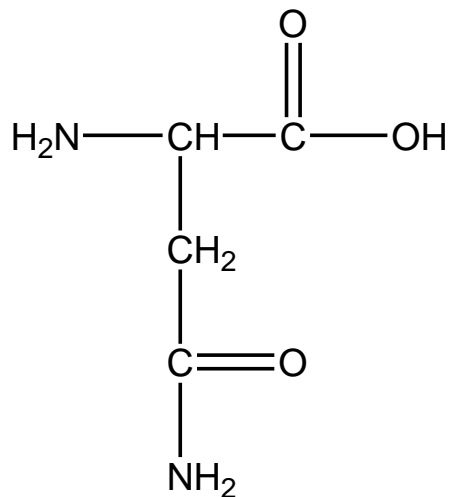
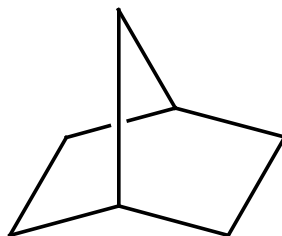
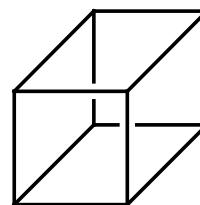
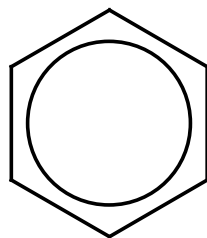


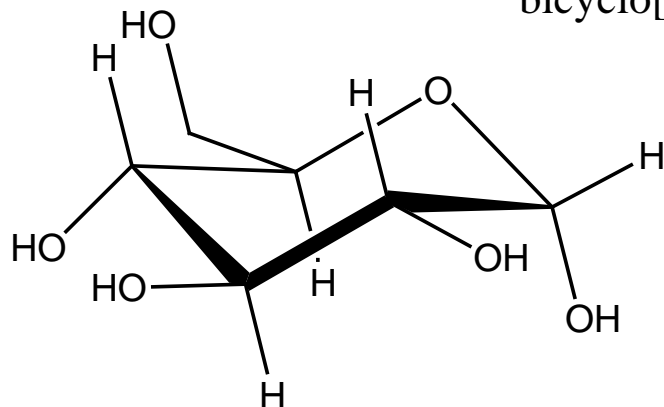
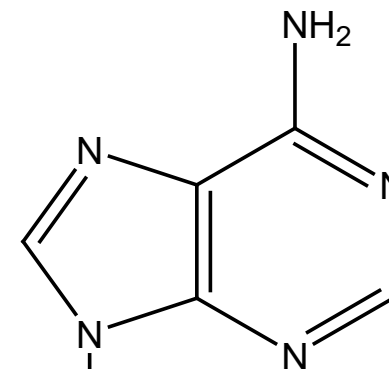
## 2. Struktura molekul



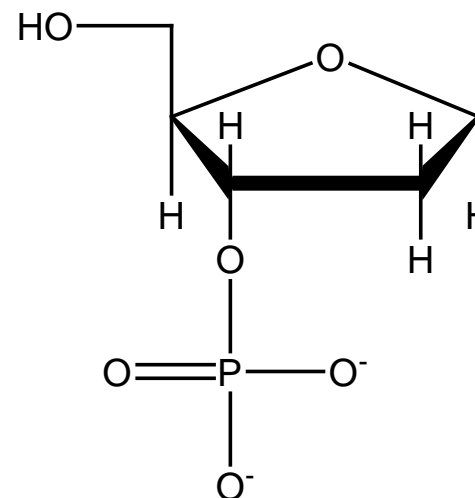
2,4-diamino-4-oxobutanoic acid  
(asparagin)

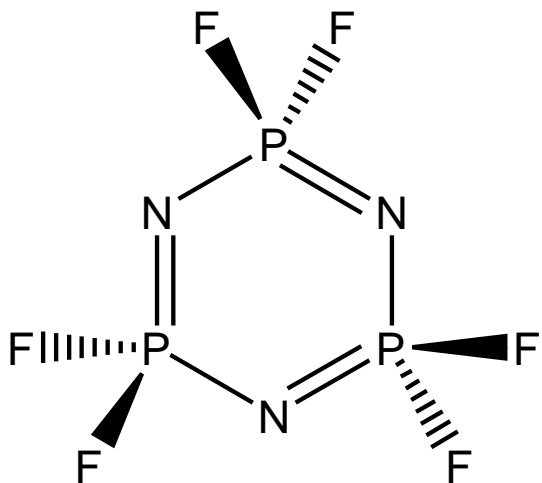


bicyclo[2.2.1]heptane

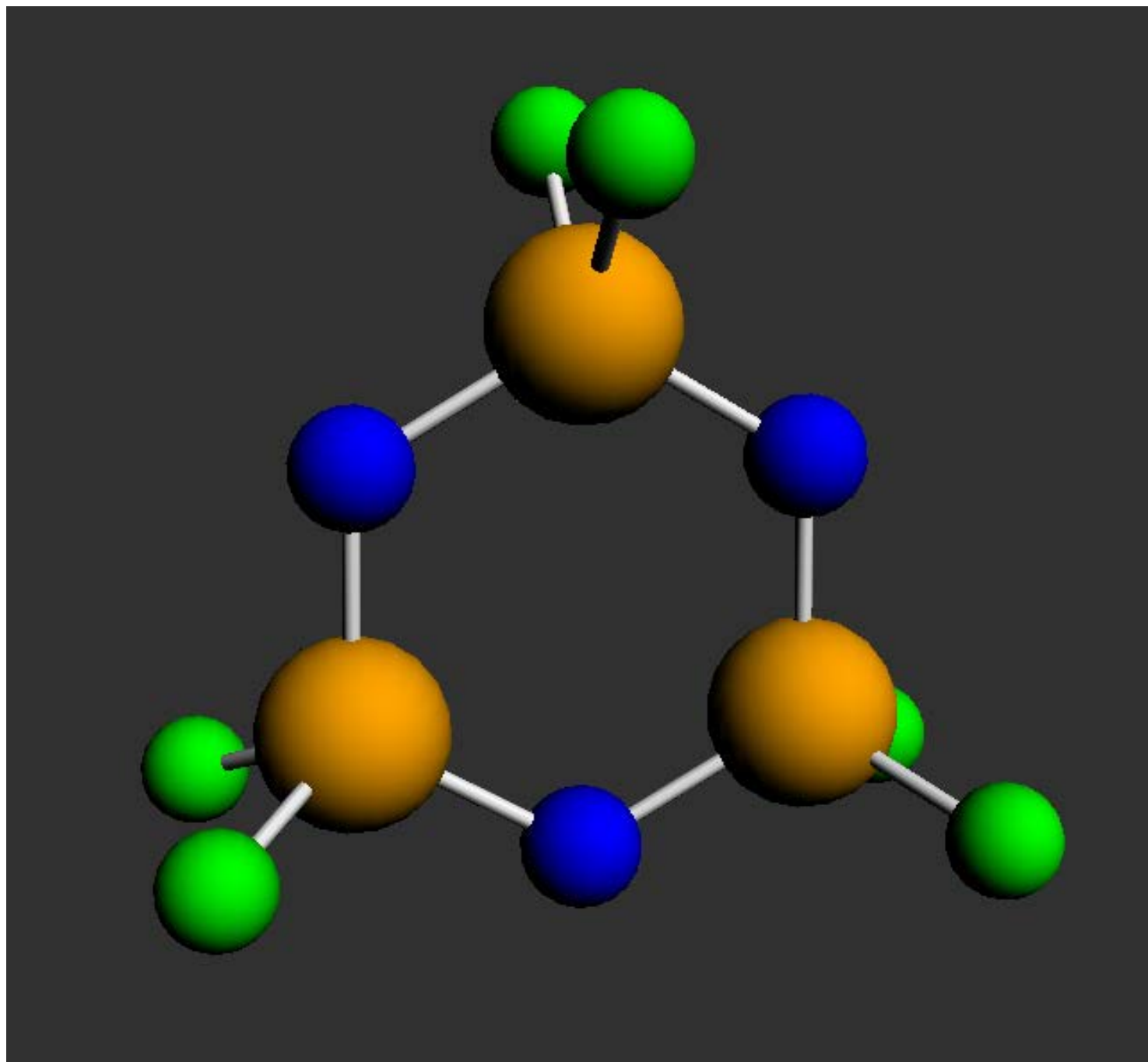


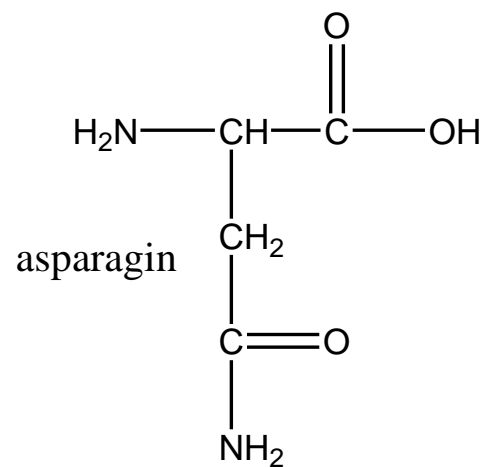
(2*S*,3*S*,4*R*,5*S*)-6-(hydroxymethyl)-tetrahydro-2*H*-pyran-  
2,3,4,5-tetraol





násobné vazby?  
účast d-elektronů?  
„aromatická“?



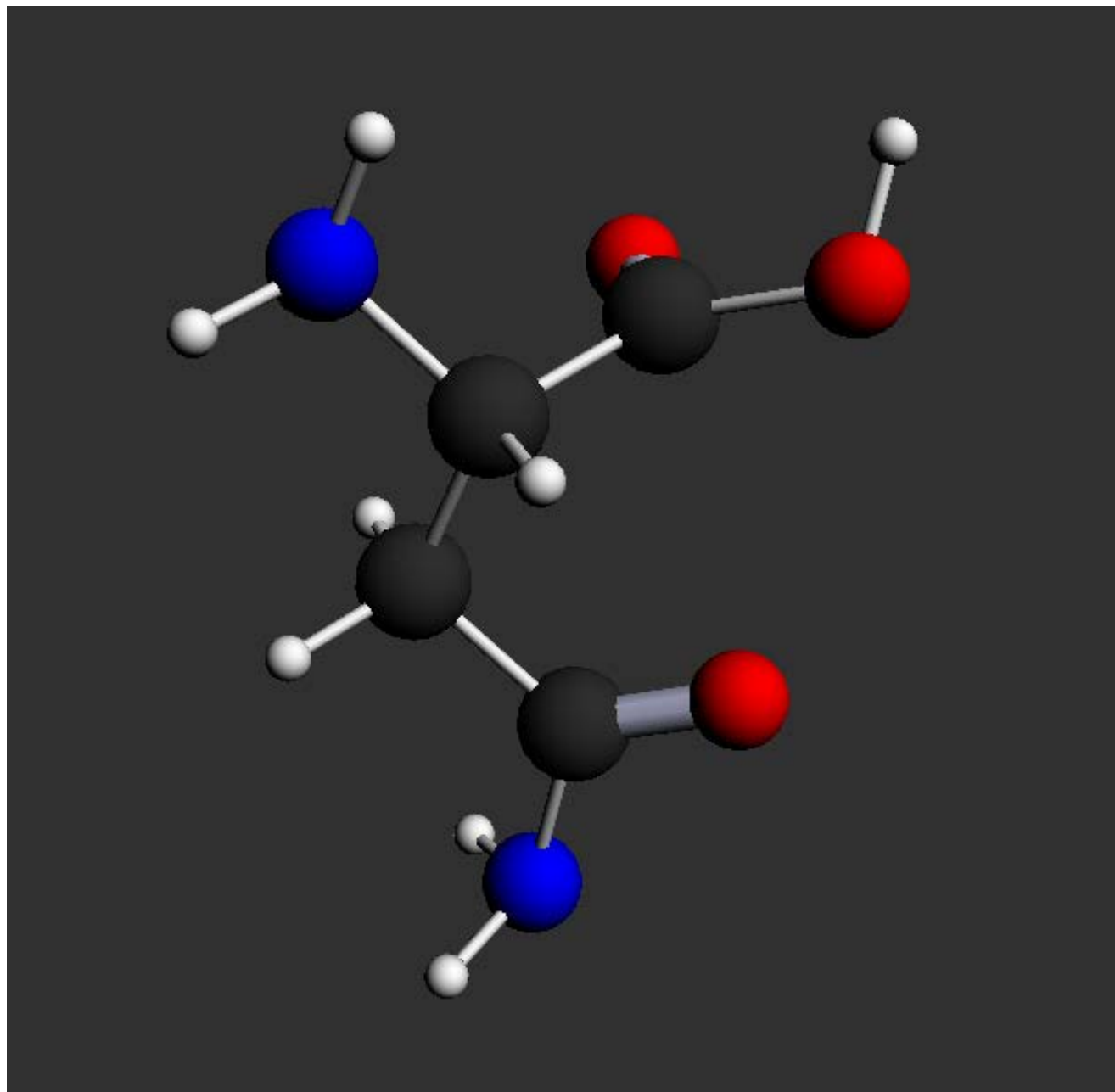


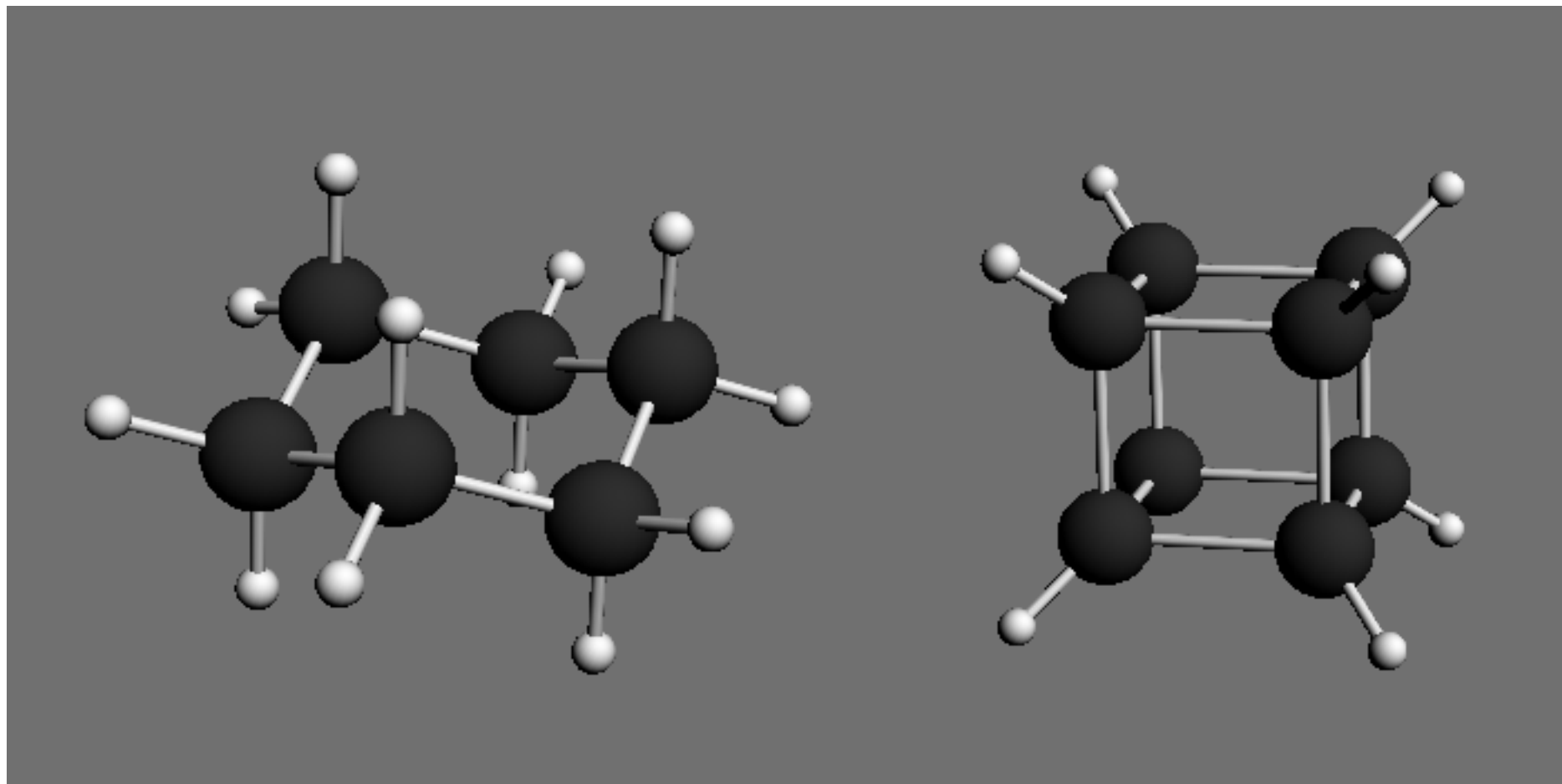
2,4-diamino-4-oxobutanoic acid



17 jader

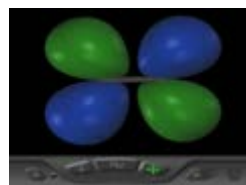
70 elektronů





# The Molecule of the Month

<http://www.chm.bris.ac.uk/motm>



Molekulové orbitály homonukleárních diatomických molekul prvků druhé periody

[https://is.muni.cz/auth/elportal/?fakulta=1431;obdobi=4663;kod=C4660;nbloku=SEM\\_01;nbloku=SUMA;id=845813](https://is.muni.cz/auth/elportal/?fakulta=1431;obdobi=4663;kod=C4660;nbloku=SEM_01;nbloku=SUMA;id=845813)

## AIM – Atoms In Molecules

2005 Parr *J.Phys.Chem.* „AIM je užitečný koncept, ale nelze ho experimentálně prověřit...“

2009/X CAS: přes 50 milionů substancí a přes 61 milionů sekvencí

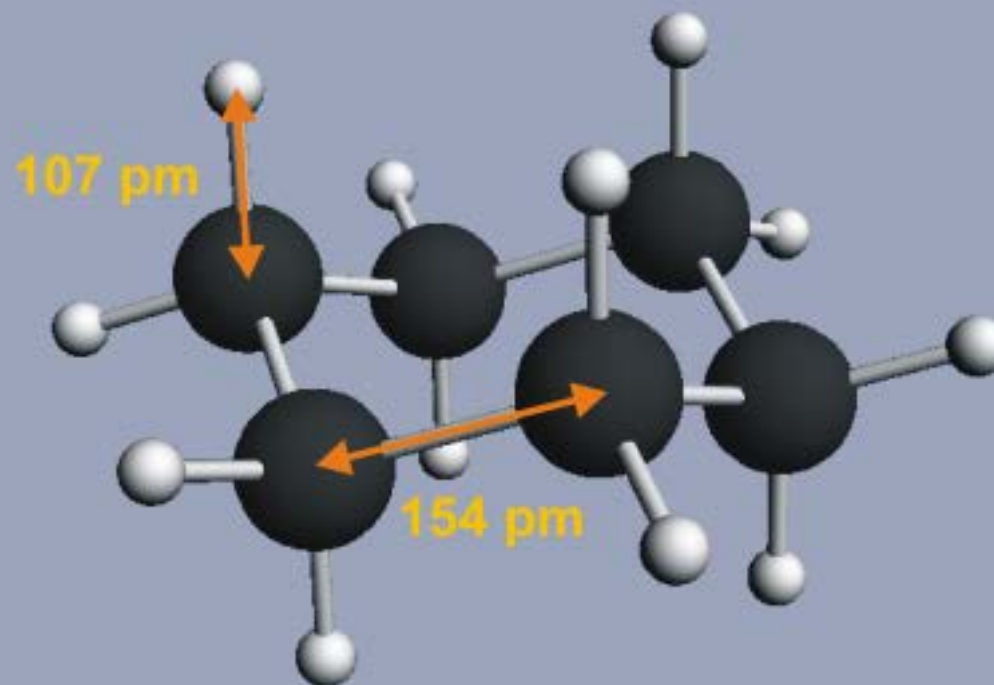
**JÁDRA** ... (geo)metrická struktura - Born-Oppenheimer  
souřadnice jader jsou parametry ve stacionární  
Schrödingerově rovnici → PES  
souřadnice  $x,y,z$  | Z-matice

**ELEKTRONY** ...  $\Psi$  | elektronová hustota - DF

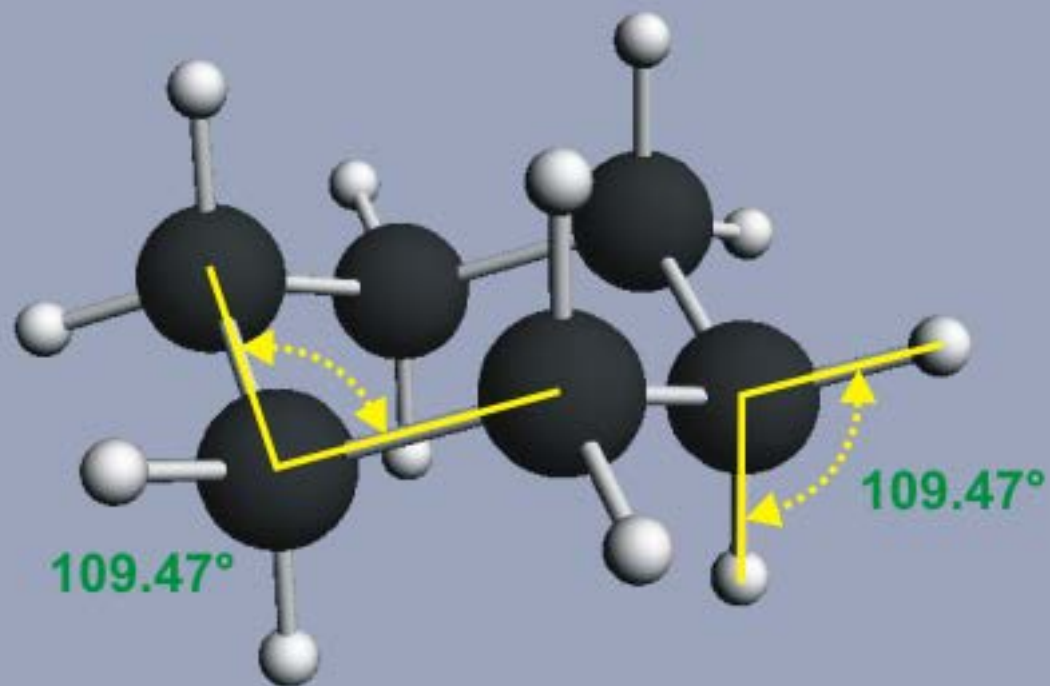
**ELEKTROMAGNETICKÉ POLE + PAULIHO PRINCIP**

izomery, „vazby“, topologie,

(1) vzdálenost jader - "délka vazby"

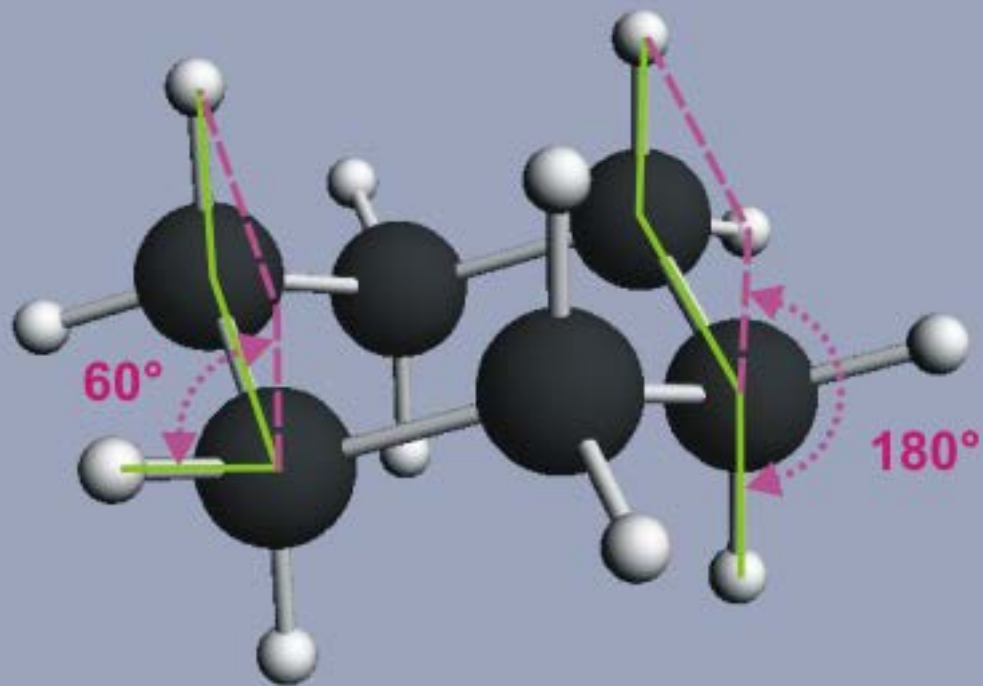


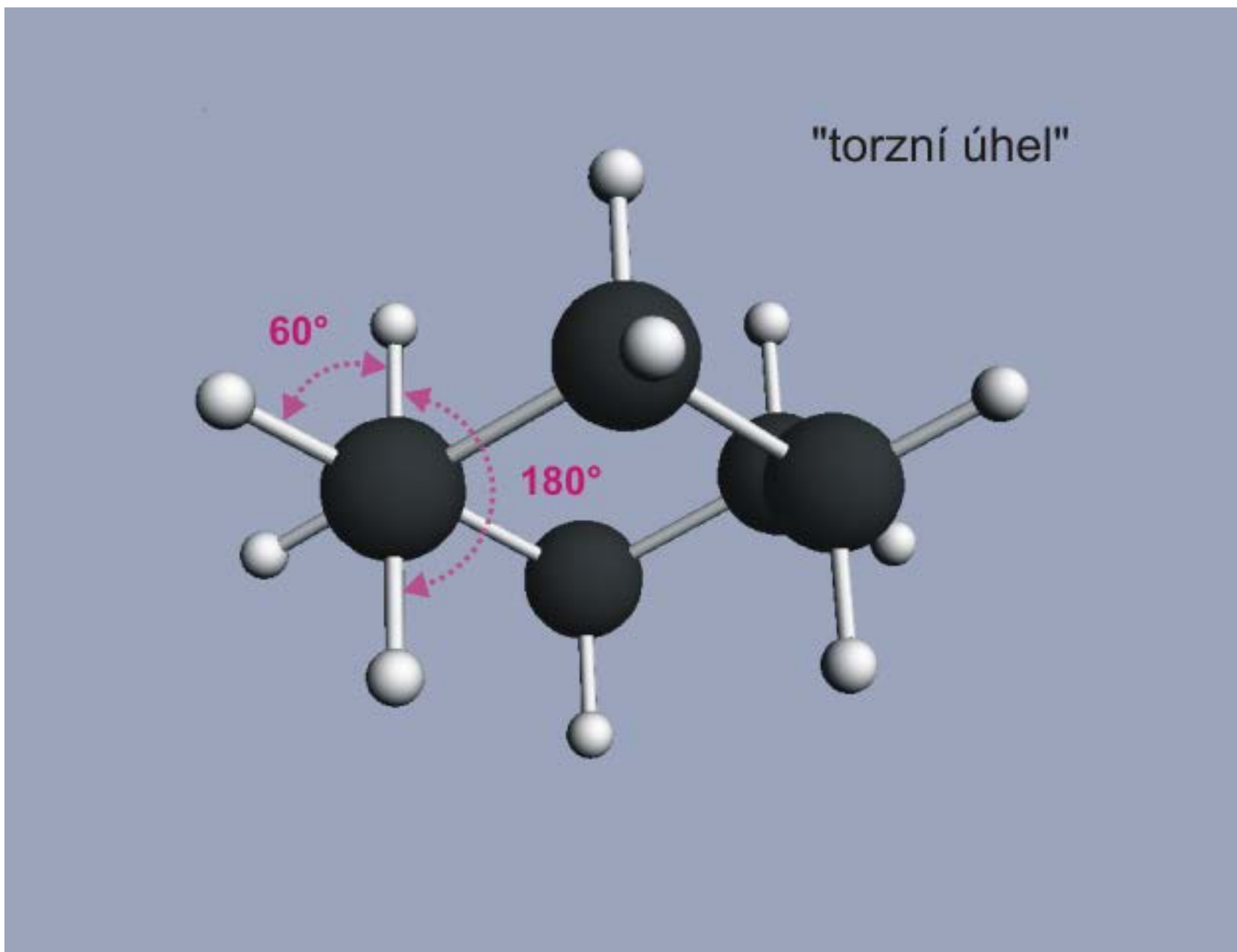
(2) tři jádra - "vazebný úhel"





### (3) čtyři jádra - "torzní úhel"



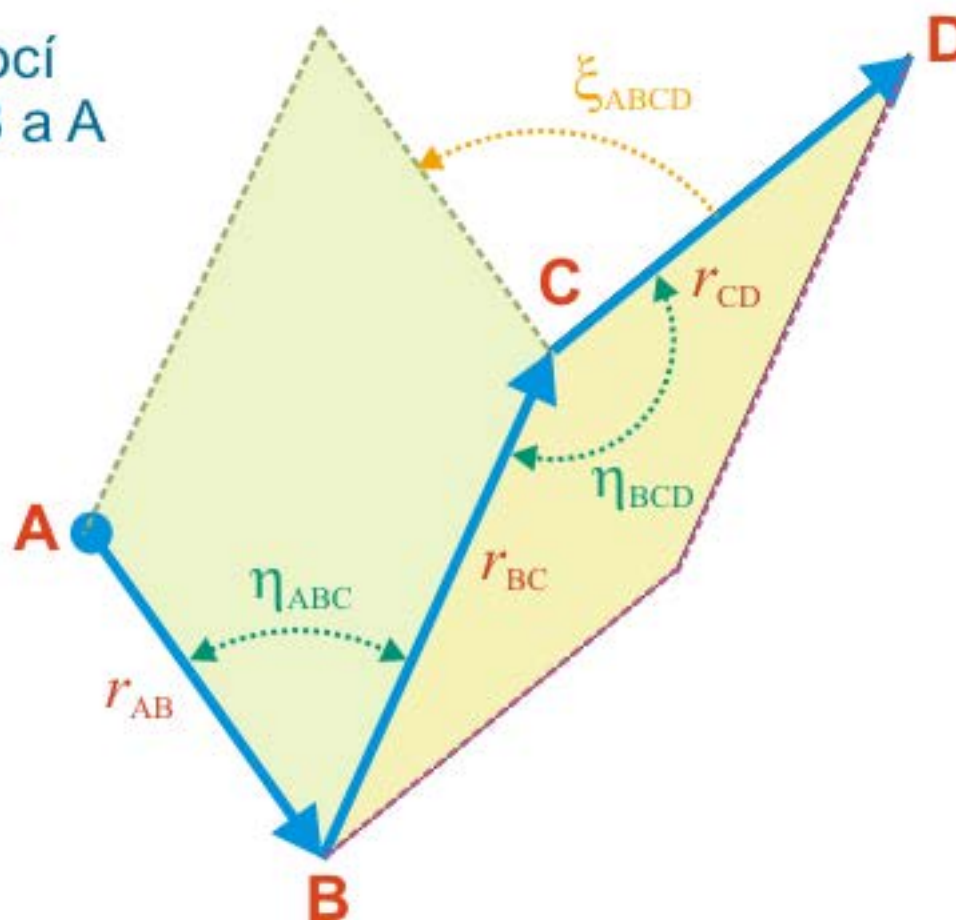


## popis geometrie molekuly pomocí **Z-matice** (vnitřní souřadnice)

polohu jádra D lze určit pomocí  
tří předcházejících jader C, B a A  
zadáním vzdálenosti od CD,  
vazebného úhlu BCD a  
torzního úhlu ABCD

$$\eta \in \langle 0; 180 \rangle$$

$$\xi \in \langle 0; \pm 360 \rangle$$



## Celková energie molekuly

$$E = \varepsilon_{\text{el}} + \varepsilon_{\text{vib}} + \varepsilon_{\text{rot}} + \varepsilon_{\text{trans}}$$

- základní stav
- energie nulového bodu
- spojitá změna translační energie
- Boseho kondenzace
- nerigidní molekuly

# Elektronová struktura molekul

počet elektronů ... náboj

spin elektronů ... multiplicita  $2S + 1$

- **singlet** - drtivá většina molekul v základním stavu
- **dublet** - radikály
- **triplet** - excitované stavy molekul
- kvartet, kvintet... (sloučeniny d-elementů)

## orbitaly (MO LCAO)

východisko ke kvantitativnímu popisu (víceelektronové funkce)

kvalitativní teorie (interakce orbitalů, překryv)

orbitaly:

vazebné – antivazebné (energie)

obsazené – neobsazené (2; 1; 0)

hraniční (FO) – dominantní úloha (struktura i reaktivita)

- HOMO - donorní vlastnosti
- LUMO - akceptorní vlastnosti
- SOMO (nepárový elektron)

*př.:* tvar molekuly určuje maximální separace HOMO a LUMO

## Hyperplocha potenciální energie – PES

- počet vnitřních souřadnic molekuly:

$3N - 6$  nebo  $3N - 5$  pro lineární molekuly

- souřadnice jader jsou parametry řešení Schrödingerovy rovnice  $E = E(Q_1, Q_2, Q_3, \dots, Q_i, \dots, Q_{3N-6})$
- každý elektronický stav má svou PES
- součet potenciální energie jader a celkové energie elektronů (potenciální + kinetická) představuje efektivní **potenciál**, v němž se pohybují jádra – proto **PES**

# STACIONÁRNÍ BODY $\frac{\partial E}{\partial Q_i} = 0$ pro všechna $i$

- lokální maxima („špice“) jsou chemicky nezajímavá  $\frac{\partial^2 E}{\partial Q_i^2} < 0$
- **lokální minima** ... stabilní seskupení jader (molekula, izomer)

$$\frac{\partial^2 E}{\partial Q_i^2} > 0$$

- **sedlové body** prvního řádu ... tranzitní stavy reakcí

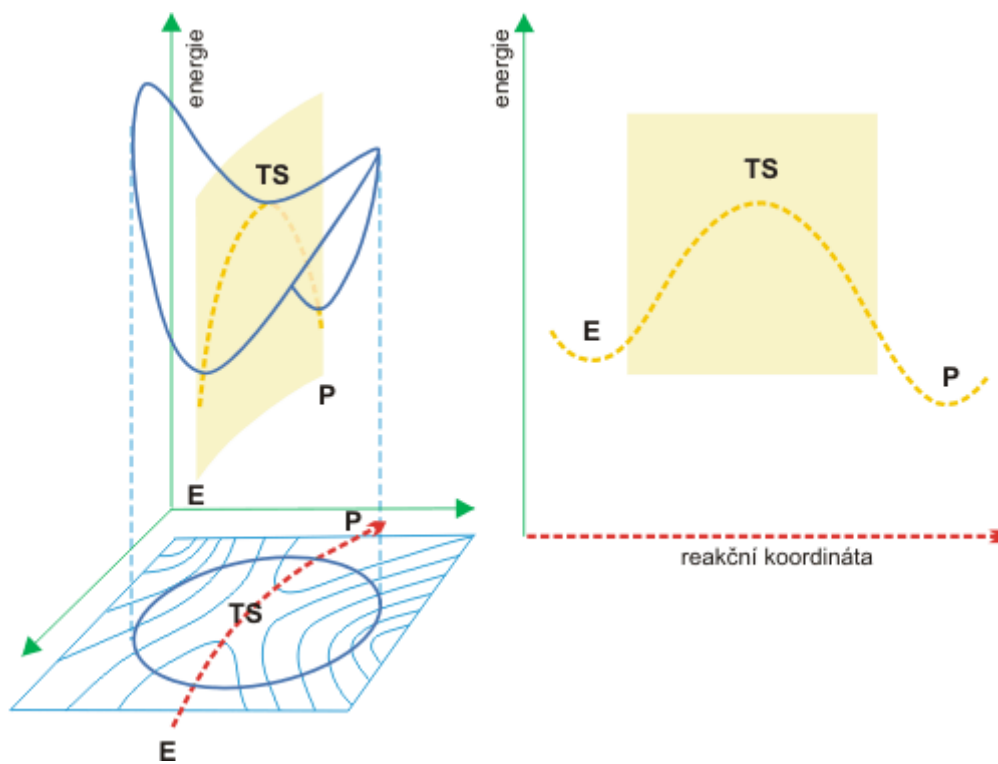
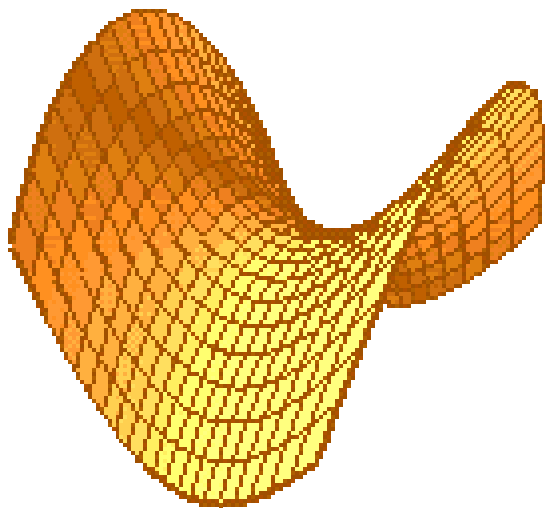
$$\frac{\partial^2 E}{\partial Q_i^2} > 0 \text{ pro } 3N - 7 \text{ souřadnic a } \frac{\partial^2 E}{\partial Q_{\text{r.k.}}^2} < 0$$

- ⇒ r.k. – reakční koordináta popisuje mechanismus
- ⇒ energetické nároky (bariéra) určují rychlost reakce



# Sedlo

# TAK (11. téma)



# Symetrie molekul

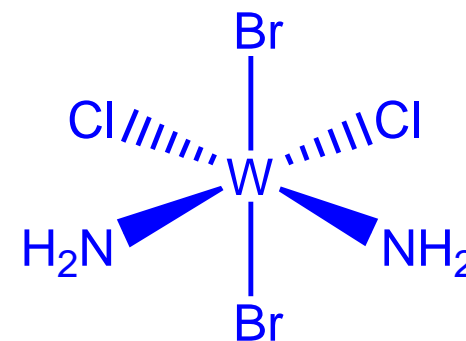
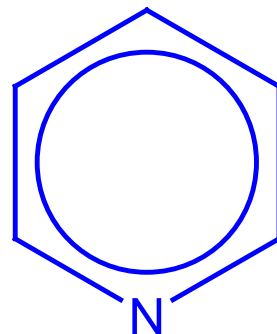
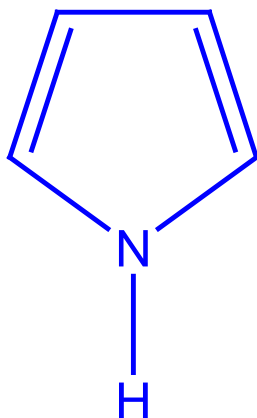
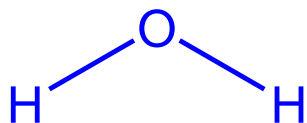
## prvky & operace symetrie

prvek	operace	symbol	počet operací	poznámka
identita	neudělat nic	$E$	1	obdoba násobení jedničkou
vlastní osa	otočení	$C_n$	$n$	$n$ je četnost osy; otáčíme o úhel $2\pi/n$
nevlastní osa	otočení a $\perp$ zrcadlení	$S_n$	$n$ nebo $2n$	$n$ jako u $C_n$ ; zrcadlíme v rovině kolmé na osu
rovina	zrcadlení v rovině	$\sigma$	1	$\equiv S_1$
střed symetrie	zrcadlení ve středu	$i$	1	$\equiv S_2$

bodová symetrie (fixní bod při operacích)  
všechny operace symetrie tvoří **grupu** symetrie ...

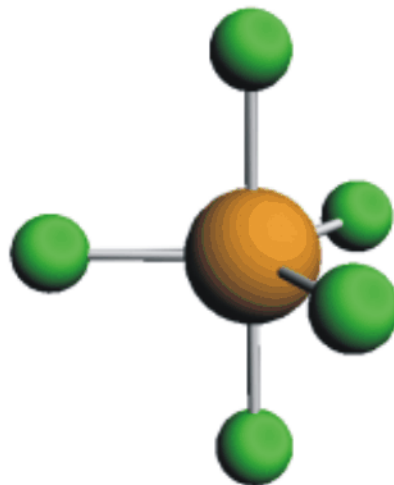
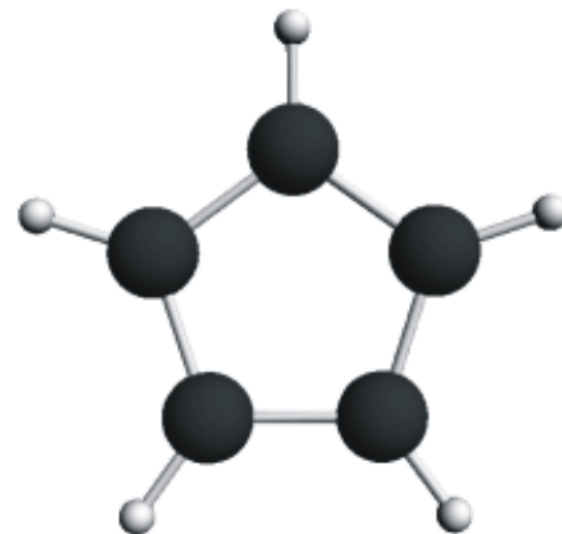
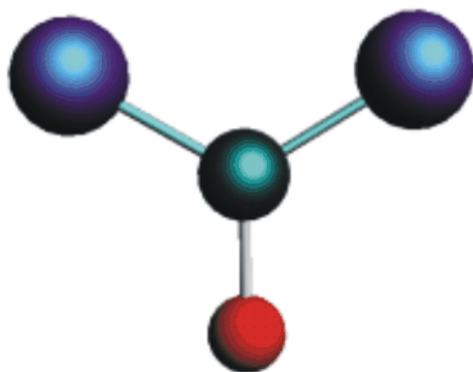
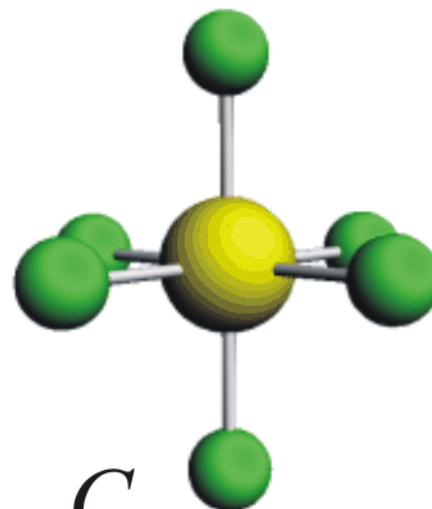
*př.:*  $\text{H}_2\text{O} - C_{2v}$

stejnou symetrii má:

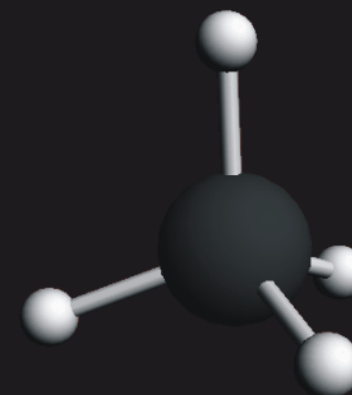
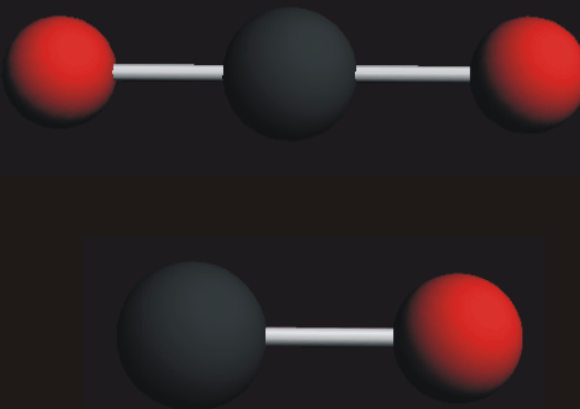
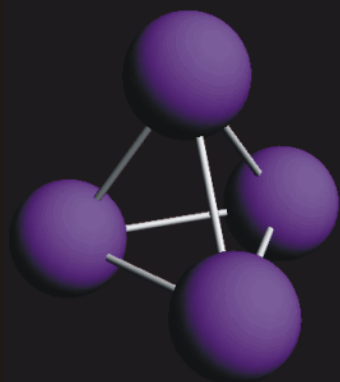
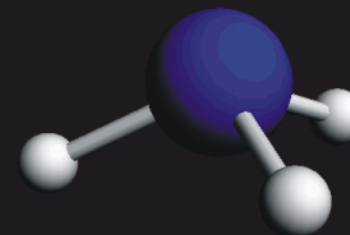
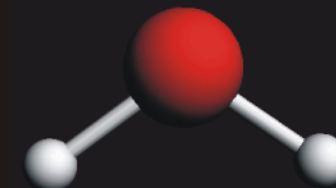
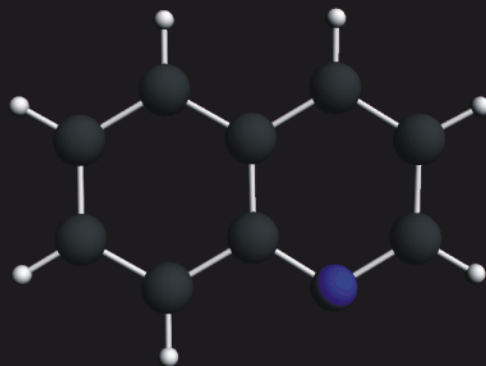
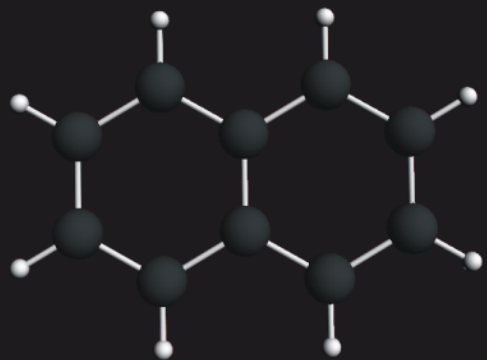


geometrie, spektroskopie,  
elektronová struktura (klasifikace MO a jejich interakcí),  
reaktivita (zachování orbitalové symetrie)

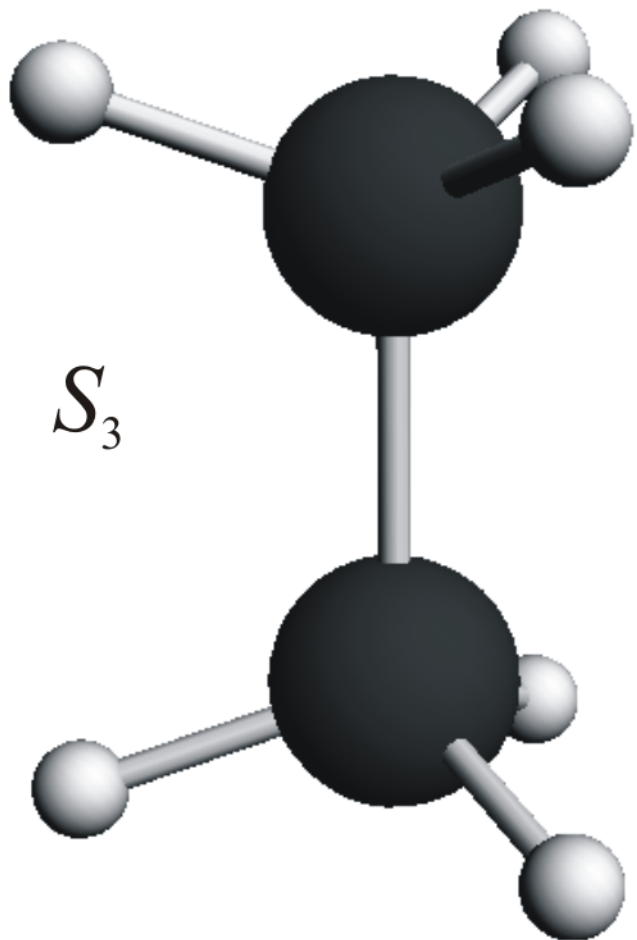
## vlastní osa

 $C_3$  $C_5$  $C_2$  $C_4$ 

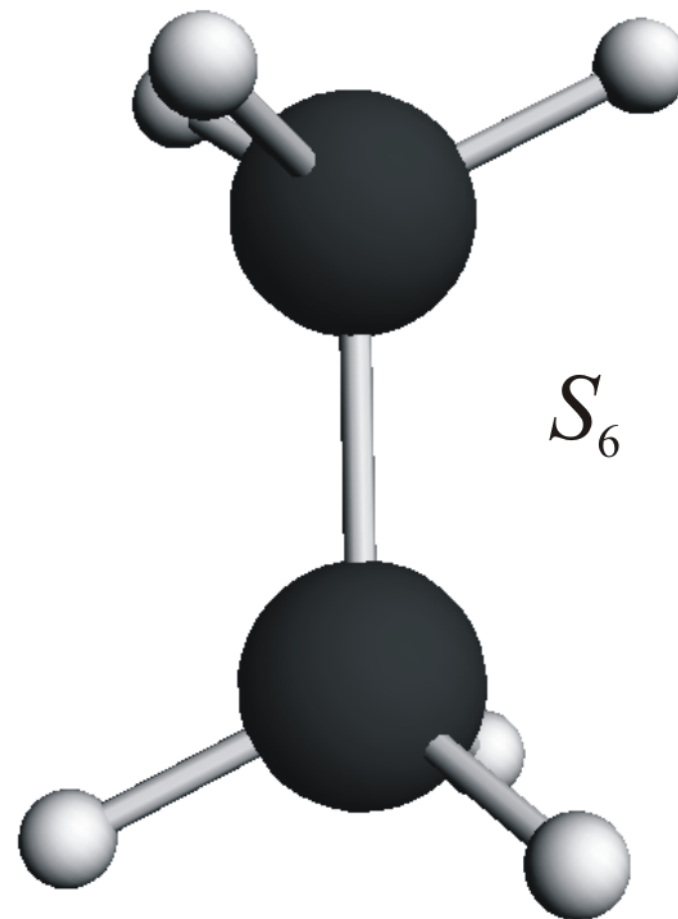
# rovina symetrie



## rotačně reflexní osa



střed symetrie



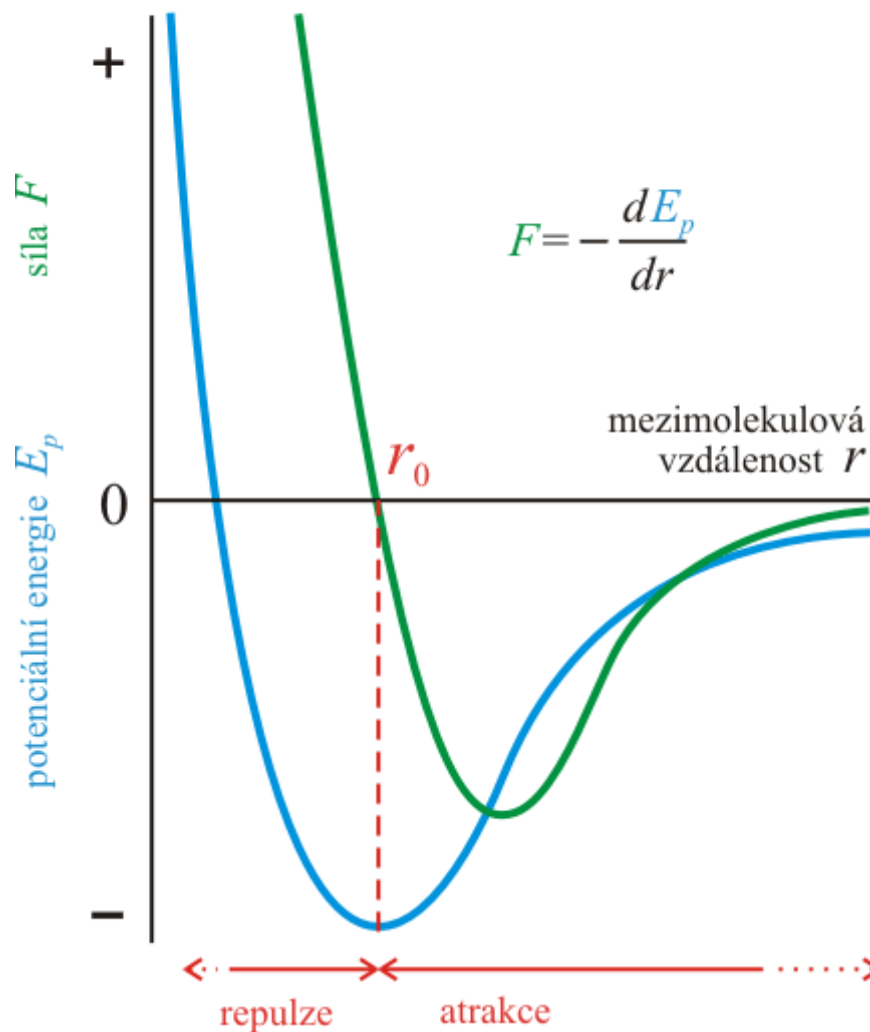
střed symetrie

# Mezimolekulové interakce

projev elektromagnetického pole

„van der Waalsovy síly“

**Interagující molekuly**  
potenciální energie interakce  
a odpovídající síla



Závislost síly a energie mezimolekulových interakcí  
na vzdálenosti  $r$  a typické hodnoty interakční energie  $E_p$

interakce	síla	energie	$E_p / \text{kJ mol}^{-1}$
<i>ion - ion</i>	$r^{-2}$	$r^{-1}$	-700
<i>ion - dipól</i>	$r^{-3}$	$r^{-2}$	-70
<i>ion - (indukovaný dipól)</i>	$r^{-5}$	$r^{-4}$	-70
<i>dipól - dipól</i>	$r^{-7}$	$r^{-6}$	-15
<i>dipól - (indukovaný dipól)</i>	$r^{-7}$	$r^{-6}$	-1
<i>disperze</i>	$r^{-7}$	$r^{-6}$	-50
<i>repulze</i>	$r^{-13}$	$r^{-12}$	