímá interakce mezi halogenem a přes prostor sousedící dvojnou vazbou.

4.2.3 Efekt halogenu na elektronovou strukturu

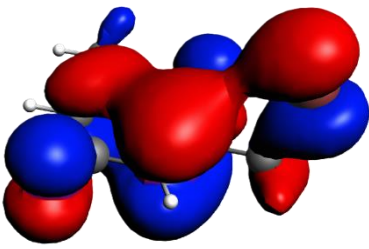
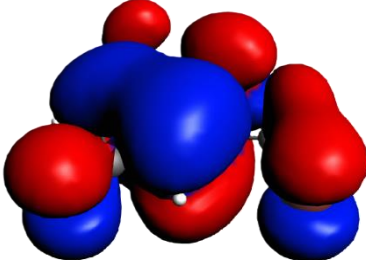
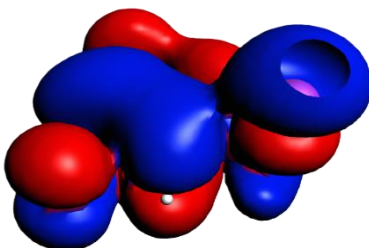
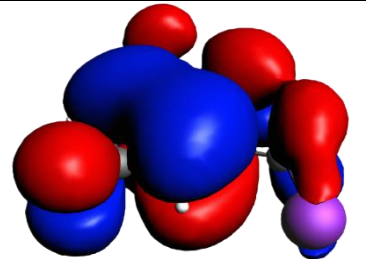
Podrobnější rozbor složení jednotlivých LUMO a jasné definování pozorovaných jevů prokázalo, že při vytočení halogenu mimo rovinu dochází k efektu, který způsobuje odtah elektronové hustoty směrem k halogenu.

To můžeme pozorovat u některých obsazených MO, na kterých bude pozorovatelná interakce mezi halogenem a π vazbou tvořenou mezi atomy 5 a 6.



Obrázek 48: Obsazené orbitály s diskutovanou interakcí

Skutečně nalezneme mezi obsazenými MO takové, které nesou přímou interakci mezi halogenem a přes prostor nejbližší dvojnou vazbou hlavního cyklu. V případě brommethylu a jodmethylu jako substituentů sice na první pohled takovou interakci laloků orbitalu pozorovat nemůžeme (pouze shodu znamének orbitalu na halogenu a dvojně vazbě), ale při vhodném nastavení izoplochy lze skutečně pozorovat interakci podobnou interakcím v případě substituentů -CH₂F a -CH₂Cl, (obrázek 49).

	KONFORMER 1	KONFORMER 2
-CH ₂ Br	 IZOPLOCHA 0,02 $e \cdot a_0^{-1}$	 IZOPLOCHA 0,01 $e \cdot a_0^{-1}$
-CH ₂ I	 IZOPLOCHA 0,007 $e \cdot a_0^{-1}$	 IZOPLOCHA 0,01 $e \cdot a_0^{-1}$

Obrázek 49: Obsazené orbitály s diskutovanou interakcí substituentů -CH₂Br a -CH₂I při vhodně upravené izoploše.

Máme tedy důkaz pro tvrzení, že při natočení halogenu mimo rovinu dochází k interakci přímo mezi halogenem a dvojnou vazbou mezi atomy 3 a 5, a halogen tak může přitahovat elektronovou hustotu z hlavního cyklického řetězce molekuly.

Povšimněme si též, že interakce má charakter skutečně podobný π interakci.

Pokud tedy vezmeme v potaz obecný fakt, že elektrony v π soustavě jsou dobře pohyblivé a že v případě natočení halogenu mimo rovinu molekuly působí halogen přímo na kostru molekuly pseudo- π interakcí přes prostor (tzv. *through-space interaction*), musíme nutně dojít k závěru, že právě tvorbou můstku přes prostor dochází k lepšímu odtahu elektronové hustoty směrem k halogenu.

Zde je ale více než nutné podotknout, že nelze v žádném případě uvažovat, že by halogen mohl působit běžným mezomerním efektem. Nelze totiž rozkreslit rezonanční struktury tak, aby splňovaly vaznost přítomných prvků (došlo by např. k vytvoření pětivazného uhlíku). Pokusme se tento jev vysvětlit pomocí jiných základních principů organické chemie.

Nabízí se nám dvě možnosti, které mohou vést ke vzniku jevu:

- ◆ První možností je, že se jedná o jednoduchou interakci skrze prostor (čili ne po vazbách) a že síla této interakce klesá s elektronegativitou. A právě s klesající elektronegativitou by se zesílilo působení karbonylu na dvojnou vazbu svým záporným mezomerním efektem. Představit by se tento případ dal na již výše zmíněné přetahované, kde je jeden konec halogen, druhý karbonyl a vzájemně se přetahují o elektronovou hustotu na dvojnou vazbu.
- ◆ Druhá možnost je poněkud komplikovanější. Víme, že polarizovatelnost vazby *uhlík-halogen* roste od fluoru k jodu. Zároveň s tímto tedy roste i možnost odštěpení halogenu. Pokud by k tomuto skutečně docházelo, vzniklý karbokation by mohl být stabilizován přísunem elektronové hustoty z dvojnou vazby. Tím by tedy byla oslabována dvojná vazba a zároveň by to vysvětlovalo, proč oslabení dvojnou vazby roste směrem k jodu.

Ačkoliv byla *through-space interaction* popsána např. Roaldem Hoffmannem (15), v případě halogenmethylů nejspíše vyžaduje další, hlubší, výzkum.

Výše v textu byl opomíjen methyl jako substituent. Z obrázku 48 vidíme, že methyl bude též interagovat s dvojnou vazbou. Alkyly obecně mají na soustavu dvojných vazeb donorní vliv (14). V tomto případě by se dalo usuzovat, že se tak děje prostřednictvím hyperkonjugace. Dvojná vazba je tak stabilizována přesunem elektronové hustoty z methylu.

4.3 Shrnutí pozorování

Z popsaných pozorování a z nich vyplývajících poznatků tedy víme, že i vytočení halogenu mimo rovinu molekuly způsobí vcelku velké změny na rozložení elektronové struktury.

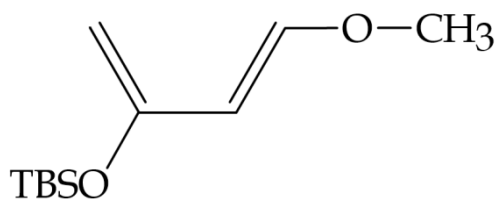
Při vytočení halogenu totiž dochází k jevu, který způsobuje, že směrem od fluoru k jodu je dvojná vazba mezi atomy 3 a 5 oslabována, a mění se i procentuální příspěvky na karbonylových uhlících.

V rámci kontrolního substituentu – methylu – byl též potvrzen způsob donority alkylů, tedy že vlivem hyperkonjugace je elektronová hustota tlačena směrem do dvojně vazby.

Podstata jevu projevujícího se u halogenmethylů jako substituentů nebyla jednoznačně určena, ale byly navrženy dvě možnosti. Jedna přímočará, která daný jev vysvětluje na základě elektronegativity, druhá komplexnější, využívající poznatky o polarizovatelnosti vazby *uhlík-halogen* a stabilizaci karbokationtů.

Kromě čistě výzkumné hodnoty by výstup z této kapitoly mohl být i přínosem do organické syntézy, jelikož by navázáním halogenmethylu (a jeho správnou konformací) bylo možné vytvářet na alkenech centra pro nukleofilní atak.

Moderní organická chemie již zná i způsoby, jak dosáhnout konkrétního konformeru, čili by tohoto jevu mohlo být docíleno záměrně. Jako příklad si uveďme tzv. Danishefského dien, který, mimo to, že přítomné substituenty zajišťují vysokou elektronovou hustotu na dienu, kvůli objemným substituentům preferuje konformaci *s-cis* (16).

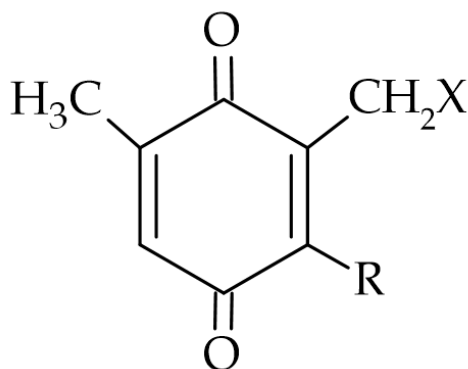


Obrázek 50: Danishefského dien

Obrázek 50 zobrazuje Danishefského dien, kde si můžeme všimnout dvou skupin (TBSO a methyloxy), které zvětšují strukturu dienu, čímž zajišťují, že se dien vyskytuje častěji v konformaci, jako je na obrázku, čili *s-cis*.

Podobně by se mohlo docílit chtěného vytočení halogenu u 6-halogen-2-methyl-*p*-benzochinonů mimo rovinu molekuly. V tomto případě by se ale muselo přihlídnout k tomu, aby zvolená skupina výrazně neovlivňovala rozložení elektronové hustoty, tj. aby nenarušovala vliv „aktivovaného“ halogenmethylu.

Opět si tento případ ilustrujme pomocí obrázku 51. Za X dosadíme libovolný halogen (F, Cl, Br, I) a za R objemnou skupinu, která téměř vůbec, nebo jen velmi málo, mění rozložení elektronové hustoty na substituovaném *p*-benzochinonu. Tím docílíme vytočení halogenu mimo rovinu molekuly a „aktivujeme“ halogenmethylovou skupinu.



Obrázek 51: Návrh obecné struktury substituovaného *p*-benzochinonu s aktivovaným halogenmethylem

5 Závěr

Tato práce poskytla pojednání zejména o elektronové hustotě v různě substituovaných methyl-*p*-benzochinonech, které jako reaktanty vystupovaly v Dielsově-Alderově reakci.

Zmíněná reakce byla motivací práce, jelikož je součástí přelomové 24krokové syntézy biologicky aktivního forskolinu, ale poskytuje dva izomerní produkty v různém poměru, podle toho, jaké substituenty nese jeden z reaktantů.

Původním předpokladem bylo, že rozborem orbitalů LUMO bychom měli být schopni předpovědět konkrétní poměry produktů. Studium orbitalů LUMO methyl-*p*-benzochinonů ale dokázalo pouze odhadnout trend růstu poměru izomerních produktů. Výjimku tvořil 6-jodmethyl-2-methyl-*p*-benzochinon, u kterého se vypočítaná data neshodovala s růstem poměrného zastoupení jednotlivých izomerů jako produktů. Tuto výjimku jsme byli schopni odůvodnit na základě základních chemických faktů.

Čistě studiem elektronové struktury v orbitalech LUMO jsme tedy schopni zjistit, který ze dvou izomerních produktů bude jako produkt reakce zastoupen více a jaký bude přibližný trend růstu poměru izomerních produktů.

Ve třetí kapitole jsme tedy shledali, že jsme schopni hrubé předpovědi poměrů produktů a případné výjimky můžeme odůvodnit základními chemickými fakty (např. velikostí atomu daného prvku, elektronegativitou, atd.). Též jsme dospěli k závěru, že konkrétní předpověď poměrů izomerních produktů bude velice obtížná vzhledem k nutnosti kvantifikace různých vlivů (koncentrace, teplota nebo i kvantifikace překryvu atd.), které působí na reakci. O to se nyní snaží RNDr. Erik Kalla v rámci své disertační práce.

Dalším důležitým zjištěním této práce je, že halogenmethylová skupina nepůsobí nutně jen záporným indukčním efektem, ale může způsobit i výrazně silnější odtah elektronové hustoty (než jaký pozorujeme v případě běžného záporného indukčního efektu) jejím vhodným natočením vůči zbytku molekuly.

Zjistili jsme, nejen jaký je přibližný trend růstu poměru izomerních produktů, ale i co stojí za daným charakteristickým rozložením elektronové hustoty na dienofilu v případě natočení halogenmethylového substituentu do takové orientace, v jaké vystupuje v tranzitních stavech s nejmenší energetickou bariérou.

Při rozboru vlivu působení halogenmethylové skupiny na zbytek molekuly jsme došli k závěrům, že je pro organického chemika velmi klíčové uvažovat vhodné geometrické uspořádání dané molekuly. Rozbor geometrie molekuly (a nejen geometrie), můžeme provést pomocí dnes již rozšířených kvantově-chemických výpočtových metod a programů. V této práci byl např. použit program Amsterdam Density Functional, který pracuje na základě teorie funkcionálu hustoty (DFT), kterou se zabývá oddíl 2.5.

Nutným vedlejším výstupem této práce je, že pokud chceme v rámci zvláště organické syntézy dosáhnout co největšího, nejrychlejšího a nejúčinnějšího posunu vpřed, je žádoucí propojit empirická zjištění s moderními kvantově-chemickými, ale i jinými metodami.

Výše uvedené může pomoci pochopit nejen podstatu daného děje, ale pomoci např. při návrhu nových syntetických cest, neboť kvantově-chemické výpočetní programy jsou jednoduchým nástrojem, kterým takové cesty můžeme modelovat. Dostáváme se tak tedy zpět do kapitoly *Úvod*. Konkrétně k poznatku, že chemickou reakcí rozumíme změnu rozložení elektronů, přičemž takovou změnu je schopna popsat kvantová chemie.

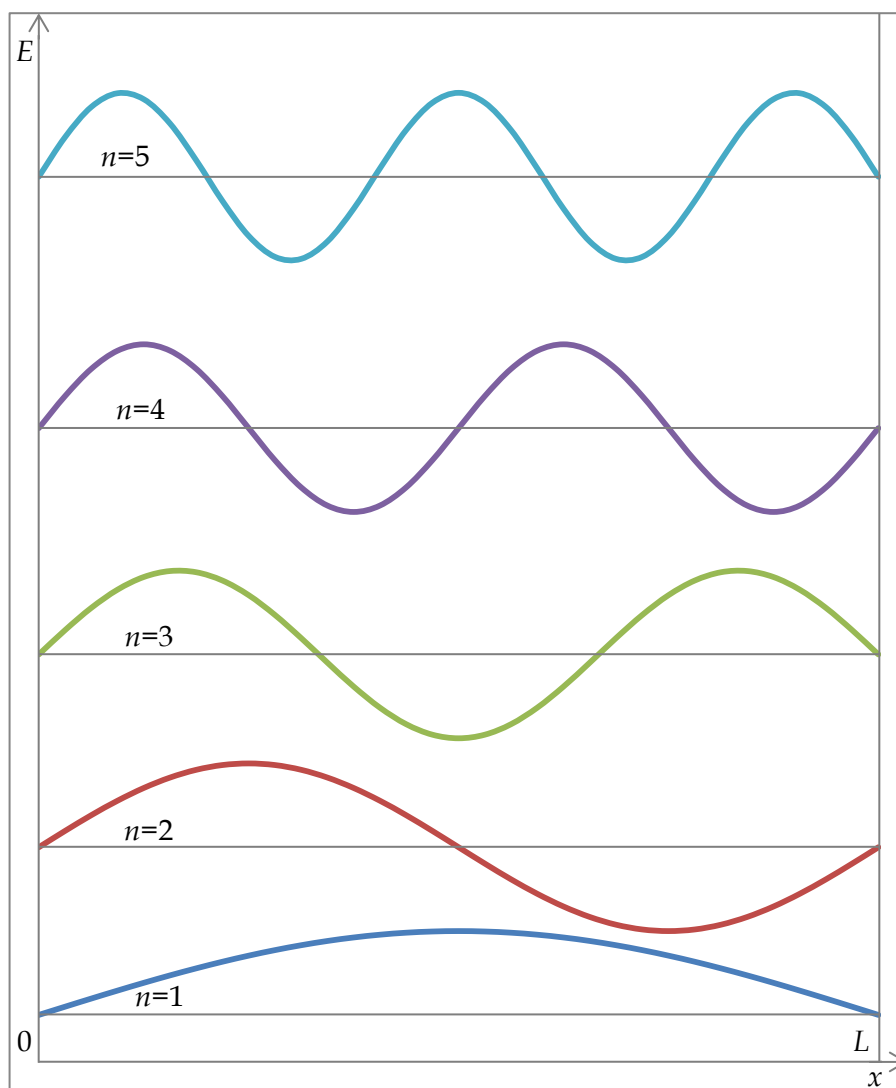
6 Dodatek

Dodatek slouží k mírnému rozšíření čtenářových vědomostí. Slouží jako rozšíření 2. kapitoly, kde nebyla různá témata detailně rozváděna, jelikož to nebylo účelem práce. Dodatek sestává celkem ze dvou částí.

1. Vyřešíme *problém částice v nekonečně hluboké potenciálové jámě*.
2. Znáznorníme překryv orbitalů skrze grafy funkcí.

6.1 Částice v nekonečně hluboké potenciálové jámě

Podívejme se tedy na *problém částice v nekonečně hluboké potenciálové jámě*. Naším cílem je jednak zjistit tvar vlnové funkce a jednak odvodit její energii.



Obrázek 52: Jednotlivé energetické hladiny částice v nekonečně hluboké potenciálové jámě

Obrázek 52 zobrazuje křivky vlnových funkcí pro různé hladiny kinetické energie částice, která se nachází pouze mezi body 0 a L . V tomto případě řešíme problém, kdy částice nemá žádnou potenciální energii. Tu tedy můžeme vyjmout ze Schrödingerovy rovnice, která bude nyní vypadat takto (17):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2\psi}{dx^2} = E \cdot \psi$$

Námi zkoumaná částice se ale může pohybovat po hladinách kinetické energie, které jsou jasně dány **hlavním kvantovým číslem** n (17).

Je třeba podotknout, že křivky zde značí tvar funkce, ale **nemají** souvislost s energií na ose y (energie neroste/neklesá zároveň s křivkou). Energie na ose y značí to, že jednotlivé funkce mají svoji danou energii (veličina E ve Schrödingerově rovnici).

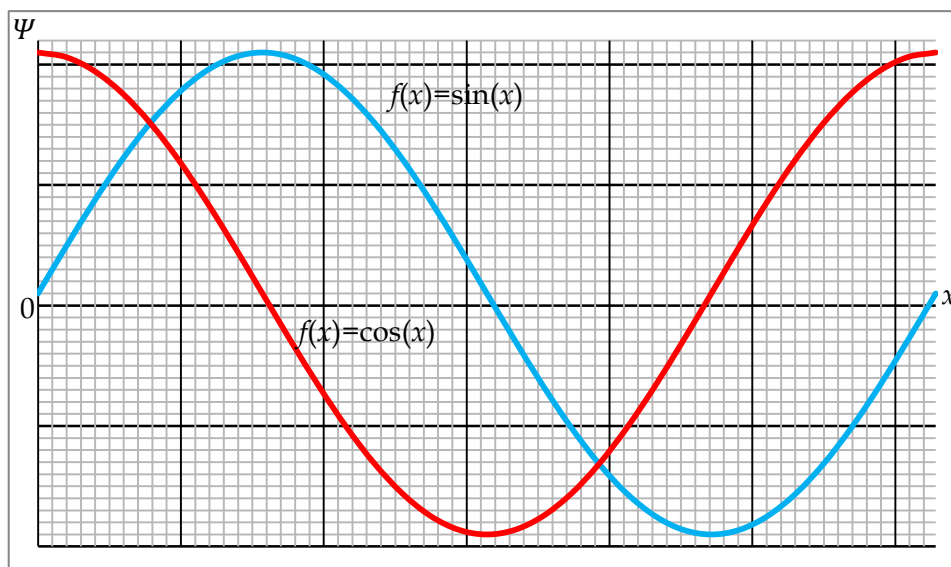
Všimněme si tří podstatných věcí. Funkce začíná i končí v nule. Čím více průsečíků s osou x (tzv. uzlové roviny) funkce má, tím vyšší jí náleží energie. Neexistuje funkce, která by měla nulovou kinetickou energii (viz odsazení funkce na hladině 1).

Řešení rovnice hledáme ve tvaru (17):

$$\psi(x) = A \cdot \sin kx + B \cdot \cos kx$$

Pokud ale víme, že funkce začíná i končí v nule, nemůže se na tvaru funkce podílet kosinus, který naopak začíná i končí v hodnotě 1 (obrázek 53).

Funkce musí začínat i končit v nule, jelikož jedině tak se částice bude nacházet v rámci mezi nekonečně hluboké potenciálové jámy.



Obrázek 53: Funkce sinus a funkce kosinus

To, že v rovnici nebude vystupovat kosinus, lze dokázat i matematicky. Pokud víme, že v bodě $x = 0$ je:

1. $\Psi(0) = 0$
2. $\sin(0) = 0$
3. $\cos(0) = 1$

Můžeme tedy sestavit rovnici:

$$\Psi(0) = A \cdot \sin(0) + B \cdot \cos(0)$$

$$0 = 0 + B \cdot 1$$

$$0 = B$$

Pokud je tedy $B = 0$, pak kosinus v rovnici můžeme zanedbat. Vlnová funkce má tedy tvar:

$$\Psi(x) = A \cdot \sin(kx)$$

Pro názornější zápis budeme pracovat pouze se značením $A \cdot \sin(kx)$. Čtenář bude z výše uvedené rovnice vědět, že se tento výraz rovná naší vlnové funkci.

Nyní zbývá pouze zjistit konstanty A a k .

Dvě klíčové podmínky jsou::

1. $A \cdot \sin(0) = 0$
2. $A \cdot \sin(L) = 0$

Je nepřijatelné, aby se konstanta A rovnala nule, jelikož by byla funkce všude nulová. Z těchto dvou podmínek ale lze zjistit podobu konstanty k , přičemž nám k tomu dopomohou základní vlastnosti funkce sinus.

Funkce sinus je nulová vždy při celočíselných násobcích π . Za k tedy dosadíme $n\pi$, přičemž tak splníme podmínku, aby byla funkce v bodě 0 rovna 0. Nyní již musíme vyhovět druhé podmínce, aby byla funkce v bodě L rovna 0. Výraz $n\pi$ zkrátka vydělíme L , které se v případě $x = L$ jednoduše vykrátí z výrazu. Získáme tedy předpis funkce:

$$\Psi(x) = A \cdot \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

Z takového předpisu ale nelze určit konstantu A , kterou nazvěme normovací konstantou. Vzpomeňme si ale, že integrál přes celý prostor (zde v rámci délky λ) čtverce přijatelné vlnové funkce musí být roven 1, jinými slovy, částice s přijatelnou vlnovou funkcí se musí někde nacházet. Zapišeme to takto:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^2(x) dx = 1$$

$$\int_0^L A^2 \cdot \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx = 1$$

$$A^2 \cdot \int_0^L \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx = 1$$

Pro čtverec sinu ale neexistuje tabelovaný integrační vzorec. Musíme jej tedy upravit. Učiníme tak pomocí základních goniometrických vzorců:

$$\sin^2(x) = 1 - \cos^2(x)$$

$$\cos^2(x) = \cos(2x) + \sin^2(x)$$

$$\Downarrow$$

$$\sin^2(x) = 1 - (\cos(2x) + \sin^2(x))$$

$$\sin^2(x) = 1 - \cos(2x) - \sin^2(x)$$

$$2\sin^2(x) = 1 - \cos(2x)$$

$$\sin^2(x) = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \cdot \cos(2x)$$

$$\Downarrow$$

$$A^2 \cdot \int_0^L \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx = 1$$

$$A^2 \cdot \int_0^L \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \cdot \cos\left(2 \cdot \frac{n\pi x}{L}\right)\right) dx = 1$$

$$\underbrace{A^2 \cdot \int_0^L \frac{1}{2} dx}_{I_1} - \underbrace{A^2 \cdot \int_0^L -\frac{1}{2} \cdot \cos\left(2 \cdot \frac{n\pi x}{L}\right) dx}_{I_2} = 1$$

Pro jednoduchost nyní oddělme integrál 1 (I_1) a integrál 2 (I_2) a spočítejme je bez normovací konstanty A . Když totiž zjistíme tvary integrálů a sečteme je, dostaneme jednoduchou rovnici, ze které snadno vyjádříme A .

$$(A^2 \cdot I_1) - (A^2 \cdot I_2) = 1$$

První integrál lze vyřešit jednoduše:

$$I_1 = \int_0^L \frac{1}{2} dx$$

$$I_1 = \frac{1}{2} x \Big|_0^L$$

$$I_1 = \frac{1}{2} \cdot L - \frac{1}{2} \cdot 0$$

$$I_1 = \frac{L}{2}$$

Druhý integrál již musíme řešit pomocí substituční metody nebo podle metody *per partes*. V této práci bylo integrováno substituční metodou¹⁰:

$$I_2 = \int_0^L -\frac{1}{2} \cdot \cos\left(2 \cdot \frac{n\pi x}{L}\right) dx$$

$$I_2 = -\frac{1}{2} \cdot \int_0^L \cos\left(2 \cdot \frac{n\pi x}{L}\right) dx$$

¹⁰ Jak její název napovídá, substituční metoda spočívá v nahrazení složitější funkce jednodušší, který lze snadno integrovat. Souvisí s tím ale nutnost použití jiných diferenciálů (zde to byla záměna dx za dt) a v případě určitých integrálů i změna integračních mezí (zde se namísto integrace od 0 do L integrovalo od 0 do $2n\pi$). Všechny tyto změny jsou ale uvedeny mezi rovnými čarami vystupujícími v rovnici (podobně jako integrační meze), čili je zde zřetelně uvedeno, co, a jakým způsobem, se mění.

$$\begin{aligned}
-\frac{1}{2} \cdot \int_0^L \cos\left(\frac{2n\pi x}{L}\right) dx &= \left. \frac{2n\pi x}{L} = t \right| \left. x=0 \rightarrow t=0 \right| \\
&= \left. \frac{2n\pi}{L} dx = dt \right| \left. x=L \rightarrow t=2n\pi \right| = \\
&= -\frac{1}{2} \cdot \int_0^{2n\pi} \cos(t) \frac{L}{2n\pi} dt = -\frac{1}{2} \cdot \frac{L}{2n\pi} \cdot \int_0^{2n\pi} \cos(t) dt = \\
&= -\frac{L}{4n\pi} \cdot \sin(t) \Big|_0^{2n\pi} = -\frac{L}{4n\pi} \cdot (\sin(0) - \sin(2n\pi)) = -\frac{L}{4n\pi} \cdot 0 = 0
\end{aligned}$$

$$I_2 = 0$$

Když dosadíme námi spočítané výrazy do původní rovnice, pak snadno vyjádříme normovací konstantu A :

$$\left(A^2 \cdot \frac{L}{2}\right) - (A^2 \cdot 0) = 1$$

$$A^2 \cdot \frac{L}{2} = 1$$

$$A^2 = \frac{2}{L}$$

$$A = \sqrt{\frac{2}{L}}$$

Nyní, když známe obě konstanty, známe i tvar předpisu vlnové funkce, který tedy vypadá takto:

$$\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

Pro zjištění energie využijeme Schrödinegrovu rovnici (17). Budeme též potřebovat alespoň základní znalosti o derivacích¹¹:

$$\begin{aligned}
 -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2\Psi}{dx^2} &= E \cdot \Psi \\
 -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2 \sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)}{dx^2} &= E \cdot \sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \\
 -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2}{dx^2} \cdot \sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) &= E \cdot \sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \\
 -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d}{dx} \cdot \frac{n\pi}{L} \cdot \sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right) &= E \cdot \sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \\
 -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 \cdot \sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \left(-\sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)\right) &= E \cdot \sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \\
 \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 \cdot \sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) &= E \cdot \sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \\
 E &= \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2
 \end{aligned}$$

Vztah můžeme ještě zjednodušit rozeptáním redukované Planckovy konstanty (\hbar) (17):

$$\begin{aligned}
 E &= \frac{h^2}{2m \cdot 4\pi^2} \cdot \frac{n^2 \pi^2}{L^2} \\
 E &= \frac{h^2 n^2}{8mL^2}
 \end{aligned}$$

Energie částice je tak závislá na kvantovém čísle, jak uvádí obrázek 52.

Vidíme tedy, že i když se pohybujeme v rámci středoškolské, nebo jen mírně rozšířené matematiky, jsme schopni vyřešit Schrödinegrovu rovnici pro částici, jež se pohybuje v jednom směru a v ohraničeném prostoru. Pokud bychom chtěli řešit problém ještě složitější, existuje např. *problém harmonického oscilátoru*, jenž je možno dohledat v patřičné literatuře nebo na internetu.

¹¹ Vzorce pro derivaci lze dohledat v téměř každých dobrých tabulkách nebo na internetu.

Vztah můžeme ještě vylepšit a můžeme nahradit číslo L vlnovou délkou (λ). Lze tak učinit jednoduchou úvahou. Podívejme se znovu na obrázek 52. Nyní již víme, že se jedná o funkci sinus. Vlnová délka není ale nic jiného než délka jedné periody dané funkce, potažmo vlny (18). Perioda, resp. vlnová délka, funkce sinus sestává z opsání jedné vlny nad osou x a jedné vlny pod osou x . Když tedy vůči sobě porovnáme jednotlivé energetické hladiny, zjistíme, že pro jednotlivá n platí:

$$n = 1 \rightarrow L = \frac{\lambda}{2}$$

$$n = 2 \rightarrow L = \lambda$$

$$n = 3 \rightarrow L = \frac{3\lambda}{2}$$

...

Souhrnně tedy můžeme zapsat, že:

$$L = \frac{n\lambda}{2}$$

Po dosazení do rovnice pro výpočet energie dostaneme:

$$E = \frac{h^2 n^2}{8mL^2}$$

$$E = \frac{4h^2 n^2}{8mn^2\lambda^2}$$

$$E = \frac{h^2}{2m\lambda^2}$$

Obdobně samozřejmě můžeme dosadit i do předpisu vlnové funkce částice:

$$\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

$$\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \sin\left(\frac{n\pi x n \lambda}{2}\right)$$

$$\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \sin\left(\frac{n^2 \pi \lambda x}{2}\right)$$

Vidíme, že energie částice klesá s rostoucí vlnovou délkou. Jedná se tedy o nepřímou úměru. V praxi tato skutečnost vypadá tak, že zatímco mikrovlnné záření nám bezpečně zahřeje jídlo, rentgenovým zářením jsme schopni daný pokrm ionizovat – přinutit elektrony, aby opustily atom.

6.2 Překryv orbitalů jako překryv vlnových funkcí

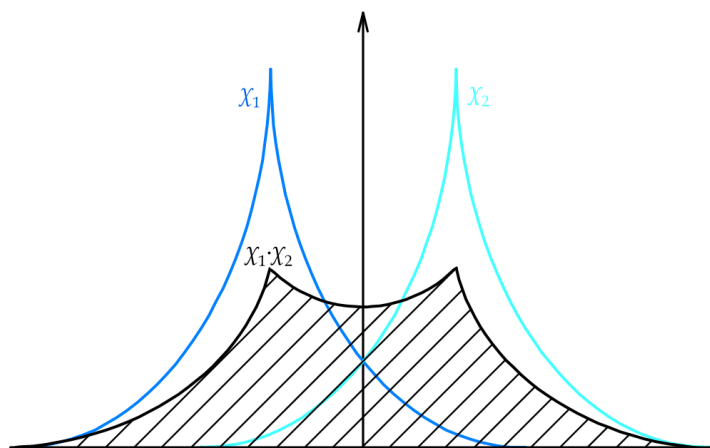
Jak bylo zmíněno v oddílu 2.2, při skutečných výpočtech počítáme s elektrony, které se pohybují ve třech směrech. Je obtížné tuto situaci názorně předvést, proto nyní pohyb elektronu ve třech směrech zanedbáme a přiblížíme si pojem *překryv* pomocí grafů jednorozměrných vlnových funkcí.

Překryv v jednom rozměru lze vyjádřit i matematicky (8):

$$S_{1,2} = \int_{-\infty}^{\infty} \chi_1 \cdot \chi_2 \, d\tau$$

Vidíme, že když spočítáme určitý integrál součinu dvou interagujících vlnových funkcí (χ_1 a χ_2), tak získáme hodnotu překryvu $S_{1,2}$.

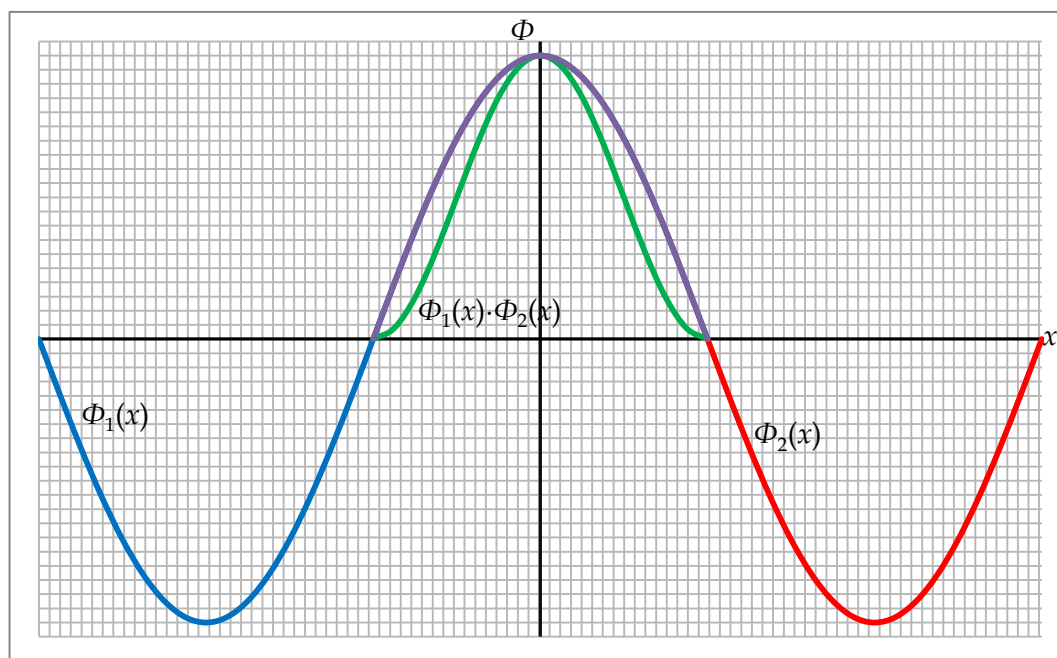
Překryv se typicky zobrazuje na grafech exponenciál (obrázek 54). Jelikož je překryv integrál, znázorňuje jeho hodnotu vyšrafovaná plocha pod černou křivkou. V tomto případě vidíme, že spolu interagují souhlasná znaménka, a tak je překryv kladný.



Obrázek 54: Graf kladného překryvu vlnových funkcí pomocí exponenciál

I když orbitaly ve skutečnosti takový tvar nemají, znázorníme si jejich překryv pomocí sinusovek. Začátečníkovi v poli kvantové chemie to bude jistě bližší.

Aby byl graf přehledný, není zde vyšrafována plocha integrálu překryvu. Je zde pouze křivka funkce, jejíž integrací hodnotu překryvu získáme (součin orbitalů). Abychom tedy byli dále v textu přesní, hovoříme o **funkci překryvu**, což je právě funkce ve tvaru součinu orbitalů, které se překrývají.

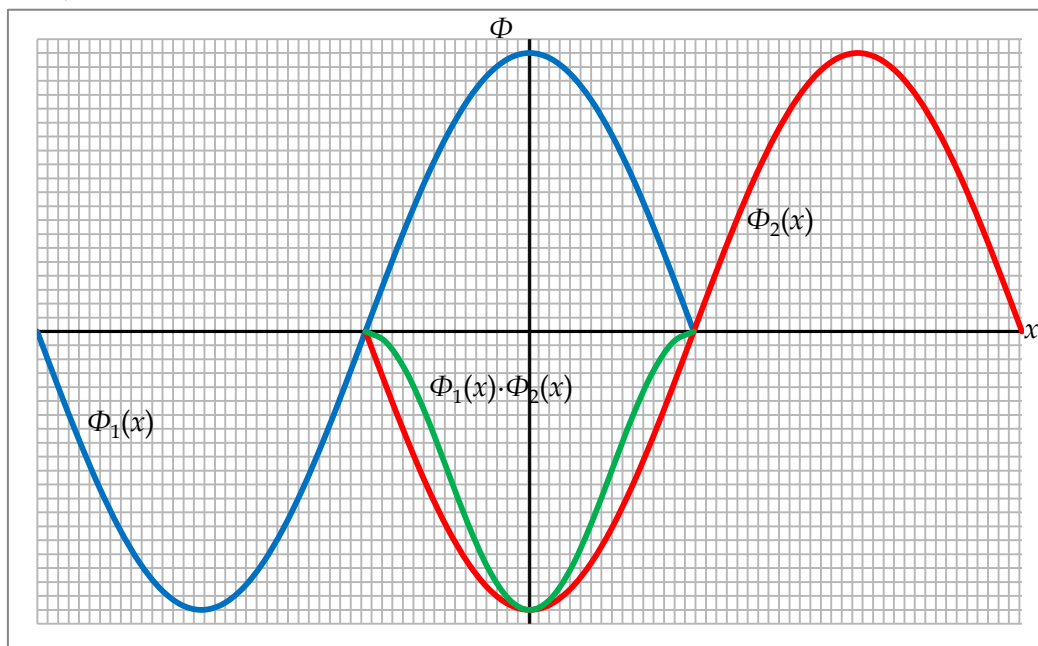


Obrázek 55: Graf kladného překryvu vlnových funkcí

V tomto případě se stejným znaménkem překrývají dvě sinusovky (Φ_1 a Φ_2), přičemž **fialovou** barvou je zde zaznačen úsek křivky, který mají vlnové funkce společný.

V tom samém úseku, kde je zaznačena fialová křivka, nabývá i **funkce překryvu** ($\Phi_1 \cdot \Phi_2$) nenulových hodnot. Všude jinde je samozřejmě hodnota překryvu nulová, jelikož se zde funkce Φ_1 a Φ_2 vůbec nepřekrývají. Graf též ukazuje, že integrál bude mít kladnou hodnotu, jelikož se křivka překryvu nachází nad osou x . V případě skutečné interakce by se tedy jednalo o vazebnou interakci (v případě obsazení elektrony) (5).

Podívejme se nyní na o, jak vypadá překryv záporný. Zobrazuje jej obrázek 56 a vidíme, že se jedná o interakci opačných znamének dvou vlnových funkcí (Φ_1 a Φ_2).

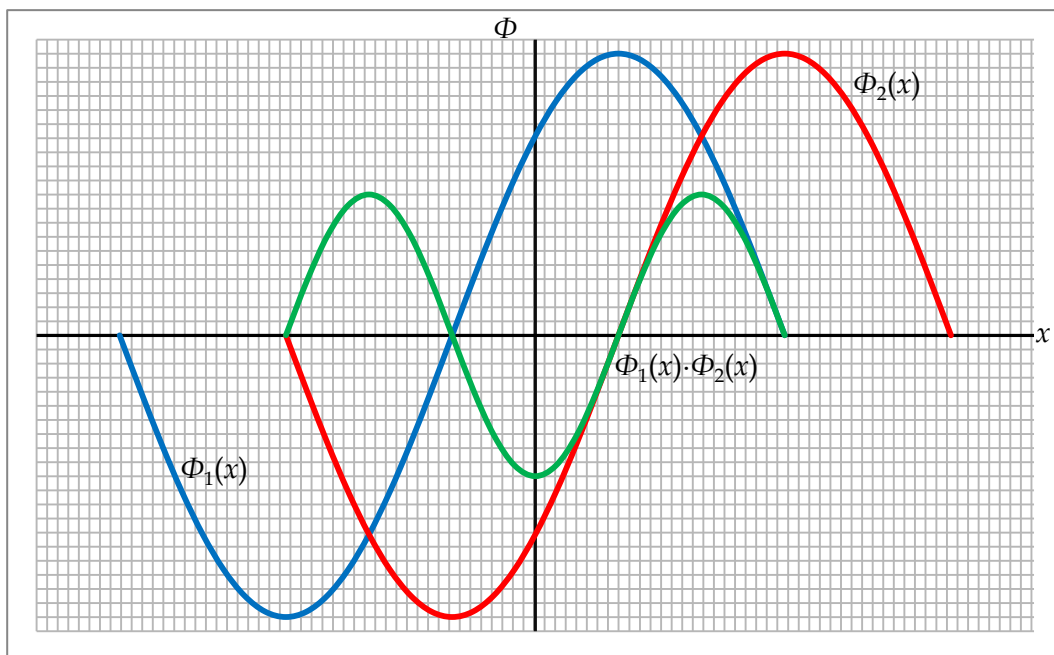


Obrázek 56: Graf záporného překryvu vlnových funkcí

Je zřejmé, že když spolu interagují dvě opačná znaménka dvou vlnových funkcí, výsledkem je opět nenulový **překryv** (nyní si představme plochu pod zelenou křivkou). Graf ale napovídá, že v tomto případě bude integrál záporný, jelikož se jeho křivka nachází pod osou x . Pokud by tedy orbitaly skutečně interagovaly a byly by obsazeny elektrony, jednalo by se o protivazbnou interakci (5).

Předvedme si ještě situaci, kdy se nejedná o takto jednoznačný překryv.

Obrázek 58 zobrazuje případ interakce funkcí Φ_1 a Φ_2 za vzniku funkce $\Phi_1 \cdot \Phi_2$. Nyní již se ale nejedná o tak jednoznačný případ, jako byl v předchozích grafech. Křivka **funkce odpovídající překryvu** zde celkem třikrát protíná osu x , přičemž má křivka dvě maximum nad osou x a jedno minimum pod osou x . Nebudeme zde matematicky určovat hodnotu integrálu, graf ale naznačuje, byť to pohledem funkcí Φ_1 a Φ_2 nemusí být hned zřejmé, že překryv bude mít kladnou hodnotu.



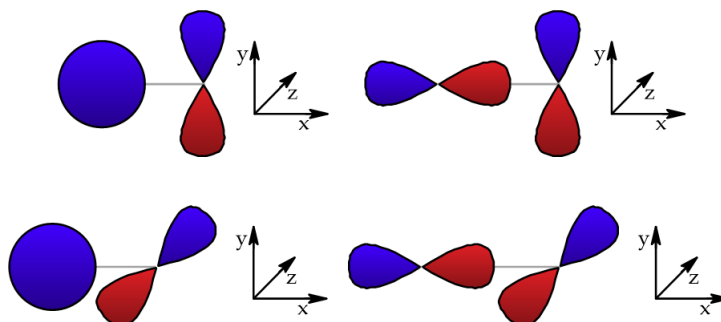
Obrázek 57: Graf překryvu vlnových funkcí

To můžeme odhadnout vzhledem k tomu, že jednotlivé plochy pod maximy a minima **funkce překryvu** mají dle grafu přibližně podobnou plochu, přičemž nad osou x jsou dva a pod osou x jeden. Z toho dokážeme vyvodit, že integrál bude kladný, jelikož je plocha pod minimem **funkce překryvu** kompenzována dvěma kladnými, které mají dohromady přibližně dvakrát větší plochu.

Posledním případem, který si zde předvedeme, je nulový překryv.

Jednou možností, kdy formálně nastává nulový překryv, je případ jednoho izolovaného orbitalu. Ten s žádným jiným neinteraguje, a dochází tak logicky k nulovému překryvu. V praxi se jedná buďto o samostatné atomy, nebo volné elektronové páry atomů v molekule (5).

Druhým případem, kdy dochází k nulovému překryvu, je interakce vlnových funkcí, které jsou vůči sobě kolmé. Představme si to na následujících interakcích:



Obrázek 58: Interakce s nulovým překryvem

Obrázek 59 již využívá kartézské soustavy, jak lze vyčíst z přítomnosti tří os – x , y a z . Jedná se tedy již o trojrozměrnou interakci.

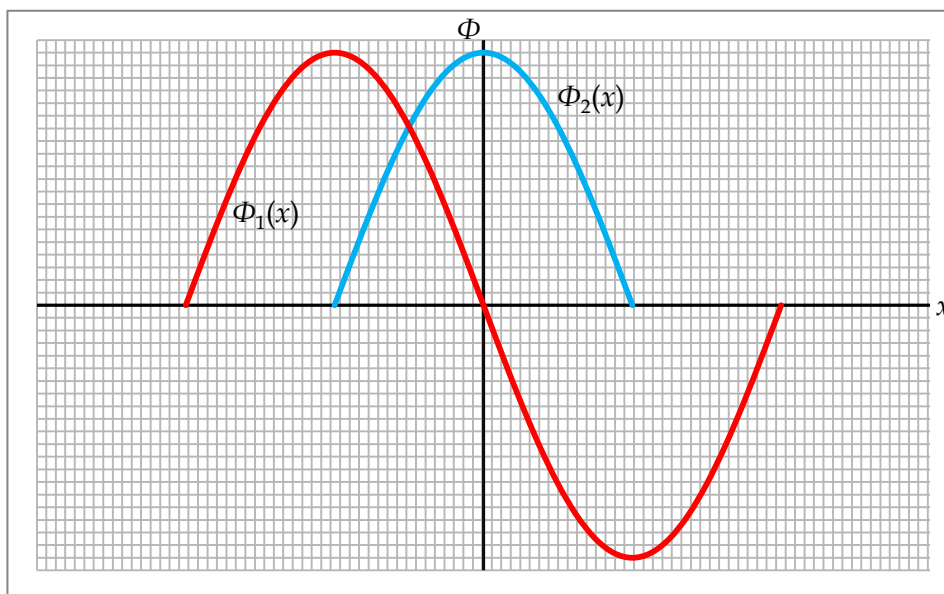
Tuto situaci lze ale převést i do běžné jednorozměrné soustavy, i když musíme o něco více zapojit naši fantazii.

Uvedeme si všechny interakce, které zobrazuje obrázek 59, nejdříve je však nutné uvést, co zde budeme myslet orbitalem „**tvaru**“ s a co orbitalem „**tvaru**“ p .

Jedná se o hrubé zjednodušení, nicméně v rámci účelu této části *Dodatku* je vhodné takto učinit pro lepší názornost situace.

Orbital „**tvaru**“ s má všude stejné znaménko. Můžeme jej tedy zapsat jako půl periody sinusovky (tzn. jeden „vrchol“ sinusovky, nehledě na postavení vůči ose x).

Orbital „**tvaru**“ p má dvě znaménka a jednu uzlovou rovinu, kde je nulová elektronová hustota. Můžeme jej tedy zapsat jako jednu periodu funkce sinus¹².



Obrázek 59: Křivky orbitalu tvaru s a tvar orbitalu tvaru p

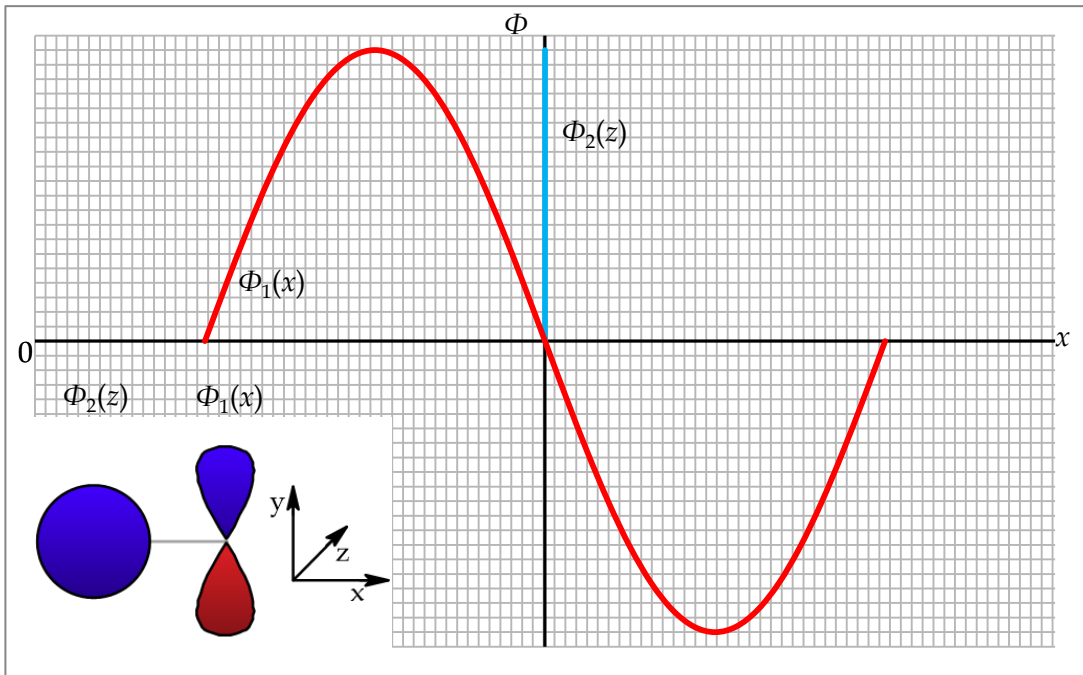
¹² Prosím, opět si uvědomme, že tato kapitola slouží k názornému rozšíření odborných obzorů čtenářů, kteří jsou nováčky na poli kvantové chemie, ba dokonce se s touto disciplínou seznámili až v rámci této práce. Proto je využito všeobecně známé funkce sinus, kterou lze velice dobře názorně upravovat pro dané potřeby.

Ve skutečnosti se samozřejmě běžně nesetkáme s orbitaly, které by byly takto symetrické, resp. měli takový prostý tvar, jako má funkce sinus.

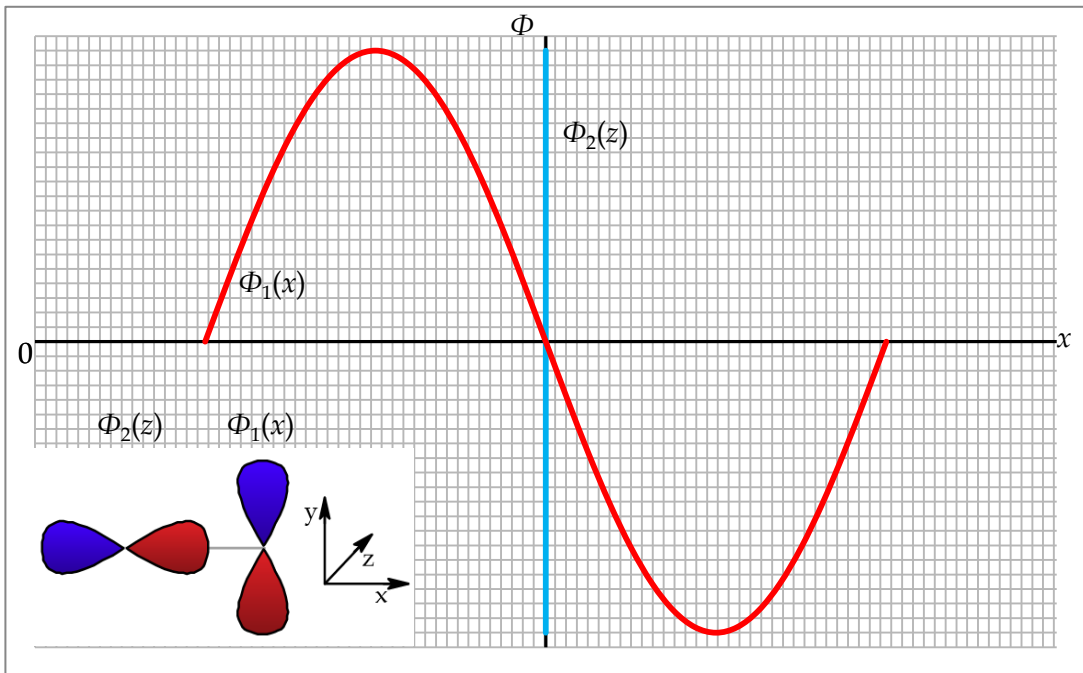
Pokud uvážíme, že jsou na sebe v případě nulového překryvu funkce kolmé, lze zaznamenat i jednotlivé případy (obrázek 59) do grafu.

Písmeno Φ v následujících grafech značí danou vlnovou funkci, přičemž ty jsou ještě mezi sebou rozlišeny číselně v dolním indexu. Φ_1 je buďto orbital tvaru p_y , nebo tvaru p_z , zatímco Φ_2 je buďto orbital tvaru s , nebo tvaru p_x . Orbital Φ_2 je vždy zaznačen modře v ose y , což znamená, že je kolmý k pomyslné rovině funkce Φ_1 .

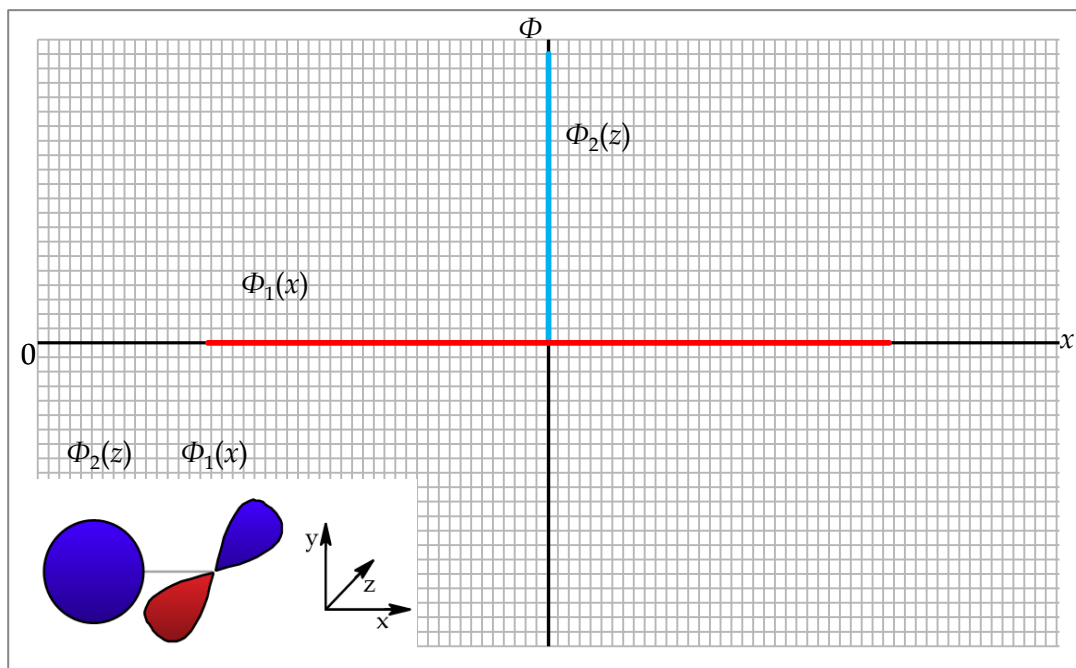
V každém grafu je též uvedena interakce, kterou graf zobrazuje. Konkrétně v levém dolním rohu, přičemž je zde ještě přidáno značení jednotlivých orbitalů (Φ_1 a Φ_2).



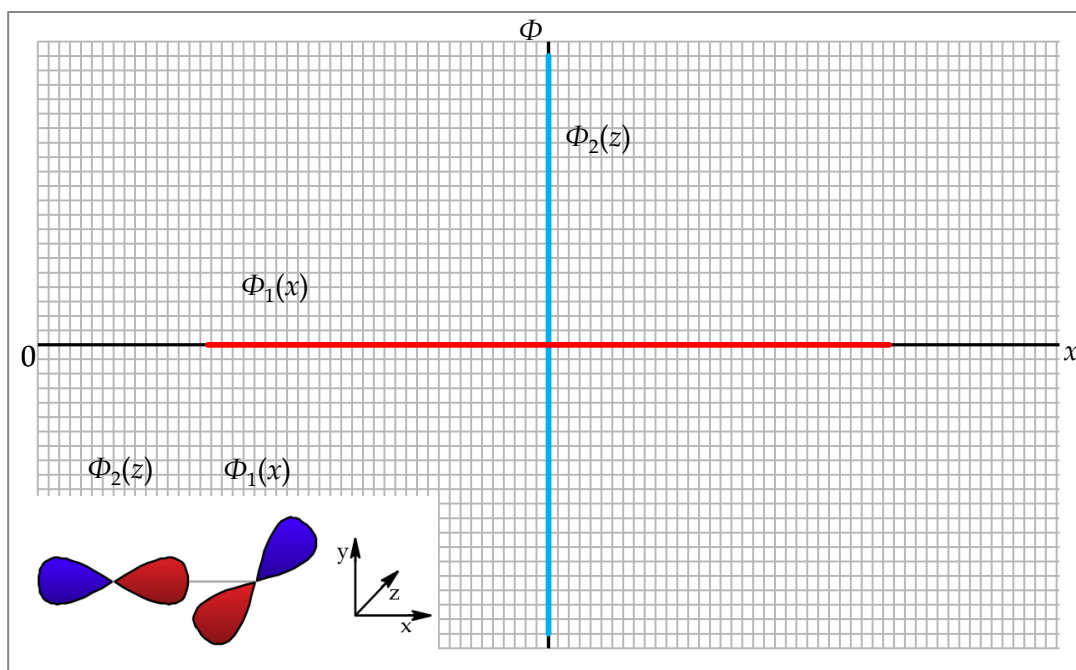
Obrázek 60: Graf nulového překryvu orbitalu s a orbitalu p_y



Obrázek 61: Graf nulového překryvu orbitalu p_x a orbitalu p_y



Obrázek 62: Graf nulového překryvu orbitalu tvaru s a orbitalu tvaru p_z



Obrázek 63: Graf nulového překryvu orbitalu tvaru p_x a orbitalu tvaru p_z

Je zřejmé, že jediným bodem, kde se funkce protínají, že nulový bod. Právě proto je i překryv nulovým.

Stejně jako v předchozím případě nastává interakce funkcí pouze v nulovém bodě. U obrázků 63 a 64 je orbital tvaru p položen do vodorovné roviny, ale jsou zachovány všechny jeho obecné vlastnosti (tvar sinusovky, dva vrcholy, prochází nulou).

Nulový překryv tedy značí nevazebnou interakci, čili interakci, která neposkytuje vazbu, ani ji nedestabilizuje (5).

V tomto oddílu jsme se tedy seznámili s tím, co je to překryv, resp. integrál překryvu.

Zabývali jsme se kladným i záporným překryvem, přičemž jsme si uvedli, k jakému typu interakce dané překryvy vedou.

Zvláštním případem byl nulový překryv. Jedná se o překryv, ke kterému může zdánlivě docházet. Ovšem znázornění v grafu (v praxi matematické operace) jasně říká, že takový překryv nemá na vazebné poměry v molekule vliv.

Názorné předvedení překryvu na vlnových funkcích by mělo též vést k lepšímu pochopení funkce znamének orbitalů.

7 Seznam zkratk

AO	atomový orbital
MO	molekulový orbital
DFT	<i>density functional theory</i> (teorie funkcionálu hustoty)
TS	tranzitní stav
FMO	<i>frontier molecular orbitals</i> (hraniční molekulové orbitaly)
HOMO	nejvyšší obsazený molekulový orbital
LUMO	nejnižší neobsazený molekulový orbital
ADF	Amsterdam Density Functional
TBSO	<i>tert</i> -buthyldimethylsilylether
EDG	<i>electron donating group</i> (elektron-donorní skupina)
EWG	<i>electron withdrawing group</i> (elektron-akceptorní skupina)
GTO	<i>Gaussian-type orbital</i> (orbitaly Gaussovského typu)
STO	<i>Slater-type orbital</i> (orbitaly Slaterového typu)

8 Seznam obrázků

Obrázek 1: Optické izomery thalidomidu.....	12
Obrázek 2: Vzorec forskolinu.....	13
Obrázek 3: Rovnice reakce dienofilu a dienu za vzniku dvou izomerů.....	13
Obrázek 4: Fyzikálně přijatelná vlnová funkce (zde funkce sinus x).....	16
Obrázek 5: Aplikace pravidel pro fyzikální přijatelnost vlnové funkce pro funkci sinus x . Modrá křivka je původní funkce sinus x , červená křivka je jejím čtvercem a zelená křivka její derivací.	17
Obrázek 6: Porovnání vodíkového „orbitalu“ s , vlevo s integrací menšího úseku Ψ^2 , vpravo s integrací většího úseku Ψ^2	20
Obrázek 7: Ilustrace překryvu orbitalů na přibližování izoploch p -orbitalů.....	21
Obrázek 8: Orbitaly typu s a p zároveň s kartézskou soustavou.....	23
Obrázek 9: Možné vazebné interakce AO typu s a p	24
Obrázek 10: Diagram MO molekuly vodíku.....	26
Obrázek 11: Interakce orbitalů typu s a p při různé energii.....	27
Obrázek 12: Spojitá reakční cesta, resp. dvě možné cesty.....	29
Obrázek 13: Porovnání rozdílů energií 1) mezi HOMO molekuly A a LUMO molekuly B 2) mezi LUMO molekuly A a HOMO molekuly B.....	30
Obrázek 14: Porovnání interakce <i>large-small</i> , <i>large-small</i> (vlevo) a <i>large-large</i> , <i>small-small</i> (vpravo).....	31
Obrázek 15: Schéma Dielsovy-Alderovy reakce ethylenu a buta-1,3-dienu.....	37
Obrázek 16: 1) vlevo suprafaciální interakce HOMO buta-1,3-dienu (nahore) s LUMO ethylenu 2) vpravo antarafaciální interakce HOMO jedné molekuly ethylenu (nahore) s LUMO druhé molekuly ethylenu.....	38
Obrázek 17: <i>s-cis</i> -1,3-butadien (vlevo) a cyklopentadien (vpravo).....	39
Obrázek 18: Etylen (vlevo) a p -benzochinon (vpravo).....	39
Obrázek 19: Studovaná Dielsova-Alderova reakce.....	41
Obrázek 20: Energie HOMO a LUMO dienofilů substituovaných halogenmethylou skupinou, pro první vlevo je substituce methylou skupinou (reference).....	41
Obrázek 21: Porovnání interakcí HOMO/LUMO pro substituci $-\text{CH}_3$ na dienofilu (reference).....	42
Obrázek 22: Porovnání interakcí HOMO/LUMO pro substituci $-\text{CH}_2\text{F}$ na dienofilu.....	42
Obrázek 23: Porovnání interakcí HOMO/LUMO pro substituci $-\text{CH}_2\text{Cl}$ na dienofilu.....	43
Obrázek 24: Porovnání interakce HOMO/LUMO pro substituci $-\text{CH}_2\text{Br}$ na dienofilu.....	43

Obrázek 25: Porovnání interakce HOMO/LUMO pro substituci -CH ₂ I na dienofilu	44
Obrázek 26: Číslování atomů dienofilu	45
Obrázek 27: LUMO dienofilu s vázaným substituentem -CH ₃	47
Obrázek 28: Vybrané obsazené MO dienofilu s vázaným substituentem -CH ₃ ..	48
Obrázek 29: LUMO dienofilu s vázaným substituentem -CH ₂ F	49
Obrázek 30: Vybrané obsazené MO s vázaným substituentem -CH ₂ F	50
Obrázek 31: LUMO dienofilu s vázaným substituentem -CH ₂ Cl	51
Obrázek 32: Vybrané obsazené MO dienofilu s vázaným substituentem -CH ₂ Cl	52
Obrázek 33: LUMO dienofilu s vázaným substituentem -CH ₂ Br	53
Obrázek 34: Vybrané obsazené MO dienofilu s vázaným substituentem -CH ₂ Br	54
Obrázek 35: LUMO dienofilu s vázaným substituentem -CH ₂ I	55
Obrázek 36: Vybrané obsazené MO dienofilu s vázaným substituentem -CH ₂ I ..	56
Obrázek 37: Rezonanční struktury 6-halogen-2-methyl- <i>p</i> -benzochinonu	57
Obrázek 38: Porovnání energií LUMO dienofilů s přímo vázaným halogenem ..	58
Obrázek 39: Porovnání rozdílů mezi procentuálními příspěvky atomů 3 a 5 v LUMO u dienofilů s přímo vázaným halogenem	58
Obrázek 40: Rezonanční struktury při uvážení záporného mezomerního efektu karbonylů	59
Obrázek 41: Porovnání rozdílů mezi procentuálními příspěvky atomů 3 a 5 v orbitalu LUMO	61
Obrázek 42: Porovnání poměrů procentuálních příspěvků atomu 5 ku atomu 3 u halogenmethylů jako substituentů	62
Obrázek 43: Rezonance octanu - aniontu odvozeného od kyseliny octové	66
Obrázek 44: Ilustrování stabilizace alkenů, zde 1-methyl-ethenu	67
Obrázek 45: Ilustrace stabilizace karbokationtu (zde ethylia) hyperkonjugací ...	67
Obrázek 46: Číslování atomů v dienofilu	68
Obrázek 47: Lewisovský popis efektu halogenu	74
Obrázek 48: Obsazené orbitály s diskutovanou interakcí	76
Obrázek 49: Obsazené orbitály s diskutovanou interakcí substituentů -CH ₂ Br a -CH ₂ I při vhodně upravené izoploše	77
Obrázek 50: Danishefského dien	79
Obrázek 51: Návrh obecné struktury substituovaného <i>p</i> -benzochinonu s aktivovaným halogenmethylem	80
Obrázek 52: Jednotlivé energetické hladiny částice v nekonečně hluboké potenciálové jámě	83
Obrázek 53: Funkce sinus a funkce kosinus	85
Obrázek 54: Graf kladného překryvu vlnových funkcí pomocí exponenciál	91

Obrázek 55: Graf kladného překryvu vlnových funkcí	92
Obrázek 56: Graf záporného překryvu vlnových funkcí	93
Obrázek 57: Graf překryvu vlnových funkcí	94
Obrázek 58: Interakce s nulovým překryvem.....	94
Obrázek 59: Křivky orbitalu tvaru s a tvar orbitalu tvaru p	95
Obrázek 60: Graf nulového překryvu orbitalu s a orbitalu p_y	97
Obrázek 61: Graf nulového překryvu orbitalu p_x a orbitalu p_y	97
Obrázek 62: Graf nulového překryvu orbitalu tvaru s a orbitalu tvaru p_z	98
Obrázek 63: Graf nulového překryvu orbitalu tvaru p_x a orbitalu tvaru p_z	98

9 Seznam tabulek

Tabulka 1: Gibbsovy energie pro dienofily	46
Tabulka 2: Procentuální příspěvky jednotlivých atomů v LUMO.....	47
Tabulka 3: Procentuální příspěvky jednotlivých atomů v LUMO.....	49
Tabulka 4: Procentuální příspěvky jednotlivých atomů v LUMO.....	51
Tabulka 5: Procentuální příspěvky jednotlivých atomů v LUMO.....	53
Tabulka 6: Procentuální příspěvky jednotlivých atomů v LUMO.....	55
Tabulka 7: Experimentálně zjištěné poměry izomerních produktů	63
Tabulka 8: Rozdíly procentuálních příspěvků karbonylových uhlíků v LUMO.	70
Tabulka 9: Procentuální příspěvky karbonylových uhlíků v LUMO u konformeru 2	70
Tabulka 10: Procentuální příspěvky karbonylových uhlíků v LUMO u konformeru 1	71
Tabulka 11: Rozdíly procentuálních příspěvků dvojných vazeb v LUMO	72
Tabulka 12: Procentuální příspěvky jednotlivých dvojných vazeb v LUMO u konformeru 2	73
Tabulka 13: Procentuální příspěvky jednotlivých dvojných vazeb v LUMO u konformeru 1	74

10 Použitá literatura

1. **Blaschke, G., a další, a další.** Chromatographische Racemattrennung von Thalidomid und teratogene Wirkung der Enantiomere. *Arzneim Forsch.* 1979, Sv. 29, 10, stránky 1640-1642.
2. **Chen, Jing-Yi, a další, a další.** Effect of Forskolin on Body Weight, Glucose Metabolism and Adipocyte Size of Diet-Induced Obesity in Mice. *Animals.* 1.. březem 2021, Sv. 11, 3, str. 645.
3. **Mateášová, Miriama.** *Analýza orbitálních interakcí v Diels-Alderových reakcích.* Brno : Masarykova univerzita, 2022.
4. **Lebl, Michal, a další, a další.** Nejnovější poznatky v chemii porkanových sloučenin. *Chemické listy.* 1. duben 1985, stránky 410-417.
5. **Atkins, Peter a de Paula, Julio.** *Physical Chemistry.* 8. New York : W. H. Freeman and Company, 2006. ISBN: 0-7167-8759-8.
6. **Einstein, Albert.** Concerning an Heuristic Point of View Toward the Emission and Transformation of Light. *American Journal of Physics.* 1965, Sv. 5, 33. Německý originál pochází z roku 1905 a vyšel v časopise *Annalen der Physik.*
7. **Housecroftová, Catherine E. a Sharpe, Alan G.** *Inorganic chemistry.* 4. Harlow : Pearson Education Limited, 2012. ISBN: 978-0-273-74278-4.
8. **Munzarová, Markéta.** *Didaktika kvalitativní teorie MO & pojem hypervalence (diplomová práce).* Brno : Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity v Brně, 1996.
9. **Fleming, Ian.** *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions.* místo neznámé : William Clowes & Sons, Limited, 1976. ISBN 0 471 01820 1.
10. **Zipse, Hendrik.** *Reactivity and Mechanism in Organic Chemistry.* 2. místo neznámé : Royal Society of Chemistry, 2023. ISBN 978 1 83916 743 0.
11. **Lowe, John P. a Peterson, Kirk A.** *Quantum Chemistry.* 3. místo neznámé : Elsevier Press, 2006. ISBN-13: 978-0-12-457551-6.
12. **Semrád, Hugo.** *Kvantově chemické studium mechanismu Z/E izomerizace dibrom(2-bromvinyl)boranu v rámci bromborace acetyleny.* Brno : Masarykova univerzita, 2022.
13. **Hohenberg, Pierre a Kohn, Walter.** Inhomogenous Electron Gas. *Physical Review.* 1964, Sv. 136, 3, stránky 864-871.

14. **McMurry, John.** *Organická chemie.* [překl.] Jaroslav Jonas, a další, a další. Brno : Vysoké učení technické v Brně, nakladatelství VUTIUM, 2007. ISBN 978-80-214-3291-8.
15. **Hoffmann, Roald.** Interaction of Orbitals through Space and through Bonds. *Accounts of Chemical Research.* leden 1971, 4, stránky 1-9.
16. **Kalla, Erik.** *Studium reakčních profilů Diels-Alderových reakcí metodou DFT.* Brno : Masarykova univerzita, 2021.
17. **Atkins, Peter a Jones, Loretta.** *Chemical Principles.* 5. New York : W. H. Freeman and Company, 2010. ISBN-13: 978-1-4292-1955-6.
18. **Novák, Vladimír.** *Fysika - základní poznatky na podkladě pokusném.* 2. Praha : Jednota českých matematiků a fysiků, 1921.