

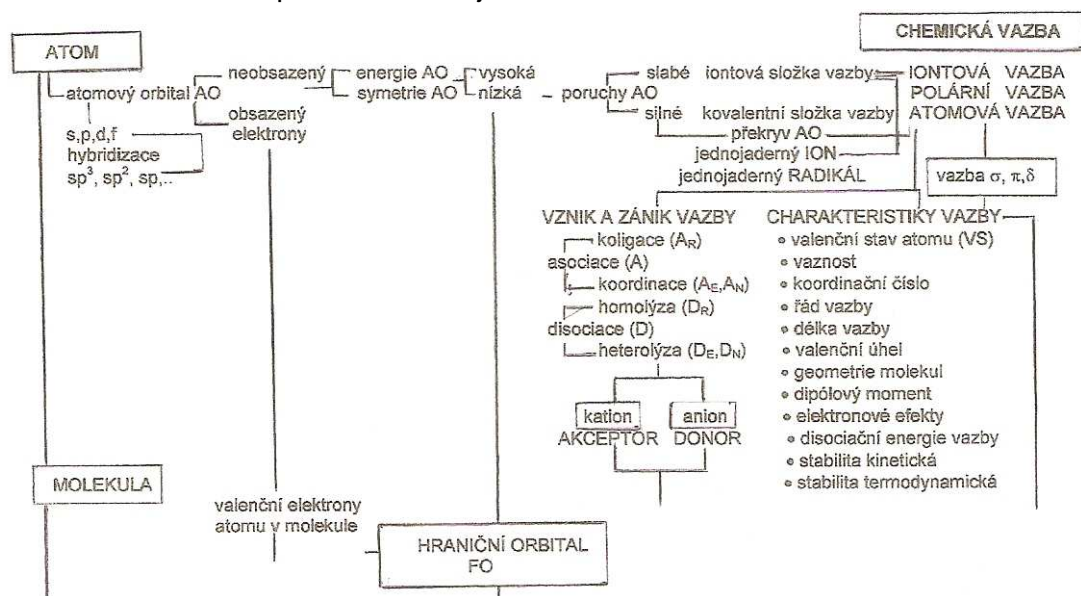
7. Snaha o odraz chemické reakce v její úplnosti se naplňuje v postupných krocích.

Lidské poznání je nikdy nekončící proces. Myšlení je nepochybně poznání. Funkcí myšlení je řešení problémů – chcete-li, řešení úloh. Řešení úloh je v podstatě poznávací proces a o jeho složitosti svědčí i to, že v nedávné době se zformovaly a jako vědní disciplína osamostatnily **kognitivní vědy**. Pochopitelně v nich mají význam počítačové simulace jako metodologický nástroj pro vytváření teorií. Ľ. Beňušková považuje za základní metodologický postup poznávacího procesu redukcionismus, také proto, že stejně jako se osvědčil ve fyzice, v chemii a biologii při vysvětlování složitých systémů jejich rozkladem na vzájemně interagující části, má své postavení i v pochopení myšlení. Beňušková chápe redukcionismus jako dynamický interaktivní děj mezi teorií a empirií, který přetváří pojmy všech úrovní popisu složitěho systému mozku, a dodám: chemie také. Na druhém pólu budeme brát v úvahu holismus, to při scelování dílčích poznatků do stále širšího záběru vnímané skutečnosti. Ve filozofii chemie je obsažen obecný filozofický problém: Cesta k poznání obecně platných zákonitostí a poznatků vede v přírodních vědách přes jednotlivá dílčí fakta. Platí tu triáda *jevy – fakta – výpovědi*. Co pozorujeme, je vnější stránka podstaty. Fakta o jevech jsou, jak si pamatujeme z psychologie myšlení, bezesporná tvrzení. Od smyslového vnímání přecházíme k myšlenkovým operacím, kdy z pozorovaných jevů se kombinačními pravidly dají sestavovat soubory nových poznatků. Smysluplná výpověď má vždycky kreativní charakter opřený o scelování, o syntézu.

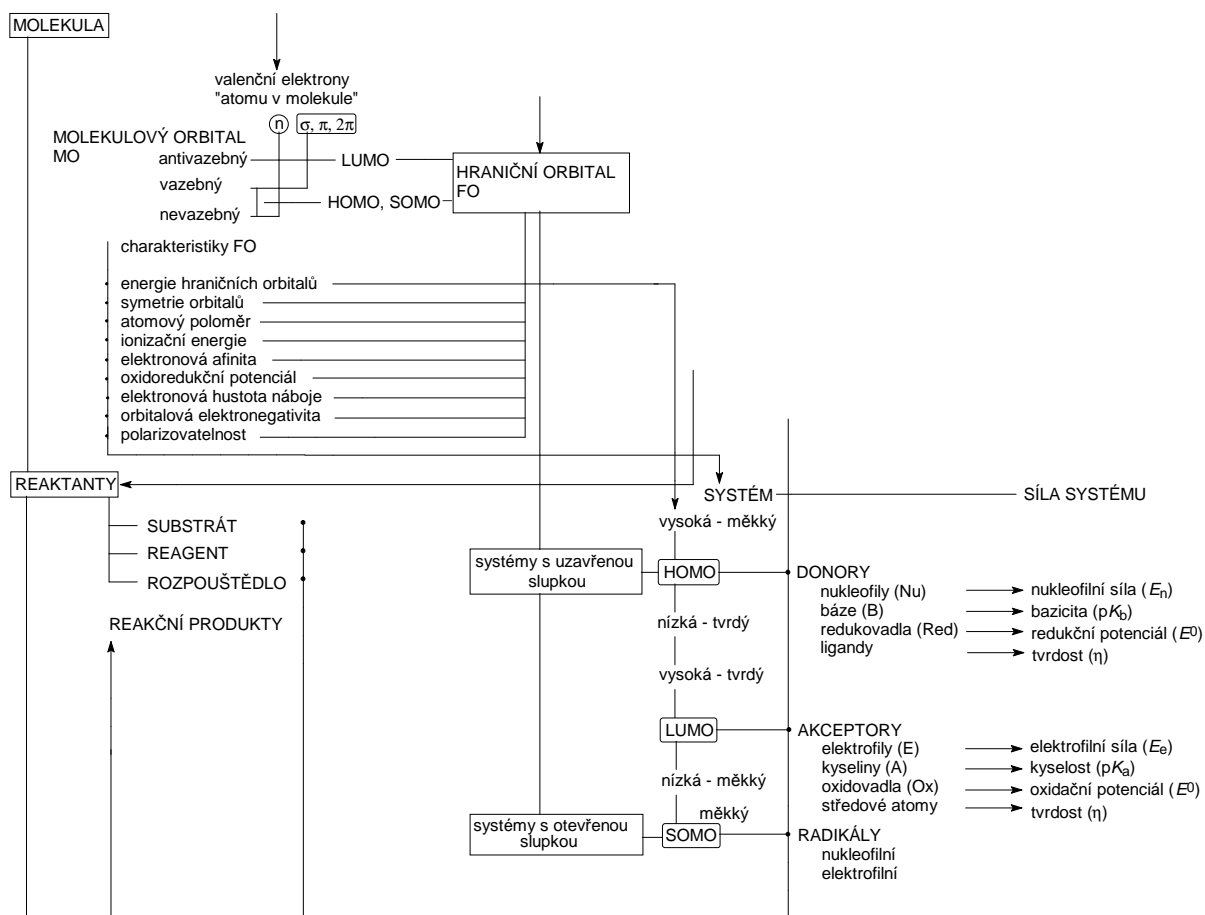
7.1 Vymezení podstatných stránek, vlastností a vztahů je založeno na rozkladu, analýze. Je nezbytné provádět na různých stupních sjednocování, syntézu pro kontrolu, jestli nebylo něco opomenuto nebo chybně interpretováno

Při rozvažování nad metodou poznávání v chemii máme na mysli princip následnosti pojmů.

První soubor základních poznatků shrnuje schéma

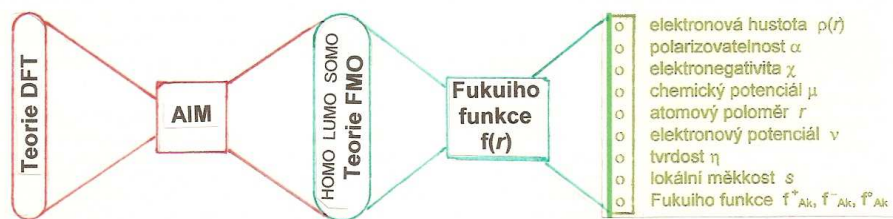


Pro chemika je to „podprahový“ soubor, nemá potřebu si obsah jednotlivých pojmů explicitně vybavovat, tak jsou mu blízké, že se s nimi v myšlenkovém procesu nezdržuje. Aktivně vnímané a zpracovávané jsou pojmy druhého souboru, uvedeného v následujícím bloku

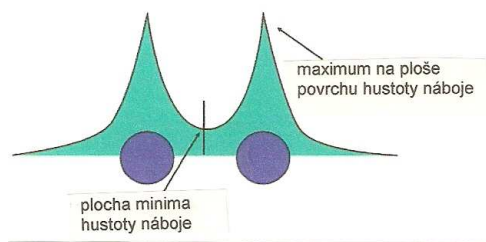


a to jen proto, že v centru pozornosti chemie jsou reakce látek, a pojmy druhého souboru jsou předpokladem jejich popisu. Chemické reakce probíhají jako jednoduché výměnné procesy elektronů, které chápeme jako konverze valenčních stavů atomů mezi několika atomy a při skládání molekul proteinů mezi několika tisíci atomy.

Heslo Hraniční orbital FO kondenzuje řadu důležitých informací. V této souvislosti se zaměříme na Fukuiho funkci, která je považována za kardinální index chemické reaktivity v duchu Fukuiho definice hraničních orbitalů (FO).



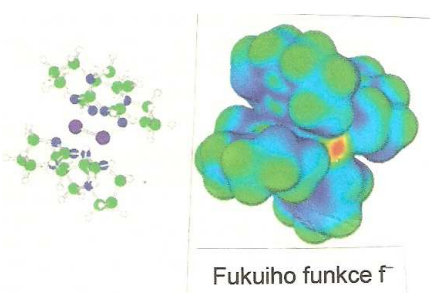
Připomínáme si základní teorie v jejich návaznosti, jednotě a využitelnosti chemikem. Teorie funkcionálu elektronové hustoty, DFT, nejvýkonnější metoda kvantové fyziky a chemie, je teorií elektronové struktury formulovanou v termech elektronové hustoty $\rho(r)$ jako základní řešené funkce. Její ověřený axióm vypovídá, že elektronová hustota v sobě zahrnuje všechny informace využitelné při výpočtech podstatných vlastností elektronového systému. Výchozími teorémy DFT jsou Hohenbergův a Kohnův funkcionál a Kohnovo a Shamovo schéma; v textu je o nich zmínka. Definice atomu v molekule v Baderově teorii AIM je založena na parcelaci molekulárního celku v ploše nulového toku, která je 2-D plochou, v níž je hustota náboje minimem.



Pro molekulární systémy je charakteristické, že hustota náboje dospívá k minimu mezi atomy a to bylo zvoleno jako optimální místo k separaci atomů. Baderova teorie AIM je využívána nejen k analýze nábojů, multipólových momentů atomů a molekul v interakcích, také je vhodná k definování tvrdosti atomů a přispívá svým aparátem k získávání numerických hodnot pevnosti vazeb. O Fukuiho funkci v souvislosti s jeho teorií hraničních orbitalů podrobněji:

7.2 Věda dospívá k nacházení vytyčeného cíle po různých cestách různými metodami. Proces myšlenkového zmapování metod řešení chemické reaktivity kulminuje v určitých etapách do paradigmatu, kondenzujícího předchozí dílčí řešení.

Fukuiho funkce (FF , ff) je jednou z nejdůležitějších koncepcí v teorii chemické reaktivity: tak hodnotí její úlohu Korchowiec a Uchimaru. A nejen oni. Pro dané pozice atomových jader popisuje reorganizaci elektronové hustoty v molekule vyvolanou ET . Teorie byla rozšířena na popis dvousložkových reakcí. Uvedení autoři řešili adaptaci postupu řešení na odvození vzorců pro diagonální a mimodiagonální Fukuiho funkce pro lokální měkkost a aim. Jde o zobecnění přístupu Parra a Yanga a Mortiera k reagujícím molekulám. Na subsystémy aplikovali řešení pro výpočty potřebných kvantit. Kombinací s Beckeho tříparametrovým funkcionálem upravili Kohnovy-Shamovy výpočty. Úspěšná řešení ilustrativních reakcí je opravňují považovat mimodiagonální Fukuiho funkce za využitelné v realistických modelech interagujících molekul.



Vyobrazená molekula $W_2(hpp)_4$ má nejnižší ionizační potenciál, (zatím) zjištěný u neutrální stabilní molekuly. Přemostující ligand hpp je anion 1,3,4,6,7,8-hexahydro-2H-pyrimido[1,2-1]pyrimidin. Sloučenina je zajímavá i tím, že díky výrazně nízkému ionizačnímu potenciálu patří k mimořádně dobrým Lewisovým bazím. Fukuiho funkce byla počítána metodou DFT a vystihuje směřování ataku reakčního centra elektrofilu. Metodou FMO byla vypočtena místa ataků vazby kov-kov elektrofilu.

Na mapě izoplochy elektronové hustoty predikuje Fukuiho funkce korektně místo konce ataku, znázorněné červenou barvou. (Bertolotti, Ayers, 2005)

Fukuiho funkce, podobně jako elektronová hustota a jako ELF jsou skalárními funkcemi v trojrozměrném (3D) prostoru. To znamená, že analýza gradientového pole je spjata s umístěním kritických bodů (cb) a těmi mohou být u 3D skalární funkce maxima, minima nebo sedlové body (dále v 8. tématu). Maximum představuje atraktor, který má fyzikální interpretaci. Je-li Fukuiho funkce v topologické analýze počítána jako čtverec hraničního orbitalu, uvažují se pouze symetrie neredukovatelné reprezentace hraničních orbitalů, zatímco Fukuiho funkce počítaná jako rozdíly hustot má všechny molekulární symetrie nedegenerovaných stavů. Funkce jsou redukovatelné, když obsahují víc jak jeden atraktor a jsou neredukovatelné, spadá-li do nich pouze jeden atraktor. Každý atraktor je charakterizován svou jámou, která obsahuje množinu bodů rozmístěných na trajektoriih končících v tomto atraktoru. Tak je celý molekulární prostor rozčleněn na jámy atraktorů a každá fyzikální pozorovatelná může být definována v těchto regionech.

Suma N_k obsažených v jamách udává celkový počet elektronů. Ovšem Fukuiho funkce jsou dvojí, f^- a f^+ , a pak jsou dvě řady jam, Q_k^\pm a chemická interpretace výsledných počtů elektronů, N_k^\pm , tomu odpovídá. Místem s nejvyšším N_k^+ je donorní centrum, nejnižší hodnotu N_k^+ přisoudíme poloze s elektronakceptorním chováním.

Dokládáme si, jak je při charakterizaci eduktů, přechodového stavu a produktů užitečný princip maximální tvrdosti, MHP. MHP platí jen, zůstává-li vnější potenciál konstantní. Pokud se podaří charakterizovat odpověď tvrdosti na změnu chemického potenciálu, lze získat zajímavý deskriptor reaktivity: Toro-Labbé jej definuje z uvedeného vztahu jako rozdíl mezi nukleofilními a elektrofilními Fukuiho funkcemi $f(r)$, jímž lze charakterizovat obě tyto funkce současně.

To je významné pro objektivní popis AV z hlediska predikce jeho změn. Elektronová hustota $\rho(r)$ dává informaci o iontových systémech, $f(r)$ o neutrálních formacích. (Klamt, Jonas ad. 1998.)

Cárdenas a Fuentealbo (2011) se zabývali změnami Fukuiho potenciálu v průběhu interakcí reakčních center:

V průběhu reakce je tvar (shape) Fukuiho potenciálu, který směřuje přibližující se reagent k reakčnímu centru a je elektrofilem nebo nukleofilem, modifikován při přijetí nebo převzetí náboje. Autoři vypracovali matematické charakteristiky Fukuiho potenciálu a ukazují jeho vztah k tvrdosti a ke způsobilosti změnit náboj atomu v molekule. Víme, že Fukuiho potenciál nejenom určuje aktivní místo pro ET, také aproximuje distribuci tvrdosti v molekule: je to coulombický příspěvek k lokální hraniční tvrdosti. Fukuiho potenciál v blízkosti atomového jádra je roven změně chemického potenciálu způsobené nábojem jádra, takže je mírou citlivosti systému na změny v atomu reakčního centra RC. V některých případech a u iontů s nízkými náboji je Fukuiho potenciál přímo údajem o tvrdosti. Úzká korelace mezi tvrdostí a Fukuiho potenciálem znamená pro chemiky, že Fukuiho potenciál je vlastně alternativní definicí chemické tvrdosti η ,

$$v_f(r)|_{r=0} = \int f(r')/|r-r'|dr' \propto \eta$$

De Proft, Liu a Geerlings uveřejnili (1998) výpočty nukleární Fukuiho funkce a nové vztahy pro nukleární měkkost a tvrdost. Konstatujeme skutečnost, že elektronová hustota určuje všechny vlastnosti atomárního nebo molekulárního systému v jeho základním stavu. Potřebu uvést do vztahu změny elektronové hustoty se změnami vnějšího potenciálu vyřešil Cohen zavedením Fukuiho funkce jádra, kterou definoval jako elektronovou sílu F působící na jádro v důsledku poruchy v počtu elektronů za konstantního vnějšího potenciálu; definoval ji jako součin této funkce s globální měkkostí molekuly. Měkkost jádra je elektrostatická síla způsobená lokální měkkostí $s(r)$.

Koncepci Cohenovy nukleární Fukuiho funkce a měkkosti interpretují uvedení autoři využitím Berlinova teorému vazebných a antivazebných molekulárních regionů. Chemici tím získávají nové vztahy pro popis nukleární reaktivity získaný rovněž prostřednictvím DFT. Lokální tvrdost je spjata s tvrdostí atomového jádra a to je v souladu s ideou, že lokální tvrdost může být považována za index nukleární reaktivity a lokální měkkost je index elektronové reaktivity.

Na počátku všeho je změna vnějšího potenciálu reagujících molekul na ploše potenciální energie reakce a reakční koordináta má určující význam pro porozumění reakčnímu mechanismu, umístění TS na PES, stanovení E_a a - domyšleno do důsledků - také regioselektivity a kinetiky. DFT je vynikajícím prostředkem k rozvíjení matematické teorie chemické reaktivity. Zavedení funkcí stanovujících odpovědi vlastností systému na poruchy v počtu elektronů N a v externím potenciálu $v(r)$ umožňuje identifikaci elektronegativity χ a tvrdosti η jako odpovědí prvního a druhého řádu v energii E atomárního a molekulárního systému na změnu počtu elektronů N při konstantním vnějším potenciálu v . Rovnice pro výpočty χ a η byly uvedeny předtím.

Koncepce hraničních molekulových orbitalů FMO navržená Fukuiem byla „přeložena“ do DFT prostřednictvím Fukuiho funkce zavedené Parrem a Yangem, $f(r)$. Vystihuje citlivost na simultánní poruchy v N a v , μ je elektronový chemický potenciál, opak elektronegativity.

Teorie DFT umožňuje vysvětlení **vlivů substituentů** na reaktivitu eduktů zavedením Fukuiho funkce $f(r)$, analyzované v intencích lokální měkkosti.

Relativní hodnoty $f(r)$ poskytují stejnou informaci jako hodnoty měkkosti k vysvětlení reaktivity dané molekuly s těmito důsledky: substrukury molekuly s velkou $f(r)$ jsou chemicky měkčí než regiony, jejichž Fukuiho funkce je malá a to nám umožňuje vyhodnocovat projevy různých reakčních center vzhledem k měkkým a tvrdým centrům reakčních partnerů; k interakcím D-A dochází, je-li $f(r)$ největší; ke stejným závěrům dojdeme aproximacemi FO. O chemické reaktivitě usuzujeme na příkladech karbonylových sloučenin. Úvahu o významu Fukuiho funkce povedeme také

v okruhu těchto sloučenin. Vycházíme z poznatku, že $f(r)$ určuje lokální příspěvek okolí ke změně chemického potenciálu, a výpočty $f(r)$ potvrdily, že jejich hodnoty závisejí na povaze a účinnosti substituentů

Lokální měkkost S je dána

$$s(r) = (\partial \rho(r) / \partial \mu)_v = (\partial N / \partial \mu)_v (\partial \rho(r) / \partial N)_v = s f(r)$$

$$f(r) = (\delta \mu / \delta v(r))_N = (\partial \rho(r) / \partial N)_v$$

μ je chemický potenciál, N celkový počet elektronů, s globální měkkost, $\rho(r)$ elektronová hustota a $v(r)$ je vnější potenciál vyvolaný jádry.

V konečné aproximaci je tvar Fukuiho funkce $f(r)$ a soustředěné lokální měkkosti S

$$\begin{array}{lll} f_{Ak}^+ = q_{Ak}(N_A + 1) - q_{Ak}(N_A) & \text{pro nukleofilní atak} & S_{Ak}^+ = S_A f_{Ak}^+ \\ f_{Ak}^- = q_{Ak}(N_A) - q_{Ak}(N_A - 1) & \text{pro elektrofilní atak} & S_{Ak}^- = S_A f_{Ak}^- \\ f_{Ak}^0 = \frac{1}{2} (q_{Ak}(N_A + 1) - q_{Ak}(N_A - 1)) & \text{pro radikálový atak} & S_{Ak}^0 = S_A f_{Ak}^0 \end{array}$$

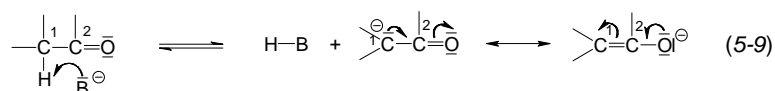
když q_{Ak} je náboj na k -tém atomu = reakčním centru v molekule A.

Relativní hodnoty $f(r)$ poskytují stejnou informaci jako hodnoty měkkosti k k vysvětlení reaktivity dané molekuly s těmito důsledky:

substruktury molekuly s velkou $f(r)$ jsou chemicky měkčí než regiony, jejichž Fukuiho funkce je malá
a to nám umožňuje vyhodnocovat projevy různých reakčních center vzhledem k měkkým a tvrdým centrům reakčních partnerů;
k interakcím D-A dochází, je-li $f(r)$ největší; ke stejným závěrům dojdeme aproximacemi FO.

O chemické reaktivitě usuzujeme na příkladech karbonylových sloučenin. Úvahu o významu Fukuiho funkce provedeme také v okruhu těchto sloučenin. Vycházíme z poznatku, že $f(r)$ určuje lokální příspěvek okolí ke změně chemického potenciálu, a výpočty $f(r)$ potvrdily, že jejich hodnoty závisejí na povaze a účinnosti substituentů.

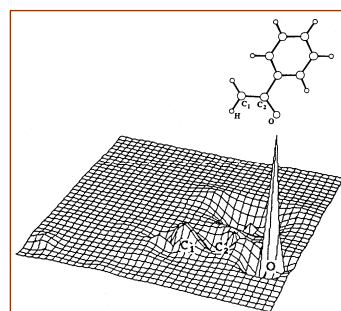
V molekulách typu



se v enolátovém aniontu nabízejí dvě donorní reakční centra pro elektrofil, atom C_1 , a atom O. Ze srovnávané řady ketonů a laktonů si všimneme enolátového aniontu feny(methyl)ketonu.

Atom kyslíku je měkčí než atom uhlíku. Z porovnání hodnot $s(r)$ pro týž reagent a týž solvent plyne, že elektrofilní atak má být energeticky favorizován na atomu kyslíku ($f(r)$ C_1 je 0,25, O je 0,35 aj.). Zobrazení diagramu plochy Fukuiho funkce enolátu feny(methyl)ketonu tento náález ilustruje názorně:

Diagram plochy Fukuiho funkce enolátu feny(methyl)ketonu vykazuje největší hodnotu $f(r)$ na atomu kyslíku, nižší hodnoty kolem atomu C_1 jsou rovněž kladné; $f(r)$ při C_2 , karbonylovém uhlíku je malá a záporná. Toto reakční centrum je jistě tvrdé.

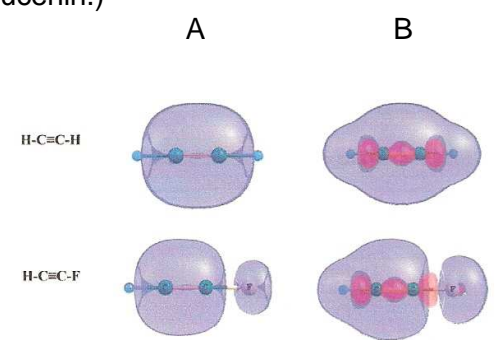


Yang a Parr ověřili, jak jsou Fukuiho funkce $f(r)$ spjaty s hustotami HOMO nebo LUMO a tím vytvořili **most mezi DFT a Fukuiho teorií FMO**. Nové koncepce, jako lokální měkkost a lokální tvrdost a sama podstata měkkosti a tvrdosti v souvislosti s Pearsonovými tézemi HSAB, s principem maximální tvrdosti (MHP) a Sandersonovým principem ekvalizace elektronegativit (EEP) jsou řešeny prostředky DFT. Míra elektronové hustoty Fukuiho funkcí je dána změnou počtu elektronů N v systému.

Fukuiho funkce je zpracována také **topologickou analýzou** (Fuentealba ad. 2010). V ní jsou definovány jámy odpovídající různým regionům prostoru a numerická integrace elektronové hustoty nad těmito formacemi poskytuje číselné hodnoty srovnatelné s parametry získanými standardním řešením Fukuiho funkce. Topologickou analýzu elektronové hustoty zavedl a rozpracoval již Bader (1990) v definici atomu v molekule (AIM, Atom-in-Molecule) řešením jeho gradientového pole. Při rozvíjení Baderovy teorie zavedli Silvi a Savin **funkci elektronové lokalizace** (ELF, electron localization function). Ta, podobně jako Fukuiho funkce, je skalární funkcí v trojrozměrném prostoru. K operacím v intencích AIM se ještě vrátíme. Dalším široce studovaným významným chemickým termem jsou atomové klastry. Různými metodologiemi je lokální reaktivita některých klastrů využíváno k výpočtům Fukuiho funkcí. Do topologické analýzy některých Fukuiho funkcí zavedl ještě Tiznado (2010) třetí funkci jako příspěvky k funkci ELF, označenou ELF_{σ} ELF_{π} : Funkce ELF je vztažena na lokální reaktivitu systému, korespondentní s Fukuiho atraktory, které určují regiony s chemickou interpretací, s core a vazebnými partiiemi. Druhá a třetí funkce vystihují σ a π elektronové příspěvky k ELF. (Například analýza bifurkace těchto funkcí může sloužit jako kvalitní deskriptor aromaticity anorganických a organických sloučenin.)

Jiným důležitým přínosem topologické analýzy je prokázání existence regionů se zápornými hodnotami Fukuiho funkcí. Například ve vedlejším vyobrazení jsou znázorněny některé izopovrchy Fukuiho funkce acetylenu a (nesymetrického) fluoracetylenu.

Barvami jsou vyjádřena znaménka ff: modře kladné, červené záporné hodnoty. Model A je aproximací zmrazeného orbitalu a vykazuje podle očekávání jen kladné hodnoty. V modelu B s relaxačními efekty jsou regiony se zápornými hodnotami. (Fuentealba).

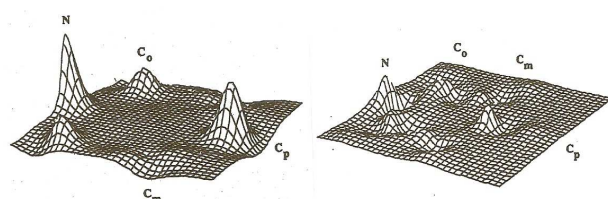


Fukuiho funkce je tedy uznávaným kritériem při charakterizování reaktivních míst molekul. Princip HSAB je interpretován jako výsledek dvou protichůdných tendencí, na jedné straně je proces přenosu náboje (princip ekvalizace chemického potenciálu) a na druhé straně jde o reorganizaci elektronové hustoty (princip maximální tvrdosti MHP a minimální měkkosti MMP). Lokální verze principu je vyhodnocena pro situace, v nichž tyto tendence jsou dominantní pro lokální vlastnosti molekuly. Princip je spjat s Fukuiho funkcí aim, která rovněž charakterizuje reaktivní centra.

Topologická analýza umožňuje definování jam odpovídajících různým regionům prostoru, a numerické sjednocení hustoty nad těmito obsahy umožňuje řadu chemických interpretací v intencích Fukuiho funkcí. Aplikace má jak pro „malé molekuly“ a jejich reakce, tak také pro polyaromáty, klastry a biomolekuly. Při srovnávání s ostatními metodologiemi a experimentálními poznatky má Fukuiho funkce řadu předností.

Například Méndez a Gásquez (1994) hodnotili s využitím uvedených principů nukleofilní adici na pyridiniový ion a elektrofilní substituci na pyridin oxidu.

Pro pyridiniový ion jsou hodnoty f_{AK}^+ v *o*-poloze 0,13533, v *m*-poloze 0,00667, v *p*-poloze 0,18131 a pro pyridin oxid f_{AK}^- v *o*-poloze 0,03094, v *m*-poloze -0,006609, v *p*-poloze 0,12983.



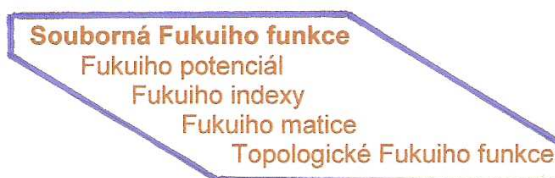
Ze srovnání $f_p > f_o > f_m$ dospěli autoři k závěru, že v intencích principu HSAB velmi měkké nukleofily atakují *p*- polohy, tvrdé nukleofily směřují do *o*- poloh a velmi tvrdé nukleofily napadají *m*- polohy. (Závěry souhlasí s Klopmanovou analýzou (1968) a s experimentálními výsledky Cioslowského a Mixona (1993) .)

Je zobrazen diagram plochy Fukuiho funkce pyridinového iontu $f_{AK}^+(r)$ na rovině umístěné 0,4 a.j. nad plochou molekuly (vlevo) a diagram plochy Fukuiho funkce $f_{AK}^-(r)$ pyridin oxidu lokalizované stejným způsobem (vpravo).

O Fukuiho funkci můžeme hovořit jako o svorníku poznatků, vyjadřujících jednotlivé stránky chemických systémů. Teorie funkcionálu elektronové hustoty, DFT, je pak metodou, poskytující prostředky, jak se k potřebným principům, které můžeme označit za operátory, dopracovat, jak je interpretovat a jak je v daných souvislostech využívat.

Od roku 1984, kdy Parr a Yang obohatili chemickou teorii o koncepci, kterou (protože vycházela z Fukuiho teorie hraničních orbitalů) nazvali Fukuiho funkcí, se rozvíjením jejich základní myšlenky a aplikacemi zabývají nesčetné týmy vynikajících kvantových chemiků. Každá nosná idea navozuje nové myšlenky a rozpracovávání do dalších souvislostí. Některé z nich jsou v subjektivním výběru krátce zmíněny.

Fukuiho funkci můžeme považovat za jeden z pilířů, pilíř, na kterém je zakotvena teorie chemické reaktivity. Už v první etapě analýzy chemikových vstupů do metody řešení dění v chemickém prostoru na straně



150. byly o Fukuiho funkci uvedeny povšechné informace. Vědní obor je ovšem relativně souvislý systém poznatků, které mají povahu informací v kybernetickém smyslu slova a současně je vědní obor i soustavou metod a návodů, nejen jak k těmto poznatkům dospět, ale také jak je rozvíjet a zpřesňovat. Rozvoj teorie funkcionálu elektronové hustoty, DFT, v posledních 25 letech vedl ve své formální stránce k doplňování a upřesňování formulací řady empirických koncepcí, především elektronegativity, elektrofilicity, polarizovatelnosti, tvrdosti a měkkosti v intencích teorie HSAB, a také Fukuiho funkce. Cílem je prohlubování poznatků a precizování metod, a některým dosaženým poznatkům se budeme věnovat v této stati. Nemusím připomínat, abyste ve svém synoptickém pohledu na řešený problém měli stále na mysli vztahy mezi čtyřmi pilíři a s nimi spjatými termy (např. na str. 148).

Teoretičtí chemici hledají vytrvale alternativní analýzy Fukuiho funkce, které by byly jednodušší pro výpočetní postupy. Jednu z několika jiných variant nabízí zmíněná **topologická analýza Fukuiho funkce**, opět od týmu Fuentealby, Florencii a Tiznada (2010). Autoři definují jámy odpovídající různým úsekům („regionům“) plochy v molekule a numerickou integrací elektronové hustoty nad takovými podprostory získávají číselné hodnoty vhodné pro chemickou interpretaci v duchu Fukuiho funkce. Topologická analýza je využívána v chemii k řešení různých funkcí, na straně 167. byla zmíněna funkce ELF, skalární funkce v trojrozměrném prostoru, protože analýzou jejího gradientové pole je možno lokalizovat kritické body. Kritickými body v 3D skalární funkci mohou být maxima, minima nebo sedlové body. Maxima fungují jako atraktory vhodné k fyzikální interpretaci.

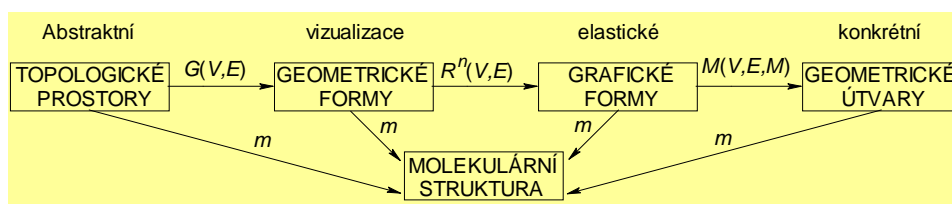
Snad je příležitost pro krátké divertimento: Naladím je jako variaci na vysvětlení R. Ponce (1992, s jeho svolením) co je pro chemika topologie. „Příčinou pozoruhodné vlastnosti topologie pro popis chemických jevů je zřejmě skutečnost, že samotný nejelementárnější jazyk chemiků – strukturní teorie – je svým formalizmem klasických strukturních vzorců velice blízká topologickému myšlení. Tuto bezprostřední analogii ještě podtrhují nedávné teoretické práce, v nichž se podařilo prokázat jednoznačnost přiřazení mezi strukturními formulemi a molekulárním grafem jak na úrovni klasického popisu, tak v rámci tzv. kvantové topologie. Dalším nezanedbatelným faktorem podmiňujícím zřejmou výhodnost topologického jazyka pro popis chemických jevů je jeho značná obecnost. Typickým příkladem, kdy se tato obecnost projevuje naprosto bezprostředně, je např. invariance strukturního, tj. v podstatě grafového popisu molekulární struktury, vůči detailnímu geometrickému uspořádání. Z této invariance grafového zápisu molekulární struktury vůči geometrickým deformacím pak pramení často užívaná intuitivní paralela, charakterizující topologii jako tzv. „gumovou geometrii“. Přestože z rigorózního matematického hlediska je takováto intuitivní paralela jistě poněkud zjednodušená, v aplikacích na teorii reaktivity se právě takovýto kvalitativní přístup ukazuje jako velice užitečný.... Současné snahy o nalezení paralel mezi kvalitativními pojmy organické chemie a abstraktními topologickými

charakteristikami jsou proto velice užitečné a pro další rozvoj teorie reaktivity mohou být velice inspirativní.“

Model geometrického obrazce na elastické podložce je symbolickým zpředměněním topologické geometrie, která klade důraz na možné spíš než na konkrétní, jisté. A to je podstatný znak formálního operačního myšlení. Euklidovská geometrie klade důraz na přesný obraz tvarů, které pozorujeme, a tím splňuje zásadu konkrétního operačního myšlení.

Topologie má v chemikových myšlenkových pochodech důležitou roli a aniž by si to uvědomoval, je mu vlastní. Zabývá se „podobností“ matematických forem a dává nám návod k určení, zda dvě různé matematické formy jsou nebo nejsou stejné. Určení se provede mapováním topologicky rovnocenných vlastností z jedné formy na druhou. Je-li pro daný jev zvolen konkrétní topologický model, pak mohou být všechny topologicky relevantní aspekty modelu zobrazeny (mapovány) na studovaný jev (a obráceně).

MYŠLENÍ



Schematické znázornění vztahů mezi topologickými prostory, grafickými formami, geometrickými formami a geometrickými útvary. Graf je matematická struktura sloužící k modelování skutečnosti, že mezi prvky nějaké množiny X existují určité vztahy. Prvkům množiny X odpovídají vrcholy grafu V , vazbám hrany grafu E . R^n je euklidovský n -rozměrný prostor ($n = 1, 2, 3$). Do vztahů vstupuje metrika M . Mapovací proces je označen m . Elastická geometrie je topologie.

Citovaní autoři definují Fukuiho funkci vztahem $f(r) = [(\delta\mu / \delta\nu(r))]_N$ a s využitím Mullikenovy populační analýzy proponují FF na atomu k takto:

$$f_k^+ = q_k(N) - q_k(N+1) \text{ a}$$

$$f_k^- = q_k(N-1) - q_k(N),$$

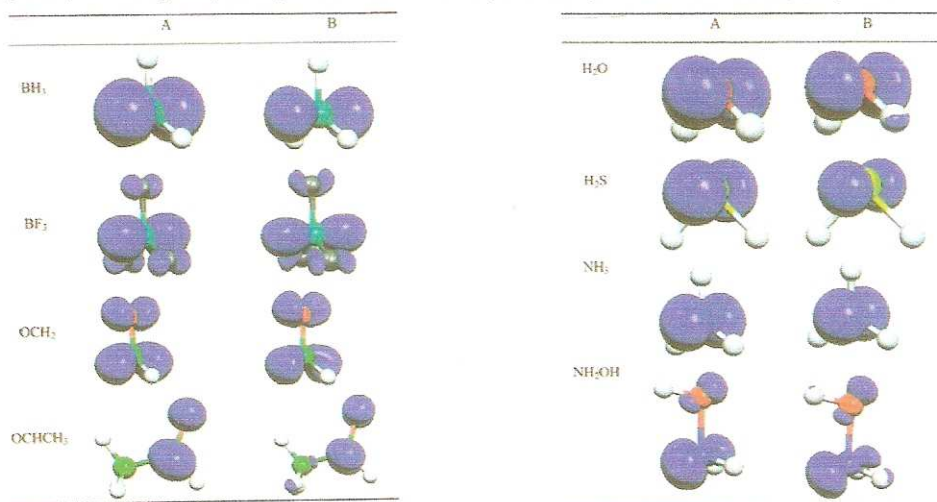
jsou-li $q(N+1)$ a $q(N-1)$ náboje na atomu k aniontu, neutrální formace a kationtu.

V aproximaci FMO není uplatněna podmínka píku, jestliže orbital má uzel jen v poloze atomu. Topologický přístup zavádí pro hustotu zobecněnou podmínku píku závislou na tom, kolik prostorových uzlů se protíná v poloze atomu. Jiný kvalitativní rozdíl je v tom, že Fukuiho funkce se počítá jako druhá mocnina FO jen při symetriích neredukovatelné reprezentace, zatímco Fukuiho funkce počítané jako rozdíly hustoty má všechny molekulární symetrie pro nedegenerované stavy. Oblasti f -lokalizace jsou definovány jako objem obalený izopovrchem $f(r) = f$. Obsahuje všechny body pro které $f(r) > f$. Každý atraktor charakterizuje jeho jáma, představovaná množinou bodů, které leží na trajektoriích končících v e výchozím atraktoru. Protože jsou Fukuiho funkce pro donor, f^- , a pro akceptor f^+ , uvažují se dvě rozdílné množiny jam, Ω_k^\pm a jim odpovídá rozdílná chemická interpretace výsledných čísel, N_k^\pm , podle toho, je-li centrum uzpůsobené náboj přijmout nebo odevzdat. Index N_k normalizuje k počtu elektronů, zatímco Fukuiho funkce normalizuje k 1. Pokud jde o vztahy hodnot N_k k souborné Fukuiho funkci, platí vztah

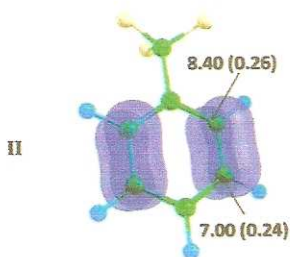
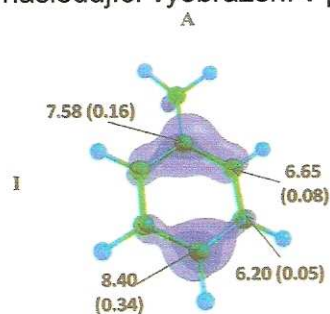
$$f_k^\pm = N_k / N.$$

Molekulární geometrie byly optimalizovány metodou funkcionálu hustoty B3LYP. Pro některé molekuly jsou znázorněny reprezentativní izopovrchy donorů a akceptorů Fukuiho funkce. U všech jsou si kvalitativně funkce podobné a napovídá to vysokou míru podobnosti ploch hraničních orbitalů. Samozřejmě se chemici setkávají s nepodobností některých systémů. Pro úplnější vyhodnocení je třeba použít metodologie kvantifikace Fukuiho funkce na reaktivních lokalitách molekul – a to může umožňovat právě zmiňovaná topologická analýza Fukuiho funkce.

Na levém obrázku jsou znázorněny izopovrchy Fukuiho funkce donoru jako druhé mocniny HOMO (A) a jako rozdílů hustot (B). Obrázek vpravo představuje izopovrchy Fukuiho funkce akceptoru také jako čtverce HOMO (A) a jako rozdílů hustot (B):



Jinou ukázkou izopovrchů a hodnot souhrnných Fukuiho funkcí (aproximace A a B) C₆H₅CH₃ (pro reaktivitu v *o*- a *p*-polohách) a C₆H₅CF₃ (*m*-reaktivity) jsou následující vyobrazení v partiích I a II,



Hodnoty souborných Fukuiho funkcí byly získány řešením vztahů

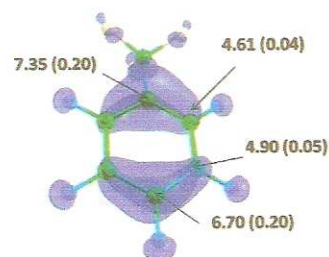
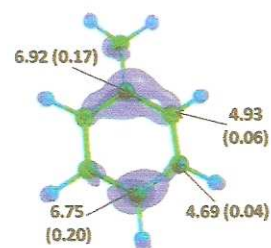
$$N_k = \int_{\Omega} \rho(r) dr$$

$$f_k^{\pm} = N_k / N$$

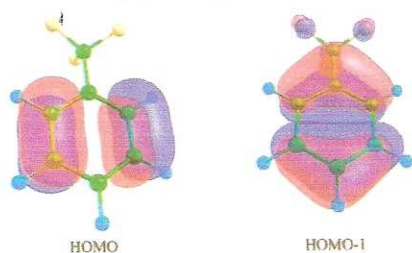
a Atomy uhlíku v polohách *o*- a *p*- jsou reaktivní, v *p*-poloze ztelně reaktivnější (to je zcela v souladu s experimentálními zkušenostmi).

Analýzou výpočtů pro C₆H₅CF₃ (vpravo) – týkají se *m*-poloh, se ukázaly rozdíly mezi oběma metodami. Řešení se zaměřilo na energie nejnižších orbitalů. Na následujícím vyobrazení izopovrchů

HOMO a HOMO-1 orbitalů můžete srovnávat s popisovanými Fukuiho funkcemi.



V předchozí legendě zmíněné izopovrchy HOMO a HOMO-1 orbitalů molekuly C₆H₅CF₃ uvádíme jejich topologiemi:



Izopovrchy HOMO a HOMO-1 molekuly C₆H₅CF₃ na úrovni výpočtů B3LYP/6-311++G**

(Obrázky Fukuiho funkcí jsou převzaty z publikace Fuentealba P., Florezii E., Tiznado W., J. Chem. Theor. Comput. 2010, 6, 1470.)

Topologická analýza Fukuiho funkce umožňuje také řešení existence oblastí s negativní hodnotou FF. Ukázkou jste mohli číst ve vyobrazení HC≡CH a nesymetrické molekuly HC≡CF na straně 152. (K tomu zobrazení ještě dodatek: modrou barvou jsou uvedeny kladné, červenou záporné hodnoty FF. Model A odpovídající zmrazenému orbitalu zobrazuje pouze kladné hodnoty; v modelu B zachycujícím relaxační efekty, jsou i regiony záporné). Můžeme shrnout meritum předchozí ukázky: Topologická analýza Fukuiho funkce, srovnávaná s tradiční soubornou funkcí, umožňuje definovat jámy odpovídající různým oblastem prostoru a platí o ní vše, co bylo napsáno v úvodu této statě.

Příklady ověření funkčnosti Fukuiho funkce v praxi najdete v literatuře mnoho. K tomuto tvrzení jen dodatek: adice na nesymetrické alkeny, probíhají podle Markovnikova nebo anti-Markovnikova. Rovnice najdete v textu. Aizman se spolupracovníky (2002) ověřovali pravidlo regioselectivity aplikací modelu aktivace reakčního centra zavedeném už zmíněnými Li a Evans (v literatuře Li-Evans selektivity rule, jehož platnost je omezena na serie sloučenin s podobnými hodnotami měkkostí) a Fukuiho funkcemi. Výsledky výpočtů lokální reaktivity pro elektrofilní a nukleofilní adici na propen, 2-methyl-2-buten, styren, 2-fenylpropen a 1-kyanopropen (na úrovni B3LYP/6-3111G** podle Markovnikova (C1) a anti-Markovnikova (C2) při reakci HCl s propenem uvádějí autoři hodnotami

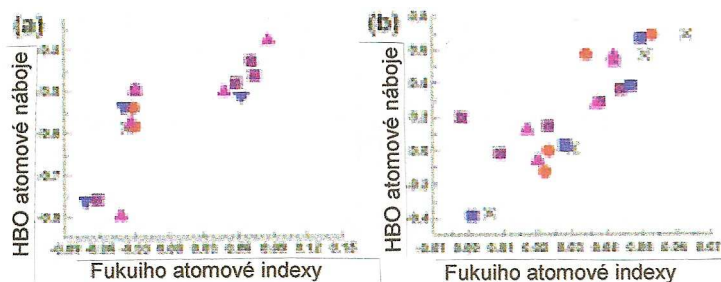
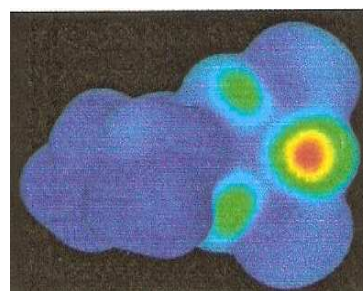
Struktura	S	RC(k)	f_k^-	f_k^+
GS1	7,291	C1	0,499	0,471
		C2	0,399	0,460
TS(M)	16,978	C1	0,109	0,064
		C2	0,021	0,641
TS2(AM)	15,102	C1	0,026	0,638
		C2	0,137	0,085

Analýza regionálních elektrofilních a nukleofilních funkcí, jak můžete srovnávat se svými znalostmi problému, je zcela v souladu s experimentálními danými. Energie a tvrdost základních stavů (GS) ve vztahu ke strukturám přechodových stavů (TS) se shodují s principem maximální tvrdosti, MHP.

Probíráme-li indexy reaktivity, pak k těm prvořadým patří **Fukuiho indexy**. Něco jsme si už uvedli, a vzhledem k jejich významu se k nim vracíme v doplňující úvaze. Tak ve stručnosti: poskytují nám užitečnou informaci o atomech v molekule, které mají výraznější tendenci pozbyt nebo získat elektron a my chemici tuto schopnost interpretujeme jako možnost nukleofilního nebo elektrofilního útoku. Souvislost s tendencí molekuly být polarizována působením vnějšího pole i se změnou elektronové hustoty čtenář vnímá bez upozornění. Klíčovým slovem je izoelektronová hustota. Fukuiho idea splývá s konceptuální FT.

Fukuiho funkce, indikátor reaktivity DFT, umožňuje predikce regioselectivity molekul (Ayers 2010).

Ayers a Russo (2009) uvádějí příklad výpočtů lokálních atomových Fukuiho indexů a orbitální tvrdosti adeninu, thyminu, guaninu a cytosinu metodou DFT, aby prokázali význam vlastností těchto systémů.



Náboje atomů získané analýzou NBO (Natural Bond Order) vs. Fukuiho funkce byly vypočteny pro (a) atomy dusíku a (b) pro atomy uhlíku ve jmenovaných sloučeninách: (Čtverce pro adenin, kolečka pro thymin, křížky pro uracil, trojúhelníčky pro guanin a obrácené trojúhelníčky pro cytosin.)

Při výpočtech **Fukuiho indexu** přiřazeného atomu se používá metoda konečných rozdílů (FDM, Finite Difference Method).

Elektrofilicita atomu A v molekule M obsahující N elektronů je

$$f_A^+ = P_A(N+1) - P_A(N),$$

nukleofilicita atomu A v molekule M obsahující N elektronů je

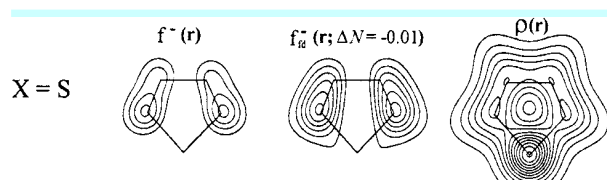
$$f_A^- = P_A(N) - P_A(N-1) \text{ a}$$

adaptabilita atomu A v molekule M s N elektrony k radikálovému ataku je

$$f_A^0 = \frac{1}{2}[P_A(N+1) - P_A(N-1)], \text{ když } P \text{ vyjadřuje populaci atomu A v molekule M.}$$

Ze zkušeností některých autorů vybírám připomínky: Procedury při řešení ff iontových systémů jsou stejné, ovšem N je počet elektronů v původním iontu. Populační analýza + a – systémů se provádí pro stejnou rovnovážnou geometrii jakou má výchozí molekula. O záporných indexech bude zmínka. Obsazovací čísla každého atomu ff indexů jsou velice citlivá na změny v základní množině a neměla by být brána jako absolutní, spíše jako srovnávací parametry v tomtéž systému. Je také vhodné použít k výpočtům několika metod. Přirozená populační analýza a AIM jsou mnohem robustnější než Mullikenova populační analýza. Jednou z metod výpočtů Fukuiho indexů je MOPAC 7 (Bandeira 2006).

Příklad z praxe: Diagnóza reaktivity molekuly thiofenu při elektrofilním ataku pomocí Fukuiho funkce $f(r)$ a jí odpovídajících indexů a charakteristik tvrdosti/měkkosti je uvedena hodnotami N_A^{HOMO} pro množství přeneseného náboje a f_A^- v tabulce. Prognóza preferuje atom C_α (jako u furanu a pyrrolu).



Prohlédneme si konturové diagramy elektrofilní diferenciace $f(r)$, $f_{id}(r)$ („finite difference“) aproximace Fukuiho funkce a elektronové distribuce $\rho(r)$ thiofenu: přístup elektrofilního reagentu k π -elektronovému systému, jehož důsledkem může být elektrofilní substituce, není v obrazu $\rho(r)$ diferenciován, velká elektronová hustota na atomu síry napovídá, že interakce s elektrofilny bude snazší na atomu C_α . Fukuiho funkce zobrazené vlevo od $\rho(r)$ o tom vypovídají jednoznačněji.

Při posouzení vztahu thiofenu k elektrofilům a při vysvětlení regioselektivity a efektů směřování reagentů máme v metodice DFT k dispozici další deskriptory, celkovou tvrdost η , atomové Fukuiho funkce f^{nd} a AIM měkkosti s ; první dva parametry známe, AIM měkkost s se počítá jako prostá funkce Mayrových indexů řádů vazeb a Mayrových atomových valencí pro potenciální reakční centrum.

V tabulce opět porovnáme hodnoty uvedených parametrů thiofenu, furanu a pyrrolu: η vyjadřují konkrétně míru lokalizace volných elektronů heteroatomů, nejvíce u furanu ($\eta = 6,625$ eV, a víme, že furan se z uvedené trojice pětičlenných heterocyklů nejvíce přizpůsobí chování dienu. Pyrrol a thiofen se prosazují spíše jako areny.

Deskriptory reaktivity pro elektrofilní atak dávají informace: nejtvrdší HOMO, tj. nejnižší hodnota f_H , určí optimálního partnera H^+ (srv. hodnoty η). Pro polohy C_α mají indexy f_{C_α} nejvyšší hodnoty (jsou měkčí než polohy C_β), AIM měkkost s_{C_α} (vs. s_{C_β}) označuje za nejslaběji vázaný atom také polohu C_α .

Deskriptory reaktivity pro pyrrol, furan a thiofen: Celková tvrdost η (eV), Fukuiho indexy f , AIM měkkost s .

Deskriptor	pyrrol	furan	thiofen
η^a	6,321	6,625	6,064
η^b	7,776	7,946	7,380
$f_{C_\alpha}^b$	0,153	0,141	0,185
$f_{C_\beta}^b$	0,121	0,122	0,100
f_X^b	-0,038	0,086	0,281
$s_{C_\alpha}^c$	3,896	3,882	3,858
$s_{C_\beta}^c$	3,980	3,950	3,998
s_X^c	2,942	2,480	2,486

^apro rozdíl HOMO-LUMO, ^bvypočteny z matice atomové tvrdosti, ^cz Mayrových atomových valencí

Při hledání souvislostí se neopomeneme zajímat o vztahy **Fukuiho potenciálu**, náboje a celkové tvrdosti atomů. Objasnění najdete například v práci Mineva, Russo (2009): V průběhu interakcí reaktantů usměrňuje napadení nukleofilního nebo elektrofilního reakčního centra tvar Fukuiho potenciálu. Uvedení autoři na základě matematického přístupu prokázali vztah Fukuiho potenciálu k tvrdosti a ke schopnosti aim měnit svůj náboj. Kromě nasměrování reakčních center poskytuje Fukuiho potenciál možnost ocenění rozprostření tvrdosti v molekule – z coulombického příspěvku k lokální FO tvrdosti. Fukuiho potenciál u jádra je roven změně chemického potenciálu s nábojem jádra a je tedy mírou citlivosti systému na změnu druhu atomu. Dobrá korelace tvrdosti vs. Fukuiho potenciál u jádra nabízí vysvětlení, proč může být Fukuiho potenciál alternativní definicí chemické tvrdosti.

Fukuiho potenciál je zpravidla definován jako aproximovaná Fukuiho funkce, definovaná jako derivace elektronové hustoty $\rho(r)$ se zahrnutím celkového počtu elektronů N , počítaná metodou konečných rozdílů aproximované matice hustoty a soustředěná na atomech s využitím Mullikenovy parcelace.

Cárdenas, Tiznado a Ayers (2011) rozvedli ideu Fukuiho potenciálu, navrženého Berkowitzem (1987) a Ayersem (2000), k výpočtům kapacity náboje na reakčních centrech a globální tvrdosti atomů. **Fukuiho potenciál** definují jako

$$v_f^{+/-}(\mathbf{r}) = \int \{f^{+/-}(\mathbf{r}')\} / |\mathbf{r}' - \mathbf{r}| d\mathbf{r}'$$

elektrostatický potenciál daný distribucí náboje, odpovídající Fukuiho funkci. Fukuiho funkcionál má rozhodující úlohu pro selektivitu interakcí. Plochu Fukuiho potenciálu v průběhu reakce považují za faktor směřující reakční centrum reagentu (donoru/akceptoru) na reakční centrum substrátu (akceptor/donor) a vypracovali jeho matematickou charakteristiku. Fukuiho potenciál řídí nejen regioselektivitu, ale také aproximuje distribuci tvrdosti v molekulách.

Operativní jsou čtyři termy: **první term** je určující pro stabilizaci elektrofilu po přenosu elektronu (ET) z nukleofilu a představuje informaci o řízení reakce ET ; je nezávislý na orientaci molekuly, v regioselektivitě tedy nehraje roli. **Druhý term** obsahující nukleofilní Fukuiho funkci, je korekcí na molekulární elektrostatický potenciál (MESP), $\Phi(r)$ (str.183); vystihuje změnu v MESP donoru po přenosu ΔN elektronů na akceptor. Analogická rovnice popisuje tento přenos elektronů pro elektrofil se záměnou indexů. Představuje pouze elektrostatickou interakci a obvykle bývá záporný. **Třetí term** koriguje elektrostatickou interakci na ET mezi molekulami a bývá kladný, tok elektronů z donoru zeslabuje sílu elektrostatické interakce díky vyrovnávání nábojů reakčních center. **Čtvrtý term** je stabilizující a závisí pouze na relativní orientaci „hraničních“ hustot molekul v interakci; reprezentuje regioselektivitu systémů s malým nábojem. Je příspěvkem ET a tedy nejvýznamnější pro reakce měkkých reaktantů. Má rovněž vztah k interakcím tvrdý-tvrdý systém.

Podle citovaných autorů je pro vyhledání reaktivního centra spíše než sama Fukuiho funkce důležitější Fukuiho potenciál. To zejména pro reakce řízené nábojem. Významná je také pro DFT. Ayers ad. se soustředili na studium formálního matematického aparátu Fukuiho funkcionálu se snahou dospět k jeho co nejjednodušší podobě.

Příklady řešení vztahu Fukuiho potenciálu a lokální tvrdosti:

Už předtím jste se seznámili s definicí lokální tvrdosti a v literatuře můžete nalézt řadu způsobů jejího odvození, třeba

$$\eta(\mathbf{r}) = \int \eta(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \omega(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' ,$$

v níž člen $\omega(\mathbf{r})$ je některá kontinuální hustota náboje s celkovým nábojem $+1$. $\eta(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ je centrum tvrdosti

$$\eta(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \equiv \delta^2 F[\rho(\mathbf{r})] / \delta\rho(\mathbf{r}) \delta\rho(\mathbf{r}') ,$$

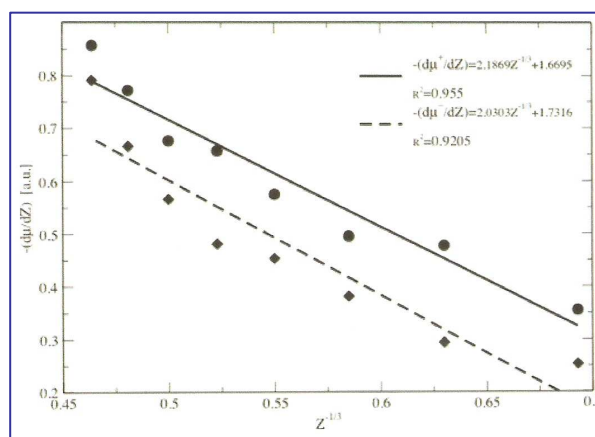
když $F[\rho]$ je univerzální funkcionál v Hohenbergovu a Kohnovu funkcionálu energie.

Maximální uplatnění Fukuiho potenciálu je v blízkosti jádra a se vzdáleností od něj slábne. Citovaní autoři mají řešení pro sílu elektronakceptorních systémů, expanzi na $Z^{1/3}$ a tvrdost atomů a iontů

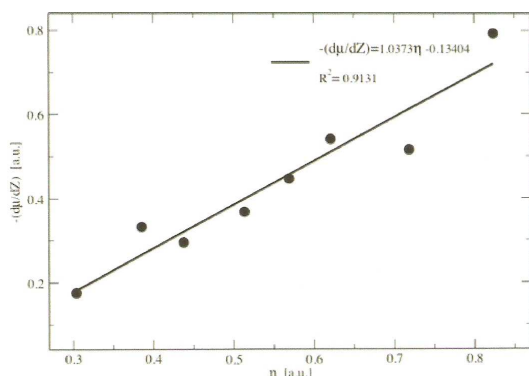
$$\mu \propto N^{1/3} \propto Z^{1/3}$$

V limitním případě velkého protonového čísla Z a při velkém počtu elektronů N v kvaziklasické situaci je rostoucí Z blízké klesajícímu N , protože poruchy obou zvyšují pozitivitu systému. Tal a Bertolotti poukázali na to, že když $F_2(N/Z)$ klesá s N/Z a když $F'_2(N/Z)$ nabude záporné hodnoty $O(1)$ a když $N'_2(N/Z)$ je záporná řádu $O(10^{-1}$ až $10)$, lze dospět ke korelaci mezi $-(\delta\mu^{+/-} / \delta Z)_N$ a $Z^{1/3}$:

Korelace je velice dobrá při výpočtech na nižší úrovni (HF/6-31G(+)).



Fukuiho potenciál nabízí také nalezení vztahu mezi globální tvrdostí atomu $-(\delta\mu/\delta N)_Z$ a parametrem $-(\delta\mu/\delta Z)_N$. (Platí, že čím menší je $-(\delta\mu/\delta Z)$, tím snáze se systém ionizuje.) Korelace je tak silná, že



hodnota Fukuiho potenciálu u jádra může být brána za alternativní definici chemické tvrdosti a může odrážet významné trendy spjaté s koncepcí tvrdosti.

Taková je korelace mezi $-(\delta\mu/\delta Z)_N$ a experimentálními hodnotami tvrdosti η .

Chemickou tvrdost jsme na základě vyjádření mnoha vynikajících teoretiků prohlásili za jednu z významných koncepcí reaktivity atomů a molekul. První místo samozřejmě náleží chemickému potenciálu a v daném kontextu **Fukuiho potenciálu**. Cárdenas a další považují Fukuiho potenciál u jádra za alternativní definici tvrdosti.

Fukuiho potenciál nejen určuje reaktivní místo přenosu elektronu, je $v_f(\mathbf{r})\Big|_{\mathbf{r}=0} = \int \frac{f(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \propto \eta$ rovněž indikátorem rozložení tvrdosti v molekule:

Z řady ověření plyne, že Fukuiho potenciál úspěšně řeší tvrdost atomů (aim v molekulách). Nejen že „označuje“ aktivní místa pro přenos elektronů (ET), také aproximuje rozložení tvrdosti v molekule – jde o coulombický příspěvek k lokální tvrdosti hraničních orbitalů. Fukuiho potenciál rozložený při jádru je roven změně chemického potenciálu s nábojem jádra, takže jej lze považovat za míru citlivosti systému ke změnám druhu atomu (jeho protonového čísla).

Cárdenas, Tiznado, Ayers a Fuentealba (2010) matematickou charakteristiku Fukuiho potenciálu propracovali a také oni potvrdili jeho úzký vztah k tvrdosti a ke schopnosti atomu v molekule (aim) měnit svůj náboj. Z jejich matematického vyjádření Fukuiho potenciálu je uvedena ukázka vztahů, a protože symbolika je čtenáři známá, snad není třeba rovnice komentovat, stačí náhled, aby si připomněl klubko vzájemných propojení a vztahů. A zájemci o hlubší poznání tohoto úseku teorie si celý článek snadno vyhledají.

$$v_f^{+/-}(\mathbf{r}) = \int \frac{f^{+/-}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}'$$

$$\bar{f}_{N\text{-phile}, \alpha}^+ \int \frac{f_{e\text{-phile}}^+(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}' = \bar{f}_{N\text{-phile}, \alpha}^+ v_{f, e\text{-phile}}^+(\mathbf{r})$$

$$\eta(\mathbf{r}) = \int \eta(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{\rho(\mathbf{r}')}{N} d\mathbf{r}' = \int \eta(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \sigma(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'$$

$$\mu_{\text{neutral}} \propto N^{-1/3} \propto Z^{-1/3}$$

Fukuiho potenciál je rovněž **mírou změn valenčních stavů atomů**. Můžeme jej považovat za míru všestranné odpovědi chemického potenciálu na změny protonového čísla atomů a za vodítko při výběru produktivních všestranných změn v chemickém prostoru.

A poznamenám, že definici Fukuiho potenciálu, založenou na topologické teorii AIM, formulovali Cioslowski, Martinov, Mixon (1993). Topologická analýza Fukuiho funkce je považována za alternativu kondenzované verze FF a její předností je jasná matematická definice, kterou kondenzovaná verze FF postrádá. Jak čtete, tyto matematické definice má propracovány koncepce Fukuiho potenciálu.

Fukuiho matice představuje jednoduchý přístup k analýze Fukuiho funkce a jejího charakteru (Bultinck, Clarisse, Ayers, Carbo-Dorca, 2011). Byla zavedena jako derivace jednoelektronové redukované matice hustoty s respektováním změn v počtu elektronů za konstantního vnějšího potenciálu. Diagonalizací Fukuiho matice se získá řada vlastních vektorů (eigenvectors), Fukuiho orbitalů a jim odpovídající vlastní vektory. Dominantní je jeden vlastní vektor s hodnotou rovnou 1. Ostatní vlastní vektory jsou buď nulové nebo se vyskytují ve dvojicích vektorů stejné velikosti, ale s opačným znaménkem. Analýzou koeficientu molekulárních orbitalů FO se pak dospívá ke zobrazení MO.

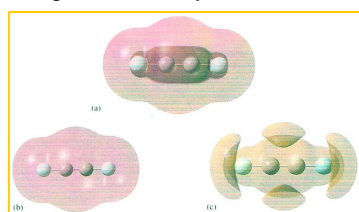
Fukuiho matice je definována $f^\pm(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{\partial N} \right)_{v_{\text{ext}}(\mathbf{r})}^\pm$ tak, že Fukuiho funkce je snadno vyjádřitelná jako $f^\pm(\mathbf{r}, \mathbf{r})$.

Fukuiho funkce je odvozena z přirozených orbitalů

$$P_{ij} = \langle i | \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') | j \rangle$$

$$\mathbf{f} = \left\{ f_{ij} = \left(\frac{\partial P_{ij}}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})=v^0(\mathbf{r})} \right\}$$

Diagonalizací výsledné matice \mathbf{f} se získá spektrum. S využitím normalizace musí být stopa matice rovna 1. Z výsledků je patrné, že Fukuiho matice má vlastní hodnoty jak kladné, tak záporné (při výpočtech HF a B3LYP).



10,0002l izopovrchy $f^-(r)$ pro celkovou Fukuiho funkci (a), sumace příspěvků s kladnými vlastními hodnotami (b) a negativní vlastní hodnoty (c) pro molekulu F-C≡C-F. (Bultinck, Clarisse, Ayers, Carbo-Dorca, 2011.)

Fukuiho matice je extenzí Fukuiho funkce podobně jako je matice hustoty extenzí elektronové hustoty. Pomocí Fukuiho matice lze rozdělit Fukuiho funkci na Fukuiho orbitály a jim odpovídající vlastní hodnoty. Je tak možné získat aproximace hodnot hraničních molekulových orbitalů (FMO). V těchto jednoduchých algebraických operacích je také vysvětlení kladných a záporných vlastních hodnot Fukuiho matic. K těmto vývodům dospěli Bultinck a kol. testováním organických i anorganických systémů. Studium vlastních hodnot matic a hodnot koeficientů se získávají užitečné informace o reaktivitě molekul (Alcoba, Tiznado ad., 2011).

Máme-li porovnat Fukuiho funkci s Fukuiho maticí, pak FF je chápána (Bultinck, Van Neck, Acke, Ayers, 2012) jako diagonální prvek Fukuiho matice v poloze prostoru, zatímco Fukuiho matice (FM) je derivací jednočásticové matice hustoty (1DM) s respektováním počtu elektronů. FM nabízí také vysvětlení existence záporné FF některých regionů

prostoru. Významný vliv má elektronová korelace na vlastní hodnoty FM. V matematickém vyjádření mají Fukuiho matice vždy vlastní hodnoty rovny jedné. Konceptu FMO rozvíjí použití Fukuiho matic na vyšší úroveň právě jejím definováním jako vlastního vektoru FM s největší hodnotou „eigenvalue“.

Liu (1997) odvodil matematické vyjádření orbitální tvrdosti ve vztahu k matici orbitální tvrdosti a její inverzní orbitální matici měkkosti a k dalším významným parametrům, k celkové chemické tvrdosti, měkkosti a elektronegativitám molekulárních systémů. (Výpočty publikoval pro molekulu HCN s využitím Kohnovy-Shamovy teorie. Výsledky korespondují s FMO.) Vztah prvků matice orbitální tvrdosti k dvouelektronovým orbitálním integrálům odpovídá poznatku, že diagonalizace matice orbitální tvrdosti reprodukuje lokalizované orbitály lépe než k nim dospívají Kohnovy-Shamovy orbitály.

Extenzí matic Fukuiho funkce a funkcí duálního deskriptoru (DDF, Dual Descriptor Function) je možno reprezentovat reaktivitu reakčních systémů aplikacemi vlastních vektorů a získat mnohem komplexnější informace. Numerické zpracování (Alcoba, Tiznado, Oña, Torre, Lain, 2012) při srovnání různých metod prokázalo funkčnost této teorie.

$$f_{ij}(\sigma) = \left[\frac{\partial d_{ij}(\sigma)}{\partial N} \right]_{\nu}$$

$$f_{ij}^2(\sigma) = \left[\frac{\partial^2 d_{ij}(\sigma)}{\partial N^2} \right]_{\nu}$$

Fukui matrix

Dual-descriptor matrix

Srovnání Fukuiho matice a matice duálního deskriptoru je převzato z práce uvedeného autorského kolektivu.

Glosa k termínům: Číslo λ a nenulový vektor \mathbf{v} splňující podmínku $\mathbf{A}\mathbf{v} = \lambda\mathbf{v}$ jsou označovány λ jako vlastní hodnota (eigenvalue) a vlastní vektor (eigenvector) \mathbf{A} . Číslo λ je vlastní hodnota $n \times n$ matice \mathbf{A} tehdy a pouze tehdy, není-li $\mathbf{A} - \lambda\mathbf{I}_n$ reflexivní, a to je ekvivalentní $\det(\mathbf{A} - \lambda\mathbf{I}) = 0$.

Ještě poznámka a příklad k termínu spektrum Fukuiho matice: Získá se diagonalizací výsledné matice \mathbf{f} . S přihlédnutím k normalizaci musí být stopa matice rovna 1. Z úryvku tabulky je patrné, že Fukuiho matice nemusí být vždycky kladná, záporné vlastní hodnoty se získávají často na HF a B3LYP úrovni teorie.

Vlastní hodnoty $f^-(r)$ některých malých molekul.				
Molekula	kladná	záporná	nízká	CFMO
CH ₂ NH	8	7	-0,081	1,000
CO ₂	11	10	-0,079	1,000
HCN	7	6	-0,074	1,000
N ₂ O	11	10	-0,072	1,000
CO	7	6	-0,055	1,000

CFMO je koeficient odpovídajícího FMO ve vlastním vektoru s hodnotou 1

Vztah mezi Fukuiho maticí a Fukuiho funkcí připomíná vztah mezi maticí elektronové hustoty a funkcí hustoty ρ .

O funkci elektronové hustoty ρ jste četli v předchozích statích. Pak zbývá uvést poznámku k nově použitému termínu:

Matice hustoty, také operátory hustoty, slouží jako stavové vektory, diskutované jako kódy dostupné informace o kvantově mechanickém systému. Obráceně „čisté“ stavy, popsané stavovými vektory $\langle \psi |$ Hilbertova prostoru, jsou idealizovanými popisy které nemohou charakterizovat statistické (nekoherentní) směsi, které se často vyskytují v experimentech. Tyto objekty jsou významné pro teorii kvantové informace a kvantovou komunikaci.

Matice hustoty ρ se používá v kvantové mechanice k získání parciálního popisu kvantového systému. V případě kvantového systému sestávajícího ze dvou nebo několika subsystémů se kvantový popis řeší pro jeden ze subsystémů; také je používána v situaci, kdy není znám přesný výchozí stav kvantového systému postačí distribuce pravděpodobnosti. Matice hustoty ρ je kladný operátor, jehož stopa (součet vlastních hodnot) je větší než 1.

Při operacích s Fukuiho maticí je možno rozdělit Fukuiho funkci na Fukuiho orbitály a jejich korespondentní vlastní hodnoty. Tímto způsobem se získá snadno kvalita aproximací hraničních molekulových orbitalů FMO. Na tomto základě lze pochopit, proč může být Fukuiho funkce v některých regionech prostoru negativní a kde ji můžeme očekávat. Manipulace s Fukuiho maticemi jsou velmi jednoduché algebraické operace maticového počtu zahrnující transformace, diagonalizace a inverze matic.

V kontextu se vztahem mezi Fukuiho funkcí a Fukuiho maticí a rovněž se vztahem mezi funkcí hustoty a maticí elektronové hustoty si připomeňme další významný vztah: mezi tvrdostí η a maticí tvrdosti η_{ij} . Matice tvrdosti je definována (např. Senet 1997) jako derivace elektronové energie relativně k obsazovacím číslům

$$\eta_{ij} = \partial^2 E / \partial n_i \partial n_j.$$

S celkovou tvrdostí η je matice tvrdosti propojena vztahem $\eta = \sum_i \sum_j \left[\frac{\partial n_i}{\partial N} \right]_{v, \dots} \left[\frac{\partial n_j}{\partial N} \right]_{v, \dots} \eta_{ij}$

Matice tvrdosti je intrinsí vlastností atomu představující změnu ve vlastní hodnotě jako odpověď na změnu v uspořádání elektronů (elektronové konfiguraci). Matice chemické tvrdosti může být podle Liu (1995) snadno inkorporována do formalismu metody těsné vazby (TB, Tight-binding Method) k určení diagonálních prvků Hamiltoniánu. V kombinaci s Hückelovou teorií pak může být stanoven úplný Hamiltonián. Cohen a Wasserman (2006) definovali matici tvrdosti tak, že kontroluje nejmenší náročnost funkcionálu energie AIM k vnitřním fluktuacím elektronových čísel v různých partiích systému. A pochopitelně může být matice tvrdosti použita k aproximativnímu vyhodnocení chemické tvrdosti atomů nebo molekul (prostřednictvím lokální tvrdosti) nebo pomocí vztahu vyjadřujícího aproximaci zmrazeného orbitalu.

Známe dvojí Fukuiho funkce (str. 5), f_{AK}^+ a f_{AK}^- pro přijetí nebo předání elektronu reakčnímu partneru (radikálové procesy zde neuvažujeme). Martinez-Araya (2011) navrhl třetí dimenzi, fyzikální interpretaci pro nový lokální deskriptor reaktivity LRD (Local Reactivity Deskriptor), zpracovanou dříve Morellem (2006) $f^{(2)}(r) \equiv \Delta f(r)$. Vychází se z hustot molekulových hraničních orbitalů, FMO, $\rho_L(r)$ pro hustoty LUMO a $\rho_H(r)$ pro hustoty HOMO.

Pak $f^+(r) \approx \rho_L(r)$ a
 $f^-(r) \approx \rho_H(r)$.

Nový **duální deskriptor chemické reaktivity** obě funkce sjednocuje, $f^{(2)}(r) \equiv \Delta f(r)$ (Morell 2005) a v interpretaci Martinez-Araya $f^{(2)}(r) \equiv \rho_L(r) - \rho_H(r)$. Ten také předložil matematický základ této koncepce a z jeho publikace je převzat tento příklad:

Molekula NO je analyzována v jejích multiplicitách základních stavů s nedegenerovanými FMO:

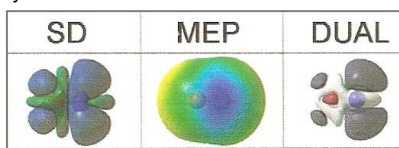
U molekuly NO je N celkový počet elektronů, N_s spinové číslo a M multiplicita:

Schematická reprezentace některých změn elektronů v molekule NO (je zapsána v Lewisových strukturách).

(a) $NO + e^- \rightarrow NO^-$ molekula přijímá elektron při nukleofilním ataku;

(b) $NO \rightarrow NO^+ + e^-$ pro donaci elektronu při elektrofilním ataku; Při obou procesech dochází ke změně spinového čísla vyvolané od $N_s \neq 0$ k $N_s = 0$.

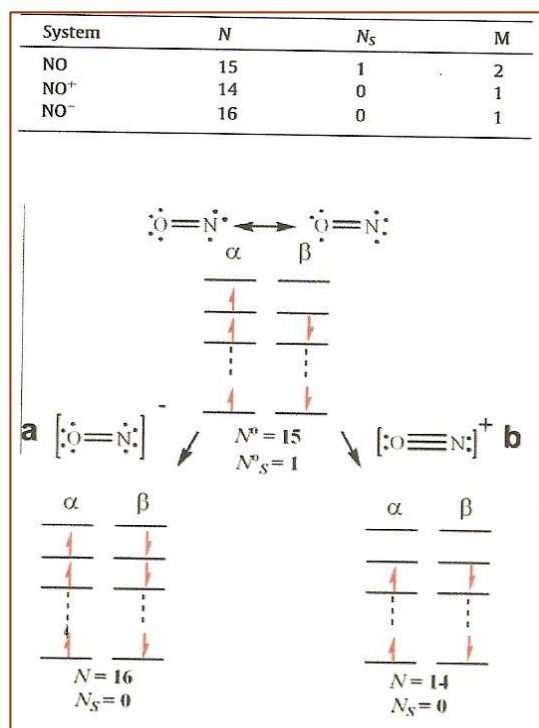
Na vyobrazení jsou všechny izopovrchy uvedeny v 5.10-4 a.j. na třech různých úrovních teorie.



SD odpovídá spinové hustotě $\rho_s(r)$, když $\rho_s(r) > 0$ představují modře vybarvené laloky a $\rho_s(r) < 0$ jsou uvedeny zelenou barvou.

MEP (Molecular electrostatic potential) reprodukuje MEP $\{V(r)_{\min} < V(r) < V(r)_{\max}$ od záporných hodnot (červeně) ke kladným hodnotám (modře).

DUAL (Dual deskriptor) je vyjádřen $f^{(2)}(r)$ závislý na celkové elektronové hustotě, nukleofilní atak je směřován na tmavě vybarvené laloky, elektrofilní ataky se mohou uskutečnit na světle znázorněných místech. (Martinez-Araya 2008.)



Z předchozích informací bychom měli dospět k závěru, že největším ziskem z navržení, rozpracování matematického základu, kvantifikace a dosavadních bohatých aplikací Fukuiho koncepce je jejich využívání k charakterizaci potenciálních reakčních center v reagujících systémech a k **lokalizaci interakcí** mezi reakčními centry reaktantů. Všechno to, čím chemici začínali tuto kardinální otázku řešit, od Pearsonova principu tvrdých a měkkých kyselin a bazí, HSAB, k jeho dospělosti v teorii díky teorii funkcionálu elektronové hustoty DFT, zvládají chemici pomocí výpočtů – a to až po *ab initio* kvantovou chemii – díky Fukuiho funkci samé i v jejích účelových modifikacích. Jak vidíte z výtahu ze skutečně nepřehledného množství publikací s klíčovým slovem Fukui Function, přispívá také ke sjednocování poznatků a ke zjednodušeným řešením dosud složitě zvládaných a časově náročných operací. A to včetně topologické analýzy Fukuiho funkce, která je považována za alternativu kondenzované verze FF a jejíž předností je jasná matematická definice, kterou si verze kondenzované FF buduje.

7.3 V analýze myšlenkových a pracovních postupů odkrývání podstaty chemických procesů je dobré vracet se k Descartovým pravidlům a postupně shromažďovat stále úplnější informace a údaje rozvíjením teorií, pozorováním a pokusem.

V analýze myšlenkových a pracovních postupů chemika jsme postoupili k hlubším poznatkům o třech pilířích, na kterých chemie buduje své teorie, a těmi jsou (ve známých zkratkách) FF, LFER a HSAB.

Růst poznatků v jednotlivých disciplínách přírodních věd je kumulativní: průběžně nově získávané poznatky a znalosti staví na (všech) předchozích znalostech a v daném systému jsou navíc obohacovány o další, „nové“ poznatky. O to se postarají jak nové, stále sofistikovanější přístrojové vybavení laboratoří, tak také vytváření dosud „cizích“ pojmů. Pojmy jsou jakýmsi elementem vyšších forem myšlení. V obsahu pojmu se odrážejí podstatné vlastnosti objektů, a ty jsou poznávány se stále větší přesností a ve stále širších spojitostech s jinými (někdy zdánlivě nesouvisejícími) pojmy. Psycholog řekne, že pojmy se vytvářejí skládáním představ, ale i skládáním abstrakcí. Představy jsou vždy názorné, pojmy názorné nejsou, ovšem se schematickými představami splývají jedinečné pojmy. A tou názorností se myslí obraznost: obraz, model, matematický výraz, chemická rovnice jsou odrazem objektu a mají také schematický obsah. V průběhu poznávacího procesu chemika se obrazy spojují se sémantickými, slovními označeními a chemie dospívá k pronikání názorných a abstraktních obsahů a k vytváření nových pojmů. Ještě tohle stojí za připomenutí:

Realita mikrosvěta, vlastně jeho modely, obrazy o něm, vykazuje komplementaritu: svět kolem nás interpretujeme dvěma obrazy vzájemně se vylučujícími, každý je však vnitřně konsistentní. (Princip konsistence formuloval Niels Bohr (1927) a jako princip komplementarity je to základní princip kvantové teorie, vysvětlující mnohé fenomény, tehdy dualitu vlna-částice ad.). **Princip komplementarity** vypovídá, že některé objekty mají několikeré stránky a vlastnosti, které se zdají být i kontradiktické. Filozof si o tom myslí, že všechno dění v přírodě je výsledkem vnitřní protikladnosti objektů, a ta je zdrojem a hybnou silou změn, které v jejich souhrnu a souhře studuje chemik jako vývoj v reakční soustavě, jako chemickou reakci.

(Ve fyzice a v chemii jsou takovými duálními pojmy hmota–vakuum, náboj + – , proton–elektron, atomové jádro–elektronový obal, elektronegativita–elektropozitivita, ionizační potenciál–elektronová afinita, tvrdost–měkkost ad.)

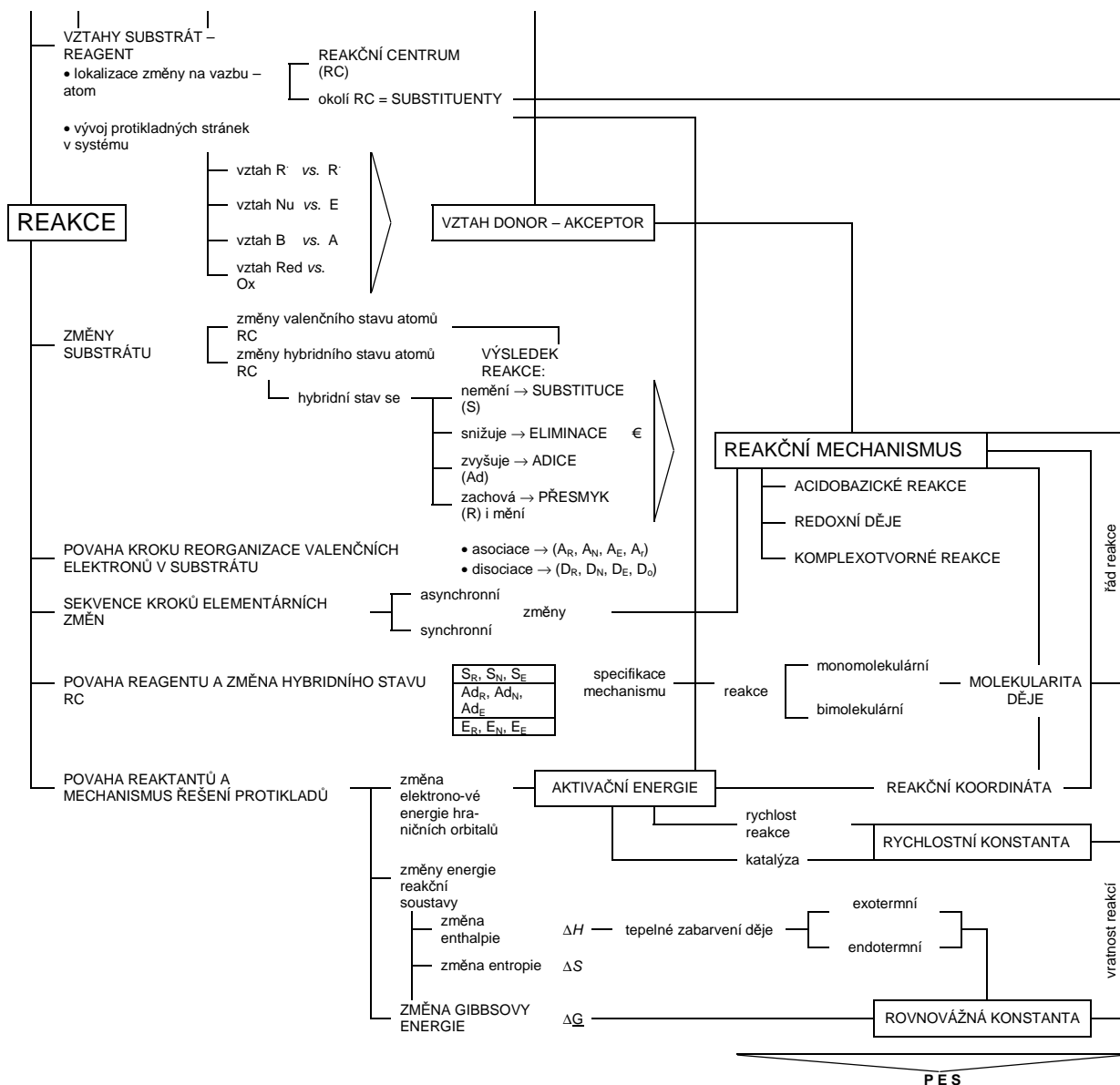


Ze staré východní filozofie připomíná princip protikladnosti zpopularizovaný symbol jin a jang.

Sesbírané poznámky k cestám za poznáním v chemii směřují k cíli: tím je chemická reakce. Porozumět chemické reakci předpokládá znalost dominantních interakcí, které determinují hyperplochu potenciální energie, *PES*, a co nejspolehlivější – byť pomocí modelů – popis dynamiky přeměny eduktů v produkty. Kombinací stále dokonalejších metod teorie a experimentálních prostředků se dosáhlo zásadního pokroku v poznání jednoduchých reakcí. Když mohla být poznána i složitost skládání proteinů, potvrdilo se, že základní obecné principy, umožňující porozumění jednoduchým reakcím, platí také v každé složité oblasti – samozřejmě s přihlédnutím k dalším faktorům.

V závěru 20. století se na symposiu *Computing in the 21st Century: How Far Can Chemistry Go with the Hardest Orbitals?* shodli chemici na názoru, že nové architektury počítačů budou moci odpovídat programy s nově formulovanými teoriemi a zadáními úloh k řešení. Pro ně lze pak vypracovávat modely organické chemie mnohem bližší složité chemické realitě, od součinného řešení multiplicitních excitovaných stavů, velmi realistických přesných výpočtů energií včetně sloučenin přechodných prvků, výpočtů elektronové struktury pro každý atom v molekule a substrukturu s reakčními centry a při jejich interakcích k *ab initio* řešení velkých biomolekul, k využití molekulové dynamiky k testování afinity iontů kovů k biomolekulám, k simulaci skládání proteinů a k modelování funkcí katalyzátorů v bioorganické chemii a v chemii materiálů.

Naše poznání je horizontální a vertikální. V horizontálním přehledu pojmů chemie dospíváme v následujícím návazném svodném grafu k soubornému přehledu, který má svým způsobem funkci generální mapy. V dalším tématu, soustředěném rovněž na vertikální průhled do jednotlivin, se podíváme blíže na míru změn, které v jednotlivých parametrech provázejí průběh a výsledek chemických reakcí.



Naše cestování chemickým prostorem spěje k heslu plocha potenciální energie, *PES*. Při pročítání svodného grafu se setkáváte s pojmy, které byly už předtím někdy povšechně, někdy podrobněji zmíněny. Při vertikální analýze (také se hovoří o metodě majáků) nás upoutala triáda teorií, pokrytých teorií DFT – (stačí ve zkratkách) FF – HSAB – LFER. V následujícím tématu bude mít v návaznosti na Fukuiho funkci více prostoru korelační analýza chemických systémů.

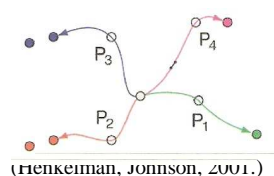
Složitost, **komplexita** je jedním z významných pojmů současné vědy, a to ve všech jejích oblastech. To je ovšem její výhoda, jenom multidisciplinární výzkum přináší konkrétní výsledky a jejich syntézou se dospívá ke všeobecným principům a zákonům.

Složitě problémy nabízejí **komplexní systémy**, sestávající ze samostatných částí, a obtížným úkolem věd je rozplétat jejich vzájemné interakce. Čtenáři se jistě vybavuje v paměti schéma vztahů mezi holismem a redukcionismem: právě při posuzování systému jako celku se vyjevuje jeho strukturování, postižitelné například síťovými grafy, sítěmi, a úsilí vědců o rozpoznávání cílů výzkumu komplexních soustav. Těmi cíli jsou spolupráce s takovými systémy na různých úrovních, porozumění jednotným principům vnitřní organizace systémů s velkými objemy informací, a porozumění i řešení komplikovaných interakcí mezi

komplexními systémy a prostředím. Komplexní adaptivní systémy mívají mnohoúrovňovou strukturu s decentralizací na každé úrovni a zákonitě mění svou strukturu v odpovědi na existenci a změny okolí a vnějšího prostředí. (Tomu odpovídá i strukturování Excerpt.)

Naše brouzdání chemickým prostorem dospívá k heslu **plocha potenciální energie, PES**. Z informací, které jste četli v předchozích tématech, si připomeneme: Plocha potenciální energie je mnohorozměrná zvlněná plocha, na které každý energetický stav vyznačený bodem odpovídá možné konfiguraci reagující soustavy. Jsou to místa (regiony) ve kterých systém pobude nejdéle z celkového času, v němž reakce probíhá. Tyto polohy jsou obvykle lokálními minimy nebo oblastmi s nízkou energií, vyznačující se stabilními konfiguracemi systému (ve vyobrazení jsou minima zakreslena zelenými kotoučky). V sedlových bodech (označených zelenými kotoučky se zdržuje reagující systém co nejméně. Z hlediska dynamiky PES systém obvykle vibruje v okolí těchto lokálních minim („basin areas“), aby příležitostně přebíhal z jednoho lokálního minima do druhého. Ono přeskokování pak přispívá největším dílem k procesu, který označujeme jako dlouhodobá dynamika (LTD, Long Time Dynamics) chování systému na časové škále. Podle teorie přechodového stavu (TST) projde systém nejvyšším bodem na PES a z pohledu statistiky jde v terminologii teorie reakční rychlosti o rychlostní konstantu za dané teploty.

Pro výpočty minim a TS se užívá souboru harmonické aproximace *hTST*, který v kombinaci s kinetickou simulací Monte Carlo (KMC) poskytuje rychlé výpočty rychlostních konstant v metodě TST.



LTD problém bývá redukován na vyhledání sedlových bodů pro danou konfiguraci. Empirické potenciály jsou počítány metodami DFT. (Podle Xu, Terrell, Chill, Welborn, kteří vypracovali a poskytují program eOn.)

Ve vyobrazení představují kroužky sedlové body, vybarvené kotoučky minima na PES.

Tak se konečně blížíme ke startu vstupu do rozhodující fáze naší analýzy metodologie chemie: je jí teorie reakčních mechanismů, fundamentální část modelu chemické transformace, která sleduje cestu od eduktů k reakčním produktům.