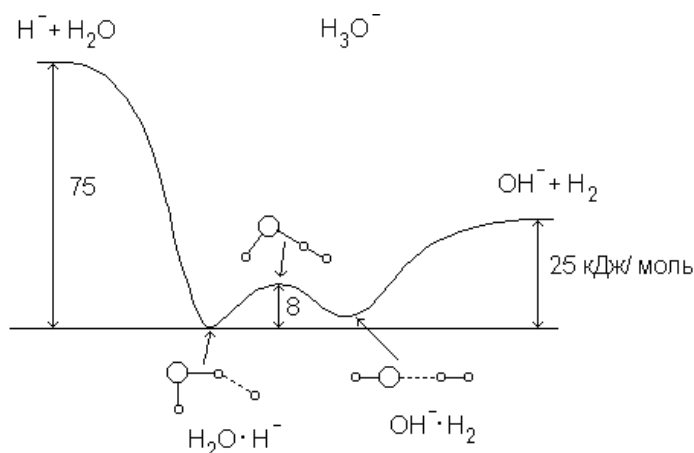
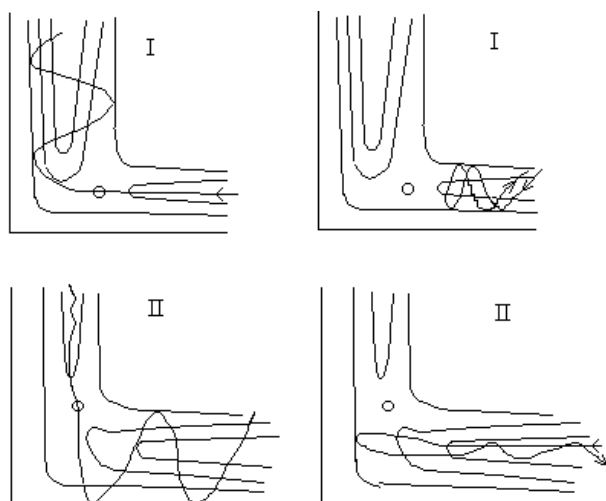


Углубление на вершине потенциального барьера означает образование более или менее стабильного промежуточного состояния. Вообще говоря, такие случаи возможны, но не для данной системы. Внизу пример с минимумом.



#### Свойства ППЭ. Ранние и поздние седловые точки.

Для термoneйтральных реакций типа  $\text{A} + \text{BC}$  и  $\text{AB} + \text{CD}$  были рассмотрены принципиально 2 типа поверхности ПЭ: седловая точка сдвинута на  $0,3 \text{ \AA}$  в сторону исходных (I) или конечных (II) веществ. Такие поверхности называют ППЭ с ранним и поздним барьером или ППЭ притяжения и отталкивания соответственно. Для ППЭ типа I наиболее эффективно движение по минимуму потенциальной поверхности, продукты получают колебательно возбужденные. Основную роль в активации играет трансляционная энергия. Колебательное возбуждение исходных веществ неэффективно, даже, если колебательное возбуждение в два раза больше активационного барьера. Дело в том, что импульс колебательного движения перпендикулярен пути реакции. (Экзо термическая реакция  $\text{Na} + \text{Cl}_2$ ). Для ППЭ типа (II): поздняя седловая точка, отталкивание, ситуация противоположная. В активации более эффективна колебательная составляющая. Пример - реакция  $\text{Cl} + \text{HI}$ .

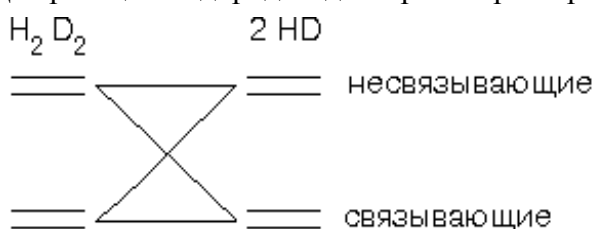


#### Симметрия ППЭ.

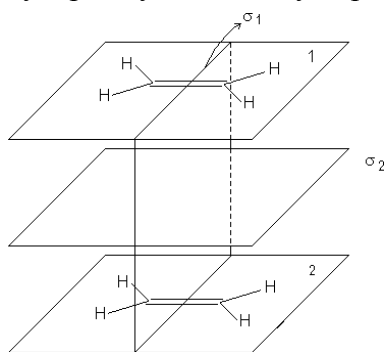
Если в молекуле есть эквивалентные атомы, группы, то возникает симметрия структуры. Но при этом энергия на ППЭ не должна меняться. Операции симметрии не меняют энергии. Но

симметрия ППЭ будет равна максимальной допустимой симметрии молекулы. Реально не обязательно молекула имеет максимально допустимую симметрию. Тогда на ППЭ будет несколько эквивалентных минимумов. Аммиак - правильная пирамида. Два минимума: пирамида и вывернутая пирамида. Плоская конфигурация выше по энергии. Операции симметрии сохраняются при изменении энергии. Орбитали по типу симметрии (симметричные и антисимметричные) при изменении энергии не меняются и не пересекаются. Пересечение приводит к большому потенциальному барьеру.

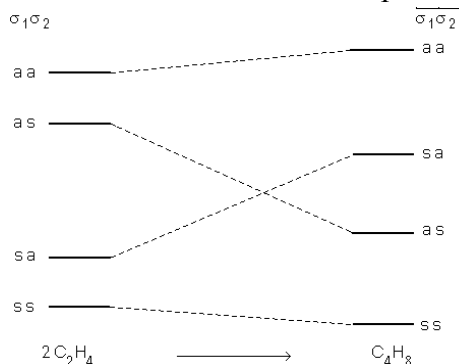
Для реакции водорода с дейтерием при образовании HD график орбиталей:



За счет пересечения активационный барьер 123 ккал/ моль. Поэтому реакция идет по атомно-молекулярному механизму. Пример: димеризация этилена.



Указаны плоскости симметрии  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ . В продукте плоскости сохраняются.



Индексы: sa (симметрична в плоскости 1 и антисимметрична в плоскости 2). Отсюда понятно, что образование циклобутadiена приведет к возбужденной молекуле (нарушение порядка заполнения орбиталей), т.е. должен быть высокий барьер. Катализатор снимает запрет по симметрии (правило Вудварда-Хофмана).