

## MOLECULES AS DYNAMIC SYSTEMS

G. V. GIRICHEV,  
N. I. GIRICHEVA

*General features of non-rigid molecules are discussed. The different types of intramolecular rearrangements are considered such as permutational and rotational isomerism and intramolecular tautomerism.*

**Даны общие представления о нежестких молекулах. Рассмотрены различные виды проявления нежесткости молекул: политопные перегруппировки, внутреннее вращение, внутримолекулярная таутомерия.**

## МОЛЕКУЛЫ КАК ДИНАМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

Г. В. ГИРИЧЕВ, Н. И. ГИРИЧЕВА

Ивановский государственный  
химико-технологический университет

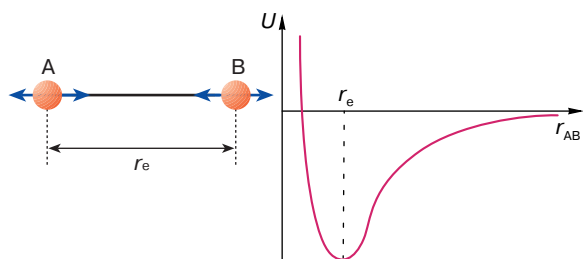
### ВВЕДЕНИЕ

Непрерывное, никогда не прекращающееся движение характерно для мира атомов и молекул. Наглядным примером тому может служить броуновское движение маленькой твердой частицы, взвешенной в воде. Ее хаотические скачки из стороны в сторону вызваны ударяющимися о нее молекулами воды, которые непрерывно и хаотически перемещаются, участвуя в тепловом движении. В свою очередь, атомы, составляющие молекулу, непрерывно совершают сложные движения относительно центра масс молекулы. Характер и интенсивность этого движения во многом определяют свойства вещества в тех или иных условиях.

Используем для описания внутримолекулярных движений хорошо знакомое старшеклассникам понятие потенциальной энергии, в частности энергии кулоновского притяжения и отталкивания.

При образовании молекулы атомы утрачивают свою индивидуальность за счет формирования химических связей и их электронные оболочки претерпевают сильные изменения. Для точного описания свойств молекулы ее удобнее рассматривать как систему из непрерывно колеблющихся ядер, а также электронов, которые быстро движутся вокруг ядер, создавая электронное облако. При этом оказывается, что молекулярные характеристики определяются потенциальной энергией  $U$  взаимодействия ядер и электронов (это взаимодействие заключается главным образом в кулоновском притяжении между ядрами и электронами и в отталкивании ядер и соответственно электронов друг от друга).

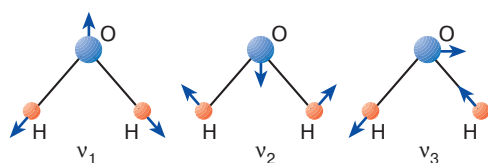
Для молекул каждого вещества существует такое расположение ядер атомов, при котором потенциальная энергия молекулы  $U$  минимальна. Это расположение соответствует равенству сил притяжения и отталкивания и называется равновесным. Однако ядра вследствие колебаний постоянно перемещаются около положений равновесия. Проще всего изобразить колебательное движение двухатомной молекулы, при котором ядра движутся вдоль одной линии, но всегда в противоположных направлениях, оставляя неподвижным центр масс молекулы (рис. 1). Так же как и при колебаниях обычного маятника, потенциальная энергия  $U$  молекулы будет минимальна, когда ядра проходят положение равновесия (расстояние между ядрами равно  $r_e$ ), и возрастает при удалении их от положения равновесия.



**Рис. 1.** Форма колебаний и потенциальная кривая двухатомной молекулы

Поскольку потенциальная энергия молекулы является функцией лишь одной координаты – расстояния между ядрами, эту зависимость можно выразить потенциальной кривой  $U(r)$  (см. рис. 1).

В многоатомных молекулах колебательное движение выглядит достаточно сложно, но его можно разложить на  $3N-6$  (или  $3N-5$ , если молекула линейна) составляющих, каждое из которых имеет свою форму колебаний простого вида. Например, колебания молекулы  $H_2O$  определяются совокупностью трех форм, которым соответствуют частоты колебаний  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  и  $\nu_3$ , измеренные экспериментально. При этом для каждой из форм зависимость потенциаль-

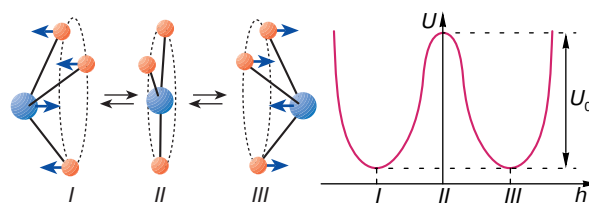


ной энергии молекулы может быть выражена кривой, по смыслу аналогичной представленной на рис. 1. В целом потенциальная энергия многоатомной молекулы оказывается зависящей от нескольких геометрических параметров (межъядерных расстояний, валентных углов, углов внутреннего вращения, определяющих поворот одних фрагментов молекулы относительно других). То есть эта зависимость может быть графически представлена в виде некоторой поверхности, каждая точка которой соответствует потенциальной энергии молекулы при данных значениях геометрических параметров. Такая поверхность получила название потенциальной и является важнейшей характеристикой молекулы. Анализируя потенциальную поверхность, можно составить представление о характере движения атомов в молекуле при разных условиях. Например, если смещения ядер при колебаниях по всем  $3N-6$  формам малы по сравнению с величинами межъядерных расстояний, то молекулу считают жесткой. Потенциальная поверхность такой молекулы имеет один глубокий минимум с крутыми стенками. Примером являются такие многоатомные молекулы,

как  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ . Если потенциальная поверхность молекулы имеет несколько неглубоких минимумов, разделенных невысокими потенциальными барьерами, либо достаточно протяженную пологую область вблизи минимума, такую молекулу относят к классу нежестких. Нежесткие молекулы в процессе внутримолекулярного движения способны существенно изменять свою геометрическую форму. Рассмотрим примеры структурной нежесткости молекул.

## ПИРАМИДАЛЬНАЯ ИНВЕРСИЯ

На рис. 2 показана схема движения атомов при деформационном колебании четырехатомной молекулы  $MX_3$ . Молекула из одной пирамидальной конфигурации (I) переходит в другую (III), преодолевая потенциальный барьер  $U_0$ , соответствующий плоскому расположению всех четырех атомов молекулы (II). Здесь же приведен график изменения потенциальной энергии молекулы в зависимости от координаты пирамидальной инверсии, которая мо-



**Рис. 2.** Пирамидальная инверсия в молекулах  $MX_3$  и график изменения потенциальной энергии молекулы в зависимости от высоты пирамиды

жет быть представлена высотой пирамиды. Величина барьера пирамидальной инверсии  $U_0$  зависит от природы как центрального атома, так и лигандов. Например, для молекулы  $NH_3$  величина барьера составляет 24,7 кДж/моль, а при замене H на F (молекула  $NF_3$ ) барьер пирамидальной инверсии достигает 251,7 кДж/моль. Столь высокий барьер  $U_0$  практически исключает пирамидальную инверсию и позволяет рассматривать молекулу  $NF_3$  как жесткую. Наоборот, замена одного из атомов H в молекуле  $NH_3$  на Li резко уменьшает  $U_0$ , увеличивая частоту инверсионного перехода. Высота барьера связана со средним временем жизни пирамидальной конфигурации  $\tau$ . Чем больше величина  $U_0$ , тем дольше молекула находится в одном из минимумов потенциальной поверхности. Например, в ряду гидридов элементов подгруппы азота величина  $\tau$  возрастает, что свидетельствует об увеличении потенциального барьера пирамидальной инверсии в ряду  $NH_3$ — $AsH_3$ :

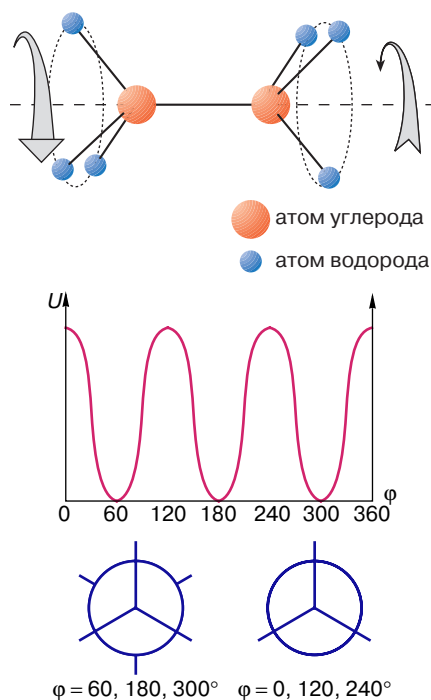
Молекула	$NH_3$	$PH_3$	$AsH_3$
$\tau$	$2,5 \cdot 10^{-11}$ с	$2,3 \cdot 10^{-6}$ с	1,4 ч

## ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ

Этот тип структурной нежесткости заключается во вращении фрагментов молекулы вокруг соединяющей их химической связи. Классическим примером молекулы с внутренним вращением является молекула этана. Потенциальная энергия молекулы изменяется при изменении угла поворота одной метильной группы относительно другой (рис. 3). Потенциальный барьер внутреннего вращения  $U_0$  характеризует энергию, необходимую для перехода от устойчивой заторможенной (шахматной) конфигурации  $C_2H_6$  к нестабильной заслоненной конфигурации. Шахматная конфигурация оказывается выгоднее заслоненной из-за меньшего отталкивания атомов водорода.

В общем случае число максимумов и минимумов потенциальной функции внутреннего вращения (при изменении угла вращения от 0 до  $2\pi$ ) зависит от числа и типа атомов, входящих во вращающиеся группы. Так, для молекулы этана эта функция имеет три минимума (см. рис. 3), а для перекиси водорода  $H_2O_2$  имеется только два минимума при  $\varphi \approx 60^\circ$  и  $360^\circ - 60^\circ = 300^\circ$ , если  $\varphi = 0^\circ$  отвечает *цис*-конформации молекулы. При этом минимум для *цис*-конформации выше, чем для *транс*-конформации.

Внутреннее вращение может быть практически свободным и заторможенным. Первое возникает в



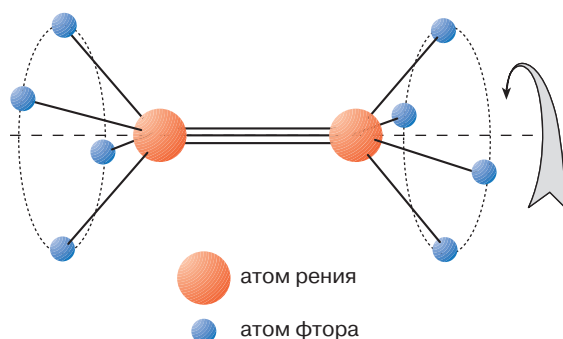
**Рис. 3.** Схема внутреннего вращения в молекуле этана. Зависимость потенциальной энергии молекулы этана от взаимного положения метильных групп

случае, когда  $U_0 < kT$ , то есть когда величина тепловой энергии  $kT$  превышает величину барьера  $U_0$ . При этом возможна любая ориентация одной вращающейся группы относительно другой. При  $U_0 \approx kT$  возникает заторможенное вращение с преимущественным нахождением молекулы в наиболее выгодной по энергии конформации (то есть обладающей наименьшей энергией). Наконец, при  $U_0 \gg kT$  внутреннего вращения нет.

Если внутреннее вращение совершается вокруг оси, которая не является осью симметрии вращающейся группы, то на графике потенциальной функции появляются несколько разных по глубине минимумов, соответствующих поворотным изомерам. Чем ниже энергия изомера, тем он более устойчив. При не слишком высоких потенциальных барьерах между изомерами последние находятся в термодинамическом равновесии с преобладанием в смеси более устойчивого изомера. Если же высота барьеров намного больше тепловой энергии  $kT$ , то поворотные изомеры могут существовать как индивидуальные вещества и фактически рассматриваться как жесткие молекулы.

Известно, что барьер вращения вокруг двойной связи  $C=C$  настолько велик, что изомеры удается выделить в отдельную фазу (например, *цис*- и *транс*-изомеры дифтордихлорэтилена). Наличие же тройной связи, по-видимому из-за ее цилиндрической симметрии, не вносит дополнительных затруднений во внутреннее вращение. На рис. 4 показана схема внутреннего вращения в молекуле  $Re_2F_8$ . Молекулу можно представить как состоящую из двух симметричных волчков (групп  $ReF_4$ ), соединенных друг с другом тройной химической связью  $Re \equiv Re$ .

Исходя из симметрии групп  $ReF_4$ , можно заключить, что потенциальная функция внутреннего вращения имеет четыре минимума. При этом потенциальный барьер на пути перехода из одного минимума в другой составляет всего несколько кДж/моль и начиная с температур около  $300^\circ C$  и



**Рис. 4.** Схема внутреннего вращения в молекуле  $Re_2F_8$

выше вращение групп  $\text{ReF}_4$  можно считать практически свободным.

### ПОЛИТОПНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ

Этот тип перегруппировок получил свое название от греческих слов *polys* – многочисленный и *topos* – место. При политопных перегруппировках лиганды  $L$  (группы атомов или просто атомы), расположенные вокруг центрального атома молекулы, обмениваются местами. Строение таких молекул можно представить в виде координационных полиэдров  $\text{ML}_n$ , в которых лиганды располагаются в вершинах какого-либо полиэдра, а атом  $M$  – в его центре. Простыми представителями полиэдров являются, например, тетраэдр ( $n = 4$ ), тригональная бипирамида ( $n = 5$ ), октаэдр ( $n = 6$ ). Рассмотрим некоторые из таких перегруппировок.

**Молекулы  $\text{ML}_4$ , диагональный твист (twist – изгиб, поворот).** В процессе политопной перегруппировки геометрическое строение молекулы  $\text{ML}_4$  изменяется от тетраэдрического до квадратного. При этом атомы лигандов движутся по диагоналям грани куба, как показано на рис. 5.

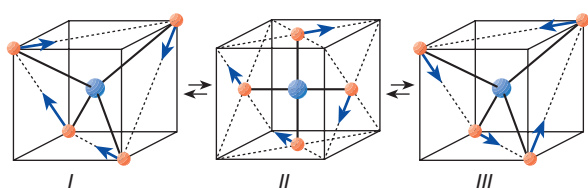


Рис. 5. Схема политопной перегруппировки (диагональный твист) в соединениях типа  $\text{ML}_4$  (I и III – тетраэдрическая структура, II – структура квадрата)

**Молекулы  $\text{ML}_5$ , псевдовращение Берри** (автор предложенного механизма). Политопная перегруппировка связывает тригональную бипирамиду с тетрагональной пирамидой (рис. 6).

В основном политопе – тригональной бипирамиде (I) – имеются две группы неэквивалентных по симметрии атомов: 1 и 2 – аксиальные, 3, 4 и 5 – экваториальные атомы. В результате движения атомов, изображенного на рис. 6, молекула меняет форму, постепенно превращаясь в тетрагональную

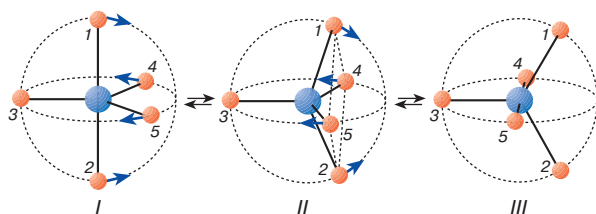


Рис. 6. Механизм псевдовращения по Берри в пятикоординационных комплексах

пирамиду (II), а затем снова в тригональную бипирамиду (III), как бы поворачиваясь при этом на  $90^\circ$ . Именно по этой причине рассматриваемая политопная перегруппировка получила название “псевдовращение”. Однако такая перестройка происходит не за счет вращения молекулы как целого, а является следствием обмена аксиальных и экваториальных лигандов. Потенциальная функция псевдовращения имеет минимумы, соответствующие конфигурациям тригональной бипирамиды, и максимумы при конфигурациях тетрагональной пирамиды. Число точек экстремума на графике функции  $U$  определено числом возможных перестановок атомов  $L$ , поскольку в процессе псевдовращения каждый из пяти атомов  $L$  постоянно переходит из экваториального в аксиальное положение и наоборот. Высота барьера псевдовращения зависит как от природы центрального атома, так и лигандов:

	$\text{PF}_5$	$\text{SbCl}_5$	$\text{NbCl}_5$	$\text{TaCl}_5$	$\text{TaBr}_5$
$U_0$ (кДж/моль)	14	8	6	5	2

Если один из атомов галогена замещен на более объемный лиганд (примером может служить молекула  $(\text{CH}_3)_2\text{NPF}_4$ ), то барьер псевдовращения, как правило, остается прежним, однако этот лиганд оказывается жестко закрепленным в экваториальной плоскости.

### ПСЕВДОВРАЩЕНИЕ В МОЛЕКУЛАХ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Рассмотрим молекулу циклопентана  $(\text{CH}_2)_5$ , имеющую неплоское строение циклического углеродного остова, образно называемое конвертом. На рис. 7 показана схема псевдовращения в этой молекуле. За счет колебаний метиленовых групп  $\text{CH}_2$  вверх и вниз атомы  $C$  поочередно выходят из плоскости, в которой лежат оставшиеся атомы  $C$ . Формально псевдовращение напоминает вращение молекулы как целого вокруг оси, проходящей

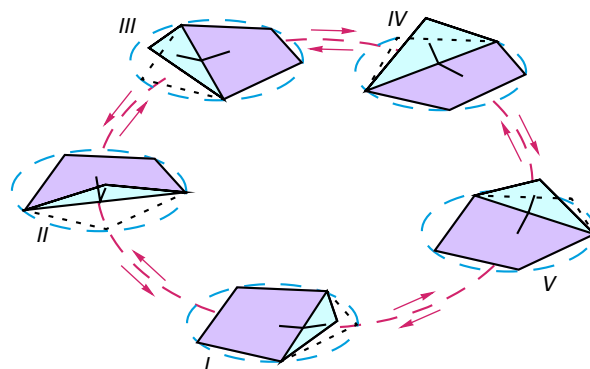


Рис. 7. Схема псевдовращения в молекуле циклопентана

перпендикулярно плоскости четырех атомов углерода. Однако этот процесс обусловлен колебательным движением групп атомов. Поскольку потенциальный барьер  $U_0$  мал, то псевдовращение молекулы протекает практически свободно даже при комнатной температуре.

## МИГРАЦИЯ КАТИОНА ВОКРУГ АНИОНА В КОМПЛЕКСНЫХ МОЛЕКУЛАХ И МОЛЕКУЛАХ СОЛЕЙ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ КИСЛОТ

В данном разделе рассмотрены молекулы, строение которых можно представить в виде жесткого аниона, состоящего из нескольких атомов, связанных между собой ковалентно-полярными связями, и катиона (обычно ион щелочного металла). К таким молекулам относятся реально существующие в газовой фазе при высоких температурах  $\text{LiBeF}_3$ ,  $\text{NaAlCl}_4$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{BaWO}_4$ , а также множество других, им подобных. В качестве примера рассмотрим молекулу  $\text{LiNO}_3$ . Из-за высокой ионности связи кислотного остатка с литием последний обладает способностью относительно свободно двигаться вокруг кислотного остатка. При этом возникают различные конфигурации молекулы, в которых атом Li соединен с кислотным остатком как мостиками одним, двумя или тремя атомами кислорода  $\text{O}_b$  (bridge — мост, перемычка). Соответственно эти конфигурации называются моно-, би- и тридентатными (рис. 8).

Переход от монодентатной конфигурации к бидентатной происходит при движении катиона в плоскости аниона. Причем для  $\text{LiNO}_3$  последняя конфигурация выгоднее монодентатной, так как ее энергия ниже. Если катион движется в плоскости, перпендикулярной плоскости аниона, то молекула  $\text{LiNO}_3$  переходит от бидентатной к тридентатной и далее к монодентатной конфигурации.

В молекуле  $\text{LiNO}_3$  основной конфигурацией является бидентатная, миграционные барьеры высоки, и переходы от бидентатной к монодентатной и особенно к тридентатной конфигурациям маловероятны. Однако в аналогичной молекуле  $\text{LiPO}_3$  барьер перехода от би- к тридентатной конфигурации

возрастает, а энергии би- и монодентатных конфигураций сближаются так, что молекула  $\text{LiPO}_3$  может считаться нежесткой относительно миграции катиона в плоскости аниона.

Структурная нежесткость молекул рассматриваемого класса в значительной степени зависит от геометрии и вида аниона. По мере повышения его симметрии (например,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) миграционные барьеры уменьшаются, приводя к увеличению структурной нежесткости молекулы.

Под действием катиона происходит некоторое искажение структуры аниона, заключающееся в том, что длина мостиковых  $\text{X}-\text{O}_b$  связей оказывается больше, чем внешних  $\text{X}-\text{O}_t$ . При этом электронная плотность оказывается сосредоточенной в большей степени на мостиковых атомах. В ходе миграции катиона вокруг аниона эта избыточная электронная плотность следует за катионом подобно приливной волне, вызываемой Луной при ее движении вокруг Земли.

## ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ТАУТОМЕРИЗАЦИЯ

Изомерию, для которой характерно быстрое самопроизвольное взаимопревращение структурных изомеров, называют таутомерией, а сам процесс — таутомеризацией. Таутомеризация протекает с разрывом одних химических связей и образованием других связей между атомами одной молекулы. При этом отдельные атомы или группы атомов мигрируют между несколькими центрами в молекуле.

Рассмотрим пример таутомеризации, при которой мигрирующей оказывается ацильная группа  $\text{R}-\text{C}=\text{O}^*$ :

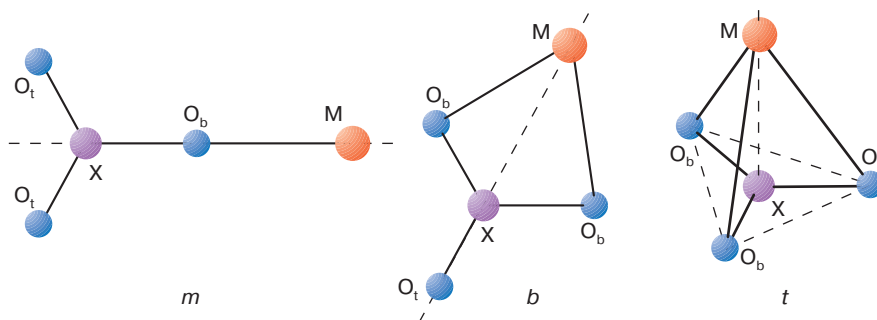
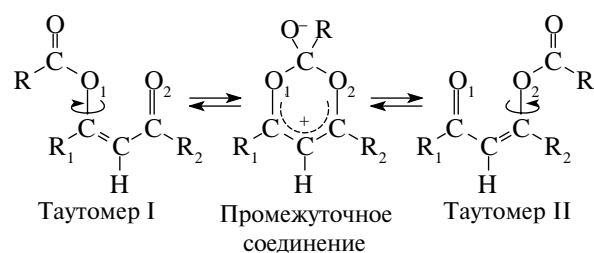
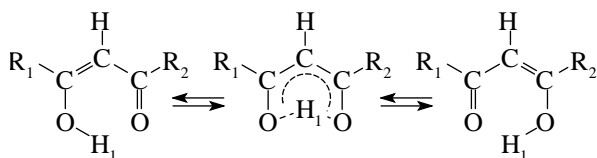


Рис. 8. Моно- (*m*), би- (*b*), и тридентатная (*t*) структуры молекул типа  $\text{MXO}_3$

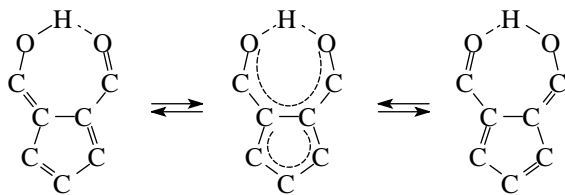
Предполагается, что таутомер I с ацильной группой, расположенной со стороны заместителя  $R_1$ , за счет внутреннего вращения вокруг связи  $C-O_1$  переходит в промежуточное соединение II. Последующий разрыв связи между атомом углерода ацильной группы и кислородом  $O_1$  и поворот ацильной группы вокруг связи  $C-O_2$  приводят к образованию нового таутомера II, в котором ацильная группа оказывается расположенной со стороны радикала  $R_2$ .

Другим примером таутомеризации может служить взаимопревращение изомеров енольной формы бета-дикетонов, возникающее при переходе атома водорода  $H_1$  от одного атома кислорода, соединенного с заместителем  $R_1$  через атом углерода, к другому атому кислорода, соединенному через другой атом углерода с заместителем  $R_2$ :



Принято считать, что в енольной форме бета-дикетонов константы скоростей перехода от одного таутомера к другому зависят от вида заместителей  $R_1$  и  $R_2$ , которые влияют на высоту барьера миграции протона между двумя атомами кислорода.

Известны случаи, когда барьер между двумя таутомерами отсутствует и процесс вырожденной таутомеризации сводится к колебанию протона в мостике  $O \cdots H \cdots O$ , например в 6-гидроксифульвен-1-карбальдегиде (для простоты изображения остальные атомы H опущены):



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные примеры показывают, что классические представления о структуре молекулы как о статической совокупности упорядоченных определенным образом атомов, о валентности атомов и направленности химической связи сильно упрощают реальную картину. Теплофизические и термодинамические характеристики веществ, их реакционная способность во многом определяются спецификой внутримолекулярного движения. Дальнейший прогресс в понимании актов химических превращений будет существенным образом зависеть от наших возможностей дать количественное описание трансформации молекул при их сближении.

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Потанов В.М.* Стереохимия. М., 1988.
2. *Кунерт Д.* Неорганическая стереохимия. М., 1985.

\* \* \*

Георгий Васильевич Гиричев, доктор химических наук, профессор, член-корреспондент Российской академии естественных наук, зав. кафедрой физики Ивановского государственного химико-технологического университета. Область научных интересов – структура, ядерная динамика, энергетика молекул, колебательная спектроскопия, техника физического эксперимента. Автор более 200 научных работ.

Нина Ивановна Гиричева, кандидат химических наук, профессор Ивановского государственного университета. Область научных интересов – структура, ядерная динамика и энергетика молекул, термодинамика высокотемпературных химических реакций, колебательная спектроскопия. Автор более 150 научных работ.