

§ 3.2. Внутреннее вращение и поворотная изомерия

Классическая органическая химия считала свободным вращение атомных групп вокруг единичных связей. Любые конформации, например, этана $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$, возникающие в результате внутренних поворотов, имеют одинаковую энергию; изменение

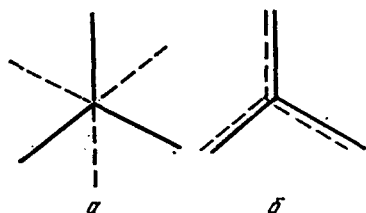


Рис. 3.1. Расположение С—Н-связей этана в транс- (а) и цис- (б) конформациях. Проекция на плоскость, перпендикулярную С—С-связи

угла поворота не требует затраты энергии. Некоторые из конформаций этана изображены на рис. 3.1.

Однако исследования термодинамических свойств этана и других соединений с единичными связями, а также структурные исследования, проведенные методами спектроскопии, ЯМР и т. д., показали, что внутреннее вращение почти всегда несвободно. Молекула этана имеет минимум энергии в транс-, или скрещен-

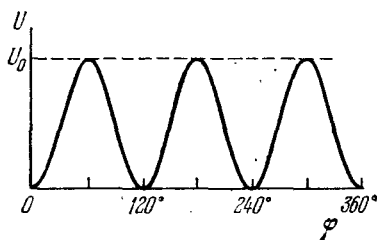


Рис. 3.2. Зависимость потенциальной энергии внутреннего вращения в этане от угла поворота

ной, конформации (рис. 3.1, а) и максимум в цис-, или затененной, конформации. Для поворота вокруг С—С-связи на 120° , т. е. для перехода из одной транс-конформации в другую, ей тождественную, нужно преодолеть энергетический барьер, равный $12\,200$ Дж/моль. Для этана, а также для других молекул с осевой симметрией C_3 зависимость потенциальной энергии молекулы от угла поворота φ можно приближенно представить формулой

$$U = \frac{1}{2}U_0(1 - \cos 3\varphi), \quad (3.9)$$

где U_0 — высота потенциального барьера (рис. 3.2). Значение U_0 возрастает при замене атомов Н в этане на более объемистые атомы и группы и уменьшается при удлинении оси вращения (ср. $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$, $\text{H}_3\text{C}-\text{SiH}_3$, $\text{H}_3\text{Si}-\text{SiH}_3$). Некоторые экспериментальные значения U_0 приведены в табл. 3.1.

Потенциальная энергия внутреннего вращения определяется слабыми взаимодействиями валентно несвязанных атомов и групп

(в этане это взаимодействие атомов Н одной группы CH_3 с атомами Н другой группы CH_3). Строгий квантовомеханический расчет величины U_0 затруднителен, так как она много меньше суммарной энергии химических связей в молекуле и определяется как малая разность двух больших величин — полных энергий молекулы в *цис*- и *транс*-конформациях. Барьер возникает вследствие отталкивания валентно несвязанных атомов и взаимодействия связей, примыкающих к оси вращения (эффект ориен-

Т а б л и ц а 3.1. Высоты энергетических барьеров внутреннего вращения

| Молекула | кДж моль | ккал моль | Молекула | кДж моль | ккал моль |
|---|-------------|--------------|---|-------------|--------------|
| $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ | 12,2 | 2,9 | $\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$ | 4,6 | 1,1 |
| $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ | 14,3 | 3,4 | $\text{H}_3\text{C}-\text{OCH}_3$ | 11,3 | 2,7 |
| $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | 16,4 | 3,9 | $\text{H}_3\text{C}-\text{SH}$ | 5,5 | 1,3 |
| $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ | 18,5 | 4,4 | $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ | 8,4 | 2,0 |
| $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{F}$ | 13,9 | 3,3 | $\text{H}_3\text{C}-\text{SiH}_3$ | 7,1 | 1,7 |
| $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$ | 15,5 | 3,7 | $\text{H}_3\text{Si}-\text{SiH}_3$ | 4,2 | 1,0 |
| $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$ | 15,1 | 3,6 | $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ | 0 | 0 |

тации связей). И то, и другое делает более устойчивой *транс*-конформацию (принцип скрещенных связей). Межатомное отталкивание можно оценить, зная характерные зависимости энергии межмолекулярного взаимодействия от расстояний между молекулами для модельных веществ (см. с. 64). Труднее определить эффект ориентации связей. Грубую оценку можно получить, считая, что в этане из-за малого ван-дер-ваальсова радиуса атома водорода $U(\varphi)$ целиком определяется эффектом ориентации и что у производных этана этот эффект тот же. Тогда получаем для производных этана

$$U(\varphi) = 1/2 U_{\text{от}}(1 - \cos 3\varphi) + \sum_{i,j} U(r_{ij}); \quad (3.10)$$

$U(r_{ij})$ — энергия ван-дер-ваальсовых взаимодействий валентно несвязанных атомов i и j , находящихся на расстоянии r_{ij} друг от друга. Ясно, что r_{ij} зависит от φ .

Если связи не полярны, то $U(r_{ij})$ складывается из энергии дисперсионных сил (с. 56) и энергии отталкивания.

Если взаимодействуют полярные молекулы или группы, обладающие дипольными моментами, то кроме дисперсионных сил действуют электростатические — ориентационные и индукционные (с. 55, 56).

Все три вида сил одинаковым образом зависят от расстояния — соответствующие энергии обратно пропорциональны r^6 . Энергии ван-дер-ваальсова отталкивания еще сильнее зависят от расстояния, так как отталкивание существенно больше на малых расстояниях. Приближенно можно считать, что энергия отталкива-

ния обратно пропорциональна r^{12} . Полную энергию ван-дер-ваальсовых взаимодействий атомов, молекул или групп можно представить формулой

$$U(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6}; \quad (3.11)$$

$U(r)$ — потенциал «6-12» Леннарда-Джонса. На рис. 3.3 показана форма соответствующей кривой. Энергия взаимодействия минимальна и равна $-B^2/4A$ на расстоянии $r_0 = (2A/B)^{1/6}$. Потенциал (3.11) является эмпирическим. Предложены и другие

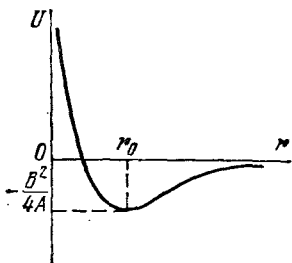


Рис. 3.3. Зависимость потенциальной энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия от межмолекулярного расстояния

потенциалы, в частности, отталкивание можно представить экспонентой $A \exp(-ar)$. Этим вводится еще один эмпирический параметр.

В табл. 3.2 представлены константы потенциала Леннарда-Джонса для некоторых пар атомов.

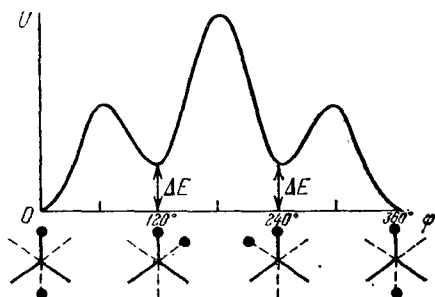
Т а б л и ц а 3.2. Константы потенциала Леннарда-Джонса

| АТОМЫ | $B \cdot 10^6,$ | $A \cdot 10^{12},$ | $r_0,$ нм | АТОМЫ | $B \cdot 10^6,$ | $A \cdot 10^{12},$ | $r_0,$ нм |
|-------|------------------------------|-------------------------------|-----------|-------|------------------------------|-------------------------------|-----------|
| | кДж | кДж | | | кДж | кДж | |
| | МОЛЬ \cdot НМ ⁶ | МОЛЬ \cdot НМ ¹² | | | МОЛЬ \cdot НМ ⁶ | МОЛЬ \cdot НМ ¹² | |
| НН | 197,4 | 18,9 | 0,24 | CN | 1537,2 | 907,2 | 0,32 |
| СС | 1554,0 | 1204,2 | 0,34 | СН | 537,6 | 159,6 | 0,29 |
| NN | 1524,6 | 676,2 | 0,31 | НО | 1533,0 | 642,6 | 0,31 |
| ОО | 1541,4 | 609,0 | 0,30 | НО | 520,8 | 105,0 | 0,27 |
| СО | 1541,4 | 861,0 | 0,32 | НН | 525,0 | 113,4 | 0,28 |

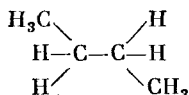
В основе вычислений энергии внутреннего вращения лежит предположение о том, что внутримолекулярные невалентные взаимодействия имеют тот же характер, что и межмолекулярные. В частности, Китайгородский развил для этих целей метод атом — атом потенциалов, ранее разработанный им же для расчета энергий молекулярных кристаллов. В качестве эмпирических параметров используются равновесные расстояния между валентно несвязанными атомами r_0 . Кроме того, учитывается, что в молекулах потенциалы не имеют сферической симметрии — так, равновесный радиус одновалентного атома зависит от угла, обра-

зуюемого этим радиусом и валентной связью. Этим вводится еще один эмпирический параметр. Лучшие результаты, однако, дает учет не атом-атомных, а *связь-связевых взаимодействий*. Мы вернемся к рассмотрению конформаций молекул в следующей главе.

Рис 3.4. Зависимость потенциальной энергии внутреннего вращения в *n*-бутане от угла поворота



Если молекула, в отличие от этана, не имеет аксиальной симметрии, кривая $U(\varphi)$ уже не может быть описана формулой типа (3.9). Так, например, для молекулы *n*-бутана



кривая зависимости внутренней энергии от угла поворота φ вокруг центральной связи С—С имеет форму, показанную на рис. 3.4. Имеются три минимума энергии: первый наиболее глубокий (при 0 и 360°) отвечает *транс*-конформации, два других одинаковой глубины — конформациям, получаемым поворотом из *транс*-положения одной группы C_2H_5 относительно другой группы C_2H_5 на 120 и -120° . Эти конформации называются свернутыми или *гош*-конформациями.

Очевидно, что молекулы, характеризующиеся несколькими неэквивалентными минимумами энергии $U(\varphi)$, существуют именно в этих состояниях, переходя из одной конформации в другую со скоростью, определяемой высотой барьера, разделяющего минимумы. Равновесные числа молекул *n*-бутана в *транс*- (N_t) и свернутых вправо и влево на 120° конформациях (N_d и N_l) легко вычисляются по закону распределения Больцмана:

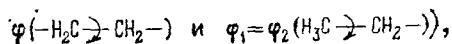
$$N_t = N \frac{1}{1 + 2 \exp(-\Delta E/RT)}, \quad N_d = N_l = N \frac{\exp(-\Delta E/RT)}{1 + 2 \exp(-\Delta E/RT)}, \quad (3.12)$$

где ΔE — разность энергии минимумов (рис. 3.4). Очевидно, что $N_t + N_d + N_l = N$ — полное число молекул. Вещество представляет собой динамическую смесь конформаций, которые называют по-разному: *поворотными изомерами*, *ротамерами*, *конформерами*. Состав термодинамически равновесной смеси определяется разностью энергий ротамеров ΔE и температурой. При $T \rightarrow \infty$ число

молекул $N_t = N_d = N_l = N/3$; при понижении T до температуры плавления вещество кристаллизуется в форме одного наиболее устойчивого ротамера и формулы (3.12) становятся неприменимыми.

При высотах барьеров порядка десяти кДж/моль время поворотной изомеризации, т. е. время превращения одного ротамера в другой, имеет порядок 10^{-10} с. К такой оценке приводит расчет на основе теории абсолютных скоростей реакций (см. § 6.1). Следовательно, ротамеры нельзя разделить. Их наличие и доля устанавливаются путем изучения физических и химических свойств смеси ротамеров. Пространственное строение ротамеров различно, соответственно различаются и их колебательные спектры. За время жизни ротамера происходят сотни и тысячи колебаний (с частотами порядка $10^{12} - 10^{13}$ с $^{-1}$) — ротамер успевает «выдать» свой спектр. Действительно, существование поворотной изомерии было впервые установлено Кольраушем с помощью спектров комбинационного рассеяния. Отношение интенсивностей спектральных линий, отвечающих различным ротамерам, зависит от их содержания в смеси в соответствии с формулами (3.12). Следовательно, ΔE можно определить по температурному ходу интенсивностей спектральных линий. Так, для *n*-бутана найдено $\Delta E \approx 2,5$ кДж/моль.

Информацию о ротамерии получают также с помощью радиочастотной спектроскопии, ЯМР, электронографии, измерения дипольных моментов и т. д. Теоретический расчет величин ΔE проводится, естественно, теми же методами, что и расчет барьеров (с. 93). Если энергия системы зависит от нескольких углов (в случае *n*-бутана от углов



то вычисляется уже не кривая типа рис. 3.4, а многомерная энергетическая поверхность $U(\varphi, \varphi_1, \varphi_2, \dots)$ — своего рода геодезическая карта. Мы познакомимся с такими поверхностями при рассмотрении конформаций белков.

Подчеркнем принципиальное различие между конформациями и конфигурациями молекул. Переход из одной конформации в другую происходит в результате внутренних поворотов вокруг единичных связей. Конфигурация при этом не меняется. Напротив, для изменения конфигурации необходимы разрывы ковалентных связей и новое их образование. Пример различных конфигураций — зеркальные антиподы хиральных молекул (см. рис. 2.10).

Изучение поворотной изомерии и изомеризации, т. е. конформаций и конформационных превращений, приобрело большое значение в органической и биоорганической химии. Главные особенности физического поведения синтетических и биологических макромолекул связаны с их конформационными свойствами.