

Градиентные линии на многомерных поверхностях потенциальной энергии и механизмы химических реакций

Р.М.Миняев

Институт физической и органической химии Ростовского государственного университета
344104 Ростов-на-Дону, просп. Стачки, 194/3, факс (863) 228–5667

Показано, что путь химической реакции на поверхности потенциальной энергии химической системы может быть только градиентной линией между двумя критическими точками. Проанализированы существующие правила сохранения симметрии вдоль пути реакции с точки зрения их согласия с имеющимися экспериментальными и расчетными данными. На ряде примеров продемонстрирована возможность существования путей реакции, состоящих из нескольких как эквивалентных, так и неэквивалентных градиентных линий. Обсуждена связь между механизмами реакции и соответствующими путями на поверхности потенциальной энергии.
Библиография — 238 ссылок.

Оглавление

I. Введение	939
II. Природа пути химической реакции на поверхностях потенциальной энергии	940
III. Симметрия пути реакции	944
IV. Пути реакций, состоящие из нескольких эквивалентных градиентных линий	948
V. Механизмы мономолекулярных реакций	953
VI. Коллективные процессы	955
VII. Биологические системы	957
VIII. Заключение	958

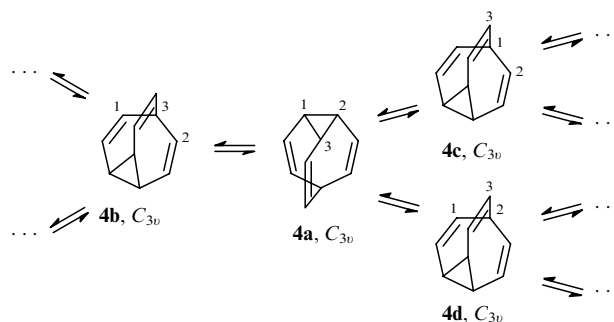
I. Введение

В настоящее время интенсивно проводятся теоретические исследования в области изучения динамики химических реакций^{1–4} на соответствующих поверхностях потенциальной энергии (ППЭ). Многие вопросы, связанные со строением ППЭ и путями химических реакций на ней остаются не только дискуссионными,^{4–7} но и во многих случаях еще ясно и четко не сформулированными. Так, исследования динамики термо- и фотопревращений молекул (как в газе, так и в конденсированной среде) требуют правильного определения топологии ППЭ основного и возбужденных состояний, а также, что не менее важно, их относительного расположения в достаточно широкой области изменения внутренних координат. Одномерные модели различных фотопроцессов, которыми пользуются в настоящее время, оказываются далеко не адекватными решаемой задаче. В качестве иллюстрации приведем работу⁸, посвященную исследованию динамики фотохромного поведения индолинового спиропирана **1** (1',3',3'-триметил-6-гидроксиспиро[2H-1-бензопиран]-2,2'-индолина) в растворе методом нано- и фемтосекундной спектроскопии (рис. 1). При облучении соединения **1** ($\lambda \approx 300$ нм)

связь С–О разрывается менее чем за 100 фс с формированием метастабильного соединения **2**, которое затем изомеризуется в мероцианиновую форму **3**. Весь процесс схематически представляется одномерной энергетической диаграммой. Эта модель вряд ли может отразить многообразие движения столь сложной химической системы как молекула **1** по многомерной поверхности основного и возбужденных состояний.

Динамическое поведение химических систем в классическом или квантовом приближении в настоящее время изучается в основном в одноканальном приближении, хотя известно много примеров реакций,^{9–22} протекающих одновременно по нескольким эквивалентным путям, например изомеризация бульвалена **4** (схема 1),^{9–12}

Схема 1



Р.М.Миняев. Доктор химических наук, заведующий лабораторией квантовой химии Научно-исследовательского института физической и органической химии Ростовского государственного университета. Область научных интересов: квантовая химия органических соединений, механизмы реакций и топотопные перегруппировки органических соединений.

Дата поступления 20 сентября 1994 г.

внутренние вращения двух или нескольких групп в различных системах,^{13–19} реакции раскрытия колец циклопропана,^{20,21} озона²² и других систем.^{23–25} Ясно, что переход к многоканальному построению динамики реакций требует развития

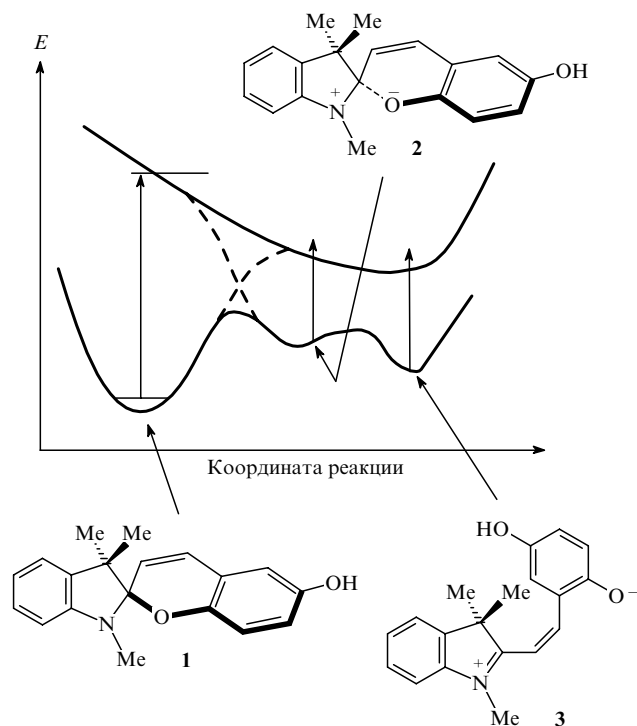


Рис. 1. Схема фотохимического раскрытия 1', 3', 3'-триметил-6-гидроксиспиро[2Н-1-бензопиран]-2-2'-индолина **1** (см.⁸).

2 — первоначальный метастабильный продукт, отвечающий структуре с разрывом С—О-связи, но сохранением конфигурации фрагментов, расположенных в перпендикулярных плоскостях; **3** — мероцианиновая форма пути реакции следует вдоль диабатических поверхностей (штриховые линии). В качестве продукта на рисунке приведен только один из нескольких возможных мероцианиновых изомеров **3**

новых подходов как к описанию и представлению ППЭ, так и к изучению динамики на ней.

Влияние растворителя на механизм и скорость реакции, как показывают современные исследования,^{26–37} зачастую является не столько статистическим эффектом, сколько эффектом прямого участия одной или нескольких молекул растворителя (как дискретных частиц) в реакции. Это, несомненно, требует включения молекул растворителя в рассмотрение ППЭ химической системы.

Изучение строения поверхности твердого тела,³⁸ ее взаимодействия с адсорбированными молекулами и исследование химических реакций на ней невозможно без детального исследования строения ППЭ объединенной системы адсорбированной молекулы и модели поверхности твердого тела.^{38–45} На фазовые переходы твердого тела из одной группы симметрии в другую можно смотреть, как на переходы из одного минимума в другой на соответствующих ППЭ.

Конструирование молекулярных приборов для нужд молекулярной электроники, несомненно, связано с изучением сложного движения химической системы на соответствующей ППЭ.^{46,47} Проблема превращения одной формы энергии в другую всегда актуальна.^{48,49} Поэтому важны исследования, связанные с прямым молекулярным преобразованием солнечной энергии.^{49–52} Поиск молекулярных систем, способных эффективно улавливать солнечную энергию, консервировать ее и далее преобразовывать в удобные для использования виды, естественно, связан с изучением строения адиабатических ППЭ соответствующих химических систем.⁴⁹

Более глубокое понимание природы биологических систем и принципов их функционирования, несомненно, требует детального изучения ППЭ модельных химических систем, имитирующих совокупность активных центров и их коллективные свойства.^{53–56}

Из изложенного выше следует, что исследование глобальной структуры ППЭ, по сути дела, только начинается. Решение многих кардинальных теоретических и экспериментальных задач связано прежде всего с изучением строения соответствующих ППЭ.

К настоящему времени, кроме обзора Базилювского и Рябого⁴, в отечественной литературе нет обзоров, в которых затрагивались бы вопросы глобального строения ППЭ. Поэтому основной целью данной работы является восполнение этого пробела, показ на многочисленных примерах необходимости изучения ППЭ и в связи с этим расширения понятия пути реакции.

II. Природа пути химической реакции на поверхностях потенциальной энергии

Путь химической реакции на ППЭ,^{57–59} определяющий ее механизм, является одним из наиболее важных понятий в химии. Введенное еще в конце 1930-х годов,⁵⁷ сразу же после появления представления об адиабатической ППЭ молекулы⁶⁰ понятие пути химической реакции до настоящего времени остается дискуссионным.^{4–7, 61–77} Имеется несколько различных определений пути реакции, из которых наиболее важными являются минимально-энергетический реакционный путь,^{57–59, 71–73} путь наискорейшего спуска^{67–69, 72, 76} и внутренняя координата реакции.^{61, 63, 68}

Минимально-энергетический путь (МЭП) — линия, проходящая по дну реакционной долины, соединяющая энергетические минимумы реагентов и продуктов через соответствующую седловую точку (переходное состояние^{78,79}) на ППЭ. Путь наискорейшего спуска — градиентная линия, выходящая из седловой точки по направлению к энергетическому минимуму реагентов или продуктов. Если используются масс-взвешенные координаты, то путь наискорейшего спуска называется внутренней координатой реакции (Intrinsic Reaction Coordinate, IRC).^{61, 63, 68} При простейшем топологическом строении ППЭ, когда реакционная долина связывает энергетические минимумы реагентов и продуктов через отчетливое седло, все перечисленные выше определения пути реакции соответствуют одной и той же линии на ППЭ (рис. 2). В случаях более сложного топологического строения ППЭ, минимально-энергетический путь, градиентная линия и IRC могут отличаться, а следовательно, могут отличаться предсказанные механизмы одной и той же реакции. Естественно, возникает вопрос о выборе наиболее адекватного физике и химии изучаемого процесса определения пути реакции на ППЭ. Не отрицая правомерности использования МЭП и IRC, мы в данном обзоре основное внимание уделяем градиентному пути реакции.^{7,80} Использовать этот путь наиболее удобно в случае сложного топологического строения ППЭ. Рассмотрены только ППЭ основного электронного состояния, хотя методология, представленная в обзоре, применима к ППЭ любого электронного состояния.

Поверхность потенциальной энергии $E(X)$, ее первые и вторые производные считаются конечными и непрерывными функциями в любой точке X ($X_1, X_2, \dots, X_{3N}$) конфигурационного пространства R^{3N} , за исключением полюсов (точек, где координаты двух или более атомов в молекуле совпадают). Химически наиболее значимыми областями ППЭ являются так называемые невырожденные критические (стационарные или экстремальные) точки, т.е. точки X_{cr} на ППЭ, в которых однозначно выполняются соотношения

$$\nabla E(X_{cr}) = \text{grad } E(X_{cr}) = 0, \quad (1)$$

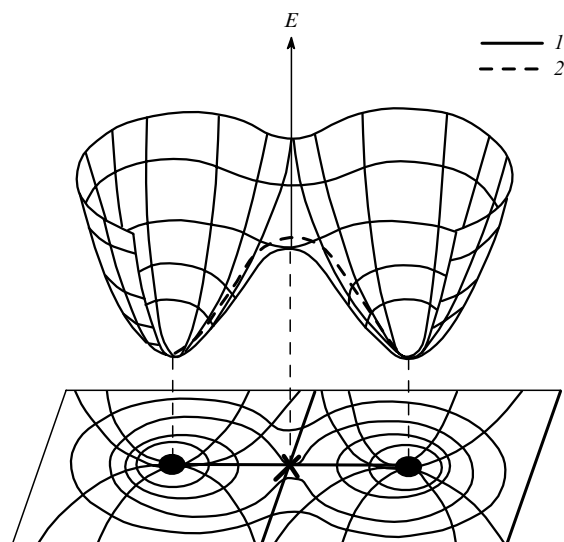


Рис. 2. Поверхность потенциальной энергии молекулы и ее двумерная проекция на конфигурационное пространство.

1 — путь реакции на ППЭ; 2 — проекция пути реакции на конфигурационное пространство. Тонкие кривые, выходящие из минимумов, обозначают градиентные линии, а тонкие замкнутые кривые — эквипотенциальные линии

$$\text{rank} (H_{ij})_{X_{cr}} = \text{rank} \left\| \frac{\partial^2 E}{\partial X_i \partial X_j} \right\|_{X_{cr}} = 3N - 6, \quad (2)$$

где X и N — соответственно декартовы координаты ядер и число атомов в молекуле.^{64, 65, 78, 79} Соотношение (2) означает, что гессиан (H_{ij}) имеет только шесть нулевых собственных значений, соответствующих движению молекулярной системы как целого (три значения трансляции молекулярной системы соответственно вдоль трех осей и еще три вращения вокруг этих осей).

Точка $X \in R^{3N}$, в которой не выполняется соотношение (1) ($\nabla E(X) \neq 0$), называется регулярной^{81, 82} (некритической или нормальной^{61, 65}). Все критические точки характеризуются индексом λ — числом отрицательных собственных значений гессиана. Соответственно для минимума $\lambda = 0$, для седловой точки $\lambda = 1$, для критической точки $\lambda = 2$ и т.д.⁶⁵

Путь реакции химической системы^{57–59, 61, 83} определяется линией, принадлежащей ППЭ, которая выходит из минимума энергии, отвечающего реагенту, проходит через седловую точку, отвечающую переходному состоянию, и попадает в минимум энергии, отвечающий продукту (см. рис. 2, линия 1). Путь реакции определяется в $(3N+1)$ -мерном пространстве R^{3N+1} (прямая сумма конфигурационного пространства и энергетической координаты, $R^{3N+1} = R^{3N} \oplus E$),⁸¹ которое мы будем называть полным пространством. Между точками (а следовательно, и кривыми) на ППЭ и в конфигурационном пространстве существует взаимно-однозначное соответствие. Таким образом, линия в конфигурационном пространстве однозначно определяет линию на ППЭ и наоборот. Ортогональная проекция пути реакции на конфигурационное пространство дает некоторую кривую в пространстве R^{3N} , которая также обычно называется путем реакции (см. рис. 2, линия 2). В дальнейшем мы будем говорить в основном о пути реакции в полном пространстве.

В адиабатическом приближении⁶⁰ ППЭ не зависит от ядерных масс, следовательно, любая линия, принадлежащая ППЭ, и ее проекция на R^{3N} , также не зависят от ядерных масс. Инфинитезимальное смещение (движение с бесконечно малой скоростью) вдоль ППЭ из любой ее точки X_0 может проис-

ходить только вдоль направления вектора градиента.^{61, 67, 69} Это приводит к тому, что молекулярная система при условии инфинитезимальности смещения может скользить по ППЭ только вдоль градиентных линий между любыми двумя критическими точками.^{61, 63, 68, 69} Следовательно, путем реакции как линии, принадлежащей ППЭ, может служить только градиентная линия. В этом случае для определения линии на ППЭ, отвечающей пути химической реакции системы, необходимо решить систему обыкновенных дифференциальных уравнений, определяющих градиентные линии на ППЭ, которая, как хорошо известно,^{61, 63, 68, 81, 82} в не масс-взвешенных декартовых координатах имеет вид

$$\frac{dX_1}{\partial E / \partial X_1} = \frac{dX_2}{\partial E / \partial X_2} = \dots = \frac{dX_{3N}}{\partial E / \partial X_{3N}} = \text{const}, \quad (3)$$

с начальными условиями $X_0 = (X_1, X_2, \dots, X_{3N})_0$ и выбрать из семейства решений этой системы те, которые соединяют соответствующие критические точки. Уравнение (3) в масс-взвешенных координатах были впервые использованы Фукуи⁶¹ для целей нахождения пути реакции еще в 1970 г. Следует однако отметить, что для изучения динамики химических систем удобнее работать в масс-взвешенных координатах,⁶¹ на которых мы в данном обзоре останавливаться не будем, отсылая читателя к оригинальным работам.^{1–4, 61, 63, 68}

Уравнения (3) удобнее для наших целей записать в виде системы $3N$ обыкновенных дифференциальных уравнений^{4, 61, 67–69, 80}

$$\frac{dX_i}{dt} = - \frac{\partial E[X_1(t), \dots, X_{3N}(t)]}{\partial X_i}, \quad i = 1, 2, \dots, 3N, \quad (4)$$

с начальными условиями $X(t_0) = (X_1, X_2, \dots, X_{3N})_0$. Величина t является параметром длины кривой. Знак минус в правой части уравнения (4) означает, что потенциал уменьшается при увеличении t . Интегральные кривые уравнений (4) называются градиентными линиями $X = X(t)$ адиабатического потенциала.^{68, 69}

Таким образом, молекулярная система при условии инфинитезимальности может двигаться по ППЭ только вдоль градиентных линий между любыми двумя критическими точками.^{61, 63, 68} Путем реакции как линии, принадлежащей ППЭ, может служить только градиентная линия.

Согласно теореме Остгуда,^{85, 86} система (4) с правой частью, удовлетворяющей условию Липшица,

$$\left| \frac{\partial E(X')}{\partial X_i} - \frac{\partial E(X'')}{\partial X_i} \right| \leq K \sum_i^{3N} |X'_i - X''_i|,$$

где $X', X'' \in R^{3N}$ и K — положительная постоянная величина, имеет единственное решение, проходящее через заданную начальную точку X_0 . Очевидно, что условия, накладываемые на ППЭ, обеспечивают выполнимость условия Липшица для правой части уравнений (4) и, следовательно, для этих уравнений выполняется теорема Остгуда. Таким образом, существует только одно решение системы (4) $X = X(t)$, проходящее через данную регулярную точку.^{69, 70, 80, 85, 86} Это означает, что градиентная линия не может ни исчезать, ни зарождаться в регулярной точке (точке склона), т.е. для градиентных линий не существует точек бифуркации на склонах ППЭ.

Поле вектор-градиента ∇E , подобно обычному электростатическому полю, интегральные (силовые) линии которого⁸⁴ не пересекаются (см. также теорию квантовой топологии⁸⁷).

В криволинейных координатах $Q(X) \in R^{3N-6}$ (где R^{3N-6} — конфигурационное пространство внутренних координат) уравнения (4) могут быть записаны в тензорной форме^{4, 6, 68, 74, 88}

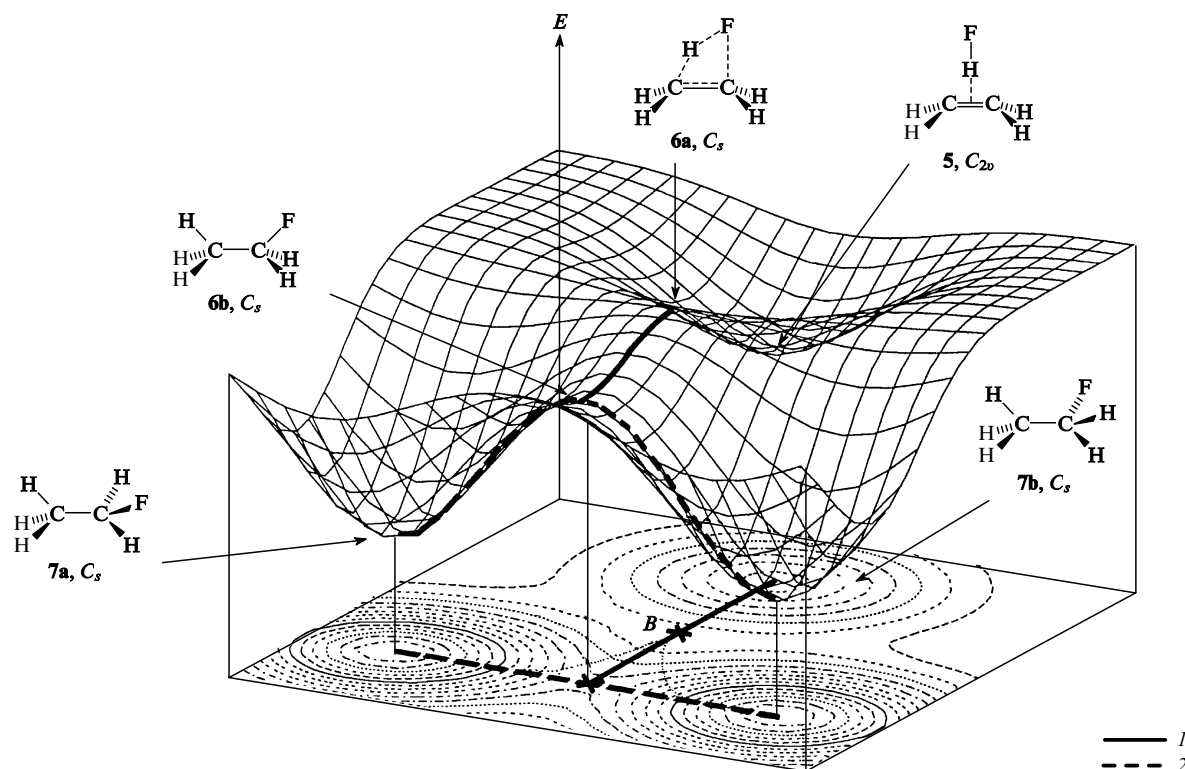


Рис. 3. Поверхность потенциальной энергии реакции электрофильного присоединения HF к кратной C=C-связи этилена.⁷

Линия 1 соответствует начальному участку реакции $5 \rightarrow 6a \rightarrow 6b$. Линия 2 отвечает реакции $7a \rightleftharpoons 6b \rightleftharpoons 7b$ внутреннего вращения в замещенном этане; линии, выходящие из точки бифуркации B, обозначают минимально-энергетический путь; крестиками обозначены переходные состояния

$$\frac{dQ^k}{dt} = - \sum_{l=1}^{3N-6} g^{kl} \frac{\partial E[Q^1(t), \dots, Q^{3N-6}(t)]}{\partial Q^l}, \quad (5)$$

$$k = 1, 2, \dots, 3N - 6,$$

где метрический тензор g^{kl} (см.^{81,88}) определяется выражением^{4,74}

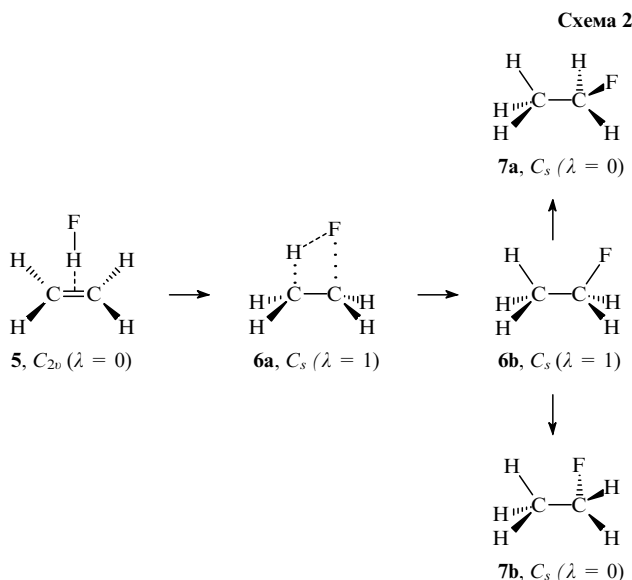
$$g^{kl} = \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial Q^k}{\partial X_i} \right] \left[\frac{\partial Q^l}{\partial X_i} \right], \quad k, l = 1, 2, \dots, 3N - 6.$$

Важно подчеркнуть, что функции $E(X)$ и $E(Q)$ определяют одну и ту же адиабатическую ППЭ и уравнения (4) и (5) задают одну и ту же систему градиентных линий.^{4,6,67,74} Тензорная форма (5) обеспечивает инвариантность градиентных линий при любых преобразованиях координат с отличным от нуля якобианом. Таким образом, градиентные линии так же, как и ППЭ, определяются только данной молекулярной системой и не зависят от выбора координат.

Система градиентных линий, связывающих энергетические минимумы реагентов и продуктов и проходящих через одну или несколько седловых точек, называется градиентным путем реакции.^{7,80} Таким образом, чтобы получить градиентный путь реакции необходимо иметь решения уравнений (4) и (5), что, однако, в замкнутом виде не представляется возможным осуществить, так как функции $E(X)$ и $E(Q)$ не известны в аналитическом виде даже для простейших трехатомных систем.⁷¹ В то же время, численная аппроксимация градиентной линии в настоящее время не представляет особых трудностей. В качестве иллюстрации рассмотрим градиентный путь реакции электрофильного присоединения HF к молекуле этилена.⁷ Неэмпирические расчеты (MP2/DZP) предсказывают,⁷ что данную реакцию можно представить схемой 2.

Строение ППЭ для этой реакции иллюстрируется поверхностью, изображенной на рис. 3. Реакция, начинающаяся с образования метастабильного π -комплекса 5, на участке $5 \rightarrow 6a \rightarrow 6b$ описывается градиентной линией 1. Эта линия проходит через седловую точку, соответствующую переходному состоянию 6a и входит в соседнюю седловую точку, отвечающую другому переходному состоянию 6b в реакции внутреннего вращения вокруг связи C—C.

В точке ППЭ, соответствующей состоянию 6b, градиентный путь реакции меняет направление в конфигурационном (полном) пространстве и переходит с первой градиентной



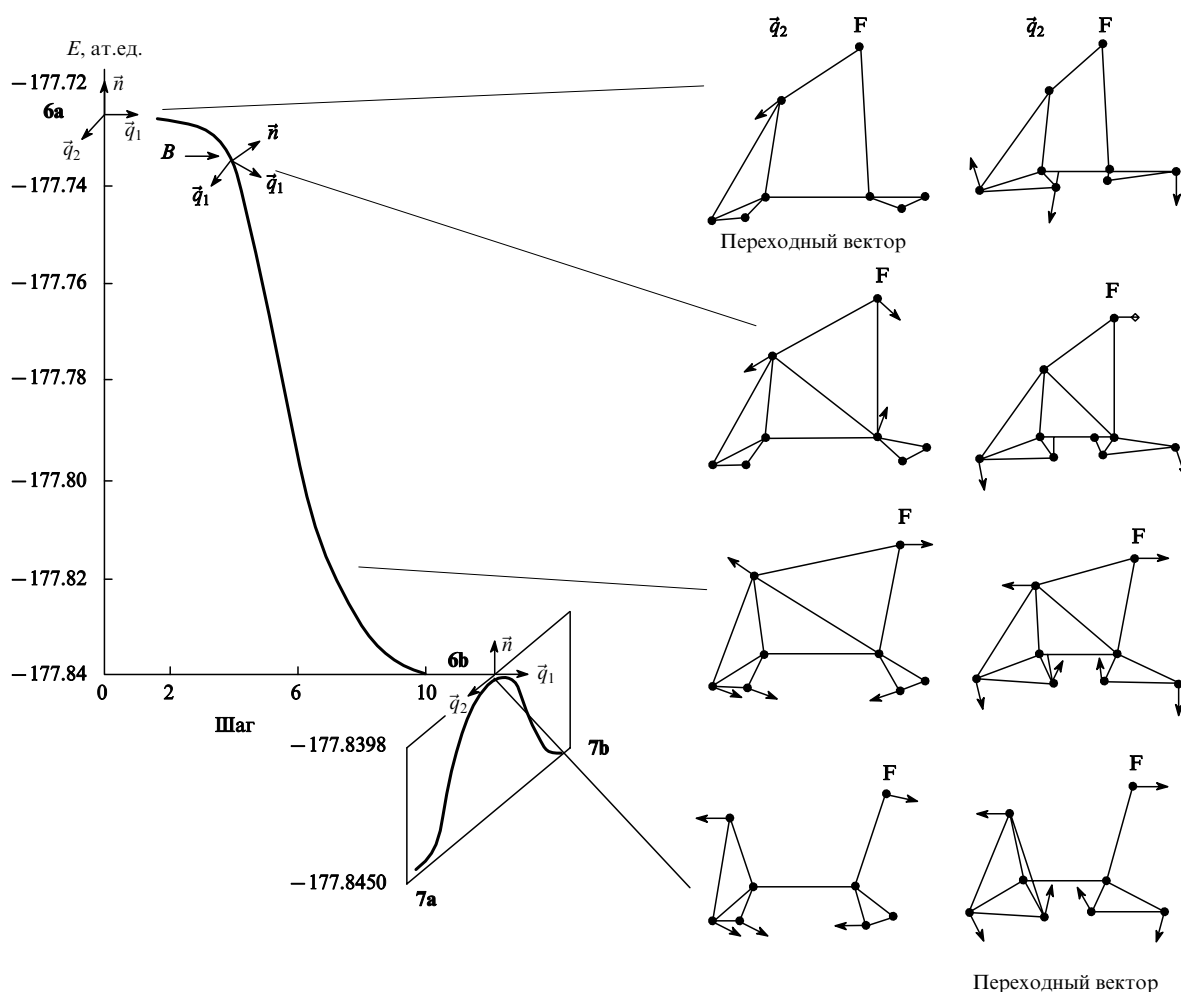


Рис. 4. Эволюция собственных векторов $\vec{q}_1$ и $\vec{q}_2$ гессина вдоль градиентной линии от точки **6a** (см. рис. 3) до точки **6b**. Вектор $\vec{q}_1$ в точке **6a** является переходным вектором, а в точке **6b** — вектором первого положительного собственного значения гессина. Вектор $\vec{q}_2$, в свою очередь, в точке **6a** является вектором первого положительного собственного значения гессина, а в точке **6b** — переходным вектором. Формы этих векторов показаны справа. $\vec{n}$ — вектор нормали к градиентной линии, этот вектор в критических точках совпадает с направлением оси E

линии на вторую (см. рис. 3, линия 2) и по обеим ветвям второй линии входит в минимумы состояний **7a** и **7b**.

Если градиентная линия соединяет две критические точки, то все собственные векторы гессина $\vec{q}_i$ одной критической точки должны гладко преобразовываться вдоль градиентной линии в точку склона в сопутствующий многогранник Френе,^{81,82} который в свою очередь должен преобразовываться в соответствующие собственные векторы гессина в другой критической точке.

В данном случае достаточно проследить за эволюцией двух собственных векторов гессина $\vec{q}_1$ и $\vec{q}_2$ вдоль первой градиентной линии от состояния **6a** до состояния **6b** (рис. 4). Переходный вектор $\vec{q}_1$ состояния **6a** в точке склона преобразуется в касательный вектор $\nabla E/|\nabla E|$ ($\vec{q}_1$ в точке **B**), который далее для состояния **6b** переходит в собственный вектор гессина, соответствующий первому положительному собственному значению ($\vec{q}_1$ в точке **6b**). В то же время перпендикулярный вектор $\vec{q}_2$, отвечающий собственному вектору гессина первого положительного собственного значения в точке **6a**, непрерывно трансформируясь вдоль градиентной линии, преобразуется в переходный вектор $\vec{q}_2$ для структуры **6b**.

Таким образом, градиентный путь реакции присоединения HF к этилену состоит из двух неэквивалентных градиентных линий, первая из которых соединяет точки **5** → **6a** → **6b**, а вторая — **7a** → **6b** → **7b**. Характерной особенностью ППЭ,

представленной на рис. 3, является то, что первая градиентная линия, выходящая из **6a**, не достигает ни минимума **7a**, ни **7b**. Вдоль этой градиентной линии после точки **B** смещение в перпендикулярном к ней направлении приводит к понижению энергии, т.е. реакцияная долина после точки бифуркации **B** раздваивается, следовательно, раздваивается МЭП (тонкие штриховые линии на рис. 3). Минимально-энергетический путь начинается из точки **6a** в минимум **7a** (или **7b**), минуя точку **6b**. Таким образом, точка бифуркации **B** существует только для МЭП, но не для градиентной линии (∇E не обращается в нуль в точке **B**, следовательно, через эту точку проходит только одна градиентная линия).

Градиентные линии могут зарождаться или исчезать только в критических точках,^{85,86} поэтому поведение градиентных линий в бесконечно малой окрестности критических точек указывает на связь свойств симметрии системы на пути реакции со свойствами симметрии системы в критической точке, в частности в точках минимума и в седловой.⁸⁰

В бесконечно малой окрестности любой критической точки Q_{cr} поверхность потенциальной энергии $E(Q)$ можно приближенно представить в виде только квадратичных членов ряда Тейлора⁸²

$$E(Q) = \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial^2 E}{(\partial Q^l)^2} \right)_{Q_{cr}} (Q^l)^2 = \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{3N-6} \alpha_l (Q^l)^2. \quad (6)$$

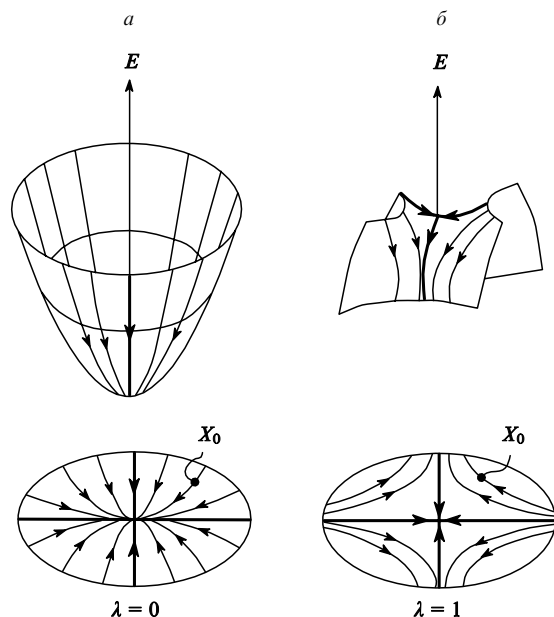


Рис. 5. Главные (утолщенные) и неглавные (тонкие) градиентные линии в локальной области минимума ($\lambda = 0$) и седловой точки ($\lambda = 1$) в полном (а) и конфигурационном пространстве (б). X_0 — начальные точки неглавных градиентных линий; стрелки на градиентных линиях обозначают направления, в которых происходит уменьшение потенциала

Для данного типа потенциала уравнения (5) легко интегрируются и дают два типа решения:^{67, 69, 74, 80}

тривиальные

$$Q^k = 0, k = 1, 2, \dots, 3N-6, \quad (7)$$

и нетривиальные

$$Q^k = (Q^k)_0 \exp(-\alpha_k t), k = 1, 2, \dots, 3N-6, \quad (8)$$

где $(Q)_0$ — начальная точка, соответствующая $t = 0$.

Эти кривые в бесконечно малых областях минимума ($\lambda = 0$) и седловой точки ($\lambda = 1$) представлены на рис. 5. Они являются асимптотическими градиентными линиями для общего потенциала $E = E(Q)$ в бесконечно малой окрестности невырожденных критических точек. Таким образом, градиентные линии любого потенциала $E = E(Q)$ при их приближении к критической точке будут описываться решениями (7) или (8).

В бесконечно малой окрестности критической точки для квадратичного потенциала (6), так же как и для общего потенциала $E = E(Q)$, существует только одна градиентная линия, проходящая через заданную регулярную точку Q_0 (точка X_0 на рис. 5) и эта линия (кривая, описываемая уравнениями (7) или (8)) входит (выходит) в критическую точку касательно к одному из собственных векторов гессиана $\vec{q}_i$ ($i = 1, 2, \dots, 3N-6$). В частном случае для седловой точки существует всегда только одна градиентная линия, выходящая из этой точки и касательная к собственному переходному вектору,⁷⁹ соответствующему отрицательному собственному значению гессиана.⁶⁷

Собственные векторы гессиана $\vec{q}_i$ ($i = 1, 2, \dots, 3N-6$) в критической точке классифицируются по неприводимым представлениям точечной группы симметрии молекулярной конфигурации, соответствующей этой критической точке. В связи с этим важно отметить, что независимо от того, содержит ли точечная группа симметрии этой молекулярной конфигурации многомерные представления или нет, градиентные линии, определяемые решениями (8), могут быть

касательными только к вектору, принадлежащему одномерному (невырожденному) неприводимому представлению.⁸⁰

Рассмотренные выше ситуации отвечают случаю невырожденных критических точек, в особенности точек минимума и седловых. Однако возможны случаи, хотя, как считается,^{4, 65} довольно редкие, появления вырожденных критических точек на ППЭ, т.е. точек, в которых условие (2) не выполняется, и в гессиане появляется одно или несколько нулевых собственных значений сверх упомянутых выше шести. Изучение поведения градиентных линий в локальной окрестности вырожденных точек представляет одну из важных задач топологического строения ППЭ.^{69, 70}

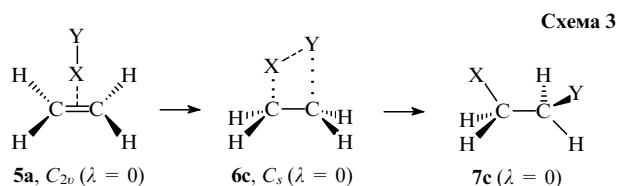
III. Симметрия пути реакции

Условия сохранения симметрии системы вдоль пути реакции регулируются теоремой, доказанной Пирсоном⁸⁹ в 1970 г. и утверждающей, что путь реакции на всей длине между двумя критическими точками (которые не включаются в рассмотрение) являются строго полносимметричным, т.е. точечная группа симметрии молекулярной конфигурации сохраняется на всей длине реакционного пути. Позднее⁶⁷ Печукас показал, что фактически сохранение симметрии происходит вдоль линии наискорейшего спуска (градиентной линии) и при этом сохраняется точечная группа симметрии молекулярной структуры переходного состояния, т.е. седловая точка (верхняя критическая точка) включается в рассмотрение. Но Печукас не смог объяснить, почему в вырожденных реакциях (реакции, в которых реагент и продукт эквивалентны) эта точечная группа симметрии может меняться в критических точках, в связи с чем автор был вынужден ввести исключения для этих реакций. Далее, в серии статей⁹⁰⁻⁹² Роджер и Шипер также исследовали вопросы сохранения симметрии вдоль реакционного пути на основе доказанного ими соотношения

$$G_q = G_R \cap G_T = G_P \cap G_T \subseteq G_R \cap G_P, \quad (9)$$

где G_q , G_R , G_T и G_P — соответственно точечные группы симметрии пути реакции, реагента, переходной структуры и продукта. Соотношение (9) свидетельствует о том, что элементы симметрии, сохраняющиеся вдоль пути реакции, должны быть элементами симметрии реагента, продукта и структуры переходного состояния. На основании этого соотношения в работе⁹⁰ была сформулирована гипотеза, названная авторами принципом максимальной симметрии: вдоль всего разрешенного реакционного пути сохраняются все отношения симметрии между продуктами и реагентами, иначе говоря, сохраняются все элементы симметрии, одновременно входящие в группы симметрии реагентов и продуктов. Однако к настоящему времени накопились примеры как вырожденных, так и невырожденных реакций, на пути которых происходит нарушение симметрии молекулярной конфигурации переходного состояния и которые не согласуются с правилами симметрии Пирсона–Печукаса^{67, 89} и Роджера–Шипера⁹⁰.

Например, реакция электрофильного присоединения молекулы XY к кратной связи $C=C$, как предсказывают многочисленные квантовохимические расчеты в различных приближениях,^{64, 93-102} происходит согласно схеме 3.



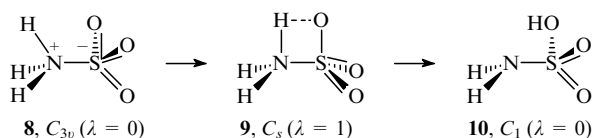
$XY = HF$ (см.^{93-96, 98, 99}), HCl (см.^{95, 96}), F_2 (см.⁹⁷),

Cl_2 (см.⁹⁷), HCN (см.¹⁰⁰), H_2O (см.¹⁰¹), $MeLi$, $MeCu$ (см.¹⁰²)

Эта реакция начинается с образования метастабильного предреакционного π -комплекса **5a**, далее следует через переходную структуру **6c** с симметрией C_s и заканчивается в минимуме продукта **7c**.

Из схемы 3 видно, что зеркальная плоскость симметрии, проходящая через атомы X, Y и связь C=C и сохраняющаяся на начальном участке реакции **5a** $\rightarrow$ **6c**, исчезает на конечном участке **6c** $\rightarrow$ **7c**. А так как на всем участке **5a** $\rightarrow$ **6c** $\rightarrow$ **7c** не наблюдается промежуточных минимумов, возникает явное несоответствие как с теоремами Пирсона⁸⁹ и Печукаса,⁷⁶ так и с соотношением Роджера – Шипера⁹⁰. Аналогичная ситуация наблюдается¹⁰³ в реакции внутримолекулярного переноса протона в сульфаминовой кислоте от цвиттер-ионной формы **8** к нейтральной **10**, проходящей через переходное состояние **9** (схема 4).

Схема 4



Имеются и другие примеры реакций, на пути которых происходит изменение первоначальной симметрии через промежуточные состояния.^{66, 104–112}

В работе⁸⁰ показано, что симметрия химической системы сохраняется только при движении вдоль градиентных линий и эта симметрия определяется симметрией собственных векторов гессиана $\vec{q}_i$ ($i = 1, 2, \dots, 3N-6$) в минимуме и седловой точке ППЭ. Остановимся на этом подробнее.

Градиентные линии, входящие в энергетический минимум, можно разделить на два типа:⁸⁰ главные и неглавные (см. рис. 5). Главные градиентные линии определяют главные направления кривизны^{81, 82} в минимуме ППЭ. По определению они характеризуются только собственными векторами гессиана $\vec{q}_i$ ($i = 1, 2, \dots, 3N-6$) в минимуме, т.е. только свойствами кривизны ППЭ в бесконечно малой окрестности точки минимума, и не зависят от начальных условий — точек $X_0(Q_0)$. Очевидно, что имеется всего $2(3N-6)$ главных градиентных линий, если учесть положительное и отрицательное направления каждого из векторов $\vec{q}_i$. Неглавные градиентные линии входят в минимум касательно к $\vec{q}_i$ (относящегося к наименьшему собственному значению гессиана) и образуют бесконечное множество градиентных линий, определяемых начальными точками $X_0(Q_0)$.

Точечная группа симметрии молекулярной конфигурации в некоторой точке X на градиентной линии определяет точечную группу симметрии касательного вектора $\nabla E(X)/|\nabla E|$, и эта группа симметрии, согласно теореме Пирсона, сохраняется вдоль всей длины градиентной линии. Таким образом, симметрия градиентной линии, определяемая как группа симметрии вектора $\nabla E/|\nabla E|$, однозначно задается этим вектором.

Направление главной градиентной линии в конфигурационном пространстве совпадает с направлением одного из векторов $\vec{q}_i$ ($i = 1, 2, \dots, 3N-6$) в бесконечно малой окрестности точки минимума. Это означает, что касательный вектор $\nabla E(X)/|\nabla E|$ в точке X ($X \neq X_{\min}$), принадлежащей бесконечно малой окрестности минимума, имеет симметрию соответствующего вектора $\vec{q}_i$. Точечная подгруппа симметрии вектора $\vec{q}_i$ определяется как множество элементов симметрии этого вектора.

Таким образом, симметрия главной градиентной линии задается группой симметрии вектора гессиана $\vec{q}_i$, к которому она касательна в точке минимума. Аналогичное рассмотрение симметрии градиентной линии, выходящей из седловой точки касательно к переходному вектору, показывает, что ее группа симметрии определяется группой симметрии

переходного вектора. Если градиентная линия, выходящая из седловой точки, входит в минимум по главному направлению, то группа симметрии переходного вектора совпадает с группой симметрии соответствующего вектора $\vec{q}_i$.

Направление неглавных градиентных линий в конфигурационном пространстве не совпадает с направлением вектора $\vec{q}_i$ в бесконечно малой окрестности точки минимума. Следовательно, рассуждения, аналогичные приведенным выше для главных градиентных линий, для данных линий не справедливы. Для неглавных градиентных линий справедливо только утверждение, что группа их симметрии не может быть выше группы симметрии вектора $\vec{q}_i$, к которому они касательны.

Правила сохранения симметрии вдоль пути реакции можно сформулировать в следующем виде.

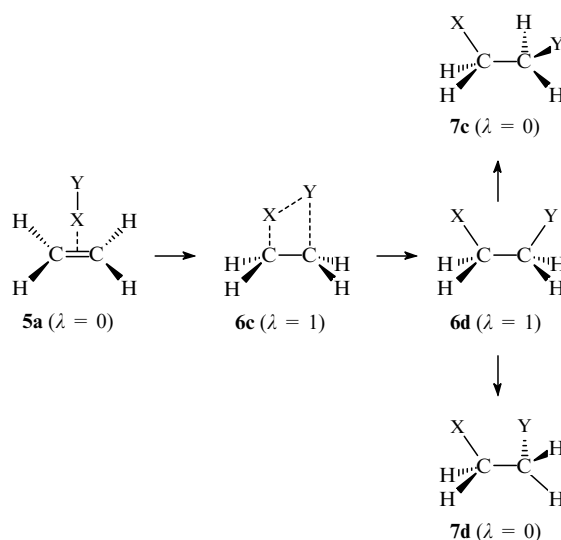
1. Вдоль градиентной линии сохраняется точечная группа симметрии переходного вектора структуры переходного состояния. Эта группа симметрии или совпадает с группой симметрии соответствующего собственного вектора гессиана минимума (если данная градиентная линия входит в минимум по главному направлению) или ниже ее (если данная градиентная линия входит по неглавному направлению).⁸⁰

2. Изменение точечной группы симметрии молекулярной конфигурации системы может происходить только в критических точках.^{67, 113, 114}

3. Точечная группа симметрии переходного вектора, сохраняющаяся вдоль градиентной линии, должна быть одновременно подгруппой точечных групп симметрии реагента, структуры переходного состояния и продукта или любых трех критических точек, которые соединяет данная градиентная линия.¹¹³

Первое правило говорит, что, во-первых, симметрия сохраняется только вдоль градиентной линии, а не вдоль МЭП, поэтому вначале необходимо найти все градиентные линии, составляющие градиентный реакционный путь данной реакции и потом анализировать сохранение симметрии вдоль каждой из градиентных линий.

Схема 5



Так, если путь реакции состоит из двух градиентных линий⁷ (см. схему 5, а также схему 3 и рис. 3), то вдоль каждой из этих линий сохраняется своя симметрия. На начальном участке **5a** $\rightarrow$ **6c** $\rightarrow$ **6d** путь реакции определяется градиентной линией, вдоль которой сохраняется зеркальная плоскость симметрии, проходящая через атомы X, Y и два атома углерода (симметрия C_s). На конечном участке **7c** $\rightarrow$ **6d** $\rightarrow$ **7d** путь реакции определяется другой градиентной линией (отвечающей внутреннему вращению вокруг связи

Схема 6

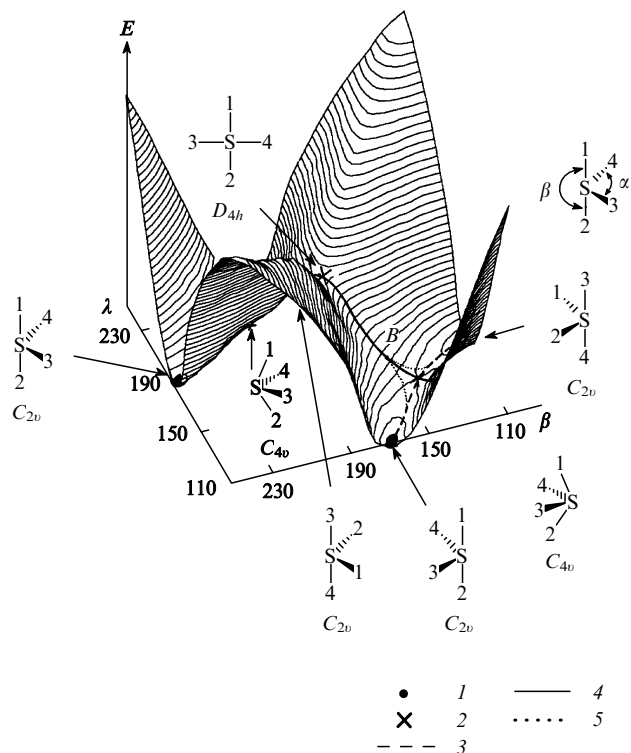


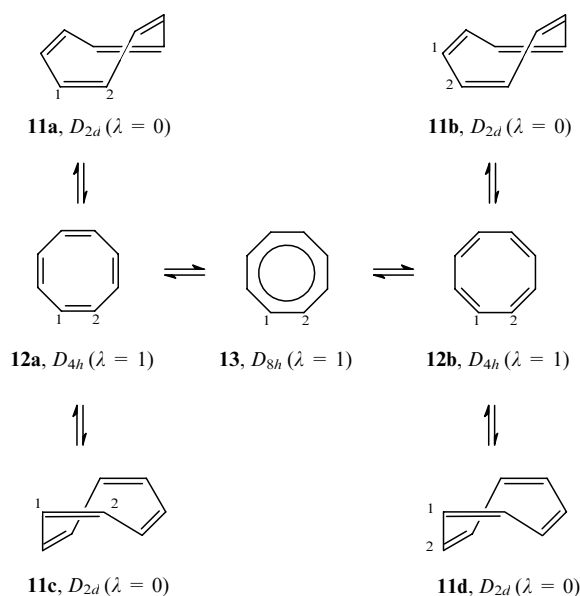
Рис. 6. Поверхность потенциальной энергии реакции энантиомеризации молекулы серы SF_4 в α, β -координатах согласно расчетам *ab initio* (базис STO 6-31G*).¹⁰⁸ Обозначения углов α и β даны в правой части рисунка.¹⁰⁸

1 — минимумы; 2 — седловые точки (переходные состояния); 3 — псевдовращение Берри; 4 — инверсия C_{4v} -структуры SF_4 ; B — точка бифуркации, в которой минимально-энергетический путь (5) раздваивается и отклоняется от градиентной линии

C—C), вдоль которой выполняются условия сохранения симметрии, отличные от условий сохранения вдоль первой градиентной линии.

Более сложную структуру имеет ППЭ серы SF_4 (рис. 6). Для этой системы путь реакции энантиомеризации состоит из трех неэквивалентных градиентных линий. Градиентная линия, проходящая через седловую точку (отвечающую плоской переходной структуре с симметрией D_{4h}), соединяет три соседних седловых точки (переходные структуры, отвечающие двум пирамидальным структурам с симметрией C_{4v} и одной плоской с симметрией D_{4h}). Следует отметить, что в точке B происходит раздвоение минимально-энергетического пути и его отклонение от градиентной линии. Две другие градиентные линии отвечают реакции псевдовращения Берри¹¹⁵ в серу. Аналогичное строение имеет ППЭ для реакции 1,3-сдвига протона в цвиттер-ионе **8** (см.¹⁰³) и для других реакций.^{104, 105}

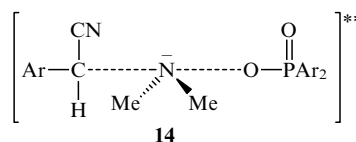
Замечательным примером реакции, путь которой состоит из нескольких неэквивалентных градиентных линий, является изомеризация молекулы циклооктатетраена (ЦОТ),^{116–121} который был синтезирован¹¹⁸ Вильштетером еще в 1913 г. (схема 6). Удивительная стереохимическая нежесткость циклооктатетраена — быстрая валентная изомеризация $11a \rightleftharpoons 11b$, проходящая через плоскую структуру **13** с активационным барьером 14 ккал·моль^{–1} — была обнаружена с помощью спектроскопии ЯМР более 30 лет назад.¹¹² Последующее изучение^{123, 124} с помощью динамического ЯМР позволило выделить в этом процессе более низкоэнергетическое конформационное превращение — инверсию кольца $11a \rightleftharpoons 11c$, проходящее с барьером ~ 10 ккал·моль^{–1}.



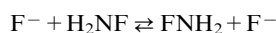
Переходными структурами в этом процессе могут быть или плоская структура **12** (D_{4h}), или различные неплоские структуры. Плоская конфигурация **13** (D_{8h}) представляет собой классический пример антиароматической системы.^{64, 119} В случае соответствия структуры **12** переходному состоянию, разность энергий между структурами **12** и **13** будет представлять энергию антиароматической дестабилизации (делокализации) в молекуле. Поэтому установление природы стационарных точек на ППЭ циклооктатетраена, отвечающих структурам **12** (D_{4h}) и **13** (D_{8h}), давно привлекает внимание химиков-теоретиков.^{106, 125–127} Относительно недавно удалось установить¹⁰⁶ достаточно строго с помощью расчетов *ab initio* (CAS SCF/3-21G* и 6-31G* + ΔZPE) с полным расчетом силовых постоянных, что обе указанные плоские структуры являются переходными состояниями ($\lambda = 1$) соответственно в реакциях инверсии кольца и валентной изомеризации. В этом случае структура ППЭ имеет такой же вид, как и ППЭ на рис. 6. Но, что удивительно, хотя вектор переходного состояния **13** однозначно указывает, что путь реакции (градиентная линия), выходящий из точки ППЭ, отвечающей **13** (D_{8h}), должен входить в точку ППЭ, отвечающей **12** (D_{4h}), авторы работы¹⁰⁶ считают, что путь реакции валентной изомеризации, разветвляясь на склоне ППЭ, минует эту структуру.

Интересным примером реакции со сложным путем является нуклеофильное замещение (S_N2) у атома азота.^{128–133} С помощью введения двух изотопных меток были получены экспериментальные доказательства,¹³³ что реакция нуклеофильного замещения у атома азота в *N,N*-диметил-*O*-(диарилфосфинил)производных проходит через структуру переходного состояния типа **14**, которая аналогична переходной структуре в S_N2 -реакции у атома углерода. Это подтверждает общий характер вальденского обращения тетраэдрической или псевдотетраэдрической (где неподеленная пара центрального атома играет роль фантом-лиганда) конфигурации в реакциях нуклеофильного замещения (схема 7).

Схема 7

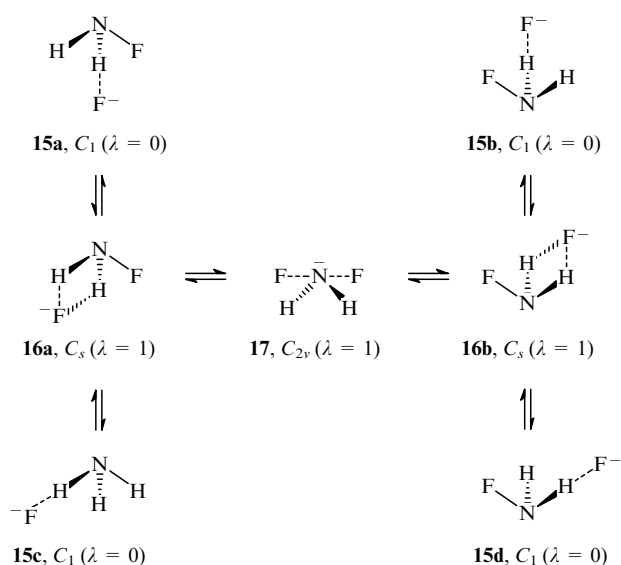


Проведенные на достаточно высоком уровне через год после работы ¹³³ расчеты *ab initio* ¹⁰⁷ (SCF TZP + /CISD) модельной реакции (схема 7)



подтвердили выводы ¹³³ и показали, что реакция начинается с образования ион-дипольного комплекса **15** с линейной $\text{F}^- \cdots \text{H} - \text{N}$ -связью и проходит через переходное состояние **17** с симметрией C_{2v} и активационным барьером 24 ккал·моль⁻¹ (схема 8). Этот барьер превышает соответствующий барьер активации S_N2 -реакции у атома углерода, составляющий по оценкам (SCF DZDP/CISD) величину 17.1 ккал·моль⁻¹ (см. ¹³⁴). В соответствии с найденным механизмом фторид-ион может перекоординироваться с одной NH-связи на другую через переходное состояние **16** (C_s) с преодолением активационного барьера 4.6 ккал·моль⁻¹.

Схема 8



Таким образом, как показывают расчеты, ^{107,135} общий путь реакции, приведенной на схеме 6, выглядит точно так же, как и реакций энантиомеризации сульфурана и валентной изомеризации циклооктатетраена, и может быть представлен ППЭ, изображенной на рис. 7. Градиентная линия, выходящая из седловой точки **17** (переходное состояние с симметрией C_{2v}), входит в соседнюю седловую точку **16a** (или **16b**, переходное состояние с симметрией C_s), отвечающее вершине активационного барьера в реакции перекоординации фторид-иона с одной NH-связи на другую. В точке ППЭ, отвечающей состоянию **16a**, система переходит с одной градиентной линии на другую и по обеим ветвям последней спускается в минимумы **15a** и **15c** (или **15b** и **15d**).

Утверждение, что на одной градиентной линии не могут находиться две (и более) соседние седловые точки, следует из теоремы Фернандеса–Синаноглу. ¹³⁶ На основании этого и полагается, что реакционный путь должен раздваиваться перед второй седловой точкой (вторым переходным состоянием). Доказательство теоремы Фернандеса–Синаноглу основано на предположении, что путь реакции всегда состоит только из одной градиентной линии, соединяющей седловую точку с минимумом. Однако для выполнимости этого условия в общем случае не существует никаких логических и физических оснований. Путь реакции, как видно из приведенных выше примеров, может состоять из нескольких градиентных линий, которые система проходит последовательно. Значит, в общем случае теорема Фернандеса–Синаноглу не выполняется и не существует никаких запретов, кроме соотношений Морса ¹³⁷ (устанавливающих строгие соотношения между количеством невырожденных

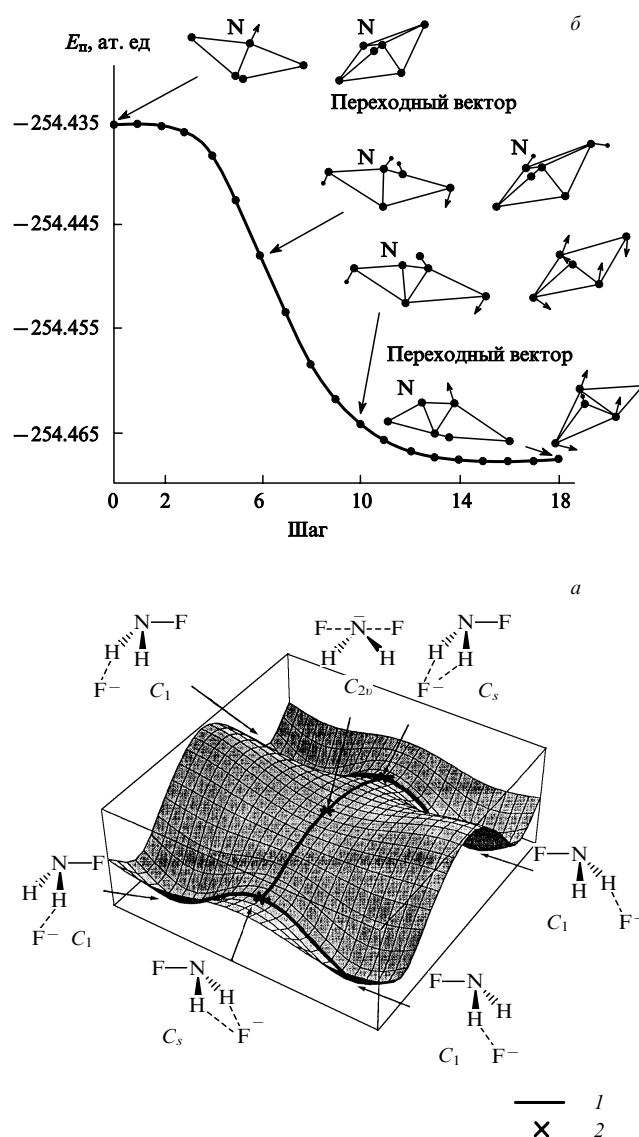


Рис. 7. Поверхность потенциальной энергии (а) реакции нуклеофильного замещения $\text{F}^- + \text{H}_2\text{NF} \rightleftharpoons \text{FHNH}_2 + \text{F}^-$ и эволюция (б) двух собственных векторов гессiana вдоль градиентной линии (I) от седловой точки **17** до соседней седловой точки **16a** согласно расчетам *ab initio* (SCF/DZP). ¹³⁵ 2 — седловые точки

критических точек разного индекса в определенной области на ППЭ), на характер критических точек, лежащих на одной градиентной линии (см. также ^{25,66}).

Согласно правилу 1 сохранения симметрии вдоль пути реакции (см. выше), вдоль градиентной линии сохраняется точечная группа симметрии не молекулярной конфигурации переходной структуры, как ранее считалось, ^{64,67,75,90–92,113,114} а переходного вектора. Это важное отличие от ранее полученных правил ^{67,90} позволяет устранить существующие несоответствия в понимании сохранения симметрии вдоль реакционного пути, в том числе и исключения из правил Печукаса. ⁶⁷ Для иллюстрации этого рассмотрим два примера — инверсию в молекуле аммиака и внутреннее вращение в этане (рис. 8). Точечные группы симметрии вектора вращательной моды в минимуме и переходного вектора в седловой точке для молекулы этана, как видно из рис. 8, совпадают и равны D_3 . Аналогично, сохраняющейся группой симметрии для молекулы аммиака является группа C_{3v} . Эти группы симметрии не изменяются при

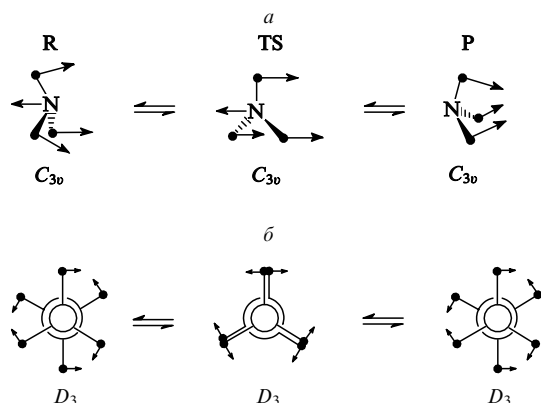


Рис. 8. Реакции инверсии пирамидальной конфигурации связей в молекуле аммиака (а) и внутреннего вращения вокруг С—С-связи в этане (б).

Стрелками обозначены компоненты нормального и переходного векторов в минимумах.

R — реагенты; P — продукты; TS — седловая точка

переходе из минимума реагентов через переходное состояние в минимум продуктов. В то же время соответствующие точечные группы молекулярных конфигураций изменяются от D_{3d} к D_{3h} и обратно к D_{3d} для этана, и в последовательности C_{3v} — D_{3h} — C_{3v} для аммиака.

Правило 2 (как и правило 3) является следствием правила 1. Именно оно без учета правила 1 и вносило путаницу в понимание принципа сохранения симметрии вдоль реакционного пути.

Под симметрией точки на ППЭ (в том числе и критической) в дальнейшем понимается точечная группа симметрии соответствующей молекулярной конфигурации. Подгруппа симметрии каждого вектора $\vec{q}_i$ однозначно определяется точечной группой симметрии молекулярной конфигурации в критической точке. Очевидно, справедливо и обратное утверждение: подгруппы симметрии всех векторов $\vec{q}_i$ однозначно определяют полную группу симметрии молекулярной конфигурации. В этом случае, можно сказать, что симметрия любой критической точки, определяется симметрией всех входящих и выходящих из этой точки градиентных линий.⁸⁰ Иначе говоря, каждая градиентная линия вносит в данную критическую точку свою подгруппу симметрии и точечная группа симметрии молекулярной конфигурации в данной критической точке определяется объединенной симметрией всех этих градиентных линий. Поэтому молекулярная система, достигая критической точки, в том числе и минимума, может только увеличить порядок группы симметрии.¹¹⁴

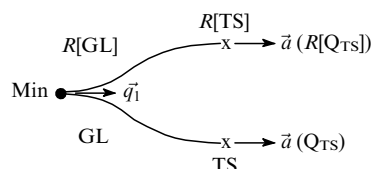
IV. Пути реакций, состоящие из нескольких эквивалентных градиентных линий

1. Пути реакций, состоящие из двух эквивалентных неглавных градиентных линий

Группа симметрии неглавной градиентной линии, входящей в минимум, в отличие от главных (см. выше) может или совпадать с группой симметрии вектора гессiana $\vec{q}_1$ (соответствующего наименьшему собственному значению), или быть ее подгруппой.⁸⁰ Следовательно, если неглавная градиентная линия соединяет точку минимума с каким-либо переходным состоянием, то группа симметрии переходного вектора в соответствии с правилом 1 (см. выше) может или совпадать с группой симметрии вектора $\vec{q}_1$ в точке мини-

мума, или быть ее подгруппой. Предположим, что $\vec{q}_1$ имеет хотя бы один нетривиальный элемент симметрии R и на одной из неглавных градиентных линий находится переходное состояние TS с переходным вектором $\vec{a}(Q_{TS})$. В этом случае в силу условий симметрии кроме переходного состояния TS должно существовать и эквивалентное состояние $R[TS]$ с переходным вектором $\vec{a}(R[Q_{TS}])$. Тогда точка минимума соединяется с двумя эквивалентными переходными состояниями TS и $R[TS]$ двумя эквивалентными (по симметрии) неглавными градиентными линиями GL и $R[GL]$, что иллюстрируется схемой 9.

Схема 9



В этом случае градиентный путь химической реакции состоит из двух эквивалентных (физически неразличимых) градиентных линий. Возможны различные комбинации: каждая из эквивалентных градиентных линий ведет в отдельный минимум (рис. 9, а, б); эти линии попарно входят в один и тот же минимум (рис. 9, в, г) и др. В литературе имеются примеры реакций, эквивалентные пути которых ведут как в один и тот же,^{14, 23, 130, 139} так и в различные^{14–21, 139–141} минимумы. Если в молекуле имеются две эквивалентные стереохимически нежесткие группы, которые могут независимо друг от друга подвергаться конформационной перестройке (например, вращаться вокруг простых связей, схема 9), может наблюдаться градиентный реакционный путь, состоящий из двух эквивалентных градиентных линий. Например, в молекулах пропана,¹⁵ диметилового эфира^{16, 17} и других молекулах^{18, 19, 138–141} две метильные группы могут независимо друг от друга вращаться. При этом каждая линия градиентного реакционного пути ведет в отдельный минимум (см. рис. 9, б). В частности, такой градиентный реакционный путь для молекулы диметилового эфира¹⁶ можно проиллюстриро-

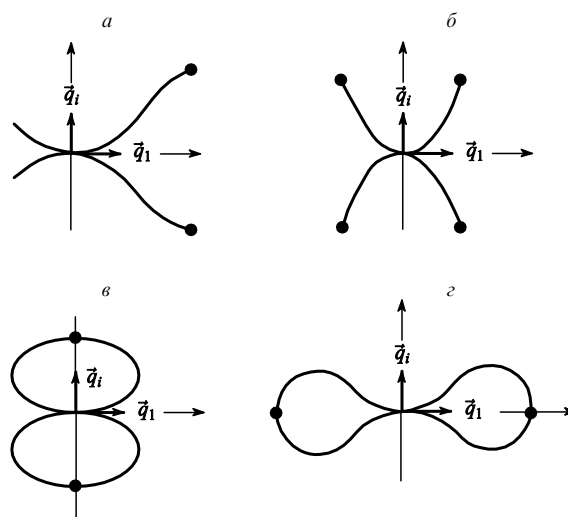
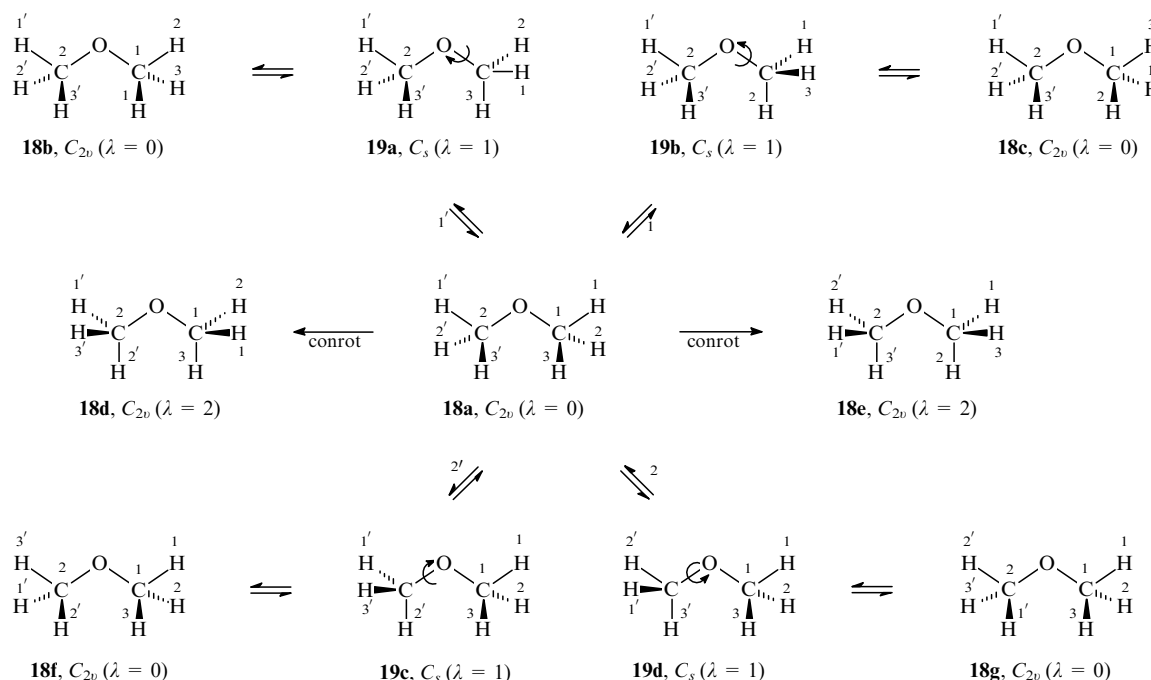


Рис. 9. Варианты двухлинейных реакционных путей.

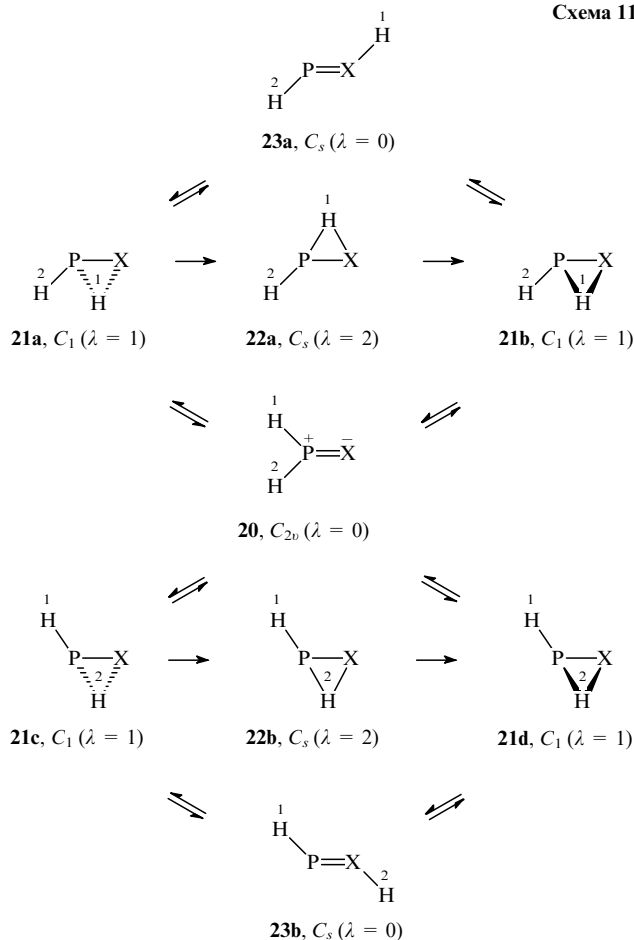
а — две ветви двух эквивалентных неглавных градиентных линий входят в два минимума; б — каждая из ветвей двух градиентных линий входит в свой минимум; в — две ветви одной градиентной линии входят в один и тот же соседний минимум; г — ветви двух разных градиентных линий входят в один и тот же соседний минимум

Схема 10



вать схемой 10. Каждая из метильных групп в этой молекуле может вращаться независимо. Из минимума **18a** выходят четыре эквивалентные градиентные линии, каждая из которых проходит через свою переходную структуру **19a–d** и ведет в отдельный минимум **19b–g**. Маршруты 1 и 2 формируют один градиентный реакционный путь, а 1' и 2' — другой.

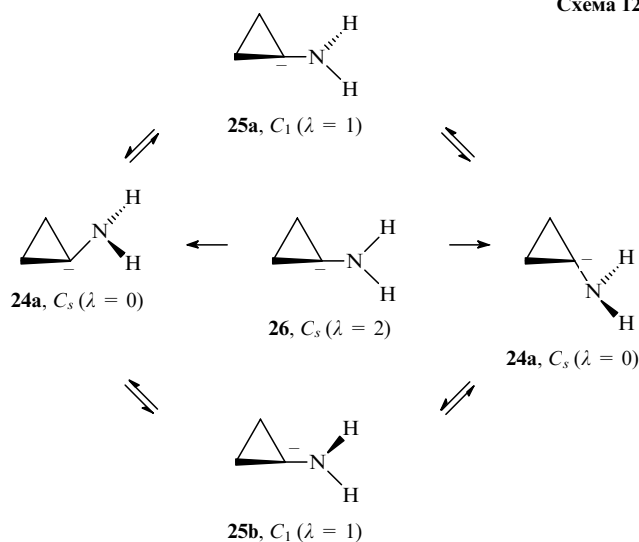
Схема 11



Примером реакции, отвечающим случаю, представленному на рис. 8,б, служит реакция 1,2-сдвига атома водорода в молекулах $H_2P=N$ и $H_2P=P$ (схема 11). Расчеты *ab initio*²³ с учетом энергии корреляции электронов молекул $H_2P=N$ и $H_2P=P$ свидетельствуют о том, что в процессе миграции **20** $\rightleftharpoons$ **23** атом водорода выходит из (первоначальной) плоскости молекулы. Внеплоскостная (инверсионная) мода нормального колебания структуры **20** соответствует наименьшей частоте. Переходными в этой реакции являются состояния **21a–d**. Состояния **22a,b** отвечают критической точке с $\lambda = 2$ (см.^{23, 142}). Поверхность потенциальной энергии этой системы представлена на рис. 10. Две неглавные градиентные линии, выходящие из минимума **20** по касательному направлению к векторам $+\vec{q}_1$ и $-\vec{q}_1$ (внеплоскостная инверсионная мода), проходящие через две седловые точки **21a** и **21b** и входящие в один и тот же соседний минимум **23a**, формируют два эквивалентных градиентных реакционных пути.

Главная градиентная линия, выходящая по касательному направлению к $\vec{q}_2$ (мода, соответствующая сдвигу 1,2-H), проходит через критическую точку с $\lambda = 2$ (структура **22a**) и

Схема 12



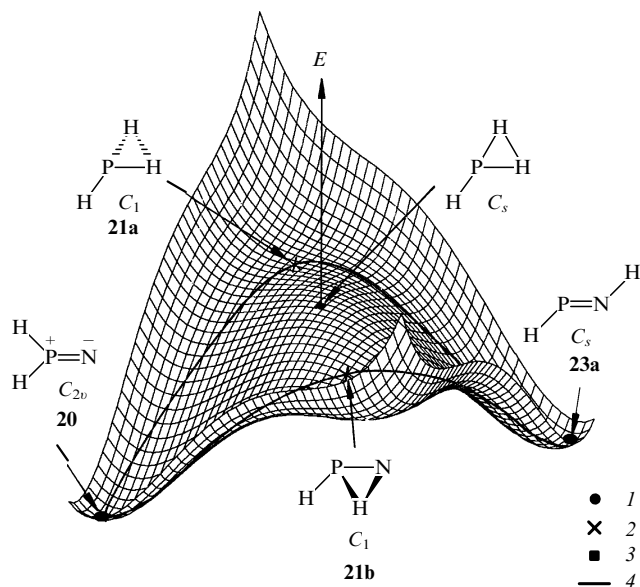


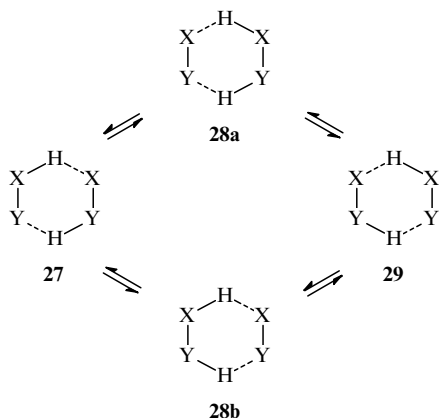
Рис. 10. Поверхность потенциальной энергии реакции 1,2-сдвига атома водорода в молекуле H_2PN (20) согласно расчетам *ab initio*.²³ 1 — минимумы; 2 — седловые точки (переходные состояния); 3 — критическая точка с $\lambda = 2$; 4 — градиентный реакционный путь, состоящий из двух градиентных линий $20 \rightleftharpoons 21a \rightleftharpoons 23a$ и $20 \rightleftharpoons 21b \rightleftharpoons 23a$

входит в минимум 23a. Такая топология ППЭ согласуется с корреляцией векторов смещения атомов вдоль всей длины градиентной линии между двумя минимумами.¹⁴²

Интересный пример представляет реакция инверсии у карбанионного центра в аминоклопропилаоне 24 (схема 12). Расчеты *ab initio* (MP2/6-31 + G(d)//6-31 + G(d))¹³⁸ предсказывают, что реакция инверсии проходит через два энантиомерных несимметричных (C_1) переходных состояния 25a и 25b с активационным барьером 30.1 ккал·моль⁻¹. Это означает, что (градиентный путь) реакция описывается двумя эквивалентными градиентными линиями. Состояние 26 (C_s или C_{2v}), которое, к сожалению, не исследовалось в работе¹³⁸, должно отвечать критической точке с $\lambda = 2$ на ППЭ карбаниона.

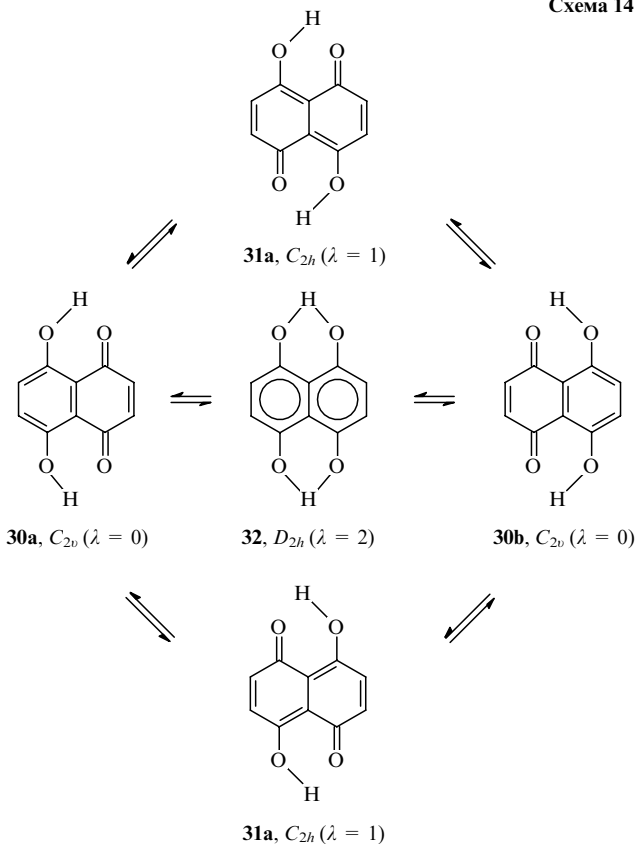
Важным классом реакций, описываемых двумя эквивалентными линиями являются реакции двойного протонного переноса в различных органических соединениях,^{143–167} например, таких как порфирин,^{143–147} тетрафенилхлорин,¹⁴⁹ оксаламидин,^{150, 151} азофенон,^{150–155} нафтазарин,^{156–161} димер формамида.^{162–164} Во всех этих системах перенос двух протонов осуществляется по общей схеме 13.¹⁴⁹

Схема 13



Состояния 28a и 28b на ППЭ могут быть переходными (концертный процесс) или отвечать минимумам-интермедиятам (постадийный процесс). Тем не менее в обоих случаях химическая реакция $27 \rightleftharpoons 29$ описывается двумя эквивалентными маршрутами $27 \rightleftharpoons 28a \rightleftharpoons 29$ и $27 \rightleftharpoons 28b \rightleftharpoons 29$, по которым химическая система может развиваться с одинаковой вероятностью. Так, двойной протонный перенос в молекуле нафтазарина $30a \rightleftharpoons 30b$ (схема 14) проходит через переходное состояние 31 с активационным барьером 25 ккал·моль⁻¹, рассчитанным методом *ab initio* (базис STO-3G).¹⁵⁶ Симметричная структура 32 (D_{2h}), как показывают расчеты,¹⁵⁶ отвечает критической точке с $\lambda = 2$. Эти результаты согласуются с данными ЯМР^{158, 159} и ИК-спектроскопии.¹⁶¹ Однако небольшое различие в энергии (3 ккал·моль⁻¹) между структурами 32 и 31, полученное в работе¹⁵⁶, которое может сильно измениться при учете энергии корреляции,¹⁴ требует осторожного отношения к этим результатам.

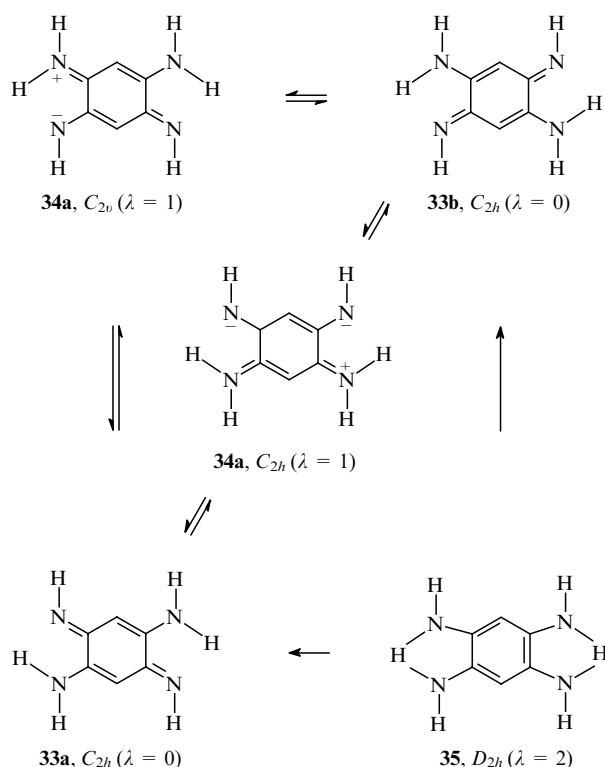
Схема 14



Следующим достаточно хорошо изученным примером является двойной протонный перенос в молекуле азофенина 33 (схема 15).^{150–155} На основании измеренных кинетических и изотопных эффектов в производном азофенина¹⁵⁰ аутомержизация этой молекулы вначале объяснялась одновременным синхронным (концертным) переносом двух протонов через переходное состояние 35 с активационным барьером 10 ккал·моль⁻¹.

Однако последующие расчеты AM1 (см.¹⁵³) и *ab initio*¹⁵⁵ (MP2/3-21G//3-21G) показали, что реакция $33a \rightleftharpoons 33b$ проходит постадийно через цвиттер-ионную промежуточную структуру 34 ($\lambda = 0$) с активационным барьером 17.3 ккал·моль⁻¹, превышающим экспериментальное значение на 7.3 ккал·моль⁻¹. При этом структура 35 (D_{2h}), согласно расчетам,^{153, 155} как и в случае нафтазарина, отвечает критической точке с $\lambda = 2$. Обнаруженное разногласие экспериментальных и теоретических данных обусловило повторные более тщательные экспериментальные измерения.¹⁵² Проведенные сразу же вслед за теоретическими расчетами¹⁵⁵ новые эксперименты¹⁵² действительно под-

Схема 15



твердили выводы авторов исследований^{153, 155} о том, что реакция $33a \rightleftharpoons 33b$ проходит постадийно через цвиттер-ионную промежуточную структуру 34. Отличие же теоретического значения активационного барьера ($17.3 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$)¹⁵⁵ от экспериментальной величины ($\sim 10 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$)¹⁵⁰ объясняется недостаточно широким базисом, использовавшимся в работе¹⁵⁵, и учетом влияния заместителей на величину барьера.

Таким образом, пути рассмотренных выше реакций (см. схемы 9–15) и ряда других реакций принципиально состоят из двух эквивалентных градиентных линий, по которым химическая система может двигаться равновероятно.

Существование подобных путей реакции, по-видимому, было впервые предсказано Салемом.¹⁶⁸ Такие реакции были названы им нарцисстическими.

2. Пути химических реакций, состоящие из трех и более эквивалентных градиентных линий

Градиентный путь химической реакции, состоящий из трех и более эквивалентных градиентных линий, может реализоваться для химических систем с точечной группой симметрии, содержащей ось симметрии третьего порядка и выше.⁸⁰ В этом случае градиентные линии входят в минимум по радиальным направлениям в пространстве, образованном векторами $\vec{q}_k$, которые принадлежат к многомерному представлению. При этом могут реализоваться две ситуации: первая, когда каждая эквивалентная градиентная линия ведет в свой минимум; вторая, когда все эквивалентные градиентные линии входят в один и тот же соседний минимум. Примерами первого случая могут служить изомеризация (топомеризация) бульвалена,⁹ о которой говорилось во Введении, и реакция раскрытия трехчленного кольца молекулы озона.²²

Рассмотрим более подробно реакцию раскрытия трехчленного кольца (D_{3h}) молекулы озона. Градиентный путь этой реакции состоит из трех эквивалентных градиентных линий, соединяющих центральный минимум (D_{3h}) с тремя эквивалентными минимумами (C_{2v}), отвечающими раскры-

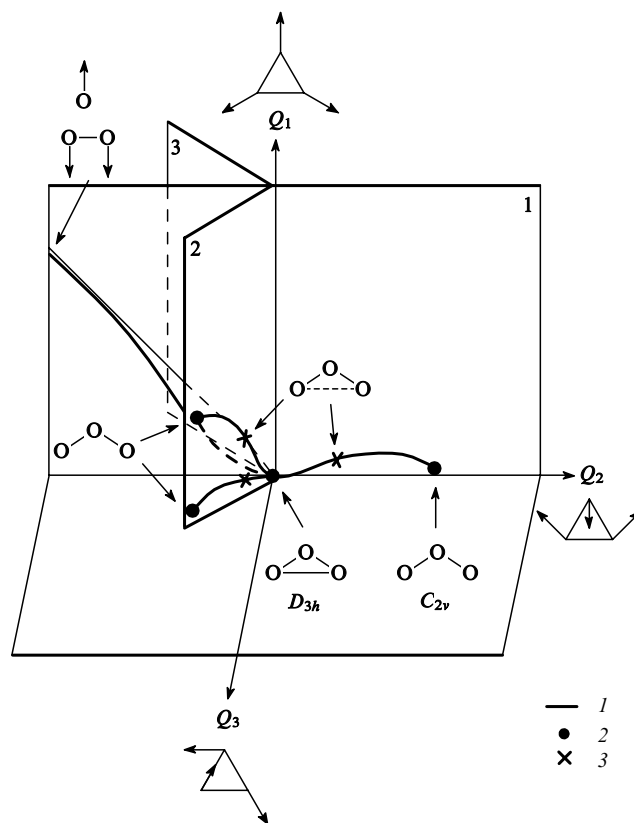


Рис. 11. Эквивалентные градиентные линии (1), ведущие к трем эквивалентным переходным состояниям в реакции раскрытия циклической D_{3h} -формы молекулы озона.

В качестве координат выбраны нормальные координаты Q_i ($i = 1, 2, 3$) циклической D_{3h} -формы.²²

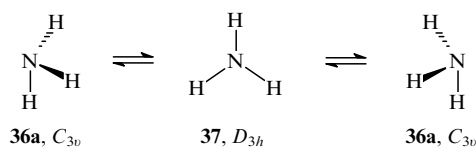
2 — минимум; 3 — переходное состояние. Компоненты нормальных векторов $\vec{q}_i$ ($i = 1, 2, 3$) показаны сбоку от координатных осей

той форме озона (рис. 11). В качестве глобальных координат в данном случае выбраны нормальные координаты D_{3h} -формы. (В отличие от локальных координат, адекватно описывающих систему только в небольшой области конфигурационного пространства, глобальные координаты полностью описывают конфигурационное пространство молекулярной системы во всей области изменения внутренних координат). На этом же рисунке можно проследить, как градиентная линия, отвечающая движению, обратному реакции циклораскрытия, ведет к реакции отрыва атома кислорода от молекулы озона. Вдоль этой линии происходит превращение нормальной моды в локальную.^{169, 170} Теория локальных мод была развита для объяснения процессов разрыва отдельных химических связей, не объяснимых в рамках теории нормальных мод.

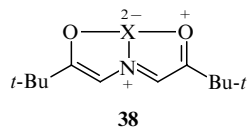
Примером реакции, все три градиентные линии которой соединяют два соседних минимума, является инверсия пирамидальной конфигурации связей в молекуле трифторфосфина.^{24, 25} История обнаружения такого необычного пути реакции достаточно поучительна, чтобы на ней остановиться отдельно. Известно,^{14, 171–175} что инверсия молекулы аммиака $33a \rightleftharpoons 33b$ проходит через плоское (D_{3h}) переходное состояние 37 (схема 16).

В течение долгого времени считалось, что плоское (D_{3h}) переходное состояние типа 37 является единственно возможным при инверсии различных трикоординированных пирамидальных (C_{3v}) структур. Действительно, этот факт подтверждался многочисленными исследованиями инверсионных процессов в различных системах и не находил исключе-

Схема 16



ний.^{13, 14, 171–175} Однако синтез соединений **38**,^{176–178} содержащих плоскую Т-образную конфигурацию связей у атомов пниктогенов (атомов P, As, Pb и Bi), навел авторов на мысль, что подобная Т-образная форма может служить переходным состоянием в инверсионном процессе молекул XF_3 , где X = P, As, Pb, Bi.



X = P, As, Sb

Действительно, с помощью расчетов *ab initio*^{179, 180} показано, что в пирамидальных молекулах PF_3 и SF_3^+ (см.¹⁷⁹), AsF_3 и SbF_3 (см.¹⁰⁰) с симметрией C_{3v} инверсия проходит не через плоскую (D_{3h}), а через Т-образную C_{2v} -форму. Такое изменение структуры переходного состояния в PF_3 по сравнению с молекулой аммиака является неожиданным фактом. Объясняется это тем, что электростатическое отталкивание между неподеленной парой и лигандами в Т-образной форме молекулы PF_3 значительно меньше, чем в D_{3h} -форме, в то время как в молекуле аммиака и других системах, инвертирующихся через плоское D_{3h} -состояние, ситуация обратная.¹⁷⁹

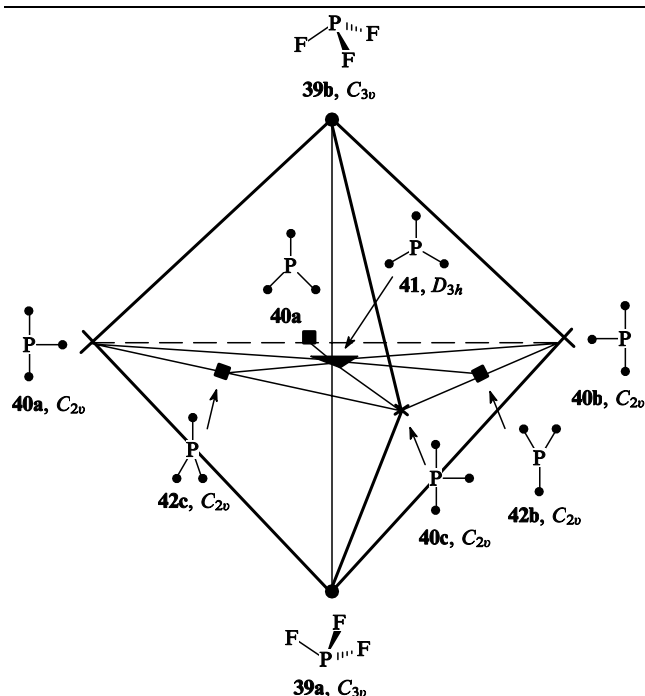


Рис. 12. Граф реакции инверсии в молекуле PF_3 (см.²⁴).

Утолщенные линии обозначают три эквивалентные градиентные линии, проходящие через три эквивалентные переходные состояния **40a–c** (обозначены крестиками). Прямоугольники и треугольники обозначают соответственно критические точки второго ($\lambda = 2$) и третьего ($\lambda = 3$) порядков

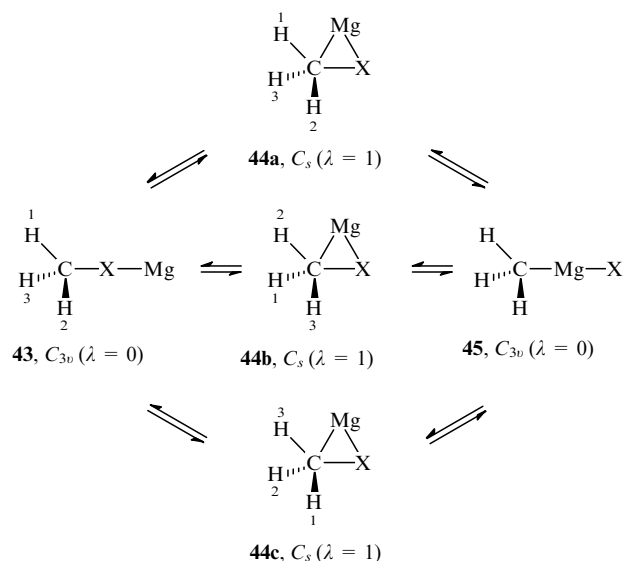
Появление Т-формы как переходной структуры на пути инверсии молекул XF_3 (X = P, S⁺, As, Sb) требует согласования механизма инверсии с принципом микроскопической обратимости.¹⁸¹ Согласно этому принципу, на пути реакции инверсии должно существовать три эквивалентных (топомерных) Т-образных переходных структуры,²⁴ через которые проходят три эквивалентные градиентные линии, образующие градиентный путь реакции.

Поверхность потенциальной энергии PF_3 в области между двумя устойчивыми пирамидальными C_{3v} -формами имеет симметрию D_{3h} . Поверхность потенциальной энергии можно представить в виде графа градиентных линий, соединяющих критические точки (рис. 12).²⁴

Две аксиальные вершины этой бипирамиды отвечают двум устойчивым пирамидальным структурам **39a** и **39b** (C_{3v}), три экваториальные вершины — трем Т-образным переходным состояниям **40a–c** (C_{2v}). Центр бипирамиды соответствует плоской структуре **41** (D_{3h}). Каждая линия на этом рисунке является градиентной, выходящей из критической точки с $\lambda \geq 1$ (структуры **40–42**) по направлению одного из векторов мнимой частоты. Градиентные линии, выходящие из переходных структур **39a–c**, формируют (общий путь) градиентные пути реакции инверсии. На рисунке они представляют ребра пирамиды. Осевая линия, проходящая через две аксиальные вершины и центр бипирамиды, отвечает обычной инверсии, как в молекуле аммиака. Линии, соединяющие центр бипирамиды с ее экваториальными вершинами, отвечают трем градиентным линиям, по которым происходит искажение структуры **41** (D_{3h}) в **40** (C_{2v}). Все переходные структуры соединены градиентной линией, отвечающей «внутреннему псевдовращению» Т-образной структуры, напоминающее истинное псевдовращение в ClF_3 (см.¹⁸²) и иных системах AX_3 (см.¹⁸³).

Другим интересным примером реакции, пути которой состоят из трех эквивалентных градиентных линий, соединяющих два соседних минимума, является реакция внедрения атома магния в связь C–X (X = F, Cl) галогенметанов $\text{H}_3\text{C–X}$ с образованием соответствующего реагента Гриньяра (схема 17). Эта реакция начинается с образования комплекса **43**.¹⁸⁴ Далее из **43**, согласно расчетам *ab initio* (MP4 SDTQ/6-311G(dp)),¹⁸⁴ градиентный путь реакции проходит одновременно по трем направлениям через три эквивалентных переходных состояния **44a–c** и заканчивается в минимуме **45**. Рассчитанные величины активационных барьеров, для реакции (25) с X = F и Cl соответственно равны 31.2 и 39.4 ккал·моль^{–1}.

Схема 17



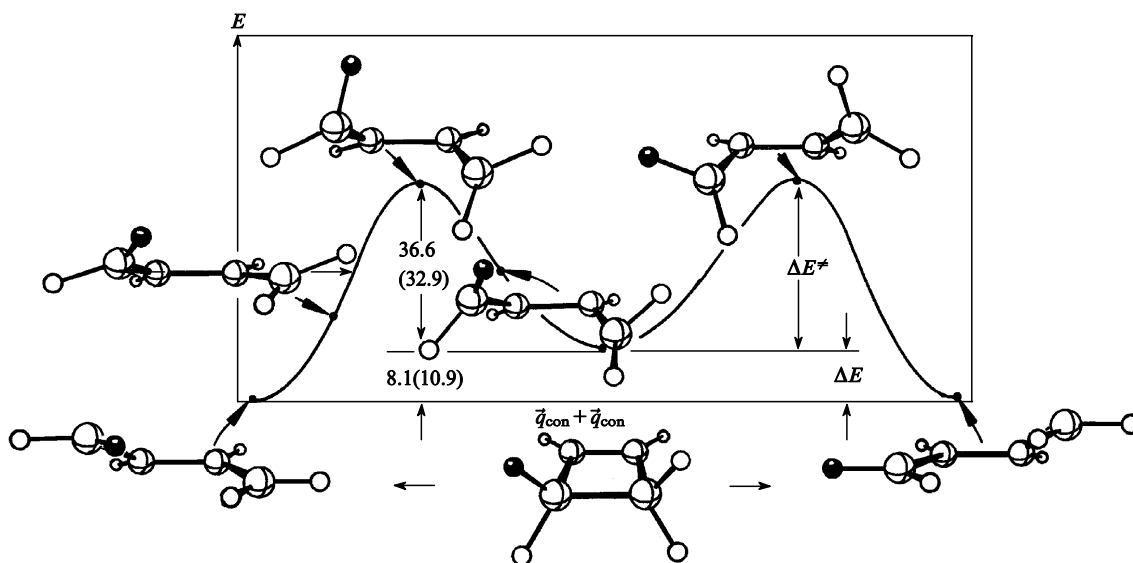


Рис. 13. Механизм перициклической реакции трансформации молекулы циклобутена в *gou*-структуру молекулы 1,3-бутадиена вдоль разрешенного конротаторного пути. На рисунке показана геометрическая трансформация молекулы вдоль обоих направлений движения $+\vec{q}_{\text{con}}$ и $-\vec{q}_{\text{con}}$. Приведены экспериментальные^{199–201} (числа в скобках, ккал·моль^{–1}) и расчетные^{188, 193} (числа без скобок, ккал·моль^{–1}) значения величин активационного барьера и теплоты реакции

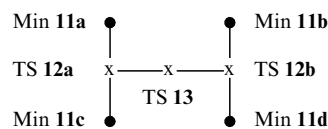
V. Механизмы мономолекулярных реакций

Под механизмом химической реакции обычно понимается вся совокупность элементарных стадий, из которых складывается превращение реагентов в продукты.^{185, 186} Для наших целей удобнее использовать понятие механизма элементарной стадии реакции,¹⁸⁷ под которым понимается вся совокупность электронно-ядерных трансформаций молекулярной системы на пути реакции из данного минимума в соседний минимум. На рис. 13 представлен механизм перициклической реакции раскрытия цикла молекулы циклобутена, включающий геометрическую трансформацию системы вдоль пути реакции, полученном различными методами.^{188–202} Система в процессе реакции движется по двум эквивалентным градиентным линиям, которые выходят из минимума по касательному направлению к векторам $+\vec{q}_{\text{con}}$ и $-\vec{q}_{\text{con}}$, отвечающим разрешенному¹⁸⁵ конротаторному вращению концевых метиленовых групп. Эти линии входят в два разных (энантиомерных) минимума. В случае введения заместителя в третье положение циклобутена эти два пути становятся неэквивалентными и возникает так называемая вращательная стереоселективность.^{193, 196}

Если элементарной стадии реакции соответствуют две (или несколько) эквивалентные градиентные линии, соединяющие два минимума, то механизм элементарной стадии включает в себя трансформации молекулярной системы, происходящие вдоль всех этих эквивалентных градиентных линий (см., например, рис. 12).

Более сложный механизм элементарной стадии реализуется в случае реакции валентной изомеризации молекулы циклооктатетраена. Как видно из схемы 6, существует только одно переходное состояние **13** между четырьмя эквивалентными минимумами **11a–d**. Реакция в химической системе происходит только тогда, когда последняя термически возбуждается до энергии соответствующего переходного состояния (в пренебрежении туннелирования), т.е. переводится с нулевого колебательного уровня на возбужденный уровень, расположенный энергетически выше переходного состояния (рис. 14). Если имеются два эквивалентных переходных состояния, то реакция может протекать

через любое из них. Следовательно, чтобы молекула циклооктатетраена могла изомеризоваться из одного минимума **11a** в другой, например в **11b**, систему необходимо перевести на колебательный уровень по энергии, расположенный выше переходного состояния **13**. Но в этом случае система будет быстро делокализовываться по этой гиперплоскости с одинаковой вероятностью между всеми четырьмя минимумами **11a–d** и далее релаксировать на нулевой колебательный уровень в каждом минимуме. Следовательно, элементарная стадия в данном случае описывается тремя градиентными линиями: **11a** $\rightleftharpoons$ **12a** $\rightleftharpoons$ **11c**, **11b** $\rightleftharpoons$ **12b** $\rightleftharpoons$ **11d** и **12a** $\rightleftharpoons$ **13** $\rightleftharpoons$ **12b** (см. схему 6). Механизмом элементарной стадии в данном случае будет совокупность трансформаций системы вдоль всех трех градиентных линий. Однако, если рассматривается только инверсия кольца, то механизмом элементарной стадии будет совокупность трансформаций только вдоль одной из линий **11a** $\rightleftharpoons$ **12a** $\rightleftharpoons$ **11c** или **11b** $\rightleftharpoons$ **12b** $\rightleftharpoons$ **11d** (схема 18).



Обычно считается,^{61, 75, 203} что любая мономолекулярная реакция начинается вдоль наиболее «мягкой моды», т.е. вдоль вектора $\vec{q}_1$, отвечающего наименьшей частоте. Исходя из изложенного выше очевидно, что в общем случае это утверждение не совсем точно, так как кроме бесконечного множества неглавных градиентных линий, тангенциальных к вектору $\vec{q}_1$, существует еще $2(3N-7)$ главных градиентных линий, касательных к векторам $\pm\vec{q}_i$ ($i = 2, 3, \dots, 3N-6$), на которых также могут находиться переходные состояния. Естественно, химическая система может участвовать во всех реакциях, отвечающих этим переходным состояниям. В то же время вопрос о том, сколько переходных состояний может находиться на неглавных градиентных линиях, входящих в данный минимум, остается открытым. Следовательно, зада-

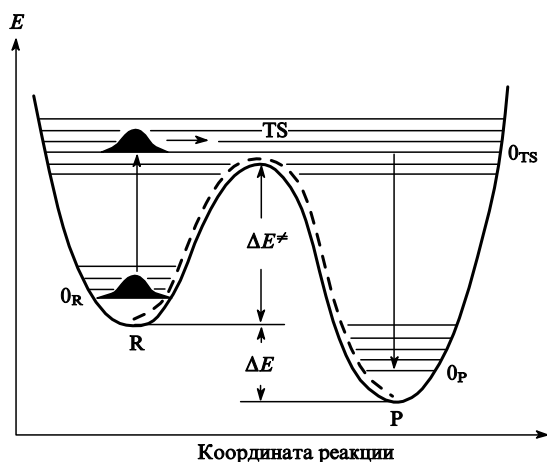


Рис. 14. Классический путь реакции (штриховая линия, соединяющая минимумы реагента R и продукта P через седловую точку, переходное состояние TS) и квантовый (вертикальные стрелки) переход из нулевого колебательного состояния реагента (0_R) в колебательное состояние (0_{TS}), находящееся выше энергии переходного состояния, и далее в нулевое колебательное состояние продукта (0_P)

ча перечисления всех механизмов реакций, возможных для молекулярной конфигурации, отвечающей данному минимуму, остается пока нерешенной. Очевидно, что таких механизмов должно быть конечное число.

Как отмечалось выше, химическая система из минимума может двигаться только вдоль соответствующей градиентной линии. Это означает, что она из минимума может начинать двигаться только вдоль одного из векторов $\vec{q}_i$ ($i = 1, 2, \dots, 3N-6$), т.е. химическая реакция может стартовать только вдоль нормальной (коллективной) моды.⁸⁰ Идея использования нормальной моды для описания движения с большой амплитудой впервые, по-видимому, родилась при открытии Питчером и Кемпом заторможенного внутреннего вращения в этане еще в 1937 г.²⁰⁴ Затем эта идея получила развитие при объяснении механизма внутреннего псевдовращения в циклопентане^{205–209} и других молекулах.^{13, 14, 115} Эта идея неявно была распространена на перициклические реакции в замечательных работах Вудворда и Хоффмана.¹⁸⁵ Случай любых мономолекулярных реакций обобщен в работе⁸⁰.

Движение системы из минимума вдоль градиентной линии, касательной к одному из векторов $\vec{q}_i$ ($i = 1, 2, \dots, 3N-6$), позволяет понять природу отклонения градиентного пути реакции от пути наименьшего движения (когда реакция идет по пути, соответствующему наименьшему перемещению каждого атома в молекулярной системе при ее трансформации из реагентов в продукты), предложенного Райсом и Теллером²¹⁰ (см. также⁶²) еще в 1938 г. Если направление вектора $\vec{q}_i$ совпадает с направлением пути наименьшего движения, то реакция следует по этому пути. Однако градиентный путь реакции и путь наименьшего движения могут и не совпадать. Например, трансформация молекулы циклобутена в *gash*-форму 1,3-бутадиена (см. рис. 13), происходит по пути, близкому к пути наименьшего движения. Это хорошо видно, если наложить структуры вдоль пути реакции друг на друга. В этом случае перемещение каждого атома из начального положения (циклобутен) в конечное (бутадиен) происходит почти по прямой линии. В отличие от этой реакции, элиминирование молекулы водорода от 1,4-циклогексадиена, согласно расчетам *ab initio* (MCSCF в базисах 6-31G и 6-31G**),²¹¹ проходит по пути, не согласующемуся с путем наименьшего движения. В процессе реакции, как видно из рис. 15, атомы совершают достаточно сложные тракто-

рии, сильно отличающиеся от прямых линий. Вектор нормального колебания (на рис. 15 показан стрелками), к которому касателен градиентный путь реакции, отвечает искажению плоской структуры в конформацию ванны и не совпадает в данном случае с направлением наименьшего движения. Интересной характеристикой этого процесса является то, что молекула водорода, согласно экспериментальному исследованию распределения колебательной и вращательной энергии в продуктах реакции элиминирования,²¹² при удалении от бензола начинает вращаться в плоскости, параллельной бензольному кольцу, что не может быть объяснено рассчитанными²²¹ характеристиками ППЭ. Для согласования экспериментальных²¹² и теоретических²¹¹ данных необходимо предположить, что после первого переходного состояния на пути реакции находится второе переходное состояние, симметрия структуры которого C_{2v} (точка A на рис. 15), отвечает вращению молекулы водорода в плоскости, параллельной плоскости бензольного кольца. В точке второго переходного состояния поступательное движение атомов водорода относительно бензола изменяется на вращательное. Градиентный путь реакции в данном случае становится аналогичным пути реакции, приведенной на схеме 2.

Данный подход позволяет также понять природу строго коррелированного конротаторного или дисротаторного движения концевых метиленовых групп в перициклических реакциях замыкания циклов полиенов¹⁸⁵ и ответить на ряд вопросов. Например, как в начале реакции одна метиленовая группа «чувствует», что другая метиленовая группа начала двигаться и в каком направлении, чтобы соответствующим образом подстроиться под это движение?

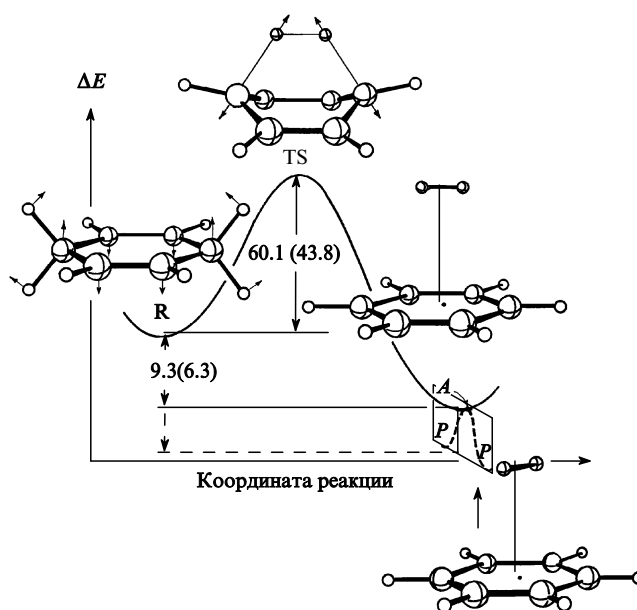


Рис. 15. Трансформация молекулы 1,4-циклогексадиена вдоль пути реакции отрыва молекулы водорода согласно расчетам *ab initio*²¹¹ (числа без скобок, ккал · моль⁻¹).

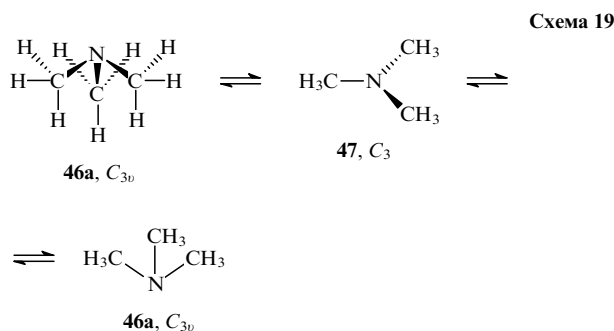
Приведены экспериментальные данные для активационного барьера²¹³ и теплоты реакции²¹⁴ (числа в скобках). Для согласования рассчитанной ППЭ²¹¹ и экспериментальных данных²¹² необходимо предположить, что точка A отвечает второму переходному состоянию на пути реакции элиминирования и эта структура является переходным состоянием в реакции внутреннего вращения молекулы водорода в плоскости, параллельной молекуле бензола (штриховая линия). Стрелками показаны компоненты вектора нормального колебания в минимуме и переходного вектора в седловой точке

Почему характер такого коррелированного движения часто различен для аналогичных систем? Ответы на эти вопросы, исходя из полученных результатов,⁸⁰ достаточно просты. В точке минимума молекулярная система изначально имеет ограниченный набор колебательных мод, в частности, для полиенов имеются две различные моды, отвечающие только конротаторному и дисротаторному вращению метиленовых групп (см. для примера расчеты колебательных спектров *цис*- и *транс*-конформеров 1,3-бутадиена²¹⁵). Следовательно, градиентный путь реакции системы начинается из минимума тангенциально векторам этих мод.

VI. Коллективные процессы

Коллективным процессом можно считать любую одностадийную реакцию. Наиболее важное значение имеют коллективные процессы, заключающиеся в коррелированном (согласованном) движении двух или нескольких групп (особенно между валентно несвязанными фрагментами) при сравнительно слабом изменении остальных геометрических параметров системы. Также важное значение имеют условия, при которых независимое движение этих групп (многостадийная реакция) становится строго коррелированным, т.е. условия, при которых многостадийная реакция становится одностадийной. Поясним сказанное несколькими примерами.

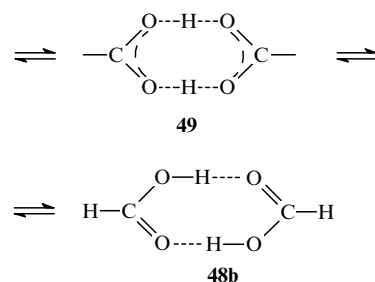
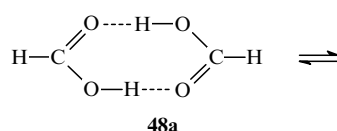
В качестве первого примера рассмотрим реакцию инверсии молекулы триметиламина ($(\text{CH}_3)_3\text{N}$) (схема 19). В основном состоянии молекула имеет симметрию C_{3v} (см.²¹⁶). В переходной структуре при инверсии через плоскую конфигурацию связей $\text{N}-\text{C}$ у атома азота молекула приобретает симметрию C_3 . Это означает, что все три метильные группы в процессе реакции одновременно и синхронно поворачиваются. Таким образом, в данной реакции происходит коллективный процесс одновременного и строго коррелированного движения всех стереохимически жестких групп,



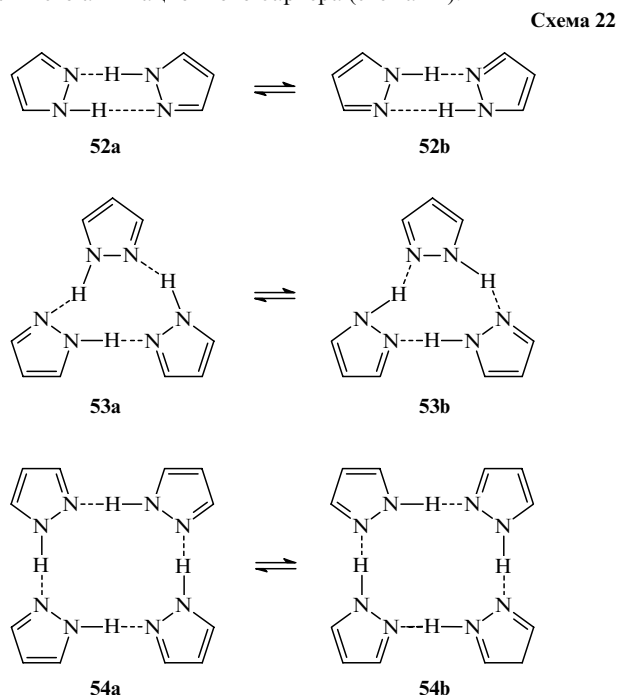
т.е. инверсия связей у атома азота влечет за собой синхронный процесс внутреннего вращения метильных групп. Аналогично процесс инверсии происходит в катионах $(\text{CH}_3)\text{O}^+$ (см.²¹⁷) и $(\text{CH}_3)\text{S}^+$ (см.²¹⁶).

В качестве второго примера рассмотрим межмолекулярный двойной обмен протонов в димерах муравьиной кислоты^{163, 218, 219} и пиразола,^{220–222} тройной в тримере и четверной перенос протонов в тетрамере пиразола (схема 20).^{220–222} Как показывают экспериментальные и теоретические исследования димера муравьиной кислоты,^{163, 218, 219} в этой системе одновременно происходит двойной перенос протонов (через симметричную переходную структуру 49) с активационным барьером ~ 8 ккал $\cdot$ моль⁻¹ (см.¹⁶³). В то же время внутримолекулярный перенос протона от одного атома кислорода к другому (схема 21) в мономере 50, согласно расчетам *ab initio*,²²³ происходит со значительно большим активационным барьером — около 40 ккал $\cdot$ моль⁻¹.

Аналогичные экспериментальные исследования димеров,^{220, 222} тримеров²²⁰ и тетрамеров²²² пиразолов пока-



зали, что в этих системах происходят быстрые обратимые низкобарьерные переносы протонов. В то же время внутримолекулярный перенос протона в пиразоле, как и в молекуле муравьиной кислоты, требует преодоления значительно большего активационного барьера (схема 22).



Согласно экспериментальным данным,^{220–222} скорость реакции переноса протона в ряду соединений 52–54 вначале уменьшается при переходе от димера 52 к тримеру 53, а затем увеличивается в тетрамере 54. Это объясняется сменой concerted переноса протона в 52 на поэтапный в 54.

Низкие активационные барьеры межмолекулярного двойного и тройного переноса протонов в рассмотренных системах обуславливаются двумя факторами: почти идеальными стереохимическими условиями, необходимыми для переноса протона,^{224–226} и каталитическим (кисотно-основным) действием второй водородной связи, которая значи-

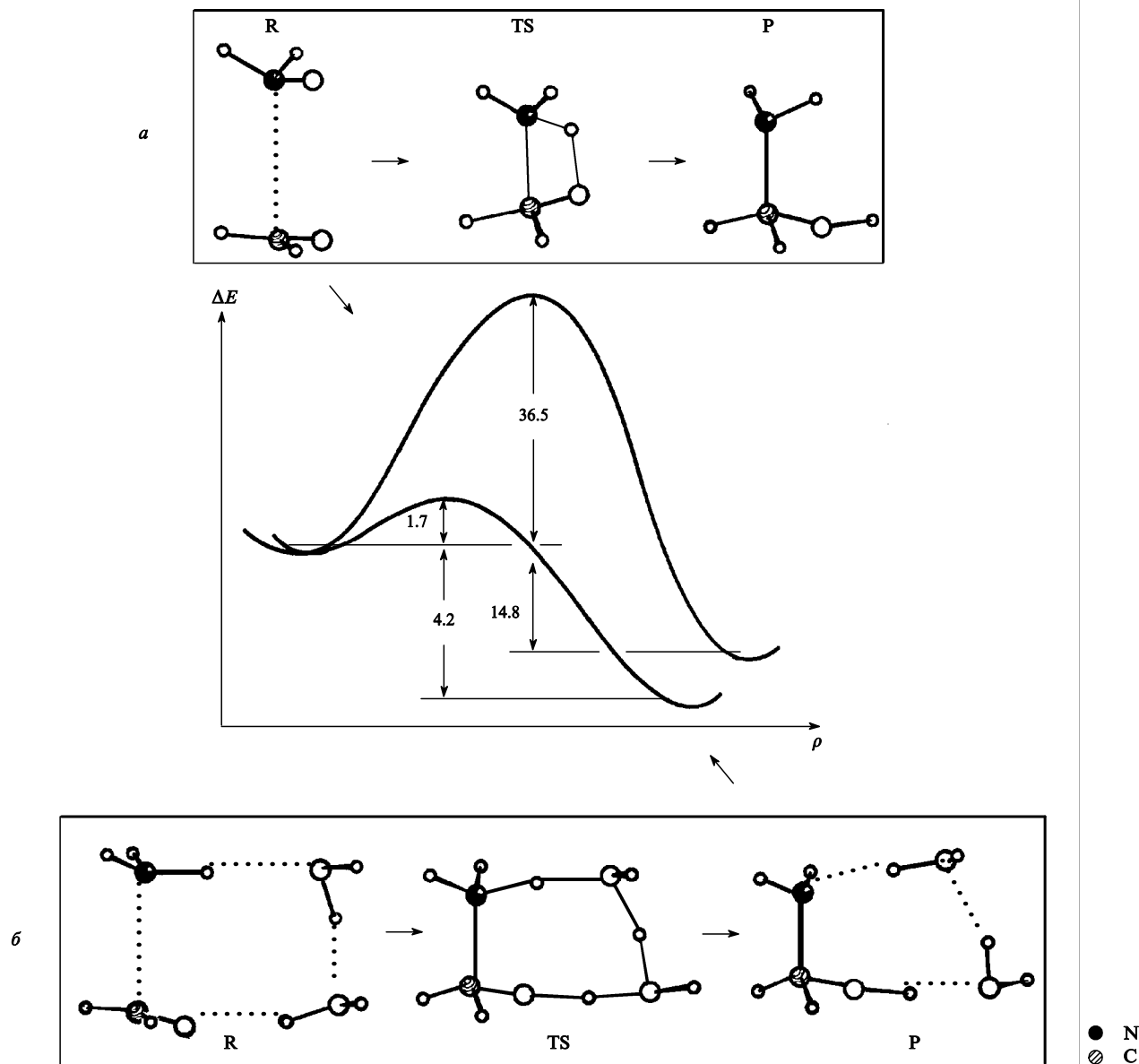


Рис. 16. Механизм реакции присоединения молекулы аммиака к формальдегиду согласно расчетам *ab initio*.²⁶

a — без учета сольватации; *b* — с учетом сольватации двумя молекулами воды. Величины относительных энергий даны в ккал · моль⁻¹; ρ — координата реакции

тельно облегчает протекание реакции.⁶⁴ Небольшие изменения расстояния между водородно-связанными мономерами приводят к резкому изменению механизма переноса. Так, переход от димера муравьиной кислоты¹⁶³ к димерам формамида и далее формамидина изменяет механизм переноса протона от одностадийного (синхронного) к постадийному (несинхронному) в связи с увеличением длины Н-мостика.

В качестве третьего примера рассмотрим реакцию нуклеофильного присоединения молекулы аммиака к формальдегиду с образованием аминометанола при сольватации двумя молекулами воды (схема 23),^{26, 227} которая моделирует реакцию образования пептидных связей в белках.²²⁸ Реакция начинается с образования комплекса **55**, в котором атом азота молекулы аммиака ориентирован на карбонильную группу. В процессе реакции происходит синхронное движение всех атомов системы через многоцентровое переходное состояние **56**. Энергетический профиль реакции и ее геометрическая эволюция представлены на рис. 16. На этом же рисунке приведены данные для системы с учетом сольва-

тации двумя молекулами воды. Сравнение сольватированной и несольватированной систем позволяет сделать следующие важные выводы.

Во-первых, в несольватированной системе реакция протекает по двум градиентным линиям: вначале из предреакционного комплекса **55** через переходное состояние **56** до следующего переходного состояния **57** система скользит по одной градиентной линии. В точке, соответствующей структуре **57**, система с первой линии переходит на вторую, отвечающую внутреннему вращению связи О—Н вокруг одинарной связи С—О. Таким образом, в несольватированной системе в качестве продуктов выступают две энантиомерные формы **58a** и **58b**. При сольватации двумя молекулами воды первоначальная симметрия C_s системы понижается до C_1 и ликвидируется второй (энантиомерный) канал реакции.

Во-вторых, с приближением атома азота к атому углерода карбонильной группы в сольватированной системе одновременно происходит коллективный перенос трех протонов по трем водородным мостикам.

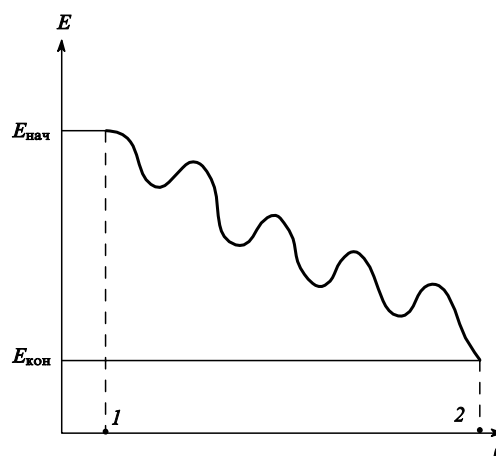
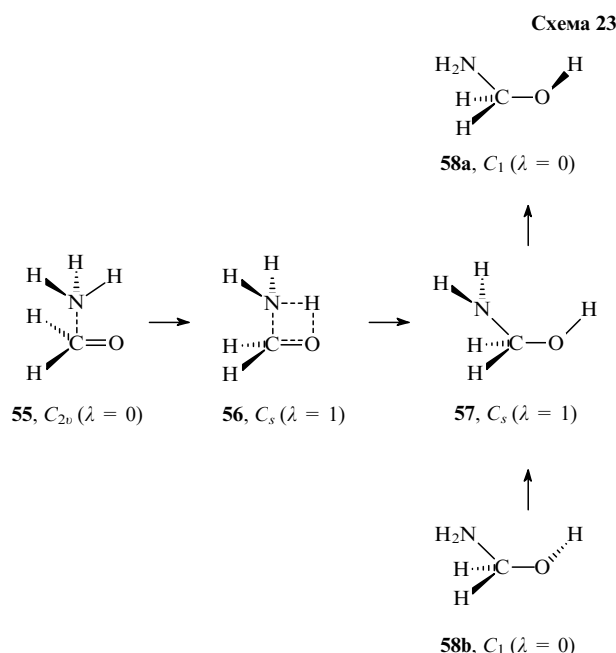


Рис. 18. Энергетический профиль системы живого организма как совокупности всех биохимических реакций вдоль координаты реакции ρ .

Точки 1 и 2 соответствуют тем же самым точкам, что и на рис. 17

В-третьих, в предреакционном сольватированном комплексе все составляющие его отдельные молекулы ориентированы так, чтобы максимальным образом были выполнены стереохимические требования^{224–226, 229–232} для наиболее благоприятного протекания одновременно четырех реакций: нуклеофильного присоединения к карбонильной группе^{229–232} и трех переносов протонов по Н-мостикам.^{224–226}

VII. Биологические системы

Примеры различных химических реакций, рассмотренные выше, демонстрируют их чрезвычайную разветвленность (многоканальность). Химические реакции, происходящие в живых организмах, напротив, протекают строго одноканальными путями.^{228, 233–236} Это обуславливается тем, что все живые организмы, в том числе и живая клетка, по сути дела, являются молекулярными машинами^{233, 235, 236} и соответственно они функционируют как машины — строго

детерминированно, а не статистически. В этом случае «глобальная» термодинамика биохимических процессов, в частности путь реакции и энергетический профиль вдоль этого пути, должны быть «машинными».^{235, 236} Для определения глобального энергетического профиля живой системы рассмотрим ее движение за достаточно малый промежуток времени, в течение которого систему можно считать замкнутой.²³⁷ Такое движение системы как макроскопического тела в целом определяется законом сохранения энергии (первым законом термодинамики) независимо от внутренней структуры и природы внутренних взаимодействий в ней.²³⁷ При движении тела за небольшой отрезок времени выполняется неравенство

$$E_{\text{нач}} > E_{\text{кон}},$$

где $E_{\text{нач}}$ и $E_{\text{кон}}$ — полные энергии системы в начальный и конечный моменты времени. Поэтому зависимость полной внутренней энергии системы от внутренней координаты реакции, соответствующей небольшому отрезку времени, представляется в виде некоторой спадающей линии (рис. 17). В то же время любая биологическая система представляет собой совокупность строго скоррелированных во времени и в пространстве химических реакций. Известно, что энергетический профиль элементарной стадии любой химической реакции определяется аррениусовской кривой.^{59, 83, 238} Таких элементарных стадий, протекающих в живых клетках, огромное множество. При независимости^{228, 238} этих элементарных стадий общий профиль биологической системы состоит из независимых профилей отдельных элементарных химических реакций, и его схематически можно изобразить кривой (рис. 18). В этом отношении профиль биологической системы, как объединенный профиль многих химических реакций, не согласуется с энергетическим профилем (см. рис. 17). Таким образом, имеется принципиальное различие между сложнейшим энергетическим профилем процессов в биологической системе и энергетическим профилем макроскопического тела (в том числе биологического). Чтобы согласовать эти профили (биосистем как макрообъекта и как биохимической системы, состоящей из микроскопически отдельно протекающих химических реакций), мы должны предположить, что профиль на рис. 17 состоит из большого числа отдельных участков, отвечающих отдельным химическим реакциям в биосистеме. Это возможно, если конечная точка предыдущей реакции находится после активационного барьера последующей реакции, т.е. энергетический профиль

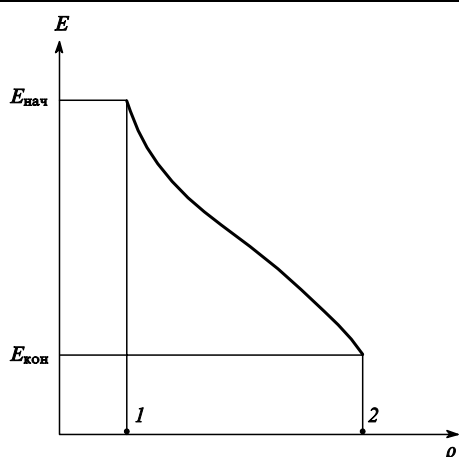


Рис. 17. Энергетический профиль живого организма как макроскопического тела в зависимости от внутренней координаты реакции ρ . 1, 2 — соответственно начальная и конечная точки движения вдоль координаты реакции. Координата реакции ρ — длина дуги вдоль пути реакции, построенном в координатной системе центра масс

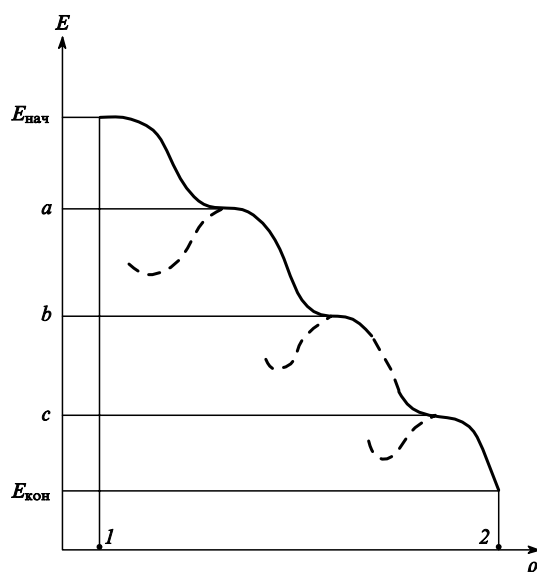


Рис. 19. Полный энергетический профиль (утолщенная линия) системы живого организма как совокупности строго скоррелированных в пространстве и во времени отдельных (штриховые линии) биохимических реакций.

Каждая реакция заканчивается в точке, находящейся после переходного состояния «последующей» реакции. $E_{\text{нач}}$ обозначает «первую» реакцию (соответствующую точке 1 на координате реакции ρ), которая заканчивается в точке a . В этой точке начинается «вторая» реакция, которая заканчивается в точке b . Точка c обозначает начальную точку «последней» реакции, которая заканчивается в точке 2

может быть представлен кривой, изображенной на рис. 19. Только такое согласование профилей элементарных химических реакций в биологической системе, может обеспечить функционирование системы, как молекулярной машины. Конечно, такое представление слишком схематично и упрощенно, чтобы претендовать на окончательную картину, но приведенные рассуждения свидетельствуют о существенном различии между химическими реакциями и их биохимическими аналогами в живом организме. Это различие указывает на одно из возможных направлений исследования коллективности реакций.

VIII. Заключение

Стереохимические пути (механизмы) элементарных стадий основных типов химических реакций, которых насчитывается сравнительно небольшое число,^{64, 185, 186, 232} хорошо изучены как экспериментально, так и теоретически. В многочисленных работах^{4, 13, 14, 22, 64, 185, 196, 202, 230} хорошо представлены стереохимические траектории путей этих реакций и в основном понятна электронная природа их движущих сил. Однако реальные химические реакции, как правило, представляют собой коллективные процессы в многокомпонентной системе с одновременным или строго скоррелированным последовательным (эстафетным) движением во всей системе. Особым примером таких реакций являются биологические реакции с участием ферментов. Следовательно, чтобы понять природу функционирования ферментативных реакций, необходимо переходить от исследования ППЭ простых систем к изучению ППЭ химических систем, моделирующих протекание одновременно нескольких реакций. Это в свою очередь требует развития новых методов анализа топологической структуры многомерных ППЭ, дальнейшего развития расчетных неэмпирических и полумэмпирических квантовохими-

ческих схем и, конечно же, увеличения мощности и быстродействия вычислительных машин.

Автор выражает признательность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку данной работы (грант 93-03-4972).

Литература

1. D.G.Truhlar, M.S.Gordon. *Science*, **249**, 491 (1990)
2. J.T.Hynes. In *Theorie of chemical reaction dynamics*. (Ed. M.Baer). CRC Press, Florida, 1985. P.171
3. T.H.Dunning, Jr., L.B.Harding, E.Kraka. In *Supercomputing Algorithms for reactivity, dynamics and kinetics of small molecules*. (Ed. A.Lagana). Kluwer, Dordrecht, 1989. P.57
4. М.В.Базилевский, В.М.Рябой. В кн. *Современные проблемы квантовой химии. Методы квантовой химии в теории межмолекулярных взаимодействий и твердых тел*. (Под ред. М.Г.Веселова). Наука, Ленинград, 1987. С.3
5. M.V.Basilevsky, A.G.Shamov. *Chem. Phys.*, **60**, 371 (1968)
6. D.Heidrich, W.Kleiesch, W.Quapp. *Properties of Chemically Interesting Potential Energy Surfaces*. Springer-Verlag, Berlin, 1991
7. R.M.Miniaev, D.J.Wales. *Chem. Phys. Lett.*, **218**, 413 (1994)
8. J.Z.Zhang, B.J.Schwartz, J.C.King, C.B.Harris. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1091 (1992)
9. W.v.E.Doering, W.R.Roth. *Tetrahedron*, **19**, 715 (1963)
10. J.F.M.Oth, K.Mallen, J.-M.Gilles, G.Schröder. *Helv. Chem. Acta*, **57**, 1415 (1974)
11. J.J.Titman, Z.Luz, H.M.Spiess. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 3765 (1992)
12. S.Schlik, Z.Luz, R.Poupko, H.Zimmermann. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 4315 (1992)
13. *Внутреннее вращение молекул*. (Под ред. В.Дж.М.Орвилл-Томаса). Мир, Москва, 1977
14. W.J.Hehre, L.Radom, P.v.R.Schleyer, J.A.Pople. *Ab initio molecular orbital theory*. Wiley, New York, 1986
15. A.G.Ozkabak, L.Goodman. *Chem. Phys. Lett.*, **176**, 19 (1991)
16. P.Gomez, M.Fernandez, L.Sese, V.Botella. *J. Mol. Struct.*, **142**, 315 (1986)
17. H.Guo, M.Karplus. *J. Chem. Phys.*, **91**, 1719 (1989)
18. J.E.Boggs, M.Altman, F.R.Cordell, Y.Dai. *J. Mol. Struct.*, **94**, 373 (1983)
19. J.R.v.Wazer, V.Kello, B.A.Hess Jr., C.S.Ewig. *J. Phys. Chem.*, **94**, 5694 (1990)
20. Y.Yamaguchi, H.F.Schaefer, III. *Chem. Phys. Lett.*, **185**, 143 (1991)
21. S.J.Getty, E.R.Davidson, V.T.Borden. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 2085 (1992)
22. Р.М.Миняев. *Журн. структ. химии*, **32**, 15 (1991)
23. M.T.Nguyen, T.K.Ha. *Chem. Phys. Lett.*, **158**, 135 (1989)
24. R.M.Miniaev. *J. Mol. Struct.*, **262**, 79 (1992)
25. Р.М.Миняев. *Журн. физ. химии*, **67**, 1 (1993)
26. I.H.Williams. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 6299 (1987)
27. S.C.Tucker, D.G.Truhlar. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 3347 (1990)
28. E.Clementi. *J. Phys. Chem.*, **89**, 4426 (1985)
29. M.Okumura, L.I.Yeh, J.D.Myers, Y.T.Lee. *J. Phys. Chem.*, **94**, 3416 (1990)
30. S.Schroder, N.Buckley, N.J.Oppenheimer, P.A.Kollman. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 8232 (1992)
31. H.S.Rzepa, M.Y.Yi. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 531 (1991)
32. B.J.Gerner, R.M.Whitnell, K.R.Wilson. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 74 (1991)
33. M.R.Nimlos, D.F.Kelley, E.R.Bernstein. *J. Phys. Chem.*, **93**, 643 (1989)
34. J.R.Alvarez-Idaboy, L.A.Montero. *J. Mol. Struct.*, **253**, 243 (1992)
35. E.M.Duffy, D.L.Severance, W.L.Jorgensen. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 7535 (1992)
36. K.M.Merz, Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 7973 (1990)
37. M.W.Wong, K.B.Wiberg, W.J.Frishi. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1645 (1992)
38. Р.Хофман. *Строение твердых тел и поверхностей*. Мир, Москва, 1990
39. G.A.Somorjai. *J. Phys. Chem.*, **94**, 1013 (1990)
40. J.Rouxel. *Acc. Chem. Res.*, **25**, 328 (1992)
41. J.Sauer. *Chem. Rev.*, **89**, 199 (1989)
42. W.Weltner, Jr., R.J.van Zee. *Chem. Rev.*, **89**, 1713 (1989)

43. M.-H. Whangbo, C.C. Torardi. *Acc. Chem. Res.*, **24**, 127 (1991)
44. S. Lee. *Acc. Chem. Res.*, **24**, 249 (1991)
45. А.А. Левин. *Введение в квантовую химию твердого тела*. Химия, Москва, 1974
46. M. Mehring. In *Electronic properties of conjugated polymers III*. (Eds H. Kusmany, M. Mehring, S. Roth). Springer-Verlag, Heidelberg, 1989. P. 242
47. F.L. Carter, R.E. Siatkowsky. In *Molecular electronic devices*. Marcel Dekker, New York, 1989. P. 307
48. П.Л. Капица. *Успехи физ. наук*, **118**, 307 (1976)
49. Дж. Пиментел, Дж. Кунрод. *Возможности химии сегодня и завтра*. Мир, Москва, 1992
50. C.D. Mickey. *J. Chem. Educ.*, **58**, 418 (1981)
51. В.А. Брень, А.Д. Дубоносов, В.И. Минкин, В.А. Черноиванов. *Успехи химии*, **60**, 913 (1991)
52. M.D. Archer, J.R. Bolton. *J. Phys. Chem.*, **94**, 8028 (1990)
53. V.T.D. Sonza, M.L. Bender. *Acc. Chem. Res.*, **20**, 146 (1987)
54. J.A. Gerlt. *Chem. Rev.*, **87**, 1079 (1987)
55. D. Arad, R. Langridge, P.A. Kollman. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 491 (1990)
56. F.M. Menger, M.J. Sherrod. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 8071 (1990)
57. H. Eyring, M. Polanyi. *Z. Phys. Chem., Abt. B.*, **12B**, 279 (1931)
58. Г. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг. *Теория абсолютных скоростей реакций*. Изд-во иностр. лит., Москва, 1948
59. Г. Эйринг, С.Г. Лин, С.М. Лин. *Основы химической кинетики*. Мир, Москва, 1983
60. M. Born, J.R. Oppenheimer. *Ann. Phys. (Leipzig)*, **84**, 457 (1927)
61. R. Fukui. *J. Phys. Chem.*, **74**, 4161 (1970); *Acc. Chem. Res.*, **14**, 363 (1981)
62. M.V. Basilevsky. *Chem. Phys.*, **24**, 81 (1977)
63. K. Fukui. In *Applied quantum chemistry*. (Eds V.H. Smith, Jr., H.R. Schaefer, III, K. Morokuma). Reidel, Dordrecht, 1986. P. 1
64. В.И. Минкин, Б.Я. Симкин, Р.М. Миняев. *Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций*. Химия, Москва, 1986
65. P.G. Mezey. *Potential energy hypersurface. Studies in Physical and Theoretical Chemistry. V.53*. Elsevier, Amsterdam, 1987
66. Р.М. Миняев. *Журн. струк. химии*, **32**, 127 (1991)
67. P. Pechukas. *J. Chem. Phys.*, **64**, 1516 (1976)
68. A. Tachibana, K. Fukui. *Theor. Chim. Acta*, **49**, 321 (1978)
69. K.G. Collard, G.G. Hall. *Int. J. Quantum Chem.*, **12**, 623 (1977)
70. P. Valtazanos, K. Ruedenberg. *Theor. Chim. Acta*, **69**, 281 (1986)
71. K. Müller. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **19**, 1 (1980)
72. E.A. McCulloch Jr., D.M. Silver. *J. Chem. Phys.*, **62**, 4050 (1975)
73. D.M. Silver. *J. Chem. Phys.*, **57**, 586 (1966)
74. M.V. Basilevsky. *Chem. Phys.*, **67**, 337 (1982)
75. Р. Пирсон. *Правила симметрии в химических реакциях*. Мир, Москва, 1979
76. A. Banerjee, N.P. Adams. *Int. J. Quantum Chem.*, **43**, 855 (1992)
77. R.M. Minyaev, D.J. Wales. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **90**, 1839 (1994)
78. J.N. Murrell, K.J. Laidler. *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 371 (1968)
79. J.W. McIver Jr., R.E. Stanton. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 8618 (1972); R.E. Stanton, J.W. McIver, Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 3632 (1975)
80. Р.М. Миняев. *Int. J. Quantum Chem.*, **49**, 105 (1994); *Журн. струк. химии*, **34**, 3 (1993)
81. Б.А. Дубровин, С.П. Новиков, А.Т. Фоменко. *Современная геометрия. Методы и приложения*. Наука, Москва, 1986
82. А.В. Погорелов. *Геометрия*. Наука, Москва, 1984
83. В.Н. Кондратьев, Е.Е. Никитин. *Кинетика и механизмы газо-фазных реакций*. Наука, Москва, 1974
84. М.Е. Тамм. *Основы теории электричества*. Наука, Москва, 1989
85. И.Г. Петровский. *Лекции по теории обыкновенных дифференциальных уравнений*. Изд-во МГУ, Москва, 1984
86. Л.С. Понтрягин. *Обыкновенные дифференциальные уравнения*. Наука, Москва, 1982
87. R.F.W. Bader. *Acc. Chem. Res.*, **18**, 9 (1985)
88. Л.П. Эйзенхарт. *Риманова геометрия*. Изд-во иностр. лит., Москва, 1948
89. R.G. Pearson. *Theor. Chim. Acta*, **16**, 107 (1970)
90. A. Rodger, P.E. Schipper. *Chem. Phys.*, **107**, 329 (1986)
91. A. Rodger, P.E. Schipper. *J. Phys. Chem.*, **91**, 189 (1987)
92. A. Rodger, P.E. Schipper. *Inorg. Chem.*, **27**, 458 (1988)
93. S. Kato, R. Morokuma. *J. Chem. Phys.*, **73**, 3900 (1980)
94. D. Volkmann, B. Zurawski, D. Heidrich. *Int. J. Quantum Chem.*, **22**, 631 (1982)
95. A. Hinchliffe. *Chem. Phys. Lett.*, **85**, 531 (1982)
96. S. Nagase, T. Kudo. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 363 (1983)
97. S. Yamabe, T. Minato, S. Inagaki. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 532 (1988)
98. C. Clavero, M. Duran, A. Lledos, O.N. Ventura, J. Bertran. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 923 (1986)
99. T.-H. Tang, W.-J. Hu, D.-Y. Yan, Y.-P. Cui. *J. Mol. Struct.*, **207**, 319 (1990)
100. G. Bouchoux, M.T. Ngueyn, P. Longevialle. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1000 (1992)
101. C. Sosa, H.B. Schlegel. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 4193 (1987)
102. E. Nakamura, M. Nakamura, Y. Miyachi, N. Koga, K. Morokuma. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 99 (1993)
103. M.W. Wong, K.B. Wiberg, M.J. Frisch. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 523 (1992)
104. D.F. Feller, M.W. Schmidt, K. Ruedenberg. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 960 (1982)
105. M.L. McKee, P.B. Shevlin, H.S. Rzepa. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 5743 (1986)
106. D.A. Hrovat, W.T. Borden. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5879 (1992)
107. B. Bühl, H.F. Schaefer III. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 364 (1992)
108. R.M. Minyaev, I.A. Yudilevich. *J. Mol. Struct.*, **262**, 73 (1992)
109. R.G.A. Bone, T.W. Rowlands, N.C. Handy, A.J. Stone. *Mol. Phys.*, **72**, 33 (1991)
110. S. Koseki, M.S. Gordon. *J. Phys. Chem.*, **93**, 118 (1989)
111. T.L. Windus, M.S. Gordon, L.W. Burggraf, L.P. Davis. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 4356 (1991)
112. A. Tachibana, H. Fueno, T. Yamabe. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 4346 (1986)
113. D. Liotard. In *Symmetries and properties of non-rigid molecules: a comprehensive survey. Studies in physical and theoretical chemistry. V.23*. Elsevier, Amsterdam, 1983. P. 323
114. P.G. Mezey. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 3791 (1990)
115. R.S. Berry. *J. Chem. Phys.*, **32**, 932 (1960)
116. Г. Шредер, Ж.Ф.М. Отт, Р. Мерени. *Успехи химии*, **36**, 993 (1967)
117. L.A. Paquette. *Tetrahedron*, **31**, 2855 (1975)
118. G.I. Fray, R.G. Saxton. *The chemistry of cyclooctatetraene and its derivatives*. Cambridge University Press, New York, 1978
119. P.J. Garrat. *Aromaticity*. Wiley, New York, 1986
120. П. Дж. Гаррат. *Общая органическая химия. Т.1.* (Под ред. Н.К. Кочеткова). Химия, Москва, 1981
121. D. Lloyd. *The chemistry of conjugated cyclic compounds*. Wiley, New York, 1989
122. F.A.L. Anet. *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 671 (1962)
123. J.F.V. Oth. *Pure Appl. Chem.*, **25**, 573 (1971)
124. F.A.L. Anet, A.J. Bourn, Y.S. Lin. *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3576 (1964)
125. M.J.S. Dewar, K.M. Merz. *J. Phys. Chem.*, **89**, 4739 (1985)
126. C. Trindle, T. Wolfskill. *J. Org. Chem.*, **56**, 5426 (1991)
127. O. Ermer, F.-G. Klarner, M. Wette. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 4908 (1986)
128. E. Erdik, M. Ay. *Chem. Rev.*, **89**, 1947 (1989)
129. M. Famulok, G. Boche. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **28**, 468 (1989)
130. B. Singer, J.T. Kusmirek. *Annu. Rev. Biochem.*, **51**, 655 (1982)
131. R. Ulbrich, M. Famulok, F. Bosold, G. Boche. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 1689 (1990)
132. M. Novak, K.A. Martin, J.L. Heinrich. *J. Org. Chem.*, **54**, 5430 (1989); J.S. Helmick, K.A. Martin, J.L. Heinrich, M. Novak. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 3459 (1991)
133. P. Beak, J. Li. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 2796 (1991)
134. G.E. Scuseria, C.C. Janssen, H.F. Schaefer III. *J. Chem. Phys.*, **89**, 7382 (1988)
135. R.M. Minyaev, D.J. Wales. *J. Phys. Chem.*, 1994, in press
136. A. Fernandez, O. Sinanoglu. *Theor. Chim. Acta.*, **65**, 179 (1984)
137. Дж. Милнор. *Теория Морса*. Мир, Москва, 1975
138. P.K. Chou, G.D. Dahlke, S.R. Kass. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 315 (1993)
139. S. Wolfe, H.B. Schlegel, I.G. Csizmadia, F. Bernardi. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2020 (1975)
140. J.H. Hammons, M.B. Coolidge, W.T. Borden. *J. Phys. Chem.*, **94**, 5468 (1990)

141. A.Nicalaides, W.T.Borden. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 8682 (1992)
142. R.M.Minyaev, D.J.Wales. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **90**, 1831 (1994)
143. A.Sarai. *J. Chem. Phys.*, **76**, 554 (1982); **80**, 5341 (1984)
144. Z.Smedarchina, W.Siebrand, T.A.Wildman. *Chem. Phys. Lett.*, **143**, 395 (1988)
145. R.J.Abraham, G.E.Hawkes, K.M.Smith. *Tetrahedron Lett.*, 1483 (1974)
146. H.-H.Limbach, J.Hennig, R.Kendrich, C.S.Yunnoni. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4059 (1984)
147. M.Schlabach, H.-H.Limbach, E.Bunnenberg, A.Y.L.Shu, B.-K.Tolf, C.Djerassi. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 4554 (1993)
148. В.М.Мамаев. Дис. ... д-ра хим. наук. Ростов. ун-т, Ростов-на-Дону, 1988
149. M.Sclabach, G.Scherer, H.-H.Limbach. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 3550 (1991)
150. H.-H.Limbach, J.Hennig, D.Gerritzen, H.Rumpel. *Faraday Discuss., Chem. Soc.*, **74**, 229 (1982)
151. G.Scherer, H.-H.Limbach. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 5946 (1989)
152. H.Rumpel, H.-H.Limbach. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 5429 (1989)
153. M.J.S.Dewar, K.M.Merz, Jr. *J. Mol. Struct.*, **124**, 183 (1985)
154. K.M.Merz, Jr., C.H.Reynolds. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 90 (1988)
155. M.K.Holloway, C.H.Reynolds, K.M.Merz. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 3466 (1989)
156. J.R.de la Vega, J.H.Busch, J.H.Schaable, K.L.Kunze, B.E.Haggert. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 3295 (1982)
157. S.Braton, F.Strohbusch. *J. Mol. Struct.*, **61**, 409 (1980)
158. W.-I.Shiau, E.N.Duesler, I.C.Paul, D.Y.Curtin, W.G.Blann, C.A.Fyfe. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4546 (1980)
159. C.A.Fyfe, L.Bemi, R.Children, H.C.Clark, D.Curtin, J.Davies, D.Drekler, R.L.Dudley, G.C.Gobbi, J.S.Hartman, P.Hayes, J.Klimowski, R.E.Lenkinski, G.J.Lock, I.C.Paul, A.Rudin, W.Tchir, J.M.Thomas, R.E.Wasylishen. *Philos. Trans. R. Soc. London, A*, **305**, 591 (1982)
160. J.R.Lyerla, C.S.Yannoni, C.A.Fyfe. *Acc. Chem. Res.*, **15**, 208 (1982)
161. C.J.H.Schutte, S.O.Paul, D.Röhm. *J. Mol. Struct.*, **232**, 179 (1991)
162. K.A.Nguyen, M.S.Gordon, D.G.Truhlar. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 1596 (1991)
163. S.Svensson, N.-A.Bergman, P.Ahlberg. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 82 (1990)
164. K.Fuke, K.Kaya. *J. Phys. Chem.*, **93**, 614 (1989)
165. B.Wehrle, H.Zimmermann, H.-H.Limbach. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 7014 (1988)
166. T.J.Zielinski, R.A.Poirier. *J. Comput. Chem.*, **5**, 466 (1984)
167. M.J.Wojcik, A.Y.Hirakawa, M.Tsuboi, S.Kato, K.Morokuma. *Chem. Phys. Lett.*, **100**, 523 (1983)
168. L.Salem. *Acc. Chem. Res.*, **4**, 322 (1971)
169. B.R.Henry. *Acc. Chem. Res.*, **10**, 207 (1977)
170. C.Jaffe, P.Brumer. *J. Chem. Phys.*, **73**, 5646 (1980)
171. А.И.Болдырев, О.П.Чаркин. *Журн. структ. химии*, **26**, 158 (1985)
172. M.T.Weiss, M.W.Ptranberg. *Phys. Rev.*, **83**, 567 (1951)
173. J.D.Swalen, J.A.Ibers. *J. Chem. Phys.*, **36**, 1914 (1962)
174. K.Kuchitsu, J.P.Guillory, L.S.Bartell. *J. Chem. Phys.*, **49**, 2488 (1968)
175. G.Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure. V.2*. Van Nostrand, New York, 1945
176. S.A.Culley, A.J.Arduengo III. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 1164 (1984)
177. S.A.Culley, A.J.Arduengo III. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 1089 (1985)
178. C.A.Stewart, R.L.Harlow, A.J.Arduengo III. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 5543 (1985)
179. D.A.Dixon, A.J.Arduengo, T.Fukunaga. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 2461 (1986)
180. D.A.Dixon, A.J.Arduengo III. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 498 (1987); *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 338 (1987)
181. R.C.Tolmen. *Phys. Rev.*, **23**, 699 (1924)
182. R.M.Minyaev. *Chem. Phys. Lett.*, **196**, 203 (1992)
183. R.Hoffmann. In *IUPAC frontier of chemistry*. (Ed. K.J.Laidler). Pergamon Press, Oxford, 1982. P.247
184. S.R.Davis. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 4145 (1991)
185. Р.Вудворд, Р.Хоффман. *Сохранение орбитальной симметрии*. Мир, Москва, 1971
186. Р.М.Эмануэль, Д.Г.Кнорре. *Курс химической кинетики*. Высшая школа. Москва, 1974
187. К.Лэгнфорд, Г.Грей. *Процессы замещения лигандов*. Мир, Москва, 1969
188. J.Breulet, H.F.Schaefer, III. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 1221 (1984)
189. W.J.Leigh. *Chem. Rev.*, **93**, 487 (1993); *Can. J. Chem.*, **71**, 147 (1993)
190. M.Olivicci, I.N.Ragazos, F.Bernardi, M.A.Robb. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 3710 (1993)
191. K.B.Wiberg, R.E.Rosenberg. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1509 (1990)
192. K.B.Wiberg, R.E.Rosenberg, P.A.Rabin. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 2890 (1991)
193. D.C.Spellmeyer, K.N.Houk. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 3412 (1988)
194. C.W.Jefford, G.Bernardinelli, Y.Wang, D.C.Spellmeyer, A.Buda, K.N.Houk. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1157 (1992)
195. V.A.Pichko, B.Ya.Simkin, V.I.Minkin. *J. Mol. Struct.*, **235**, 107 (1991)
196. K.N.Houk, Y.Li, J.D.Evansek. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **31**, 682 (1992)
197. P.W.Mui, E.Grunwald. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 6562 (1982)
198. M.J.S.Dewar, C.Jie. *Acc. Chem. Res.*, **25**, 537 (1992)
199. W.Cooper, W.D.Walters. *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4220 (1958)
200. R.W.Carr, Jr., W.D.Walters. *J. Phys. Chem.*, **69**, 1073 (1965)
201. K.B.Wiberg, R.A.Fenoglio. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3395 (1968)
202. M.Duran, J.Bertran. *Reports in Molecular Theory*, **1**, 57 (1990)
203. И.Б.Берсукер. *Эффект Яна-Теллера и вибранные взаимодействия в современной химии*. Наука, Москва, 1987
204. K.S.Pitzer, J.D.Kemp. *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 276 (1937)
205. K.S.Pitzer, R.Spitzer. *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 2537 (1946)
206. J.E.Kilpatrick, K.S.Pitzer, R.Spitzer. *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2483 (1947)
207. L.E.Bauman, J.Laane. *J. Phys. Chem.*, **92**, 1040 (1988)
208. J.E.Varigar, R.A.MacPhail. *J. Phys. Chem.*, **96**, 576 (1992)
209. W.Cui, F.Li, N.L.Allinger. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 2943 (1993)
210. F.O.Rice, E.Teller. *J. Chem. Phys.*, **6**, 489 (1938)
211. R.J.Rico, M.Page, C.Doubliday, Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1131 (1992)
212. E.F.Cromwell, D.Liu, M.J.J.Vracking, F.H.Kung, Y.T.Lee. *J. Chem. Phys.*, **92**, 3230 (1990)
213. S.W.Benson, R.Shaw. *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 985 (1966)
214. J.D.Cox, G.Pilcher. *Thermochemistry of organic and organometallic compounds*. Academic Press, London, 1970
215. H.Guo, M.Karplus. *J. Chem. Phys.*, **94**, 3679 (1991)
216. D.A.Armstrong, A.Rauk, D.Yu. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 666 (1993)
217. N.Hartz, G.Rasul, G.A.Olah. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 1277 (1993)
218. F.Graf, R.Meyer, T.-K.Ha, R.R.Ernst. *J. Chem. Phys.*, **75**, 2914 (1981)
219. S.Hayashi, J.Umemura, S.Kato, K.Morokuma. *J. Phys. Chem.*, **88**, 1330 (1984)
220. A.Baldy, J.Elguero, R.Faure, M.Pierrot, E.J.Vincent. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 5290 (1988)
221. J.A.S.Smith, B.Wehrle, F.Aguilar-Parrilla, H.-H.Limbach, M.Foces-Foces, F.H.Cano, J.Elguero, A.Bauldy, M.Pierrot. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 7304 (1989)
222. F.Aguilar-Parrilla, G.Scherer, H.-H.Limbach, M.de la C.Foces-Foces, F.H.Cano, J.A.S.Smith, C.Toiron, J.Elguero. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 9657 (1992)
223. W.J.Bouma, M.A.Vincent, L.Radom. *Int. J. Quantum Chem.*, **14**, 767 (1978)
224. S.Scheiner. *Acc. Chem. Res.*, **18**, 174 (1985)
225. R.Taylor, O.Kennard. *Acc. Chem. Res.*, **17**, 320 (1984)
226. A.C.Legon, D.J.Millen. *Acc. Chem. Res.*, **20**, 39 (1987)
227. C.Kozmutza, E.M.Evleth, E.Капу. *J. Mol. Struct.*, **233**, 139 (1991)
228. А.Ленинджер. *Биохимия*. Мир, Москва, 1976
229. H.B.Bürgi, J.O.Dunitz, J.M.Lehn, G.Wipff. *Tetrahedron*, **30**, 1563 (1974)
230. H.B.Bürgi, J.Dunitz. *Acc. Chem. Res.*, **16**, 153 (1983)
231. E.L.Muetterties. *Tetrahedron*, **30**, 1595 (1974)
232. В.И.Минкин, Л.П.Олехнович, Ю.А.Жданов. *Молекулярный дизайн таутомерных систем*. Изд-во Ростов. ун-та, Ростов-на-Дону, 1977
233. Л.А.Блюменфельд. *Проблемы биологической физики*. Наука, Москва, 1974
234. Дж.Уотсон. *Молекулярная биология гена*. Мир, Москва, 1978
235. Л.Певзнер. *Основы биоэнергетики*. Мир, Москва, 1977

236. М.Эйген, П.Шустер. *Гиперцикл. Принципы самоорганизации макромолекул*. Мир, Москва, 1982

237. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. *Статистическая физика*. Наука, Москва, 1976

238. В.Дженкс. *Катализ в химии и энзимологии*. Мир, Москва, 1972

GRADIENT LINES ON THE MULTIDIMENSIONAL POTENTIAL ENERGY SURFACES AND MECHANISMS OF CHEMICAL REACTIONS

R.M.Minyaev

Institute of Physical and Organic Chemistry, Rostov State University

194/3, Prosp. Stachki, 344104 Rostov-on-Don, Russian Federation, Fax +7(8632)28-5667

The reaction path on the potential energy surface has been shown to be a gradient line between two critical points. Contemporary rules at reaction path symmetry were analysed with respect to their agreement with experimental data and ab initio calculations. By several examples the existence of the reaction paths consisting of several (nonequivalent and equivalent) gradient lines is shown to be possible. Relationships between reaction paths and relevant reaction mechanisms are discussed.

Bibliography — 238 references.

Received 20th September 1994