

УДК 543.539.1:541

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЙ РЕЗОНАНС КАК КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ФАКТОР

© 2009 Л.А. Грибов*, В.И. Баранов

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва**Статья поступила 2 июня 2008 г.*

Показано, что резонансное смешивание состояний в крупных молекулах может привести к увеличению вероятности прохождения реакций. Этот эффект сходен с эффектом снижения порога активации или действия внешнего катализатора.

Ключевые слова: химические превращения, резонанс, катализ.

ВВЕДЕНИЕ

Обратим, прежде всего, внимание на то, что любые процессы в молекулах, в частности процессы структурной изомеризации и реакции присоединения и разложения, всегда отвечают принципу близкодействия. Именно этим объясняется тот широко известный факт, что в крупных молекулах любые реакции идут только в локальных реакционных центрах. Недавно было показано, что эта закономерность следует из так называемых первых принципов [1]. Эти принципы (постулаты) сводятся к следующему.

1. Локализованная в ограниченном пространстве совокупность атомов может находиться в стационарных состояниях, отвечающих структурным изомерным формам (долгоживущие состояния или слабо связанные комплексы). Эти состояния характеризуются точками в пространстве, представленном в нормальных координатах.

2. При обычных оптических процессах переходы между такими точками (например, изомер-изомерные переходы) не происходят.

3. Химическому превращению, т.е. такому процессу, когда одна форма молекулы переходит в другую или слабо связанный комплекс превращается в устойчивую структуру (реакция присоединения), сопоставляется переход от одной точки к другой в пространстве состояний. Вероятность такого перехода максимальна при резонансе уровней комбинирующих подструктур и определяется соответствующим матричным элементом их взаимодействия.

4. Любые процессы в ансамблях молекулярных систем развиваются во времени и описываются системой дифференциальных уравнений

$$\frac{dn}{dt} = P(t)n, \quad (1)$$

где n — матрица-столбец заселенностей состояний (уровней энергии) подсистем; $P(t)$ — матрица вероятностей переходов, элементы которой могут учитывать временные факторы резонансной передачи энергии или заселенности от одной подсистемы к другой. Кинетика процесса зависит от начальных условий. При резонансе вероятность пребывания совокупности атомов в исходной и получающейся при реакции формах изменяется в противофазе по законам, соответственно, $\cos^2 \omega t$ и $\sin^2 \omega t$, убывая в одной и возрастая в другой, и наоборот. Переходы между уровнями энергии сводятся к оптическим, релаксационным и резонансным.

Оказалось, что, опираясь только на эти постулаты и базовые положения квантовой теории молекул, можно получить целый ряд выводов, целиком совпадающих с основными закономер-

* E-mail: gribov@geokhi.ru

ностями, сформулированными в химии на основании громадного эмпирического опыта. Были предложены и соответствующие математические подходы, которые способны обеспечить проведение компьютерных экспериментов. Подробное изложение новой теории молекулярных процессов дано в обширной монографии [2].

Теперь обратим внимание на одно бросающееся в глаза противоречие. С одной стороны, локализованность молекулярных процессов в реакционных центрах возможна лишь при слабом влиянии на их прохождение в этих центрах со стороны остальной части крупной молекулы. Стало быть, ход реакций не должен сильно зависеть от того, имеем ли мы дело с крупной молекулой или небольшой. В частности, если для инициирования молекулярного превращения нужно иметь температуру 100 °С, то эта температура должна мало меняться, когда реагирующая структура входит как почти аддитивная в молекулы разной величины. С точки зрения привычной теории реакций ("перевал через барьер") так и должно быть — высота барьера сохраняется. Однако имеется громадное число фактов, прямо противоречащих сказанному. Речь идет, в первую очередь, о биохимических процессах. В них всегда участвуют очень сложные молекулы и реакции идут при низких температурах. Если снова исходить из теоретической модели перевала через барьер, то надо считать, что они почему-то снижаются, т.е. реакционные центры перестают быть локальными, что никак не согласуется с одним из самых общих физических принципов — принципом близкодействия. Можно, конечно, считать, что при одном и том же атомном строении реагирующих структур появляется неведомая новая "биохимическая сила". Такая гипотеза, однако, научно не обоснована и представляется уж очень "притянутой за уши". Прибегают к другим представлениям, а именно: диполь-дипольным взаимодействиям (влияниям), существованию каталитических факторов, влиянию среды и т.д. [3—7]. Как правило, такие соображения не базируются на детальном теоретическом анализе и однозначно интерпретируемых результатах эксперимента. Обратим внимание на то, что есть еще одна причина увеличения вероятности реакции (которое может быть неверно интерпретировано как эффект понижения барьера) и изменения температурных условий молекулярных превращений при сохранении локальности реакционных центров. Речь идет о возможном проявлении эффекта внутримолекулярного резонанса. Покажем, базируясь на упомянутой выше теории, что в крупных молекулах в результате такого резонанса может увеличиваться вероятность химических превращений, хотя сам реакционный центр не меняется и сохраняется высота энергетического барьера.

ВЛИЯНИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО РЕЗОНАНСА НА ВЕРОЯТНОСТЬ РЕАКЦИИ

Изложим физическую идею. При этом без ограничения общности, но для наглядности, можно ограничиться реакцией присоединения.

Пусть группа атомов А может присоединиться к группе В в сложной молекуле с образованием устойчивой структуры (АВ). Согласно теории молекулярных превращений [2] это возможно, если в результате сближения групп А и В общая совокупность атомов оказывается в ограниченном пространстве и происходит резонансный переход, приводящий к перестановке атомов, от состояния (АВ)₁ к состоянию (АВ)₂, где цифра 1 относится к объекту до реакции (начальное относительное расположение атомов), а цифра 2 — к объекту после реакции. Реакция (переход 1→2) возможна (точнее, будет достаточно быстрой), если в объектах (АВ)₁ и (АВ)₂ имеются, во-первых, очень близкие (квазирезонанс) допустимые уровни энергии и, во-вторых, значимые величины интегралов перекрытия собственных функций структур (АВ)₁ и (АВ)₂ для этих уровней. При таких условиях и совершается безызлучательный резонансный переход от (АВ)₁ к (АВ)₂.

Теперь учтем, что любая сложная органическая молекула может быть разделена на группы атомов (АВ), С, D, F и т.д., обладающих достаточно замкнутыми структурами и локальными свойствами. Такая локальность возможна, если взаимодействие группировок не сильно нарушает их структуры.

Если взаимодействием пренебречь, то гамильтониан системы ((АВ)CDF) может быть представлен в форме

$$\hat{H}((AB)CDF) = \hat{H}((AB)) + \hat{H}(C) + \hat{H}(D) + \hat{H}(F). \quad (2)$$

Уровни энергии тогда отвечают правилу

$$E((AB)CDF) = E((AB)) + E(C) + E(D) + E(F), \quad (3)$$

а собственные функции образуются как произведения

$$\Psi((AB)CDF) = \Psi((AB))\Psi(C)\Psi(D)\Psi(F). \quad (4)$$

Выражения (2) и (3) символические; надо помнить, что имеется много значений энергии и соответствующих собственных функций групп (AB), C, D, F. Эти значения определяются наборами квантовых чисел.

Совокупность построенных таким образом собственных функций (4) образует ортонормированный набор, который позволяет сформировать для молекулярной системы энергетическую матрицу уже с недиагональными элементами, отвечающими взаимодействиям групп (AB), C, D, F между собой. Тогда собственные функции такой молекулярной системы представляются в виде:

$$\Psi = \sum_{\alpha\beta,\gamma,\delta,\varepsilon} a_{\alpha\beta,\gamma,\delta,\varepsilon} \Psi_{\alpha\beta}((AB))\Psi_{\gamma}(C)\Psi_{\delta}(D)\Psi_{\varepsilon}(F), \quad (5)$$

где $a_{\alpha\beta,\gamma,\delta,\varepsilon}$ — постоянные скалярные коэффициенты; индексы $\alpha\beta, \gamma, \delta, \varepsilon$ характеризуют конкретный набор функций для групп (AB), C, D, F.

При малых взаимодействиях между выделенными группами диагональные элементы энергетической матрицы можно принять равными

$$E_{\alpha\beta,\gamma,\delta,\varepsilon} = E_{\alpha\beta}((AB)) + E_{\gamma}(C) + E_{\delta}(D) + E_{\varepsilon}(F), \quad (6)$$

а недиагональные — $\frac{1}{2}(E_{\alpha\beta,\gamma,\delta,\varepsilon} + E_{(\alpha\beta)',\gamma',\delta',\varepsilon'})S_{\alpha\beta,\gamma,\delta,\varepsilon}^{(\alpha\beta)',\gamma',\delta',\varepsilon'}$, где символом S с индексами обозначен интеграл перекрывания комбинирующих собственных функций.

Теперь вернемся к системе, в которой произошла реакция присоединения. Согласно теории химических превращений [2], реакция заключается в переходе от состояния $(AB)_1CDF$ к состоянию $(AB)_2CDF$. Необходимым условием прохождения реакции является наличие очень близких по значениям уровней $E_{\alpha\beta,\gamma,\delta,\varepsilon}^{(1)}$ и $E_{\alpha\beta,\gamma,\delta,\varepsilon}^{(2)}$ (наборы квантовых чисел $\alpha\beta, \gamma, \delta, \varepsilon$ для этих уровней могут быть различными). Пусть это условие выполняется для одного уровня системы $(AB)_1CDF$ и одного уровня системы $(AB)_2CDF$. Достаточное условие — отличие от нуля интеграла перекрывания функций, отвечающих этой паре уровней. Легко видеть, что максимальное значение этого интеграла получится тогда, когда не меняются произведения $\Psi_{\gamma}(C)\Psi_{\delta}(D)\Psi_{\varepsilon}(F)$. Это приводит к тому, что интеграл перекрывания упрощается и становится равным

$$S_{(AB)_1}^{(AB)_2} = \sum_{\alpha\beta,(\alpha\beta)'} a_{\alpha\beta}a_{(\alpha\beta)'}S_{\alpha\beta}^{(\alpha\beta)'}. \quad (7)$$

Конечно, для этого требуется, чтобы перестройка локализовалась в реакционном центре и практически не затрагивала группы C, D, F.

Вывод не изменится, если считать, что в результате случайных вырождений (квазивырождений) условиям резонанса будет отвечать не пара, а несколько близких уровней энергии структур $(AB)_1$ и $(AB)_2$. Тогда скорость реакции можно найти методами, изложенными в работе [8]. Можно показать, что при определенных условиях скорость реакции будет возрастать при увеличении числа резонирующих уровней. Отметим, что процесс по-прежнему будет локализован в реакционном центре и группы C, D, F не играют никакой роли.

Продемонстрируем это на модельном примере (рис. 1). Рассмотрим молекулярную систему, в которой в условиях резонанса находятся 1 уровень структуры $(AB)_1$ и N уровней структуры $(AB)_2$. Параметры молекулярной модели выберем, исходя из типичных для электронно-колебательных состояний сложных молекул значений энергий возбужденных состояний ($E_i \sim 25 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$), интегралов перекрывания функций изомеров ($S_{ij} \sim 10^{-3}$, [2]), вероятностей оптических переходов ($w \sim 10^9 \div 10^{13} \text{ с}^{-1}$) и учитывая условие близости взаимодействующих уровней энергии структур $(AB)_1$ и $(AB)_2$. Примем величины элементов энергетической матрицы

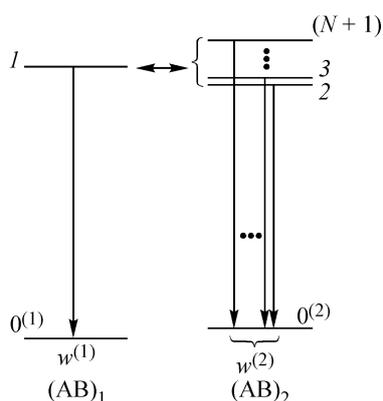


Рис. 1. Схема уровней и переходов модельной молекулярной системы

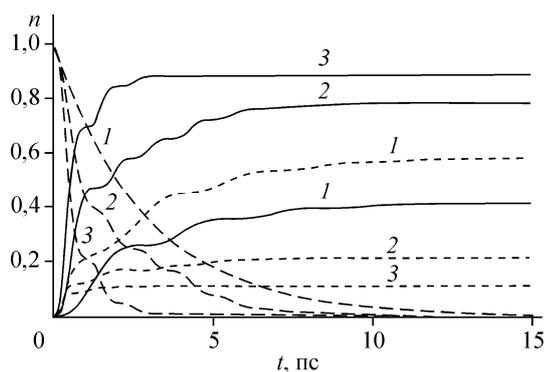


Рис. 2. Кинетика превращения молекулярной системы, в которой в условиях резонанса находятся 1 уровень структуры $(AB)_1$ и N уровней структуры $(AB)_2$.

Зависимость от времени t заселенностей n основных состояний исходной структуры (пунктирная линия), продукта реакции (сплошная) и реакционного (резонансного) состояния (штриховая) при $N = 1$ (1), 5 (2) и 10 (3)

равными $H_{ii} = (25,0 \pm 0,1) \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$, $|H_{ij}| = |H_{ji}| \leq 0,1 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$, $i = 1, \dots, (N+1)$, $j = 2, \dots, (N+1)$; вероятности переходов из возбужденных состояний в основное структур $(AB)_1$ и $(AB)_2$ порядка $w^{(1)} \sim w^{(2)} \sim (1,0 \pm 0,1) \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ (поляризацию и косые переходы между состояниями подсистем не учитываем). Результаты расчетов для модели, отвечающей начальному заселению резонирующего возбужденного уровня 1 структуры $(AB)_1$, приведены на рис. 2. Сопоставление кинетических кривых для случаев $N = 1, 5, 10$ показывает не только ускорение процесса молекулярного превращения $(AB)_1 \rightarrow (AB)_2$ при увеличении N , но и увеличение доли продукта $(AB)_2$ по сравнению с $(AB)_1$. Это хорошо видно на рис. 3, где показана зависимость от N количеств структур $(AB)_1$ и $(AB)_2$ после прохождения реакции, — уменьшение доли структуры $(AB)_1$ (увеличение доли $(AB)_2$) пропорционально $1/N$ при больших числах резонирующих уровней ($N > 2$). Аналогично увеличивается скорость реакции.

Таким образом, простое увеличение числа резонирующих реакционных уровней приводит к ускорению реакции и возрастанию количества продукта.

Теперь рассмотрим случай, когда имеется хотя бы слабое, но все же заметное взаимодействие групп $(AB)_2$ и С, D, F. Для простоты будем считать, что это взаимодействие связано только с взаимодействием групп $(AB)_2$ и С. Тогда при наличии одинаковых по значениям уровней энергии групп $(AB)_2$ и С даже при слабом взаимном влиянии произойдет (ограничимся только парой уровней) полное смешивание соответствующих собственных функций $\Psi_{\alpha\beta}((AB)_2)$ и $\Psi_{\gamma}(C)$ с образованием дублета с функциями

$$\Psi^{\pm}((AB)_2 C) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{\alpha\beta}((AB)_2) \pm \Psi_{\gamma}(C)). \quad (8)$$

Появление слабо расщепленного дублета не отразится на условиях резонанса уровней энергии групп $(AB)_1$ и $(AB)_2$, а вот смешивание функций групп $(AB)_2$ и С приведет к значительным последствиям. Если даже считать, что функции группы $(AB)_1$ не перекрываются с функцией $\Psi_{\gamma}(C)$, то все равно появление дублета приведет к увеличению вероятности молекулярного превращения $(AB)_1 \text{CDF} \rightarrow (AB)_2 \text{CDF}$ в 1,4 раза. Действительно, хотя интеграл перекрывания для каждого уровня дублета уменьшится в $\sqrt{2}$ раз из-за нормировочного коэффициента в функциях (8) $\left(S_{(AB)_1}^{(AB)_2+} = S_{(AB)_1}^{(AB)_2-} = \frac{1}{\sqrt{2}} S_{(AB)_1}^{(AB)_2} \right)$ и соответственно в $\sqrt{2}$ раз уменьшится вероятность реакционного перехода для каждого уровня дублета по сравнению со случаем не взаимодействующих групп $(AB)_2$ и С $\left(w_{(AB)_1}^{(AB)_2+} = w_{(AB)_1}^{(AB)_2-} = \frac{1}{\sqrt{2}} w_{(AB)_1}^{(AB)_2} \right)$, но появление двух ка-

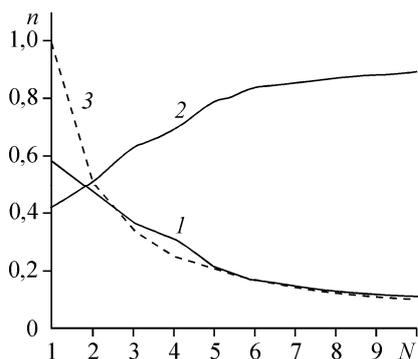


Рис. 3. Зависимость от N количества исходной структуры (1) и продукта реакции (2). Для сравнения показан график зависимости $1/N$ (3)

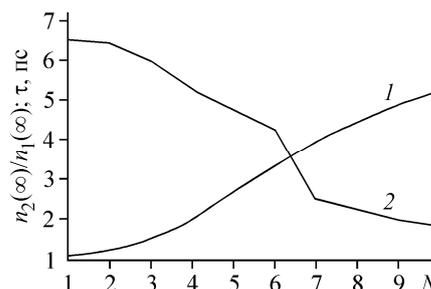


Рис. 4. Изменение относительного выхода продукта $n_2(\infty)/n_1(\infty)$ (1) и времени протекания реакции τ (2) при учете резонансного смешивания функций N взаимодействующих уровней второй подсистемы. За τ принято время, при котором количество продукта достигает 90%-го уровня, т.е. величины $n_2 = 0,9n_2(\infty)$; $n_1(\infty)$ и $n_2(\infty)$ отвечают $t = \infty$

налов реакции через состояния $\Psi^+((AB)_2C)$ и $\Psi^-((AB)_2C)$ дублета даст увеличение суммарной вероятности процесса молекулярного превращения в $\sqrt{2}$ раз: $w_{(AB)_1}^{(AB)_2\pm} = w_{(AB)_1}^{(AB)_2+} + w_{(AB)_1}^{(AB)_2-} = \sqrt{2}w_{(AB)_1}^{(AB)_2}$.

При увеличении размеров молекулярной системы $(AB)_2CDF$ количество случайно вырожденных уровней будет неизбежно расти, возникнут смешивания функций групп $(AB)_2$ и C, D, F и т.д., что отразится в увеличении количества каналов реакции N с одинаковой по порядку величины ($\sim 1/\sqrt{N}$) вероятностью перехода в каждом. В этом случае можно ожидать, что при определенных условиях суммарная вероятность процесса молекулярного превращения будет увеличиваться приблизительно в \sqrt{N} раз.

Покажем это на примерах модельных расчетов.

Рассмотрим ту же молекулярную модель (см. рис. 1). Будем полагать элементы энергетической матрицы равными: $H_{ii} = (25,0 \pm 0,1) \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$, $i = 1, \dots, (N+1)$, $|H_{12}| = |H_{21}| \leq 0,01 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ — взаимодействие реакционных уровней групп $(AB)_1$ и $(AB)_2$, $|H_{2j}| = |H_{j2}| \leq 0,01 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$, $j = 3, \dots, (N+1)$ — взаимодействие ("неракционное", внутри второй подсистемы) уровней групп $(AB)_2$ и $C, (AB)_2$ и $D, (AB)_2$ и F и т.д.; N — количество уровней групп C, D, F и т.д., с которыми резонансно взаимодействует реакционный уровень группы $(AB)_2$. Вероятности переходов из возбужденных состояний в основное структур $(AB)_1$ и $(AB)_2$ примем такими же, как и в рассмотренном выше примере, т.е. порядка $w^{(1)} \sim w^{(2)} \sim (1,0 \pm 0,1) \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$, и также не учитываем поляризацию и косые переходы между состояниями подсистем.

Это слабое взаимодействие уровней второй подсистемы приводит к смешиванию (почти полному, резонансному, типа выражения (8)) соответствующих функций и, как следствие, появлению ненулевых элементов $H_{1j}, H_{j1}, j = 2, \dots, (N+1)$ в преобразованной энергетической матрице после перехода к базисным функциям, отвечающим невзаимодействующим уровням подсистемы $(AB)_2CDF$, путем диагонализации соответствующего блока матрицы H . При этом элементы $H_{ij}, H_{ji}, i, j = 2, \dots, (N+1)$ станут равными нулю. Матричные элементы взаимодействия $H_{1j} = H_{j1} \neq 0, j = 2, \dots, (N+1)$ определяют реакционное преобразование молекулы. Кинетические кривые, отвечающие молекулярному превращению системы, аналогичны по виду полученным для рассмотренного выше модельного примера (см. рис. 2), поэтому мы их здесь не приводим, а обратим внимание на другие важнейшие характеристики. С ростом количества взаимодействующих уровней N существенно увеличивается выход продукта и скорость реакции. На рис. 4 приведены иллюстрирующие этот эффект кривые зависимости от N относительного выхода продукта $n_2(\infty)$ по сравнению с количеством исходного вещества $n_1(\infty)$ после прохождения реакции ($t = \infty$) и времени протекания реакции τ (90%), определяемого как время t , при котором количество продукта достигает 90%-го уровня, т.е. величины $n_2 = 0,9n_2(\infty)$. Харак-

терно, что эти зависимости качественно (полуколичественно) отвечают увеличению суммарной вероятности молекулярного превращения, пропорциональному \sqrt{N} , как и отмечалось выше. Действительно, из рис. 4 хорошо видно, что, например, ускорение реакции при увеличении N от 1 до 10 равно $\frac{\tau(N=1)}{\tau(N=10)} \approx 3,5 \cdot (\sqrt{10} \approx 3,2)$, а увеличение продукта —

$\left(\frac{n_2(\infty)}{n_1(\infty)}\right)_{N=10} / \left(\frac{n_2(\infty)}{n_1(\infty)}\right)_{N=1} \approx 4,7$, что близко к значению 5,5, отвечающему зависимости

$n_1(\infty) = 1 - n_2(\infty) \sim 1/\sqrt{N}$. Варьирование величин параметров молекулярной модели в широкой области значений, но с учетом выполнения условия резонанса не меняет получающейся качественной картины кинетики процесса и эффекта роста скорости реакции и выхода продукта с увеличением количества молекулярных групп С, D, F и т.д. (уровней), резонансно взаимодействующих с реакционным центром (АВ).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, доказано, что внутримолекулярный резонанс может служить фактором увеличения скорости реакции при сохранении локальности процессов в реакционном центре. Полученный результат сходен с тем, который возникает при снижении порога активации или действии внешнего катализатора. По аналогии, с учетом подобия внешних проявлений, этот эффект можно назвать внутримолекулярным резонансным катализом.

Отмеченный эффект показывает, что реакции в малых и крупных молекулах могут идти с разными скоростями несмотря на то, что свойства реакционного центра не меняются и сохраняется высота энергетического барьера. При этом, также подчеркнем, принцип близкодействия выполняется.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грибов Л.А., Баранов В.И., Дементьев В.А. // Изв. АН. Сер. хим. – 2006. – № 8. – С. 1267.
2. Грибов Л.А., Баранов В.И. Теория и методы расчета молекулярных процессов: спектры, химические превращения и молекулярная логика. – М.: КомКнига, 2006.
3. Малер Г., Кордес Ю. Основы биологической химии. – М.: Мир, 1970.
4. Платэ Н.А., Литманович А.Д., Ноа О.В. Макромолекулярные реакции. – М.: Химия, 1977.
5. Мецлер Д. Биохимия. Т. 1-3. – М.: Мир, 1980.
6. Уайт А., Хендлер Ф., Смит Э. и др. Основы биохимии. Т. 1-3. – М.: Мир, 1981.
7. Страйер Л. Биохимия. Т. 1-3. – М.: Мир, 1985.
8. Грибов Л.А., Баранов В.И. // Журн. структур. химии. – 2009. – 50, № 1. – С. 16.