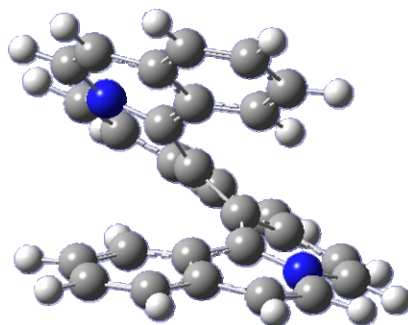


Středoškolská odborná činnost 2005/2006

Obor 03 – chemie

Kvantově-chemické výpočty vlastností některých azoniahelicenů



Autor:
Lukáš Severa

Votice 2006
Středočeský kraj

Škola:
Gymnázium Benešov
Husova 470
256 01 Benešov
oktáva A

Konzultanti práce:

RNDr. Petr Slavíček, Ph.D.,
VŠCHT Praha

Mgr. Filip Teplý, Ph.D.,
Department of Chemistry,
University of Glasgow

Prohlašuji tímto, že jsem soutěžní práci vypracoval samostatně pod vedením RNDr. Petra Slavička, Ph.D. a uvedl v seznamu literatury veškerou použitou literaturu a další informační zdroje včetně internetu.

Ve Voticích dne 31.3.2006

Lukáš Severa

Abstrakt

V této práci se zabývám studiem racemizačních bariér a specifické optické otáčivosti u některých kationických azoniahelicenů pomocí metod kvantové chemie. Tyto molekuly nebyly dosud syntetizovány ani teoreticky studovány. Primárním smyslem pro tuto studii je záměr Dr. Filipa Teplého syntetizovat tyto sloučeniny v brzké budoucnosti. Výpočty racemizačních bariér jsem nejprve provedl na semiempirické úrovni, pomocí AM1 metody výsledky této metody jsem potom ověřil *ab initio* DFT výpočtem (B3LYP/6-31G*). AM1 racemizační bariéry se příliš nelišily od bariér získaných DFT výpočtem, což svědčí o vhodnosti metody AM1 pro výpočet racemizačních bariér helicenů. Při hledání tranzitního stavu racemizace jsem vycházel ze struktury s C_s symetrií ([1], [2]). Z výsledků vyplývá, že racemizační bariéry jsou obecně vyšší pro heliceny s nepřerušným konjugovaným π elektronovým systémem. Co se týká závislosti racemizačních bariér na počtu ortho-kondenzovaných cyklů v helicenu, nechalo by se obecně říci, že od čtyř cyklů k šesti výrazně stoupají, ale dál se téměř nemění. Částečně aromatický azoniahelicen dokonce racemizuje snadněji, než částečně aromatický azoniahelicen. Tento závěr je neintuitivní a vyžádá si další studium. Další část mé práce spočívala ve výpočtu optických rotací jednotlivých struktur. Použil jsem geometrie z předchozích výpočtů, u nich jsem optickou rotaci počítal na DFT úrovni, B3LYP/6-31+G. Obecně se hodnoty specifických rotací pohybovaly v řádu tisíců stupňů, což je velmi mnoho. Přitom struktury, které mají konjugovaný π -elektronový systém přes celou molekulu vykazují asi dvakrát větší rotaci, než molekuly s přerušným π -systémem. Tato práce mi umožnila blíže se seznámit s možnostmi kvantové chemie. Dosažené výsledky budou také užitečné pro plánování další syntetické práce v laboratoři Dr. Teplého.

Poděkování

Chtěl bych zejména poděkovat RNDr. Petru Slavičkovi, Ph.D. za to, že po celou dobu práce byl vždy ochotný mi odpovídat na mé všetečné otázky. Díky naší spolupráci jsem si mohl udělat dobrý názor na to, o čem je vlastně věda a přesvědčil jsem se, že bádání může být také zábavné a vzrušující.

Další můj dík patří Mgr. Filipu Teplému, Ph.D. za poskytnutí návrhů dosud nepřipravených látek, které jsou jako stvořené pro kvantově-chemický výzkum. Díky tomu jsem také mohl mít pocit, že má práce k něčemu bude.

Výpočetní čas a prostředky byly umožněny laskavostí Centra pro biomolekuly a komplexní molekulové systémy (grantový projekt LC 512).

Seznam zkratek

6-31G – jedna ze základních Poplových bází. Patří mezi středně velké báze.

6-31G* – Poplova báze obsahující navíc polarizační funkce na těžkých atomech.

6-31+G* – Poplova báze obsahující navíc polarizační funkce na těžkých atomech i difúzní funkce.

6-31++G* – Poplova báze obsahující polarizační funkce na těžkých atomech a difúzní funkce na těžkých atomech a vodících

AM1 – *The Austin Model 1* – nejpoužívanější semiempirická metoda

aug-cc-pVDZ – korelačně konzistentní báze s polarizačními funkcemi vylepšená difúzními funkcemi.

B3LYP – *Becke, Lee, Yang, Parr* – hybridní DFT funkcionál. Též jeden z nejužívanějších funkcionálů.

CD – *Circular Dichroism (cirkulární dichroismus)* – spektroskopie, která zjišťuje spektrum dané látky pro pravotočivě a levotočivě cirkulárně polarizované světlo. Rozdíl spekter získaných pravotočivým a levotočivým světlem se nazývá také *cirkulární dichroismus*.

DFT – *Density Functional Theory* – napůl *ab initio* přístup ke kvantové chemii, který využívá faktu, že energie základního stavu molekuly je funkcionálem elektronové hustoty

HF – metoda Hartreeho-Focka, základ aproximativního přístupu v kvantové chemii. Vycházejí z ní mnohé přesnější metody zahrnující korelační energii (MP2, CC, atp.)

MP2 – Møller-Plessetova poruchová teorie druhého řádu zahrnující korelační energii.

opt – klíčové slovo programu Gaussian, které se používá při optimalizaci molekuly do minima nebo do tranzitního stavu (*opt=ts*)

PES – *Potential Energy Surface (Hyperplocha potenciální energie)* – Závislost celkové energie molekuly na všech možných geometriích molekuly. Kromě nejjednodušších molekul jde o mnohorozměrnou nadplochu, která však obsahuje většinu chemicky zajímavých informací.

PCM – *Polarization continuum model* - model rozpouštědla jakožto kontinua s danou permitivitou

polar – klíčové slovo Gaussianu, počítá se polarizace molekuly, ve spojení *polar=optrot* Gaussian počítá specifickou optickou rotaci dané molekuly

Obsah

Abstrakt	2
Poděkování	2
Seznam zkratk	3
Úvod	6
1 Teoretická část	8
1.1 Základy kvantové mechaniky	8
1.1.1 Historie a základní myšlenky kvantové mechaniky	8
1.1.2 Kvantová chemie	10
1.2 Možnosti kvantové chemie	13
1.2.1 Hyperplocha potenciální energie	13
1.2.2 Další molekulární vlastnosti	16
1.2.3 Zdroje chyb v kvantově chemických výpočtech	16
1.3 Optická aktivita	16
1.3.1 Základní pojmy a historie	16
1.3.2 Symetrie molekul a teorie grup	18
1.3.3 Význam optické aktivity	19
1.4 Heliceny	21
1.4.1 Základní názvosloví helicénů	21
1.4.2 Racemizační bariéry	22
1.4.3 Vlastnosti a využití helicénů	22

2	Metodika	24
2.1	Téma práce	24
2.2	Realizace	25
2.2.1	Použité programy	25
2.2.2	Pracovní postup	25
3	Výsledky a diskuze	26
3.1	Racemizační bariéry	29
3.2	Optická aktivita	32
4	Závěr	34
	Literatura	36

Úvod

Pokud vyslovíme slovo chemie, mnoha lidem se vybaví špičkově vybavené laboratoře, v nichž chemici provádějí své experimenty. Ano, chemie vždy byla a bezesporu i bude z velké části experimentální vědou. Zkoumá přeci vlastnosti nejrůznějších látek a základním předpokladem jejich praktického využití musí být laboratorní syntéza. Pokud ovšem chceme nějakou sloučeninu připravit, je velmi výhodné, známe-li co nejvíce jejích vlastností dopředu. Zkušený organický chemik je dnes schopen leccos odhadnout už při pouhém pohledu na vzorec vyjadřující strukturu sloučeniny. Dokáže třeba navrhnout pravděpodobnou strategii syntézy této látky a s určitou mírou nejistoty předpovědět některé fyzikální a chemické vlastnosti. Ne vždy je ovšem jeho intuice správná a často se též stává brzdou dalšího poznání. Koneckonců některé závěry této práce to potvrzují. Navíc existují sloučeniny, které jsou zcela nepřístupné běžné chemické intuici [26], a pokud zatím nebyly připraveny, jediná možnost jejich výzkumu jsou kvantově chemické výpočty.

Roku 1926 formuloval rakouský fyzik Erwin Schrödinger slavnou rovnici, která po něm nese jméno. Tento matematický výraz se stal základním postulátem tehdy čerstvě vzniklé kvantové mechaniky. Ta se stala neobyčejně úspěšnou teorií při vysvětlování dějů v mikrosvětě. Protože celá chemie je v podstatě záležitost interakcí elektronových obalů atomů a Schrödingerova rovnice nám poskytuje věrohodný popis pohybu elektronů, poskytuje nám kvantová mechanika aparát pro popis jakékoliv molekuly, tedy v podstatě celé chemie. V praxi je však řešení Schrödingerovy rovnice neobyčejně obtížné už pro velmi jednoduché molekuly, proto se lidé před rozšířením počítačů museli uchýlit pouze k obecnému matematickému rozboru základních vlastností rovnice jako takové, a pokud ji chtěli řešit pro nějakou konkrétní molekulu, museli přijmout drastická zjednodušení. Tímto byly ve dvacátých a třicátých letech 20. století odvozeny základní pravidla správného chemického uvažování – chemici získali představu o stavbě elektronového obalu atomů, tvaru molekul, rozložení nábojů na jednotlivých atomech v molekule.

V dnešní době už máme k dispozici výkonné počítače a efektivní algoritmy pro dosti přesné, ale přitom proveditelné řešení Schrödingerovy rovnice i pro složitější molekuly. Rozvíjí se tedy zvláštní odvětví chemie, **kvantová chemie**. Kvantoví chemici ke své práci nepotřebují laboratoř. Stačí jim pouze tužka, papír a výkonný počítač. O tom, že kvantová chemie je dnes celosvětově uznávaný obor, svědčí nejlépe fakt, že roku 1998 za ní Walter Kohn a John A. Pople obdrželi Nobelovu cenu.

Kvantová chemie nám tedy v principu umožňuje získat vlastností jakékoliv molekuly. Je již běžnou praxí, že organický chemik spolupracuje s kvantovým chemikem.

V této práci jsem se zaměřil právě na využití kvantové chemie v organické chemii. Konkrétní náplň této práce vychází ze spolupráce Dr. Petra Slavička s Dr. Filipem Teplým. Dr. Teplý se dlouhodobě zabývá syntézou látek s helikální (šroubovicovou) strukturou. V blízké budoucnosti má v úmyslu provést syntézu několika azoniahelicénů. O těchto pozoruhodných sloučeninách se podrobněji zmíním níže, zde jen poznamenám, že jde o velmi perspektivní látky, jejichž větší nasazení v praxi se dá očekávat za deset až dvacet let (zatím jejich masovému využití brání vysoká cena způsobená nezvládnutou průmyslovou výrobou). Požádal tedy Dr. Slavička, aby mu u několika sloučenin, které navrhl, spočítal racemizační

bariéry. Protože jsem byl s Dr. Slavičkem v kontaktu a přemýšleli jsme o nejvhodnějším tématu pro moji práci, na jeho návrh jsem se nakonec rozhodl pro téma azoniahelicénů.

1 Teoretická část

1.1 Základy kvantové mechaniky

1.1.1 Historie a základní myšlenky kvantové mechaniky

V 17. století nastal převrat ve fyzice. Anglický fyzik Sir Isaac Newton formuloval tři zákony tzv. klasické mechaniky a zákon, jímž se řídí gravitační síla. Tím byla poprvé nalezena cesta, jak téměř jakýkoliv problém z mechaniky převést na matematický problém, zpravidla řešení diferenciálních rovnic. Aplikací tohoto matematického aparátu bylo dosaženo neobyčejných úspěchů zejména v předpovídání poloh nebeských těles (např. existence planety Neptun byla před jejím objevením teoreticky předpovězena na základě pozorovaných odchylek v dráze Uranu). V 19. století provedl James Clerk Maxwell geniální zobecnění do té doby provedených experimentů z elektřiny a magnetismu a formuloval svou slavnou teorii elektromagnetismu, která spočívá na čtyřech elegantních diferenciálních rovnicích. Na základě této teorie byla předpovězena existence elektromagnetických vln, tedy fenoménu, bez kterého si většina lidí dnes nedokáže život vůbec představit (např. mobilní telefony, televize, rádio, atd.) Dále se v 19. století rozvinula klasická a statistická termodynamika. Termodynamika nám umožňuje předpovědět směr a uskutečnitelnost přírodních procesů. Všechny popsane fyzikální zákony tvoří tzv. klasickou fyziku.

Na konci 19. století však bylo známo několik jevů, které se nedařilo s pomocí tehdy známých zákonů vysvětlit. Jednak astronomy znepokojovaly odchylky v dráze planety Merkuru, které se nedařilo vysvětlit pomocí Newtonovy gravitační teorie. Dále bylo experimentálně ověřeno, že rychlost světla je nezávislá na volbě vztažné soustavy (to například znamená, že pokud někdo vyšle z jedoucího vlaku světelný paprsek, bude se šířit stejnou rychlostí jak vzhledem k vlaku, tak vzhledem k Zemi). Tyto delikátní jevy vyřešil Albert Einstein formulací speciální teorie relativity (1905) a obecné teorie relativity (1915).

Tehdy se však vědělo i o dalších fenoménech, které klasická fyzika nedokáže vysvětlit. Jako příklad mohu uvést, že aplikací zákonů klasické fyziky na záření černého tělesa bylo dosaženo zcela absurdního výsledku; mělo by vyzařovat nekonečné množství energie. Aby se vyhnul tomuto nesmyslu, zavedl roku 1900 Max Planck kvantovou hypotézu. Podle ní se záření šíří nikoliv spojitě, jak se tehdy předpokládalo, ale v nedělitelných „balíčcích“ energie – fotonech. Energie každého fotonu je určena jeho frekvencí (f) či vlnovou délkou (λ):

$$E = hf = \frac{hc}{\lambda} \quad , \quad (1)$$

kde h je tzv. Planckova konstanta, jedna z fundamentálních konstant přírody, která má hodnotu $6,626 \times 10^{-34}$ J·s.

Tuto hypotézu dále využil v roce 1905 Albert Einstein v práci o fotoelektrickém efektu. Mnohé pokusy ovšem naopak podporují představu o spojitěm šíření světla jako vlnění – třeba interference či ohyb záření. Ukazuje se tedy, že světlo má duální charakter – v některých experimentech se projevuje jako vlnění a v jiných jako proud částic – fotonů.

Myšlenka světelných kvant, jakkoliv se může zdát nevinná, pro nás znamená doslova revoluci v nazírání na svět. Dala vznik novému odvětví fyziky – kvantové mechanice (též zvané vlnová mechanika). O převratnosti těchto nových představ svědčí nejlépe fakt, že sám Einstein se s nimi nikdy plně nesmířil, a asi i proto ve 20. letech k vytváření kvantové mechaniky prakticky nijak významně nepřispěl. Jeho odmítavý vztah ke kvantové mechanice vyústil ve formulaci mnoha myšlenkových pokusů, jimiž se snažil princip neurčitosti vyvrátit. Nejznámější je EPR paradox. Pokaždé byla v jeho myšlenkových pokusech nalezena chyba, přesto jeho paradoxy přispěly k hlubšímu pochopení kvantové mechaniky. Existence fotonů totiž poměrně přímočaře implikuje tzv. princip neurčitosti, který je dnes pokládán za podobně fundamentální zákon přírody, jako třeba zákon zachování energie. Tento princip v podstatě tvrdí, že není možné zároveň určit přesnou polohu a hybnost částice. Přesně jej formuloval roku 1927 německý fyzik Werner Heisenberg. Pokusím se jednoduše popsat, jak získat představu o souvislosti existence fotonů a principu neurčitosti: Představme si, že potřebujeme určit přesnou polohu a hybnost např. elektronu. Abychom toto mohli učinit, musíme si na něj „posvítit“. Přesnost určení polohy je však limitována vlnovou délkou použitého světla. Stačí si vzpomenout na obyčejný světelný mikroskop, jehož maximálně dosažitelné zvětšení je asi $3000\times$ (tj. rozlišovací schopnost řádově desetiny mikrometru) právě kvůli vlnové délce světla, kterým si svítíme na preparát (vlnová délka světla se také pohybuje v řádu desetin mikrometru). Abychom tedy určili polohu elektronu co nejpřesněji, musíme použít záření o co nejkratší vlnové délce. Takto skutečně můžeme určit polohu libovolně přesně. Ovšem z (1) plyne, že čím kratší vlnovou délku záření má, tím větší energie je obsažena v nedělitelném kvantu tohoto záření. Abychom se o elektronu mohli něco dozvědět, musíme ho samozřejmě nechat interagovat alespoň s jedním fotonem (je to zcela analogické naší každodenní zkušenosti – pokud se na něco chceme podívat, musí to být osvětlené). Proto čím kratkovlnějším zářením měříme, tím větší energii musíme nutně předat elektronu, a tedy stále více ovlivňujeme jeho hybnost. V konečném důsledku tedy známe přesně polohu elektronu, ale téměř nic nevíme o jeho hybnosti. Pokud však v principu nemůžeme něco experimentálně zjistit, nemá cenu pomocí toho popisovat vlastnosti mikrosvěta. Myšlenka principu neurčitosti tedy musí být obsažena v každé smysluplné teorii, která by mohla být úspěšná při popisu mikrosvěta.

Roku 1924 přišel francouzský fyzik Louis de Broglie s převratnou myšlenkou. V této době se již pokládalo za samozřejmé, že světlo se chová zčásti jako proud částic – fotonů, ale v určitých pokusech vykazuje vlnové chování. De Broglie tedy analogicky předpokládal, že i částice, jako např. elektron, proton, atom, ale třeba i makroskopické objekty, by měli vykazovat také vlnové vlastnosti. Každé částici tedy přisoudil vlnovou délku, která vyjadřuje míru jejích vlnových vlastností:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} . \quad (2)$$

Ve vztahu značí p hybnost částice o hmotnosti m a rychlosti v . Vzhledem k tomu, že konstanta h nabývá velmi malé hodnoty, mají vlnové vlastnosti význam toliko u velmi lehkých a malých částic (jako jsou elektrony) – tedy u makroskopických objektů, za které můžeme považovat téměř vše, s čím se normální člověk během svého života setká, je vlnový charakter naprosto zanedbatelný. Vlnový charakter mikročástic byl později bezpečně prokázán experimenty. Zejména elektronový mikroskop představuje asi nejvýznamnější využití tohoto jevu.

Dospěli jsme tedy k tomu, že s každou částicí je spojena určitá vlna. Jak si však takovouto vlnu máme představit? Ukázalo se, že takovouto vlnu lze interpretovat z hlediska pravděpodobnostního. Každé částici přísluší určitá vlnová funkce, která se značí Ψ , a druhá mocnina její absolutní hodnoty je rovna pravděpodobnosti nalezení částice v určitém místě v prostoru. Roku 1926 rakouský fyzik Erwin Schrödinger objevil rovnici, jejíž řešením můžeme vlnovou funkci získat pro libovolný systém. Tato rovnice, která po Schrödingerovi nese jméno, tvoří jeden z axiomů kvantové mechaniky – nelze tedy rovnici odvodit z nějakých hlubších principů. Jako většina základních zákonů fyziky má i tato rovnice formálně velmi jednoduchý tvar:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi. \quad (3)$$

Toto je **časově závislá Schrödingerova rovnice**. Není teď příliš podstatné, co jednotlivé symboly znamenají. Důležité je, že pokud se nám tuto rovnici podaří pro nějaký systém vyřešit, tj. získáme funkci $\Psi(x,y,z,t)$, můžeme z ní metodami kvantové mechaniky vydolovat jakoukoliv měřitelnou informaci o daném systému v závislosti na čase. Tímto se kvantová mechanika zásadně odlišuje od klasické mechaniky. Zatímco v klasické mechanice potřebujeme k popisu částice znát časovou závislost polohy a hybnosti, kvantově mechanickou částici popisuje vlnová funkce Ψ . V praxi však často studujeme systémy, které se s časem buď nemění, nebo se mění periodicky. V tomto případě můžeme Schrödingerovu rovnici zjednodušit a dostaneme **stacionární Schrödingerovu rovnici**:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi. \quad (4)$$

Zde je vlnová funkce už jen funkcí prostorových souřadnic. Touto rovnicí se budu podrobněji zabývat níže.

Schrödingerova rovnice tvoří základ zákonů, jimiž se řídí pohyb mikročástic. Protože vlastnosti látek, tedy to, čím se zabývá chemie, jsou dány interakcemi elektronových obalů atomů a kvantová mechanika má nástroje pro popis elektronů, znamená to, že kvantová mechanika je schopná popsat celou chemii. Proto se z kvantové mechaniky oddělila disciplína, která se zabývá aplikací zákonů kvantové mechaniky na chemické problémy – kvantová chemie.

1.1.2 Kvantová chemie

Základem kvantové chemie je stacionární Schrödingerova rovnice (4). Z předchozího výkladu víme, že vlnová funkce Ψ v sobě obsahuje veškeré informace o zkoumaném systému, tedy pokud Schrödingerovu rovnici vyřešíme pro nějakou molekulu, dají se rozborem řešení získat chemicky relevantní informace. Pro molekulu nejprve sestavíme operátor celkové energie – $\hat{H}$ (hamiltonián), ve kterém matematicky popíšeme zkoumanou molekulu – interakce jednotlivých elektronů a jader. Ten posléze dosadíme do rovnice, a pokud se nám ji podaří vyřešit, získáme celé spektrum energetických stavů molekuly (E_i) a k nim příslušející vlnové funkce (Ψ_i). Vzniká otázka, jak je možné, že dostaneme pouze určité energie (E_i), když máme jednu rovnici pro dvě neznámé (Ψ_i a E_i). Ze všech možných vlnových funkcí, které jsou řešením rovnice (4), však musíme vybrat jen ty, které jsou fyzikálně smysluplné. Ukazuje se, že právě požadavek fyzikální smysluplnosti vede k tomu, že pro molekulu

dostaneme jen určité energetické stavy, v nichž se může vyskytovat. Ze Schrödingerovy rovnice tedy přímo vyplývá kvantování energie.

Řešení Schrödingerovy rovnice pro větší molekuly je neobyčejně výpočetně náročné. Přesně ji lze řešit jen pro atom vodíku a na počítači lze v rozumném čase obdržet řešení jen pro systém složený z několika málo elektronů a jader. Proč je přesné řešení tak náročné? Pokusme se to porovnat s klasickou mechanikou. Pokud chceme v klasické mechanice popsat stav částice, stačí nám k tomu 6 čísel – polohový vektor a vektor hybnosti (každý vektor je popsán třemi čísly – souřadnicemi). V kvantové mechanice ovšem potřebujeme k popisu stavu částice znát funkci 3 proměnných – $\Psi(x,y,z)$. Podobně, k popisu 2 částic v klasické mechanice potřebujeme 12 čísel (2 vektory u každé částice), ale v kvantové mechanice funkci 6 proměnných ($\Psi(x_1,y_1,z_1,x_2,y_2,z_2)$ – Ψ je funkcí souřadnic obou částic). Jestliže na vyjádření funkce 1 proměnné potřebujeme řekněme 100 čísel (tabulka hodnot $x, f(x)$), k vyjádření funkce 6 proměnných potřebujeme 100^6 hodnot. Běžné molekuly mohou mít třeba 100 elektronů, tedy vlnová funkce by byla funkcí 300 proměnných a na její vyjádření bychom potřebovali 100^{300} čísel, což je o mnoho více, než je odhadovaný počet protonů ve viditelném vesmíru (cca 10^{80}). Je zřetelně vidět, že takto bychom se daleko nedostali. Je proto velkým úspěchem kvantové chemie, že dokázala vyvinout takové aproximativní metody řešení Schrödingerovy rovnice, abychom v dnešní době na normálním počítači mohli běžně počítat molekuly složené z desítek středně velkých atomů (tedy uhlík, kyslík apod.)

Kvantová chemie má dva přístupy k modelování molekul a jejich soustav. Jsou to *ab initio* a semiempirické metody. K molekulárním výpočtům se užívá také tzv. molekulová mechanika, ta ovšem nemá s řešením Schrödingerovy rovnice téměř nic společného. Jednotlivé přístupy se liší výpočetní náročností a množstvím konstant a parametrů, které musí obsahovat. Nyní se o těchto metodách zmíním podrobněji.

Princip *ab initio* metod spočívá v tom, že pro daný systém řešíme přímo Schrödingerovu rovnici, přičemž musíme přijmout taková zjednodušení, aby výpočet trval rozumně krátkou dobu a měl snesitelné nároky na paměť počítače. Latinský výraz *ab initio* (= od počátku) je pro tyto metody velmi vhodný. Jediné, co potřebujeme znát předem, je hmotnost a náboj elektronu a několik fundamentálních konstant přírody – zejména Planckovu konstantu. Protože žádný dosud provedený experiment nenaznačil, že by Schrödingerova rovnice pro atomy či molekuly dávala špatné výsledky¹, jsou *ab initio* metody nejpresnější a nejspolehlivější. Bohužel, mezi jejich hlavní nevýhodu patří značná výpočetní složitost, která se u nejrychlejších běžně používaných metod zvyšuje s třetí mocninou počtu atomů (N^3). Dnes už také existují metody s asymptotickým lineárním škálováním. V *ab initio* oblasti je za standard považována metoda Hartreeho-Focka. V rámci této metody se zanedbávají okamžité interakce elektronů a místo toho předpokládáme, že každý elektron se pohybuje ve zprůměrovaném poli ostatních elektronů. To je samozřejmě velmi hrubé zjednodušení, ovšem výpočet se tím oproti přesnému řešení Schrödingerovy rovnice neobyčejně zjednodušuje – výpočetní náročnost stoupá již jen se čtvrtou mocninou počtu atomů (N^4). Následkem

¹ Ve skutečnosti Schrödingerova rovnice pro kvantové částice nedává zcela přesné výsledky. Důvod spočívá v tom, že v sobě neobsahuje Einsteinovu speciální relativitu. Proto pokud je rychlost elektronu v atomu srovnatelná s rychlostí světla ve vakuu, relativistické efekty stále více nabývají na důležitosti a použití Schrödingerovy rovnice není adekvátní. Relativistické efekty však nabývají větší důležitosti pouze u těžkých atomů (způsobují třeba žlutost zlata [11]). Protože organické molekuly obsahují vesměs lehké prvky, přinejmenším v organické chemii se Schrödingerovou rovnicí zcela vystačíme. Ovšem pro popis supertěžkých prvků (hlavně aktinoidů a transaktinoidů) se bez relativistických korekcí téměř neobejdeme a musíme užít metody založené na Diracově rovnici, která v sobě inherentně zahrnuje jak kvantovou mechaniku, tak speciální teorii relativity. Řešení Diracovy rovnice je samozřejmě výpočetně daleko náročnější, než řešení Schrödingerovy rovnice.

aproximace nám celková energie molekuly (E_{HF}) vychází, díky platnosti variačního principu, vždy vyšší, než skutečná energie (E_0) získaná přesným řešením. Rozdíl $E_0 - E_{HF}$ se nazývá korelační energie. Byly proto vyvinuty metody (tzv. post-Hartreeho-Fockovy metody), které se korelační energii snaží nějakým způsobem ve výpočtu zahrnout. Mezi nejznámější patří Møller-Plessetova metoda druhého řádu (MP2), která má výpočetní složitost N^5 . Dále bych zmínil zejména metody CC (coupled cluster) a CI (configuration interaction), které jsou ovšem pro své obrovské výpočetní nároky použitelné jen pro malé a střední molekuly.

Průkopníci kvantové chemie si dobře uvědomovali nepříznivý poměr přesnost/výpočetní náročnost u zmíněných metod, proto se snažili vyvinout zcela nový přístup k řešení Schrödingerovy rovnice. Konvenční postup spočívá v prvotním určení vlnové funkce Ψ . Tato je ovšem funkcí velmi mnoha proměnných (závisí na souřadnicích všech elektronů) a interpretace druhé mocniny její absolutní hodnoty je pravděpodobnost, že první elektron nalezneme na jednom určitém místě, druhý elektron na jiném určitém místě atd. Nebylo by možné místo vlnové funkce použít jinou funkci, která by pouze udávala pravděpodobnost, že pokud „sáhneme“ do určitého místa v prostoru, nalezneme tam libovolný elektron? Obrovská výhoda této myšlenky spočívá v tom, že zmíněná funkce (tzv. funkce elektronové hustoty) je na rozdíl od Ψ závislá pouze na třech proměnných, třech prostorových souřadnicích. Je s podivem, že se zmíněná idea ukázala být správnou: Hohenberg a Kohn dokázali teorém, podle něhož energie základního stavu molekuly (E_0) je jednoznačně určena funkcí elektronové hustoty. Energie je proto funkcí funkce elektronové hustoty [17] – takovéto matematické konstrukci se říká funkcionál. Místo Schrödingerovy rovnice, což je parciální diferenciální rovnice mnoha proměnných řešíme pouze rovnicí pro elektronovou hustotu a energii, což je parciální diferenciální rovnice pouze tří proměnných. Vznikl tedy nový částečně *ab initio* přístup – **DFT** (density functional theory). Protože metodami založenými na DFT počítáme toliko elektronovou hustotu jakožto funkci tří proměnných, jsou DFT metody použitelné i pro relativně velké molekuly. V současnosti největší problém DFT přístupu je ten, že sice víme o existenci funkcionálu elektronové hustoty, ale dosud se nikomu nepodařilo najít jeho přesný tvar. Pokud by se to někomu podařilo, byl by to zásadní průlom v kvantové chemii. Dosud se proto musíme spokojit jen s přibližnými tvary funkcionálu, což mimo jiné znamená, že jakýkoliv DFT výpočet musí být zatížen určitou chybou. DFT se dnes řadí mezi nejúspěšnější kvantově-chemické přístupy a zejména užití korelovaných hybridních funkcionálů nám dovoluje provádět výpočty s podobnou přesností, jakou nám poskytuje metoda MP2, která má složitost N^5 . Asi nejpoužívanějším funkcionálem je hybridní funkcionál B3LYP (Becke, Lee, Yang, Parr). O významu DFT svědčí nejlépe to, že Walter Kohn za ní obdržel roku 1998 Nobelovu cenu za chemii.

Další velkou skupinu kvantově-chemických metod tvoří **semiempirické metody**. Jedná se o jakési zjednodušené *ab initio* metody. Na základě experimentálních dat nebo *ab initio* výpočtů se určí hodnoty mnoha parametrů, které se do dané semiempirické metody implementují. Semiempirické metody se tedy navzájem liší hlavně parametrizací (soustavou parametrů, které obsahují). Výsledky získané aplikací těchto metod mohou být docela přesné, avšak je třeba si dát pozor, abychom semiempirické metody aplikovali na molekuly podobné těm, pro něž byly parametrizovány. Na rozdíl od *ab initio* metod, semiempirické metody tedy nevycházejí pouze ze základních přírodních konstant, ale také z mnoha empirických údajů. Přesto jde však stále o řešení Schrödingerovy rovnice a můžeme tedy objevovat nové jevy. Jejich největší výhodou je o hodně menší výpočetní náročnost, než tomu je u *ab initio* metod, což je umožňuje aplikovat na systémy složené z řádově více atomů. K nejpoužívanějším metodám patří metody AM1, PM3, CNDO, NDO atd.

Při *ab initio* výpočtech musíme vždy specifikovat tzv. bázi. Jedná se o soubor funkcí, do kterých se rozvíjí jednoelektronová vlnová funkce (molekulový orbital) rozvíjí. Čím více funkcí báze obsahuje, tím může být průběh vlnové funkce vystihnout přesněji. S velikostí báze ovšem na druhou stranu roste výpočetní náročnost. Nejmenší báze, která ještě má fyzikální smysl, se nazývá minimální. Tak například pro atom vodíku sestává z orbitalu 1s. Báze často obsahují polarizační nebo difúzní funkce. Polarizační funkce popisují některé neobsazené orbitály daného atomu. Difúzní funkce se používají hlavně při popisu aniontů či slabých vazebných interakcí. V této práci jsem užíval spolu s DFT metodou Poplovu bázi 6-31G*. Při výpočtech geometrií helicenů byla užita s polarizačními funkcemi (6-31G*), pro výpočet optické rotace jsem přidal difúzní funkce (6-31+G) [32].

Kvantová chemie zaujímá stále významnější postavení v chemii. Umožňuje nám snížit množství laboratorních experimentů tím, že na základě počítačové simulace jsme schopni se značnou jistotou určit, jaké látky má cenu v laboratoři připravovat (např. zda-li jsou dostatečně stabilní apod.) To je velmi významné, když si uvědomíme, že cena experimentálního zařízení stále roste. Naopak, cena počítačů neustále klesá, jejich výkon roste a objevují se stále nové a efektivnější kvantově-chemické metody. Co se týká organické chemie, teoretické metody nacházejí uplatnění hlavně při výzkumu zajímavých, velmi obtížně připravitelných látek. Tímto směrem jsem se snažil ubírat i v této práci. Můžeme také zkoumat mechanismy reakcí, nestabilní meziprodukty, tranzitní stavy jednotlivých přeměn.

1.2 Možnosti kvantové chemie

Nyní se podrobněji zmíním o tom, co nám kvantová chemie umožňuje o molekulách konkrétně zjistit. V dnešní době jsou proveditelné pouze výpočty zahrnující jednu až maximálně tisíce molekul. V laboratoři však běžně pracujeme se systémy obsahující řádově 10^{23} částic. Výpočet pro takto velký systém bude zřejmě ještě dlouho pouhým snem kvantových chemiků. Proto tzv. makroskopické vlastnosti látek (tj. vlastnosti vyplývající z velkého počtu částic), jako například teplota tání, varu, hustota apod. Vyžadují postupy jdoucí za rámec kvantové chemie. Řešením může být mimo jiné statistická termodynamika, která nám umožňuje rozšířit vlastnosti jedné molekuly na celý jejich soubor. Jako příklady numericky efektivních metod vycházejících ze statistické termodynamiky můžeme uvést metodu Monte Carlo nebo molekulovou dynamiku.

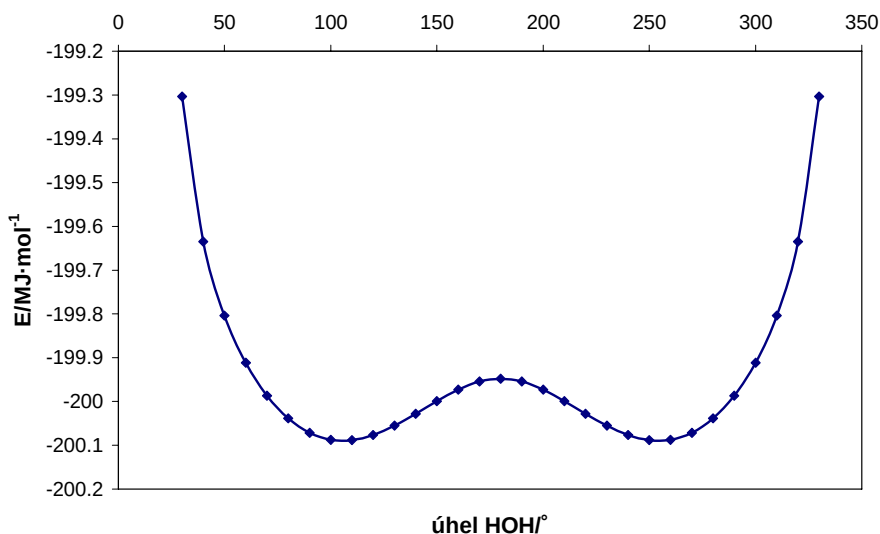
Mnoho zajímavých a důležitých informací o látkách ovšem můžeme získat i výpočtem pro jednu molekulu zkoumané substance. Neuvažujeme tedy vliv ostatních molekul ani rozpouštědla. V rámci této práce jsem prováděl pouze takovéto výpočty. Vliv rozpouštědla je možné poměrně jednoduše zahrnout, byly vyvinuty metody typu PCM (Polarizable Continuum Method), které nám dovolují molekulu ponořit do rozpouštědla idealizovaného jako homogenní prostředí o určité permitivitě. Později plánuji rozšíření studie i do oblasti roztoků,

1.2.1 Hyperplocha potenciální energie

Jedna z nejdůležitějších charakteristik molekul či jejich souborů je tzv. **hyperplocha potenciální energie** (PES – potential energy surface). PES je závislost celkové energie na

souřadnicích jednotlivých atomů. K tomu, abychom mohli o PES vůbec mluvit, musíme zavést tzv. **Bornovu-Oppenheimerovu aproximaci**. Tato aproximace využívá faktu, že proton je o mnoho hmotnější, než elektron (zhruba 2000×). To nám umožňuje oddělit pohyb elektronů od pohybu atomových jader. Pokud se totiž jádro pohne, elektrony v obalu se tomu ihned přizpůsobí. V určitém smyslu můžeme elektrony přirovnat k umělým družicím Země a jádro k Zemi. Je sice pravda, že Země se otáčí kolem Slunce, také je její pohyb trochu ovlivňován gravitací ostatních planet, ale družice se těmto nepravidelnostem v pohybu Země okamžitě přizpůsobí, proto při popisu trajektorií umělých družic bohatě vystačíme s představou, že Země „stojí“ ve vesmíru – podařilo se nám oddělit pohyb Země a družic. Podle Bornovy-Oppenheimerovy aproximace tedy můžeme předpokládat, že elektrony se pohybují v nehybném poli jader, polohy jader tedy do Schrödingerovy rovnice vkládáme jen jako parametry. V praxi výpočet PES tedy vypadá tak, že nejprve zvolíme určitou geometrii jader, „vložíme“ ji do Hamiltoniánu Schrödingerovy rovnice (4), a řešením získáme energii příslušející dané geometrii. Poté vstupní geometrii změníme, a řešením rovnice (4) obdržíme jinou geometrii. Pokud bychom danou proceduru zopakovali pro všechny možné geometrie jader, dostali bychom PES. Pro větší molekuly je PES funkcí velmi mnoha proměnných – jeho grafem je proto mnohorozměrná nadplocha – proto hovoříme o hyperploše potenciální energie.

Pokud se nám pro daný systém podaří PES vypočítat, můžeme z něj určit velmi mnoho chemicky důležitých informací. Kupříkladu je zřejmé, že skutečná struktura molekuly musí mít co nejnižší energii – proto reálně existujícím molekulám odpovídají na PES minima. Jako příklad bych uvedl molekulu vody (H_2O). Budeme-li předpokládat, že má rovinu symetrie kolmou na rovinu, v níž molekula leží, bude její geometrie jednoznačně určena vazebnou délkou O-H a úhlem HOH. Pokud bychom chtěli sestavit PES, dostali bychom trojrozměrnou plochu (energie je zde funkcí dvou proměnných – vazebnou délkou a úhlem). Pro zjednodušení tedy vazebnou délku O-H položíme rovnu experimentální hodnotě 0,96 Å (1 Å = 10^{-10} m). Nyní je už celková energie funkcí jen velikosti úhlu HOH, tzn. lze jednoduše znázornit do roviny jako graf funkce jedné proměnné. Provedl jsem kvantově-chemický výpočet takto zjednodušeného PES v programu Gaussian (MP2/6-31++G*). Výsledek je na grafu 1. Z obrázku je jasně patrné, jaký vazebný úhel molekula vody zaujímá. Minimum nastává někde kolem 105°, což je i experimentální hodnota! Už i na tomto jednoduchém výpočtu je tedy vidět, že kvantová chemie skutečně má smysl a lze s její pomocí získat věrohodné informace o molekulách.



Graf 1 – závislost energie H_2O na velikosti úhlu HOH pro $d(\text{O-H})=0,96$ Å

Pokud bychom chtěli strukturu molekul zjišťovat popsáním způsobem, daleko bychom se nedostali. Už pro vodu jsme museli učinit mnoho předpokladů, abychom nakonec mohli počítat toliko jednorozměrnou křivku. V praxi chceme často zjišťovat přesnou prostorovou geometrii složitějších species (a tato práce je toho koneckonců dokladem). Myšlenka výpočtu třeba dvacetirozměrného PES se i po krátké úvaze jeví jako zcela nereálná. Naštěstí byly vypracovány efektivní algoritmy, které umožňují optimalizovat do minima i složitější molekuly. Tyto algoritmy jsou dnes již běžně implementovány v komerčních kvantově chemických programech. Příkladem takového programu je Gaussian [18], který jsem v této práci používal.

Dalšími významnými místy na PES jsou sedlové body. Pokud probíhá chemická reakce, systém se přesouvá z jednoho lokálního minima na PES do jiného. První minimum odpovídá reaktantům, druhé produktům. Nejvyšším bodem na této cestě je již zmíněný sedlový bod. Sedlový bod musí být také nejnižším možným bodem splňujícím předchozí kritérium. Na PES tedy sedlový bod v jednom směru vypadá jako maximum, v jiných směrech je to minimum. Chemické reakce se v tomto smyslu do značné míry podobají horskému turistovi, který chce přejít z jednoho údolí do druhého. Samozřejmě se bude snažit jít cestou nejmenší námahy, což znamená jít přes horské sedlo.

Rozdíl energie sedlového bodu a minima odpovídá **aktivační energii** dané reakce. Čím je aktivační energie vyšší, tím neochotněji reakce probíhá. Sedlovému bodu odpovídá **tranzitní struktura** dané reakce [19]. Optimalizace struktury tranzitního stavu představuje daleko obtížnější problém, než optimalizace minima. Aby byl tranzitní stav úspěšně nalezen, musíme jeho geometrii předem odhadnout velmi přesně, což samozřejmě není vůbec jednoduché. Pokud na PES zakreslíme cestu z údolí reaktantů do údolí produktů přes tranzitní stav, dostaneme reakční koordinátu. Maximum na reakční koordinátě je odpovídá tranzitnímu stavu reakce.

Protože se tranzitní stav nenachází v minimu PES, jde o takovou konfiguraci atomů, která není stálá ani za teploty rovné absolutní nule. Proto dlouho neexistovala žádná experimentální technika pro jejich výzkum a dlouho byly doménou jen kvantových chemiků. Výzkum tranzitních stavů je tedy část chemie, kde jasnou převahu získal teoretický přístup. Poměrně nedávno se však objevila experimentální technika, tzv. femtosekundová laserová spektroskopie. Tato technika nám umožňuje sledovat události, které se odehrávají v řádu femtosekund (10^{-15} s) [20]. Na těchto časových škálách se odehrává přeskupování jednotlivých atomů při chemické reakci, je tedy schopna zaznamenat tranzitní stav molekuly, který existuje jen řádově femtosekundy. Kvantová chemie je nádherná v tom, že nám umožňuje na počítači zkoumat takové procesy, jejichž praktický výzkum by vyžadoval nejmodernější experimentální zařízení. Znalost geometrie a vlastností tranzitních stavů je důležitá zejména při studiu mechanismů chemických reakcí.

Pokud řešíme Schrödingerovu rovnici pro jádra atomů, která jsou vystavena poli popsáním hyperplochou potenciální energie, získáme jako řešení energie a vlnové funkce odpovídající pohybu jednotlivých atomů v molekule – tedy vibrace molekuly. Počítání vibračních módů molekuly má význam při ověřování, zda-li je optimalizovaná struktura skutečně minimum, tranzitní stav, nebo ani jedno z toho. Minimum se vyznačuje tím, že má všechny vibrace kladné a tranzitní stav má právě jednu vibraci s imaginární frekvencí – ta odpovídá skutečnosti, že PES má v místě sedlového bodu vzhledem k jedné souřadnici zápornou křivost.

1.2.2 Další molekulární vlastnosti

Kvantová chemie nám ovšem umožňuje počítat i jiné důležité vlastnosti molekul než ty, které jsem zmínil. Můžu uvést třeba výpočet dipólového momentu molekuly, predikce NMR spektra, vyšetřování excitovaných stavů molekuly. Znalost energie excitovaných stavů nám mj. může říci, jakou má daná látka barvu. V této práci jsem využíval možnost spočítat specifickou optickou rotaci molekuly (viz další kapitola).

1.2.3 Zdroje chyb v kvantově chemických výpočtech

Zdroje chyb při kvantově-chemických výpočtech lze rozdělit na dvě skupiny. 1) chyby pramenící z užití samotné Schrödingerovy rovnice a 2) chyby vzniklé aproximativním řešením Schrödingerovy rovnice.

První typ chyb nabývá na významu teprve u těžších atomů. Schrödingerova rovnice totiž zanedbává relativistické efekty a ty se hlavně projevují u těžších atomů. U všech organických sloučenin (pokud však neobsahují nějaký těžký kov jako třeba jód) jsou zmíněné nepřesnosti zcela zanedbatelné (chemici nepotřebují absolutní přesnost, např. tzv. chemická přesnost v určení absolutních energií se pohybuje kolem ± 4 kJ/mol). Velký význam mají relativistické efekty u supertěžkých prvků, kde již musíme užívat relativistické metody na bázi Diracovy rovnice.

Druhý typ chyb vychází z faktu, že Schrödingerovu rovnici nemůžeme řešit přesně (kromě nejjednodušších systémů). Musíme tedy používat aproximativní metody a báze o konečné velikosti. Tyto chyby nabývají na významu u složitějších molekul, kde jsme nuceni užívat stále hrubější modely. Pokud provádíme nějaký výpočet, měli bychom se vždy snažit závěry jedné metody ověřit metodou jinou. Proto při počítání racemizačních bariér helicénů (viz níže) jsem kromě semiempirické metody AM1 provedl také náročnější DFT výpočet.

1.3 Optická aktivita

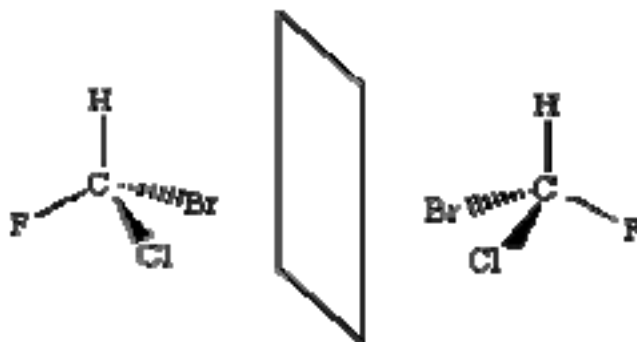
Protože se v této práci zabývám významnými opticky aktivními látkami – heliceny, bude dobré, řekneme-li si o fenoménu optické aktivity něco bližšího.

1.2.1 Základní pojmy a historie

Opticky aktivní látky jsou takové, které stáčí rovinu polarizovaného světla o určitý úhel. Polarizované světlo má tu vlastnost, že jeho vektor elektrické intenzity kmitá jen v jedné rovině – což jest právě ona rovina polarizovaného světla. Bylo zjištěno, že optická aktivita je inherentně spjata s molekulární strukturou. Pokud se nám danou molekulu nepodaří ztotožnit s jejím zrcadlovým obrazem, můžeme říci, že je opticky aktivní. Takovýmto molekulám se také říká, že jsou chirální. Každou z těchto molekul můžeme nazvat optickým izomerem (**enantiomerem**). Podle toho, zda daný enantiomer stáčí rovinu polarizovaného světla doprava nebo doleva, říkáme, že je buď pravotočivý, nebo levotočivý. Je-li látka složená

pouze z jednoho enantiomeru, říkáme, že je opticky čistá. Směsi obou enantiomerů v poměru 1:1 říkáme **racemát**. Racemát samozřejmě opticky aktivní není. Pokud bych měl uvést pro lepší představu příklad makroskopického chirálního objektu, tak je to například pravá ruka. Její zrcadlový obraz – levou ruku, jak se snadno můžeme přesvědčit, s pravou rukou neztotožníme. Slovo „ruka“ (=chiros) dalo proto vniknout pojmu „**chirální**“.

První zmínku o optické aktivitě nalezneme roku 1800, kdy Arago a Biot pozorovali, že určité krystaly křemene stáčí rovinu polarizovaného světla. Následně roku 1848 Louis Pasteur zkoumáním krystalů kyseliny vinné objevil, že optická aktivita má svůj původ v asymetrii jednotlivých molekul tvořících látku. První kvantovou teorii optické otáčivosti vytvořil ve dvacátých letech 20. století Rosenfeld [16]. Tato teorie byla později mnohými fyziky vylepšována, nejvýznamnější je přínos Tinoca [16].



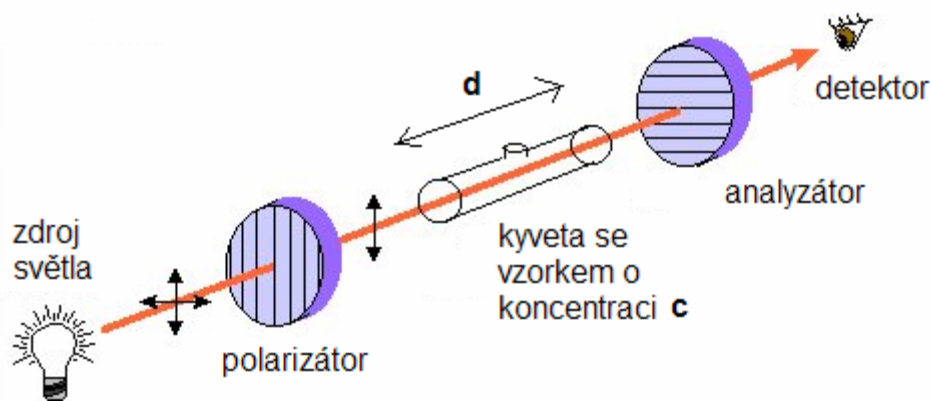
Obr. 1 - Nejjednodušší příklad chirální molekuly – methan s vodíkovými atomy nahrazenými čtyřmi různými substituenty. Jsou zde zobrazeny dva enantiomerní neztotožnitelné páry, které jsou si vzájemně zrcadlové ([7])

Nejjednodušší chirální molekulu si můžeme představit jako methan, jehož vodíky jsme nahradily čtyřmi různými substituenty. Příklad je znázorněn na obrázku 1. Jak se snadno přesvědčíme, molekulu a její zrcadlový obraz za žádných okolností neztotožníme. Tedy můžeme s určitostí tvrdit, že obě molekuly stáčí rovinu polarizovaného světla.

Optickou otáčivost (míru stočení polarizovaného světla danou látkou) měříme přístrojem zvaným polarimetr (viz obrázek 2). Tato veličina však závisí na vlnové délce použitého světla, koncentraci opticky aktivní látky v kyvetě (nádobka, do níž se dává vzorek) a délce kyvety. Proto pro popis míry optické aktivity daného enantiomeru používáme tzv. *specifickou optickou otáčivost*, která udává úhel, o jaký se stočí rovina polarizovaného světla, které má vlnovou délku shodnou s vlnovou délkou žluté čáry D v sodíkovém spektru, při průchodu kyvetou o délce 1 dm, v níž se nachází roztok enantiomeru o koncentraci 1 g/cm³. Experimenty musí být prováděny při teplotě 20 °C. Specifická rotace se značí α_D^{20} :

$$\alpha_D^{20} = \frac{\alpha}{d \cdot c} . \quad (5)$$

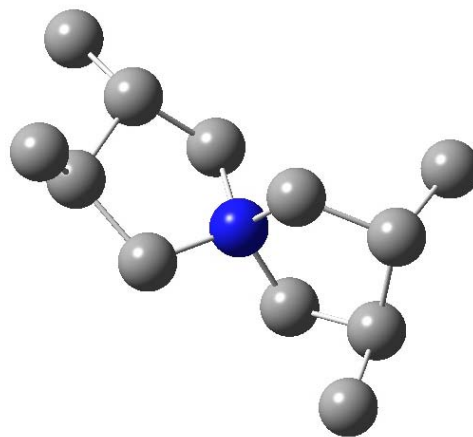
V tomto vzorci je α úhel (ve stupních), který přístroj naměří, d vyjadřuje délku kyvety v decimetrech a c koncentraci opticky aktivní látky v jednotkách g/cm³.



Obr. 2 – schéma polarimetru (získáno z [8], upraveno)

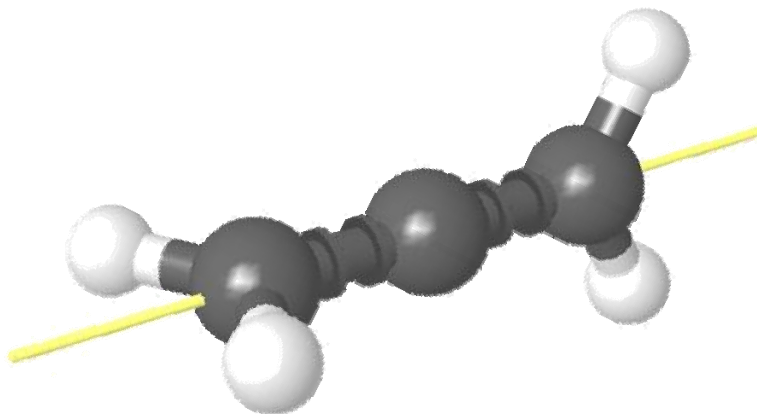
1.2.2 Symetrie molekul a teorie grup

Otázka nyní zní, jak můžeme snadno poznat chirální molekulu. Zde nám hodně pomůžou prvky symetrie molekul. Pokud molekula obsahuje rovinu nebo střed symetrie, můžeme s určitostí prohlásit, že není opticky aktivní. Okamžitě proto můžeme třeba říci, že jakákoliv planární (rovinná) molekula není chirální, protože rovinou symetrie je jí rovina, v níž leží. Tedy všechny dvoatomové a tříatomové molekuly, ethylen, benzen, naftalen, trinitrobenzen apod. určitě nejsou chirální. Obrácené tvrzení (tj. že současná nepřítomnost roviny i středu symetrie implikuje chiralitu – viz např. obr. 3 ukazuje skelet molekuly, která má pouze S_4 osu (viz níže), nemá ani střed ani rovinu symetrie) sice není zcela pravdivé, ale v naprosté většině případů obdržíme jeho užitím správné výsledky. Takže když víme, že molekula na obrázku 1 neobsahuje ani rovinu, ani střed symetrie, bude nejspíš chirální.



Obr. 3 - Skelet molekuly, u níž jediným prvkem symetrie je S_4 osa. Molekula je tudíž achirální.

Z hlediska molekulové symetrie je absolutním kritériem chiralit rotace-reflexní osa (značí se S_n). Vlastní-li molekula S_n , znamená to, že pokud s ní kolem této osy otočíme o $360^\circ/n$ a následně obraz zrcadlíme pomocí roviny kolmé na S_n osu, získáme obraz, který je zcela identický se vzorem (tj. molekulou před popsány transformacemi.) Pokud má molekula tento prvek symetrie, je jednoznačné, že není chirální. Obrácené tvrzení je také pravdivé: Není-li rotačně-reflexní osa přítomna, molekula je chirální. Například molekula na obrázku 4 má čtyřčetnou rotačně-reflexní osu (S_4), která je vyznačena žlutě. Znamená to, že pokud s molekulou otočíme o $360^\circ/4=90^\circ$ kolem žluté osy a následně ji zrcadlíme skrze rovinu kolmou na S_4 osu, dostaneme obraz, který je zcela totožný s původní molekulou (tj. ještě neotočenou podle S_4 osy!)



Obr. 4 – S₄ osa allenu (vytvořeno v [6])

Jak se snadno přesvědčíme, přítomnost S_1 osy znamená, že molekula obsahuje rovinu symetrie, a podobně S_2 osa implikuje přítomnost středu symetrie. Molekuly, které nemají S_1 ani S_2 , ale obsahují rotačně-reflexní osu vyššího řádu, jsou neobyčejně vzácné. Proto jsem mohl tvrdit, že většinou stačí vyšetřovat jen střed a rovinu symetrie.

Nyní ještě pár slov o teorii grup. Podle toho, kolik a jaké prvky symetrie molekula obsahuje, ji můžeme zařadit do tzv. grup symetrie. Například pokud molekula nemá žádnou symetrii (kromě identity), řadíme ji do C_1 grupy. Obsahuje-li pouze n -četnou rotační osu, je v C_n grupě. Podobně, je-li jediný prvek symetrie rovina symetrie, mluvíme o C_s grupě. Známe samozřejmě spoustu dalších grup, jejich popis je však nad rámec této práce. Zmínil jsem pouze ty grupy, které budeme v dalším textu potřebovat.

Symetrie molekul má v praxi daleko větší význam, než by se mohlo z předchozího výkladu zdát. Umožňuje nám určit, zda-li je daná molekula chirální, také můžeme ze symetrie zjistit, zda je daná molekula polární (tj. má-li nějaký dipólmoment). V kvantově-chemických výpočtech umožňuje podstatné snížení výpočetní náročnosti.

1.2.3 Význam optické aktivity

Optické izomery, enantiomery, mají velmi zajímavé vlastnosti: mají stejné všechny základní fyzikální a chemické vlastnosti. Třeba mají zcela shodnou teplotu tání, varu, hustotu, viskozitu, chemickou reaktivitu apod.² Má ale nějaký praktický význam se chirálními molekulami zabývat, když zatím víme, že se liší pouze při interakci s polarizovaným světlem?

Ukazuje se, že chiralita má v praxi obrovský význam. Obecně by se nechalo říci, že vzhledem k achirálnímu světu mají enantiomery naprosto neodlišitelné vlastnosti. Rozdílně se projevují pouze v interakcích s chirálními substancemi. Například rovinně polarizované světlo je svým způsobem také chirální (asymetrické). Lze jej totiž rozložit do dvou cirkulárně (kruhově) polarizovaných svazků (jak schematicky ukazuje obrázek 5). U takto

² Ve skutečnosti enantiomery nemají zcela totožné vlastnosti. Důvodem je, že jedna ze základních sil přírody – slabá jaderná interakce – porušuje zrcadlitou symetrii. Protože je slabá interakce ve srovnání s elektromagnetickou mnohonásobně slabší, u molekul způsobuje zcela neměřitelné efekty. [21]

polarizovaného světla vektor elektrické intenzity rotuje. Opticky aktivní látka má samozřejmě odlišné vlastnosti pro levotočivě a pravotočivě polarizované světlo. Proto se liší i index lomu pro oba typy polarizace. Po průchodu opticky aktivní látkou se vektor elektrické intenzity u obou svazků otočí o rozdílný úhel. Složením proto vznikne sice opět rovinně polarizované světlo, ale to bude otočeno o určitý úhel oproti vstupujícímu rovinně polarizovanému světlu.



Obr. 5 – superpozicí dvou cirkulárně polarizovaných světelných svazků vznikne lineárně polarizované světlo ([9])

Samotného cirkulárně polarizovaného světla se využívá v tzv. **cirkulárním dichroismu**. Jde v podstatě o klasickou světelnou spektroskopii (tj. závislost absorpance světla v dané látce na jeho vlnové délce), ale místo obyčejného světla užíváme světlo cirkulárně polarizované. Protože opticky aktivní látky mají pro pravotočivě a levotočivě kruhově polarizované světlo různý index lomu, jeví obě spektra určité rozdílnosti. Pokud od sebe tyto spektra odečteme (tj. spektrum vytvořené pravotočivým světlem od levotočivého spektra) dostaneme nenulový rozdíl, kterému se opět říká cirkulární dichroismus (CD). Je samozřejmé, že achirální látky CD nejeví.

Pokud si vezmeme lidské tělo nebo obecně jakýkoliv živé organismy, zjistíme, že v sobě obsahují inherentní chiralitu. Nositelka dědičné informace, kyselina deoxyribonukleová, se vyskytuje pouze v pravotočivé formě. Všechny bílkoviny se skládají pouze z levotočivých aminokyselin. V podstatě není známa bílkovina, ve které bychom našli jedinou pravotočivou aminokyselinu. Lidský organismus se proto chová jako chirální prostředí, proto není jedno, podáváme-li při nemoci pravotočivou nebo levotočivou formu léku, nebo dokonce racemát. Smutným dokladem této skutečnosti je aféra, která se stala v šedesátých letech. Tehdy byl velmi populárním lékem proti bolesti thalidomid, protože byl velmi účinný a měl minimum nežádoucích účinků. Dokonce ho užívaly i těhotné ženy. Nedlouho po uvedení thalidomidu na trh bylo zjištěno, že zvýšené množství defektně narozených dětí (měli vývojovou anomálii končetin) souvisí právě s tímto lékem. Detailní studie ukázaly, že zatímco jeden optický izomer thalidomidu má protibolestivé účinky, druhý je silný teratogen (poškozuje plod v děloze matky). V té době se optické čistotě ve farmaceutickém průmyslu nepřikládala velká důležitost, proto se komerčně prodával racemát.

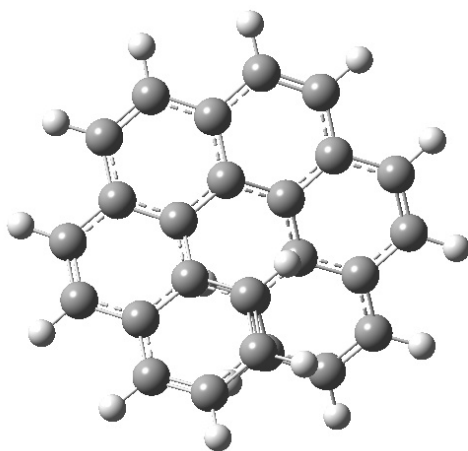
Tento velmi smutný případ ukázal, že optickou aktivitu je třeba brát vážně, čímž se rozmohla poptávka po syntetických metodách vedoucích k opticky čistým produktům. V principu existují dvě možnosti: buď zvolíme takovou syntetickou strategii, která nám umožní získat opticky čistý produkt, nebo připravíme racemát a z něj izolujeme oba enantiomery. Aby se to mohlo podařit, musíme racemát nechat zreagovat s již opticky aktivní látkou, protože jedině tehdy je možné enantiomery separovat na základě jejich odlišných vlastností. Aby se to mohlo podařit, musíme racemát nechat zreagovat s již opticky aktivní látkou, protože jedině tehdy je možné enantiomery separovat na základě jejich odlišných vlastností. Vzniknou tzv. diastereomery, které lze separovat běžnými metodami.

1.3 Heliceny

Heliceny patří k velmi zajímavým organickým látkám. Člověka zaujmou již na první pohled svou šroubovicovou strukturou, která se podobá významným biologickým molekulám, jako jsou bílkoviny nebo DNA. Šroubovice je tvořena v nejjednodušším případě ortho-kondenzovanými benzenovými jádry (obrázek 5). Mají spoustu neobvyklých a potenciálně prakticky využitelných vlastností. Přestože již v 50. letech byl poprvé syntetizován opticky čistý hexahelicen [15], výzkum helicenů je však zatím v začátcích. Hlavním důvodem byla donedávna velmi obtížná syntetická dostupnost těchto látek. Přestože byly v posledním desetiletí učiněny významné pokroky zejména v syntéze helicenů, je stále v této vzrušující oblasti chemie mnoho co objevovat, a to z hlediska teoretického, syntetického i aplikačního. Protože jsou některé heliceny stále velmi obtížně dostupné, vzniká tím výzva pro kvantové chemiky, aby co nejvíce jejich vlastností předpověděli teoreticky. Na této výzvě jsem postavil svoji práci.

1.3.1 Základní názvosloví helicenů

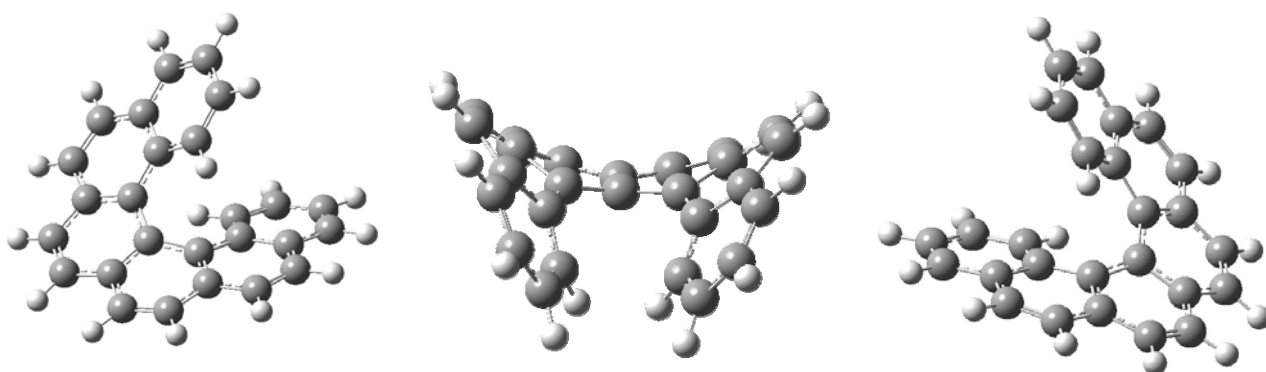
Heliceny se pojmenovávají podle počtu kondenzovaných benzenových jader. Zmíněný počet se vyjadřuje pomocí příslušné předpony a za ní se přidá slovo helicen. Tak např. molekuly na obr. 7 vlevo a vpravo mají shodný název – hexahelicen. Heliceny jsou látky chirální, ovšem bez centra chiralit (u molekuly na obr. 1 je centrem chiralit uhlík nesoucí čtyři různé substituenty), mají tzv. helikální chiralitu. Jednotlivé enantiomery helicenů označujeme písmeny *M* a *P*. Přiřazení provádíme následovně: Podíváme-li se na helicen ve směru osy helixu (jako je tomu u hexahelicenu na obr. 6) a postupujeme-li po šroubovici od části nejbližší k nám, tak pohybujeme-li se ve směru hodinových ručiček, označujeme daný enantiomer *P*, v opačném případě *M*. Hexahelicen na obrázku 6 má *P*-chiralitu, na obrázku 7 vlevo má *M*-chiralitu. Je zajímavé, v případě všech známých helicenů platí, že *P*-izomery stáčí rovinu polarizovaného světla vždy doprava, *M*-izomery doleva [12].



Obr. 6 - Pohled na *P*-hexahelicen ve směru osy helixu (dole je vidět mimoúrovňový překryv opačných konců molekuly)

1.3.2 Racemizační bariéry

Symetrické heliceny mají jediný prvek symetrie – C_2 rotační osu. Pokud molekule helicenu dodáme určité množství energie, může se přesmyknout na opačný optický izomer (obrázek 7 zobrazuje přesmyk *M*-formy na *P*-formu) – dochází k tzv. racemizaci, protože se z opticky čisté látky stává racemát (směs pravotočivého a levotočivého helicenu 1:1, což je složení odpovídající termodynamické rovnováze). U symetrických helicénů racemizace probíhá přes C_s symetrický tranzitní stav. Je zajímavé, že při tomto procesu nedochází k trhání vazeb, což je právě způsobeno nepřítomností chirálního centra. Velikost racemizační bariéry patří k základním charakteristikám každého helicenu. Pokud je příliš nízká, nemá většinou cenu takovou molekulu připravovat, protože by za pokojové teploty ihned racemizovala, přitom pro většinu aplikací je potřebujeme mít opticky čisté. Proto jedním z hlavních cílů mé práce byl výpočet bariér pro určité typy helicénů.



Obr. 7 – přesmyk *M*-hexahelicénu (obr. vlevo) na *P*-hexahelicén přes C_s symetrický tranzitní stav (prostřední molekula) (Výpočet proveden v Gaussianu, metoda AM1)

1.3.3 Ostatní vlastnosti a využití helicénů

Heliceny mají velmi mnoho pozoruhodných vlastností. Nejzajímavější na nich je, že chirální není pouze jejich molekula, ale i delokalizovaný π -elektronový systém [25]. I když struktura helicenu není planární, přesto zde dochází vlivem konjugovaných dvojných vazeb k delokalizaci π elektronů podobně, jako u benzenu. Proto u helicénů můžeme mluvit o aromaticitě. Delokalizovaný π -systém způsobuje většinu pozoruhodných vlastností helicénů. Protože π -elektrony mají největší pravděpodobnost výskytu nad a pod spojnici jednotlivých atomů, jsou k molekule nejméně drženy, což je důvod jejich ochotné interakce i s viditelným světlem. Následkem popsanych skutečností jsou extrémně velké specifické optické rotace, které u některých helicénů mohou dosahovat až desetitisíce stupňů ³. Heliceny

³ Ne, nejde o omyl. I když se mohou úhly větší, než 360° zdát nesmyslné, v tomto případě tomu tak není. Specifická optická rotace totiž udává optickou otáčivost vztahenou na koncentraci 1 g/cm³ a délku kyvety 1 dm.

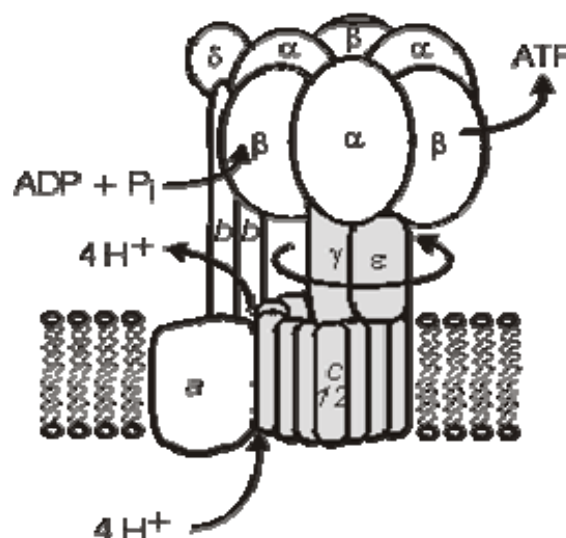
se mohou chovat vůbec velmi zvláštně při interakci se světlem. Protože racemizační bariéry nejsou tak vysoké, bylo by třeba možné laserovým paprskem cíleně vyvolat racemizaci helicenu, čímž by se prudce změnily vlastnosti látky.

Bylo též zjištěno [22, 24, 25], že některé helicity se chovají jako **molekulární vodiče** nebo polovodiče. Potenciální využití si lze představit v konstrukci ultramalých a neobvykle rychlých procesorů, protože základní součástky by byly vyrobeny z molekul.

Předmětem mého zájmu byly zejména takové helicity, v nichž je několik kvartérních atomů uhlíku nahrazeno dusíky. Tyto tzv. azoniahelicity [21, 25] potom vystupují jako kationty, což přináší úplně nové možnosti využití. Velkou výhodou proti karbohelicenům je jejich slušná rozpustnost ve vodě. Potenciálně významné jsou jejich oxidoredukční chování. Lze si třeba představit, že by se takové struktury po redukci zkrátily v ose helixu. Máme tedy jakousi nanopružinku, která by šla využít v **nanotechnologii**. Z analogie s karbohelicity (se skeletem tvořeným pouze uhlíkovými atomy) můžeme očekávat tvorbu molekulárních sloupů. Protože jsou navíc rozpustné ve vodě, lze tyto molekulární sloupky očekávat i v roztocích [14]. Tím bychom dostali kapalnou krystal s možným využitím v LCD obrazovkách apod.

Další vzrušující aplikací je vývoj nových **enantioselektivních katalyzátorů** [30]. Takovéto katalyzátory by pomohly vyřešit dosud problematické syntézy opticky čistých látek. Optická čistota je dnes přísně hlídaným parametrem ve farmaceutickém průmyslu, zvláště po aféře s lékem Talidomidem uvedené výše.

Nakonec bych uvedl potenciální využití helicenů jako určitých součástí do **molekulárních motorů**. K pohonu takových motorů lze využívat exergonickou reakci [13]. Energie motoru potom zřejmě půjde nějak využít, ať už v nanotechnologii, nebo pro syntézu nějaké obtížně připravitelné látky. Molekulární motory běžně nalézáme v buňkách, například na obrázku 8 je ATP synthasa, která v mitochondriích vyrábí jednu z nejdůležitějších látek energetického metabolismu – ATP. Motor se roztáčí proudem protonů, které tečou z mezimembránového prostoru mitochondrie, kde je neustále udržován protonový gradient. Mechanická energie je potom využita ke vzájemnému přiblížení ADP a fosfátu, takže již může proběhnout endergonická reakce za vzniku ATP.



Obr. 8 – ATP synthasa ([10])

Nic nám tedy nebrání měření provádět s natolik nízkými koncentracemi, že se bude optická rotace pohybovat v intervalu 0° - 360° .

2 Metodika

2.1 Téma práce

Hlavním účelem mé práce tedy bylo spočítat některé racemizační bariéry určitých azoniahelicenů, které má v plánu připravit organický chemik Filip Teplý. Pokud se Dr. Teplému tyto látky v budoucnu podaří připravit, hodlá je dále využít, zejména jako enantioselektivní katalyzátory. Aby se mu toto mohlo podařit, musí být příslušné molekuly dostatečně stabilní vůči racemizaci. Zmíněná stabilita by měla být zaručená jak za laboratorní teploty, tak za podmínek reakce, kterou by katalyzátor vyrobený z daného helicenu měl urychlovat. Proto je znalost racemizačních bariér pro syntetického chemika neobyčejně důležitá.

Další pro organického chemika zajímavá vlastnost helicenu, kterou jsem se pokoušel spočítat, je hodnota specifické optické rotace. Říká nám třeba, jaký je charakter π -elektronového systému molekuly. Asymetrický π -elektronový systém je odpovědný za interakci molekuly se světlem, a tudíž i za velkou hodnotu optické aktivity. Pokud je π -systém přerušen (například přítomností jednoduché vazby mezi uhlíky), očekávali bychom optickou rotaci daleko menší. Míra optické rotace také úzce souvisí s interakcí molekuly s cirkulárně polarizovaným světlem. Pokud je velká optická rotace, můžeme říci, že molekula značně interaguje s jedním typem kruhově polarizovaného světla (pravotočivým nebo levotočivým). Tento proces jde využít i obráceně, takže daný helicen by mohl za určitých podmínek sloužit jako zdroj cirkulárně polarizovaného světla (tzv. cirkulárně polarizovaná luminiscence)

V práci jsem se konkrétně zabýval šesti molekulami azoniahelicenů, obsahujících ve své molekule dva atomy dusíku a mající náboj +2. V molekulách jsou přítomné jako kationty. Protože counteranionty zřejmě racemizační bariéry ani optickou otáčivost příliš neovlivňují, zabývám se v této práci pouze zmíněnými kationty. První tři z nich mají na dvou místech přerušený π -elektronový systém jednoduchými vazbami. Další tři struktury jsou velmi podobné, žádnou jednoduchou vazbu v periferním skeletu neobsahují. Molekuly jsem označil **St01** – **St06** a jejich struktury z programu GaussView jsou uvedeny v sekci výsledků, tabulka 1.

Azoniahelicény nejsou látky zcela nové. Bylo již o nich publikováno několik studií. (např. [21, 25, 35]. Jak ovšem z těchto prací vyplývá, zkoumány byly většinou jen struktury s dusíkem nahrazujícím terciární uhlík. V této práci se zaměřuji na kationtické azoniahelicény se dvěma dusíky nahrazujícími kvartérní uhlíky.

2.2 Realizace

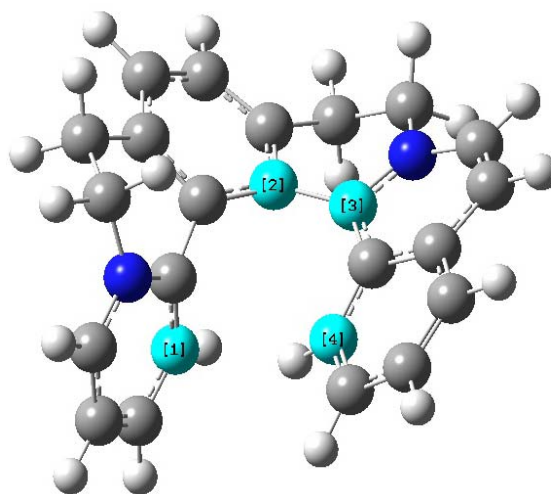
2.2.1 Použité programy

Na kvantově-chemické výpočty jsem užíval program Gaussian od firmy Gaussian, Inc (<http://www.gaussian.com>). Od téže firmy jsem měl k dispozici program na práci s geometriemi molekul a jejich 3D zobrazení – GaussView. Pro potřebu práce s geometriemi molekul jsem využil i program Excel od firmy Microsoft, kde jsem si vytvořil program pro převedení kartézských souřadnic na souřadnice souměrně sdružené podle zadané roviny symetrie. Excel jsem také využil pro úpravu vypočtených výsledků (hlavně převod jednotek) a jejich zobrazení do grafů.

2.2.2 Pracovní postup

První část mé práce se týkala výpočtu racemizačních bariér. Z [1] či [2] plyne, že geometrie a energie klasických helicenů uspokojivě popisuje semiempirická metoda AM1. Tato metoda má tu výhodu, že výsledky poskytuje velmi rychle. Proto jsem nejprve všechny výpočty provedl na AM1 úrovni a potom jsem je ověřil přesnějším ab-initio DFT výpočtem užitím funkcionálu B3LYP s bází 6-31G*. Takovéto výpočty byly časově daleko náročnější, trvaly v rozmezí 6 hodin až 1,5 dne, podle typu helicenu a výpočtu.

Nejprve jsem vytvořil AM1 optimalizované struktury základních stavů klasických helicenů (tj. bez dusíků), následně jsem začal počítat tranzitní stavy. Toto byla nejobtížnější část práce, protože pro úspěšné nalezení tranzitního stavu potřebujeme znát velmi přesný odhad jeho geometrie. Zkoušel jsem užít metodu QST2 (Quadratic Synchronous Transit), pomocí které lze odhadnout strukturu tranzitního stavu ze znalosti reaktantů a produktů. Bohužel se tato metoda pro heliceny ukázala být nefunkční, protože poskytovala jako odhad planární molekulu, což je podle [1] i [2] nesprávná struktura. Z [1] plyne, že tranzitní struktury racemizace tetrahelicenu až oktahelicenu by měly mít C_s symetrii. Tohoto jsem také využil. V Excelu jsem vytvořil program na převod kartézských souřadnic na souřadnice symetricky sdružené podle zadané roviny symetrie. Díky GaussView a tomuto programu jsem mohl vytvořit velmi hrubý odhad tranzitního stavu, mající už ovšem C_s symetrii. V Gaussianu jsem potom tuto strukturu optimalizoval do minima s vynucením C_s symetrie. Takto jsem již dostal velmi přesný odhad tranzitního stavu, ne-li už tranzitní stav sám. Pro ověření, zda-li je nalezená struktura skutečně tranzitním stavem jsem v Gaussianu použil přímo metodu optimalizace do tranzitního stavu (*opt=ts*), která tranzitní stav ověřila. Následně jsem ještě spočítal frekvence získané struktury, a obdržel jsem jednu imaginární, což je další velmi pádný argument pro ověření tranzitního stavu. Takto jsem se snažil částečně reprodukovat již publikovanou práci o



Obr. 9 – tranzitní stav st02

racemizačních bariérách základních helicenů [1].

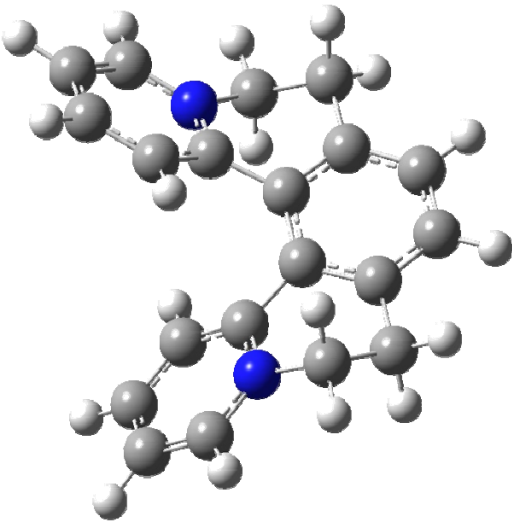
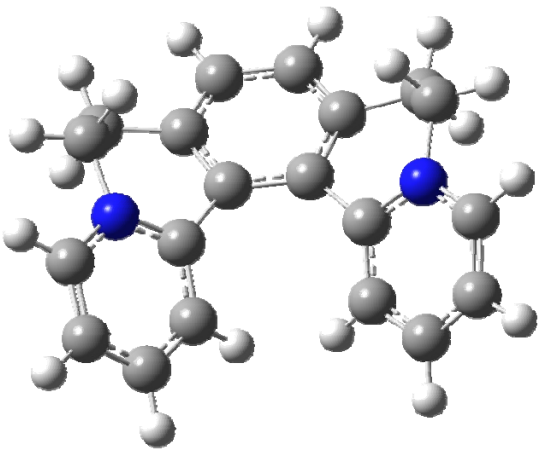
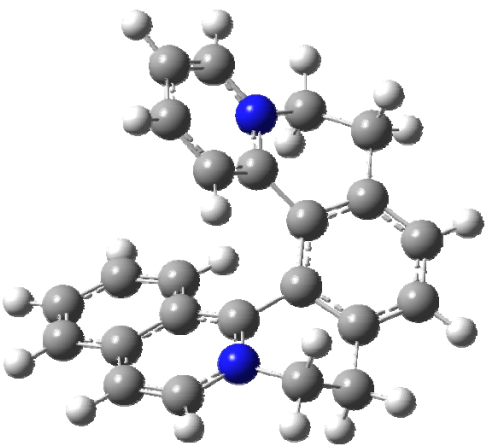
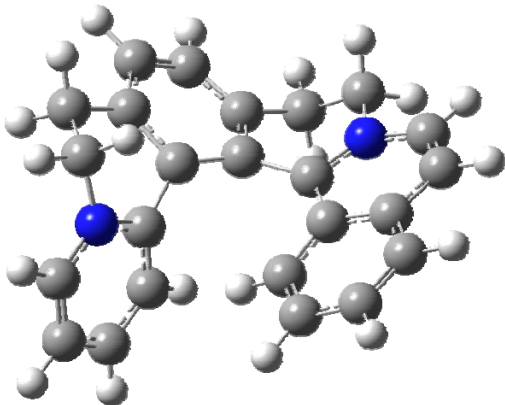
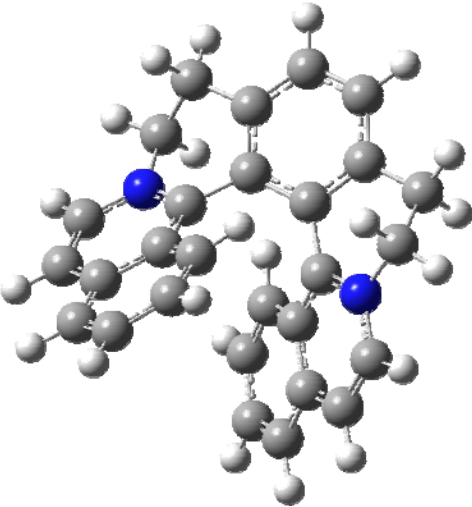
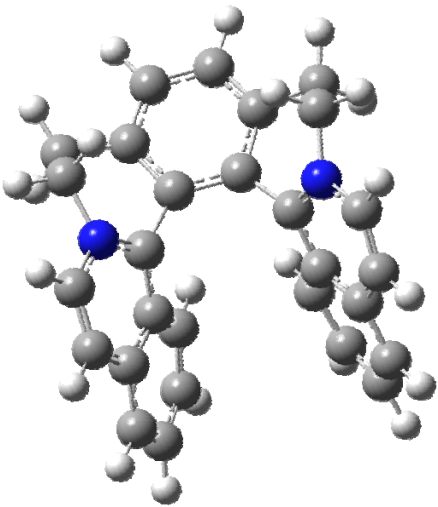
Když jsem takto získal potřebné zkušenosti s hledáním tranzitních stavů, začal jsem zkoumat azoniahelice. Postup z předchozího odstavce bylo možné užít na st01, st03, st04 a st06 (tabulka 1), protože mají dusíkové atomy rozmístěné symetricky a bylo tedy možné využít optimalizaci s vynucením symetrie. Ovšem u st02 a st05 jsem musel postupovat jinak. Dihedrál níhý úhel 1-2-3-4 (obrázek 9 struktury st02) jsem zafixoval na konstantní hodnotu a zbytek molekuly jsem optimalizoval. Tímto postupem jsem obdržel kvalitní odhad tranzitního stavu, který jsem již mohl použít jako výchozí geometrii pro proceduru *opt=ts*. Nakonec jsem tedy získal AM1 struktury základních i tranzitních stavů.

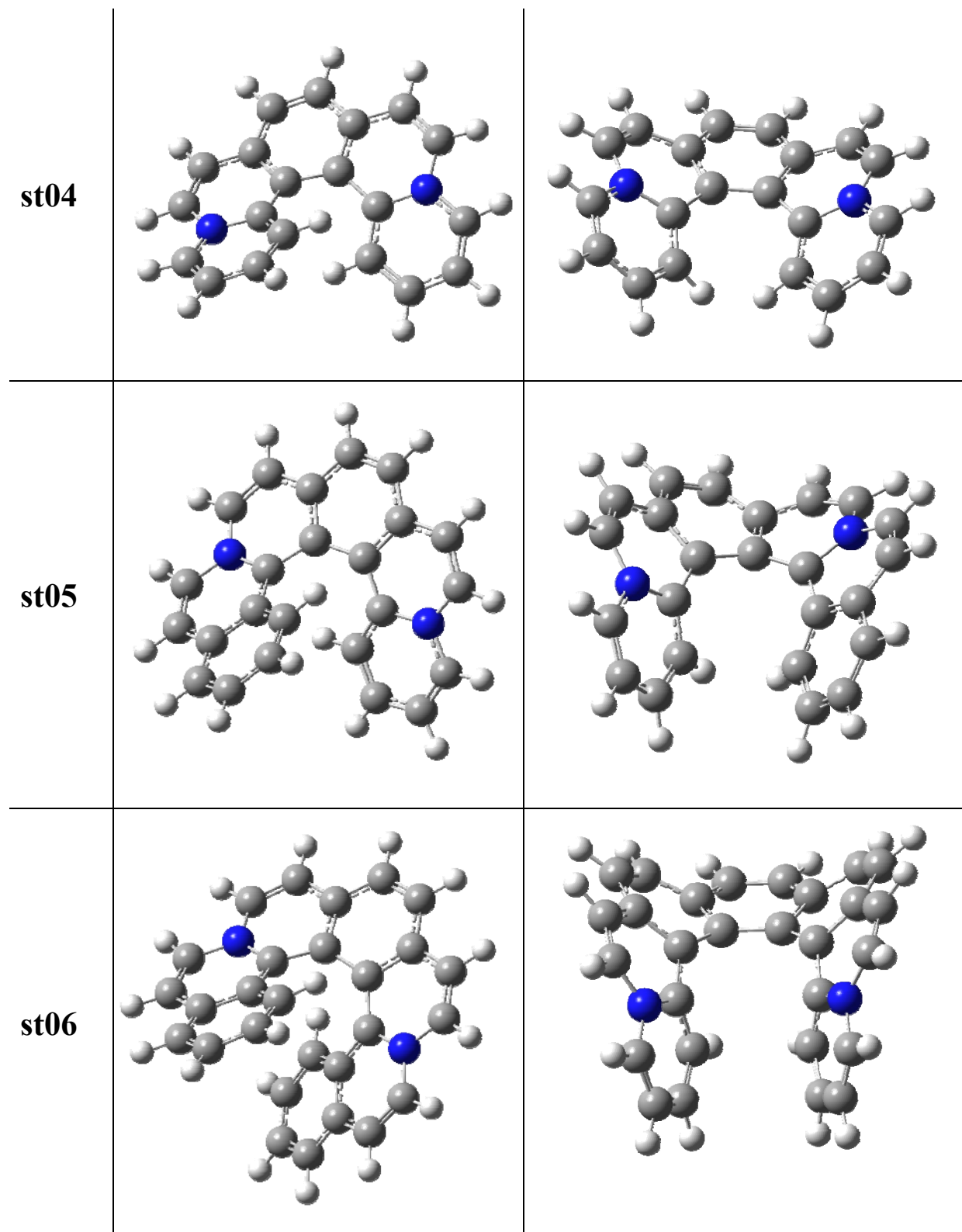
Dalším krokem bylo využití AM1 geometrií jako výchozích bodů k přesnějším *ab initio* DFT výpočtu. Základní stavy se optimalizovaly poměrně jednoduše, pro výpočet tranzitních stavů však AM1 tranzitní stavy jako vstupní geometrie nestačily (spolu s metodou *opt=ts*). Proto jsem musel i na DFT úrovni zopakovat proceduru popsanou v předchozím odstavci. DFT výpočty zabraly zdaleka největší čas a jsou jednou z hlavních příčin, proč jsem se v rámci této práce soustředil jen na 6 molekul.

Posledním krokem mých výpočtů bylo přibližné určení specifické optické otáčivosti všech šesti molekul. V Gaussianu existuje metoda pro výpočet optických rotací – klíčové slovo *polar=optrot*. Z již provedených výpočtů (např. [3]) je zřejmé, že pro realistický výpočet optické otáčivosti je nutnou podmínkou užití báze s tzv. difúzními funkcemi. Podle autorů [3] je nejlepším kompromisem báze aug-cc-pVDZ. Na základě zmíněného článku jsem se nejprve pokusil o výpočet optické rotace kyseliny mléčné DFT metodou B3LYP/aug-cc-pVDZ. Experimentální hodnota je podle [5] 2,6°. Výpočet poskytl hodnotu 10°, což je výsledek v rámci rozumné míry přesnosti. Protože vypočtená hodnota zhruba souhlasila s experimentální hodnotou, užil jsem tuto metodu i pro helice. Zde se však báze aug-cc-pVDZ ukázala být příliš velkou, proto jsem se rozhodl užít menší bázi s difúzními funkcemi – 6-31+G. Pro kyselinu mléčnou výpočet B3LYP/6-31+G poskytoval také velmi uspokojivé hodnoty (17°). Pro helice se tento výpočet také ukázal být schůdný.

3 Výsledky a diskuze

V tabulce 1 jsou shrnuty DFT (B3LYP/6-31G*) optimalizované struktury základní stavů (obrázky vlevo) a tranzitních stavů (obrázky vpravo). U nearomatických molekul (st01-st04) je vidět menší porušení helixu jednoduchými vazbami. Co se týká obecně geometrie helicenů, vazby ve vnitřním helixu jsou nejdelší a ve vnějším nejkratší. Pokud byl výchozí helice C₂ symetrický, má racemizační tranzitní stav C_s symetrii. Pokud se ovšem podíváme na nesymetrické kationty st02 a st05, zjistíme, že tranzitní stav je také nesymetrický.

Ozn.	Základní stav	Tranzitní stav racemizace
st01		
st02		
st03		



Tabulka 1: Zkoumané azoniahelicény a jejich racemizační tranzitní stavy. Vše optimalizováno na DFT úrovni B3LYP/6-31G*. Každá molekula má náboj +2. Counteranionty jsem neuvažoval.

3.1. Racemizační bariéry

Nejprve jsem reprodukoval AM1 výpočty racemizačních bariér pro karbohelicey z [1]. Porovnal jsem hodnoty racemizačních bariér pro pentahelicey, hexahelicey a oktahelicey; heptahelicey v článku autoři nepočítali. Shoda byla velmi dobrá. V [2] je pro pentahelicey AM1 hodnota asi o 4 kJ/mol menší, než v [1]. Rozdíl je to zanedbatelný, ve [2] jde zřejmě o chybu (protože výsledky této práce a [1] se shodovaly). Jinak panuje naprostá shoda mých výsledků i s [2]. Mé následné výpočty azoniahelicenů by proto mohli být správné.

Nyní se budu věnovat hlavní náplni své práce – výpočtu racemizačních bariér azoniahelicenů. Z grafu 2 je vidět, že základní trendy jsou shodné pro semiempirickou AM1 metodu i pro *ab initio* DFT výpočet. Rozdíl je na kvantitativní úrovni poznatelný, ale nikoliv dramatický. Podařilo se tedy verifikovat, že AM1 metoda celkem dobře popisuje nejen karbohelicey, ale i azoniahelicey. Výpočty na úrovni metody AM1 racemizační bariéry systematicky podhodnocují vůči DFT metodě. Rozdíl se zvyšuje zejména u vyšších plně aromatických azoniahelicenů. Z [1] plyne, že metoda AM1 skutečné (experimentální) bariéry pro karbohelicey podhodnocuje a DFT výpočet je nadhodnocuje. Nicméně základní tvar křivek vystihuje výpočet na AM1 a DFT úrovni velmi dobře. Protože podle [1] leží skutečné racemizační bariéry karbohelicey mezi AM1 a DFT racemizačními bariérami, můžeme předpokládat, že totéž platí u azoniahelicenů. Následující kvalitativní úvahy podporuje AM1 i DFT metoda, proto nebudu explicitně zmiňovat, pro jaký výpočet mám danou vlastnost na mysli.

V grafu 2 jsou též zobrazeny racemizační bariéry analogických karbohelicey. Tyto karbohelicey dostaneme výměnou atomů dusíku v st01 – st06 za atomy uhlíku. Pokud je porovnáme s AM1 bariérami příslušných azoniahelicenů, vidíme, že přítomnost atomů dusíku racemizační bariéry snižuje. Je tomu tak zřejmě proto, že atomy dusíku porušují aromaticitu helicey, tím ho též destabilizují a helicey proto racemizuje snadněji.

Grafy též potvrzují pro azoniahelicey zajímavý závěr o racemizačních bariérách karbohelicey, který byl učiněn v [1]. Od hexahelicey již racemizační bariéry rostou velmi pomalu. Z grafu 2 také vyplývá, že přítomnost dusíků tuto tendenci zesiluje (tj. racemizační bariéry azoniahelicenů rostou pomaleji, než racemizační bariéry karbohelicey. Přitom by se na první pohled zdálo, že zvyšováním počtu aromatických jednotek v molekule se racemizační bariéry budou prudce zvětšovat. Důvodem této překvapivé skutečnosti je zvyšující se flexibilita a konformační variabilita celé molekuly. Tento závěr zcela jednoznačně zdůrazňuje význam kvantové chemie v organické chemii, protože z výpočtů zcela přiměřeně vyplynuly v podstatě úplně nečekané závěry. Pokud se navíc podíváme na azoniahelicey s porušeným π -elektronovým systémem, zejména st02 a st03, vidíme, že se bariéra u st03 oproti st02 dokonce snížila!

Toto je zcela překvapující závěr. U aromatických karbohelicey práce [1] ukazuje, že racemizační bariéry s počtem kondenzovaných jader stále stoupají. Sice stále pomaleji, blíží se k určité stropní hodnotě, ale nebyla nikde zaznamenána klesající tendence. Tento fakt je zřejmě zapříčiněn přítomností dvou jednoduchých vazeb, protože zmíněnou klesající tendenci vykazují i karbohelicey s jednoduchými vazbami na periferním skeletu.

Aromatické azoniahelicey mají o dost větší racemizační bariéry, než nearomatické. Projevuje se zde tedy zajímavý fenomén, který souvisí s delokalizací π -elektronů – aromaticita. U diazoniopentahelicey (st01, st04) se ten rozdíl pohybuje kolem 35 kJ/mol,

diazoniohexahelicenu (st02, st05) je rozdíl kolem 20 kJ/mol a konečně u diazonioheptahelicenu (st03,st06) činí tento rozdíl přinejmenším 30 kJ/mol. Pozorovaný trend lze vysvětlit destabilizací helicenu jednoduchými vazbami a větší možností rotace kolem jednoduchých vazeb, což v důsledku vede k racemizaci. Podobný efekt způsobuje i samotná náhrada některých atomů uhlíku za atomy dusíku.

Udělejme si ještě odhad rychlosti racemizace na základě teorie tranzitního stavu. Podle této teorie je rychlostní konstanta reakce dána přibližně následujícím vztahem:

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}.$$

(k_B ...Boltzmanova konstanta, h ... Planckova konstanta, T ... termodynamická teplota). $\Delta G^\ddagger$ je aktivační Gibbsova energie. Vypočte se takto:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger.$$

$\Delta S^\ddagger$ označuje aktivační entropii. Protože tranzitní struktura vzniká pouhým přesmykem základní šroubovice, tj při racemizaci se nemění počet molekul, dá se očekávat, že $\Delta S^\ddagger$ bude zanedbatelně malá. Entropii si totiž můžeme představit jako míru neuspořádanosti soustavy. Protože se počet molekul při racemizaci nemění, „nepořádek“ téměř nevzrůstá. $\Delta H^\ddagger$ je aktivační entalpie. Tato entalpie je přibližně rovna racemizačním energiím, které jsou počítány v této práci. Aktivační Gibbsovu energii můžeme tedy v prvním přiblížení nahradit racemizační bariérou. Pokud známe rychlostní konstantu reakce, můžeme snadno vypočítat poločas reakce:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Poločas reakce ($t_{1/2}$) je velmi dobrým odhadem doby racemizace. Z teorie tranzitního stavu plyne (za laboratorní teploty), že pro racemizační bariéru 100 kJ/mol (pentahelicen) vychází poločas reakce v řádu dnů a pro bariéru 149 kJ/mol (hexahelicen) [36] v řádu stovek tisíc let. Tento závěr souhlasí s experimenty! Pentahelicen skutečně racemizuje za laboratorní teploty (poločas je v řádu hodin) a hexahelicen racemizuje až za vysokých teplot. Souhlas s experimentem je mimořádně působivý, uvědomíme-li si ohromnou citlivost k aktivačním energiím (rychlostní konstanta závisí exponenciálně na aktivační energii).

Nyní se tedy můžeme pokusit předpovědět, jak rychle za laboratorní teploty racemizují st01-st03. Je samozřejmé, že vzhledem k velmi nízké hodnotě racemizační bariéry u st01 (kolem 60 kJ/mol) by tato struktura racemizovala téměř okamžitě. Protože struktury st03 a st04 mají racemizační bariéry srovnatelné s pentahelicenem, dá se říci, že budou racemizovat v řádu hodin. (Výše bylo vysvětleno, že skutečná velikost racemizační bariéry se nachází někde mezi AM1 a DFT výpočtem. Proto st03 bude mít zřejmě racemizační bariéru kolem 100 kJ/mol.) St02 bude asi schopná existence v opticky čistém stavu poněkud delší dobu. Předpokládáme-li skutečnou bariéru 110 kJ/mol (mezi AM1 a DFT hodnotou), vychází poločas racemizace v řádu desítek dnů. Molekuly st05 a st06 za laboratorní teploty

racemizovat téměř nebudou (poločas se pohybuje v desítkách až tisíců let – rozpětí určené AM1 a DFT metodou je poměrně široké.

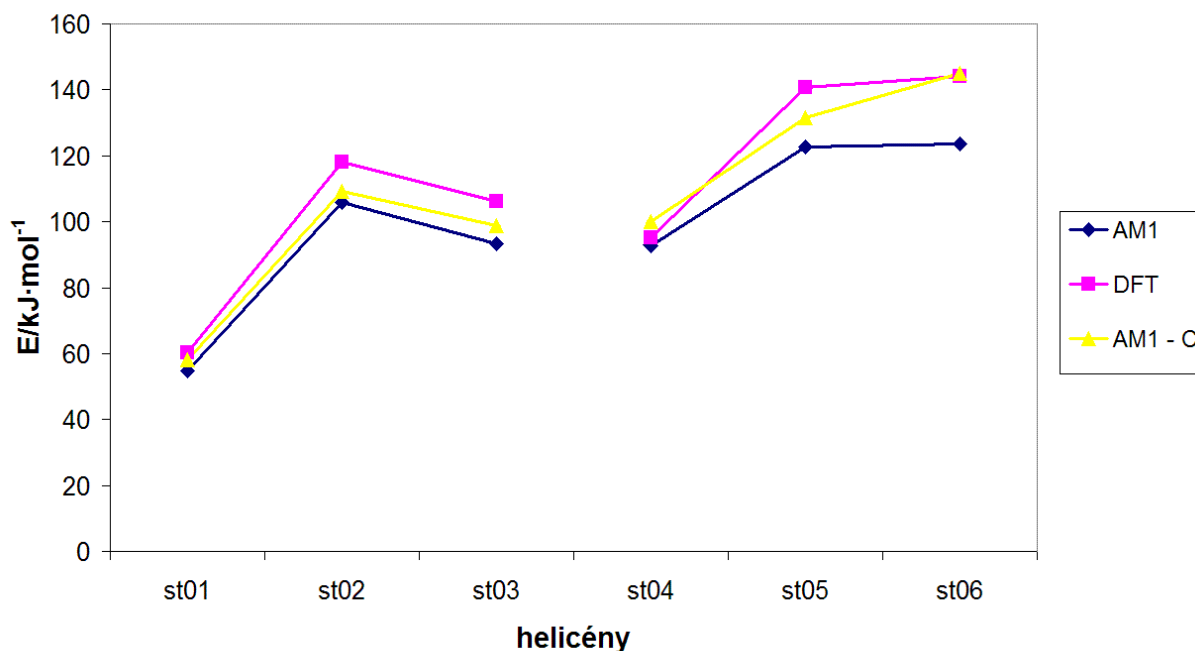
Zde je krásně vidět přínos kvantově-chemického výpočtu pro organického chemika. Dr. Teplý by mohl založit náročný projekt, jehož cílem by bylo mimo jiné příprava opticky čisté látky st03. Protože jde o derivát heptahelicenu, lze předpokádat vysokou racemizační bariéru. Zde ale bylo ukázáno, že tato snaha o přípravu opticky čisté látky st03 by velmi pravděpodobně byla marná (tedy alespoň za laboratorní teploty).

<i>Helicen</i>	$E_{rac}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ <i>AMI</i>	–	$E_{rac}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ <i>DFT</i>	–	$[\alpha]_D^{20}$ – <i>DFT</i>
st01	54,67		60,36		881
st02	105,88		118,11		1027
st03	93,32		106,11		1061
Pentahelicen	100,04		102,03		1702
st04	92,71		95,20		1591
st05	122,55		140,61		2516
st06	123,74		144,19		3312

Tabulka 2: Vypočtené vlastnosti u zkoumaných azoniahelicénů a referenčního pentahelicenu. Levý sloupec: AM1 racemizační bariéry. Prostřední sloupec: DFT (B3LYP/6-31G*) racemizační bariéry. Poslední sloupec: DFT (B3LYP/6-31+G) specifické optické otáčivosti, vycházejí z geometrie optimalizované metodou B3LYP/6-31G*

<i>Helicen</i>	<i>st01-</i>	<i>st02-</i>	<i>st03-</i>	<i>st04-</i>	<i>st05-</i>	<i>st06-</i>
	<i>C</i>	<i>C</i>	<i>C</i>	<i>C</i>	<i>C</i>	<i>C</i>
$E_{rac}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ – AM1	58,08	109,35	98,93	100,04	131,53	144,92

Tabulka 3: AM1 racemizační bariéry pro elektricky neutrální molekuly odvozené od struktur v tabulce 1 záměnou dusíkových atomů za uhlíkové.



Graf 2 - Racemizační bariéry zkoumaných molekul; AM1 – C: hodnoty racemizačních bariér pro neutrální struktury obdobné uvedeným v tabulce 1, kde dusíky jsou zaměněny za uhlíky

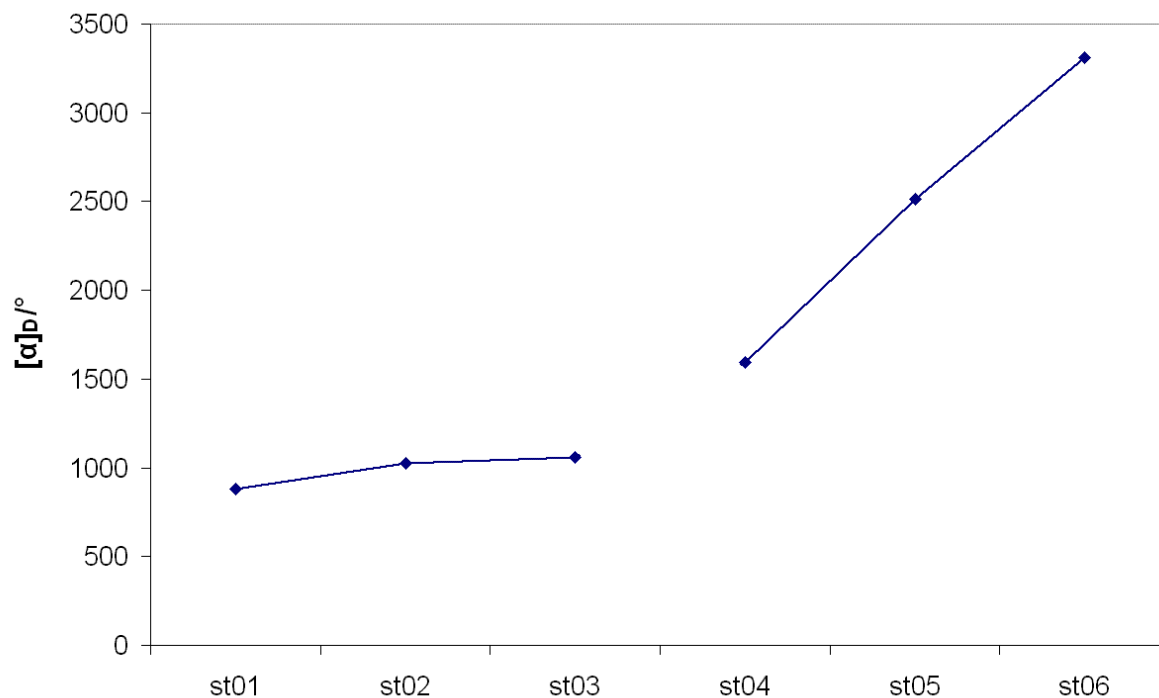
3.2. Optická aktivita azoniahelicénů

V této práci byly vypočteny specifické optické rotace struktur st01-st06 a karbopentahelicenu. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 2 a zobrazeny v grafu 3. Zvolená metoda výpočtu specifických optických rotací (B3LYP/6-31+G) u karbohelicénů poskytuje velmi přesné hodnoty. Experimentální specifická optická rotace pentahelicenu [36] je 1670°. Hodnota, která byla v této práci vypočtena, je 1702°. To je úžasná shoda! Na základě tohoto výsledku je velmi rozumné předpokládat, že i pro azoniaheliceny DFT výpočet B3LYP/6-31+G poskytne velmi správné výsledky.

Z grafu 3 je vidět, že všechny azoniaheliceny mají velmi vysokou specifickou optickou otáčivost. Azoniaheliceny s neporušenou aromaticitou (bez jednoduchých vazeb) jeví zhruba dvakrát větší optickou otáčivost, než příslušné struktury se dvěma jednoduchými vazbami. To dobře odpovídá představě, že vysokou optickou rotaci způsobuje asymetrický π -elektronový systém helicenu. Pokud je porušen dvěma jednoduchými vazbami, na hodnotě specifické optické rotace se to dosti projeví.

Aromaticita se projevuje ještě jedním zajímavým způsobem. Zatímco velikost specifické rotace u plně aromatických azoniahelicénů prudce stoupá s počtem cyklů, optická rotace neplně aromatických struktur se téměř nemění. Je to další důkaz tvrzení, že hlavním činitelem

optické aktivity helicénů je chirální delokalizovaný π -elektronový oblak obklopující celou molekulu helicénů.



Graf 3: Specifické optické rotace struktur st01-st06 získané DFT výpočtem (B3LYP/6-31+G). Struktury st01-st03 mají pouze částečně aromatický skelet, struktury st04-st06 jsou již plně aromatické. Zatímco u nearomatických struktur optická rotace s počtem cyklů téměř neroste, u plně aromatických struktur je vidět strmý růst.

4 Závěr

V této práci byly kvantově chemickými metodami zkoumány racemizační bariéry a specifické optické rotace některých azoniahelicénů. Hlavní výsledky této práce jsou tyto:

- a) Podařilo se reprodukovat mnohé výsledky předchozích studií karbohelicénů ([1], [2]).
- b) Metoda AM1 poskytuje spolehlivé výsledky i pro azoniaheliceny
- c) Racemizační bariéry azoniahelicénů jsou nižší, než příslušných karbohelicénů.
- d) Neúplně aromatické azoniaheliceny a karboheliceny mohou dokonce jevit klesající tendenci racemizačních bariér s rostoucím počtem cyklů. (Konkrétně to platí pro nearomarmatický azoniahexahelicén (st02 – tabulka 2) a azoniaheptahelicén (st03).
- e) Teorie tranzitních stavů poskytuje velmi dobrý odhad racemizačních rychlostí.
- f) DFT výpočet B3LYP/6-31+G poskytuje velmi dobrý odhad specifických optických rotací.
- g) Aromatické azoniaheliceny jeví velmi stoupající tendenci u specifických optických rotací v závislosti na počtu cyklů. Specifické optické rotace nearomatických azoniahelicénů se zvyšují poměrně málo s počtem cyklů.

Heliceny jsou natolik zajímavé látky, že se jim budu věnovat i v budoucnu. Zajímavé by například bylo spočítat racemizační bariéry ve vodném roztoku. Vzhledem ke kladnému náboji struktury a přítomnosti dvou atomů dusíku by voda mohla na racemizační bariéry určitý vliv mít. Zaměřím se též na vliv substituentů v různých polohách a na vliv counteraniontů. Dále se do budoucna určitě pokusím spočítat, co se děje s geometrií azoniahelicenu při jednoelektronové a dvouelektronové redukci. Jak předpokládá Dr. Teplý a předběžně naznačují mé AM1 výpočty, molekula by se mohla zkrátit v ose helixu, čímž by fungovala jako elektrochemická nanopružinka. Také určitě bude zajímavé sledovat, jaký vliv má redukce na optickou otáčivost.

Co se týká výpočtů optické otáčivosti struktur st01 až st03, bude třeba podrobněji prozkoumat, zda-li tyto molekuly nemohou zaujímat vícero konformací. Vzhledem k poměrně volné rotaci kolem jednoduchých vazeb mohou zaujímat i jiné konformace, než jsou uvedené v tabulce 1. Pokud by totiž byly přítomny i jiné konformace, lze předpokládat výrazný vliv takovéto konformační flexibility na hodnotu optické otáčivosti. Optickou otáčivost též budu muset spočítat DFT metodou s jinými bázemi (zejména 6-31++G*). Bude tak možné porovnat, do jaké míry se tyto výpočty liší.

Další zajímavá vlastnost helicénů, které stojí za to se věnovat, je aromaticita. Přestože nejde o molekuly planární (rovinné), vykazují významné aromatické chování [33]. Zejména lze porovnávat vlastnosti plně aromatických helicénů a ne zcela aromatických. Určité srovnání u racemizačních bariér a optické otáčivosti bylo provedeno již v této práci.

Mnoho publikovaných prací se též zabývalo cirkulárním dichroismem a dalšími optickými vlastnostmi helicenů [29, 27]. Heliceny jeví například velmi silný cirkulární dichroismu. Do budoucna bude zajímavé věnovat se tomuto tématu.

Jedna z molekul, kterou má Dr. Teplý v úmyslu syntetizovat, je dusíkatý derivát nonahelicenu. Z [2] vyplývá, že nonahelicen v průběhu racemizace neprochází jen CS symetrickým tranzitním stavem, ale také jistými nesymetrickými tranzitními stavy, které mají vyšší energii, než CS tranzitní stav. Zatím se mi podařilo spočítat jen CS symetrické tranzitní stav, takže hledání ostatních možných tranzitních stavů je výzva do budoucna.

Literatura

- [1] S. Grimme, S.D. Peyerimhoff, *Chemical Physics* 204 (1996) 411-417.
- [2] R. H. Janke, G. Haufe, E. U. Würthwein, Jan Hendrik Borkent, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6031-3065.
- [3] P. J. Stephens, F. J. Devlin, J. R. Cheeseman, M. J. Frisch, O. Bortoliny, P. Besse, *Chirality* 15:S57-S64 (2003).
- [4] F. Teplý, I. G. Stará, I. Starý, A. Kollárovič, D. Šaman, L. Rulišek, P. Fiedler, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9175-9180.
- [5] J. Andraos, *Stereochemistry review*
(<http://careerchem.com/COURSES/3021/Stereochem-Review.pdf>)
- [6] program *OPchem*, © 2003 – 2005 Oldřich Pytela
- [7] <http://xenon.che.ilstu.edu/genchemhelphomepage/topicreview/bp/1organic/chirality.html>
- [8] <http://www.chemistry.adelaide.edu.au/external/soc-rel/content/polarim.htm>
- [9] <http://physics.unl.edu/~tgay/content/OA2.html>
- [10] <http://www.bioc.aecom.yu.edu/labs/girvlab/ATPase/ATPase.html>
- [11] P. Pyykkö a J. P. Desclaux, *Accounts of Chemical Research* **1979**, 276-281.
- [12] T. Bürgi, Atsushi Urakawa, Bahar Behzadi, Karl-Heinz Ernst and Alfons Baiker, *New. J. Chem.*, 2004, **28**, 332-334.
- [13] R. D. Astumian, F. Moss, *Chaos*, Vol. 8, No. 3, **1998** 533-538.
- [14] C. Nuckolls, T. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9541-9544.
- [15] T. J. Katz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, No. 11., 1921-1922.
- [16] Elliot Charney, *The molecular basis of optical activity*, John Wiley & Sons, Inc. 1979.
- [17] Wolfram Koch, Max C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Second Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH 2001.
- [18] Gaussian 03, Revision **C.02**, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G.

A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

[19] Tom Ziegler, Jochen Autschbach, *Chem. Rev.* 2005, 105, 2695-2722.

[20] A. H. Zewail, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 5660.

[21] Martin Quack, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4618-4630 .

[22] G. Trebaux, P. Lapstun, Y. Wu, K. Silverbrook, *Chemical Physics Letters* 301 (1999) 493-497.

[23] K. Sato, S. Arai, T. Yamagishi, T. Tanase, *Acta Cryst.* (2003), **C59**, 162-164

[24] S. Xiao, M. Myers, Q. Miao, S. Sanaur, K. Pang, M. L. Steigerwald, C. Nuckolls, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2-6.

[25] F. Lebon, G. Longhi, F. Gangemi, S. Abbate, J. Priess, M. Juza, C. Bazzini, T. Caronna, A. Mele, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 11752-11761.

[26] P. P. Bera, K. W. Sattelmeyer, M. Saunders, H. F. Schaefer III, P. v. R. Schleyer, *J. Phys. Chem.* 110 **2006** 4287.

[27] F. Furche, R. Ahlrichs, C. Wachsmann, E. Weber, A. Sobanski, F. Vögtle, S. Grimme, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 122, No. 8, 2000, 1717-1724.

[28] A. J. Lovinger, C. Nuckolls, T. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 264-268.

[29] C. A. Daul, I. Ciofini, V. Weber, *International Journal of Quantum Chemistry*, Vol. 91, 297-302 (2003).

[30] M. T. Reetz, G. W. Beuttenmuller, R. Goddard, *Tetrahedron Letters*, Vol. 38, No. 18, pp. 3211-3214, **1997**.

[31] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry*, 7th ed., Oxford University Press, 2002.

[32] David C. Young,
Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems. John Wiley & Sons, Inc. 2001.

[33] J. M. Schulman, R. L. Disch, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 6669-6672.

[34] C. Herse, D. Bas, F. C. Krebs, T. Burgi, J. Weber, T. Wesolowski, B. W. Laursen, J. Lacour, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3162-3166.

[35] M. Watanabe, H. Suzuki, Y. Tanaka, T. Ishida, T. Oshikawa, A. Tori, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 7794-7801.

[36] Fritz Vögtle, *Fascinating Molecules in Organic Chemistry*, 1992, Wiley, str.156-180.