

NON-RIGIDITY IN CHEMICAL COMPOUNDS

D. A. LEMENOVSKY

The reversible dynamic rearrangement of the structures of organic, inorganic and organometallic molecules is described. These rearrangements efficiently occur at room temperature without any chemical degradation of structures. The nature and the regularity of this phenomenon is showed.

Рассмотрены динамические структурные превращения органических, неорганических и металлоорганических молекул, эффективно протекающие при комнатной температуре, но не сопровождаемые химическим разрушением рассматриваемых соединений. Рассмотрена природа этих динамических процессов и продемонстрирована распространенность этого явления в химии.

СТРУКТУРНО НЕЖЕСТКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Д. А. ЛЕМЕНОВСКИЙ

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

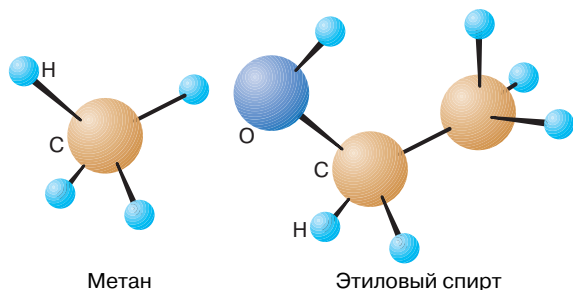
Легко допустить, что название статьи в первый момент вызовет у читателей недоумение и даже возражение. Однако вспомним, что многие макрообъекты, например, животные, растения, вполне устойчивы, легко вычлняются нами из остальной окружающей среды как некое обособленное образование, но в то же время все они вовсе не являются структурно жесткими объектами. В этих объектах есть внутренние перемещения отдельных их частей относительно друг друга и одновременно есть и другая динамика, связанная с изменением с течением времени внешней формы этих объектов, а значит, и взаимодействия с окружающей средой. Это нам понятно, и к этому мы привыкли.

В связи с этим возникает вопрос: не может ли что-либо подобное происходить и с молекулами? Как мы увидим, действительно многие химические соединения или конкретнее — молекулы в обычных условиях претерпевают активные динамические превращения. Именно о них и пойдет речь. После общего введения перейдем к конкретной химии, для чего вернемся прежде всего к названию статьи. Для того чтобы словосочетание “структурно нежесткие” соединения (или, что почти то же самое, стереохимически нежесткие соединения) приобрело право на существование, необходим был достаточно высокий уровень развития абстрактных представлений в химии. Любая научная теория порождает целую систему нужных ей абстрактных представлений. Те же, в свою очередь, находят свое выражение в создании своего специфического языка. Одним из самых фундаментальных представлений современной естественной химии является представление о молекуле как о наименьшей частице химического вещества, сохраняющего большую часть его свойств.

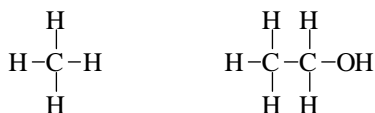
Важнейшей характеристикой молекулы, с которой мы сталкиваемся на ранних этапах обучения, оказывается структура молекулы, прежде всего ее геометрическая форма (или конфигурация), а также представление о том, что внутри межатомные взаимодействия в молекуле значительно сильнее по энергии, чем межмолекулярные взаимодействия. Все это позволяет обсуждать свойства веществ на уровне отдельных молекул. Самой простой и

распространенной структурной моделью молекулы является механическая шаро-стержневая модель.

Например:



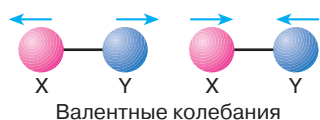
Упрощенным вариантом этих картинок является графическое изображение молекул с помощью валентных штрихов:



Создание такой модели – это бесспорно самое крупное достижение структурной химии. Важнейшие параметры молекулы в рамках этой модели – это межатомные расстояния (или, в другой терминологии, длины химических связей) и валентные углы. (Отметим, что механическая модель молекулы не является единственной. Хорошо известны и широко используются специалистами: волновая, вибрационная и другие модели.) Можно было бы нарисовать огромное множество структур молекул на основе почти всех элементов Периодической системы. Каждый может проделать это сам по своему вкусу, воспользовавшись либо своей эрудицией, либо каким-нибудь печатным изданием. Однако не менее важно понять, какие структурные особенности молекул в принципе не передаются привычными нам графическими картинками или более совершенной шаро-стержневой моделью.

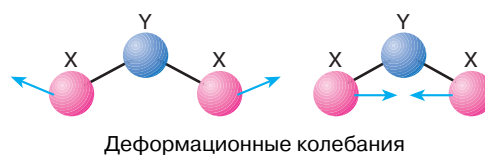
Из тех особенностей, которые оказываются важными для нас в связи с темой статьи, это колебание атомов в молекулах. Именно колебания атомов в молекулах прежде всего делают молекулы структурно нежесткими.

Известно, что самая первая грубая классификация колебаний различает валентные и деформационные колебания:



В результате колебаний первого типа возникает неопределенность в величинах межатомных расстояний в молекулах. В результате деформационных

колебаний возникает неопределенность в величинах валентных углов:



Остановить колебания атомов в молекулах невозможно даже при очень низких температурах. Это означает, что никакая сложная молекула (а сложной являются уже двухатомные молекулы) вовсе не является жестким объектом. Что же теперь, отказаться от графического изображения молекул? Во все нет. К счастью, для большинства наиболее распространенных типов молекул в обычных условиях¹ амплитуды колебаний атомов невелики. В результате эти колебания обычно интересуют только специалистов. Правда, следует сказать, что некоторые варианты графического изображения молекул в явном виде учитывают эти амплитуды колебания атомов. Таковыми являются стандартные варианты изображения структур молекул, полученных как результат рентгеноструктурного исследования соединения (например, см. рис. 1).

Изображение атомов в виде довольно крупных эллипсоидов вращения призвано продемонстрировать

¹ Однако важно пояснить, что значит “обычные условия”. Если совсем просто, то это условия, мало отличающиеся от привычной нам комнатной температуры и привычного уровня и спектра освещенности, то есть речь идет об условиях, в которых термо- и фотовозбуждения молекул недостаточно для разрушения молекул или изменения их строения.

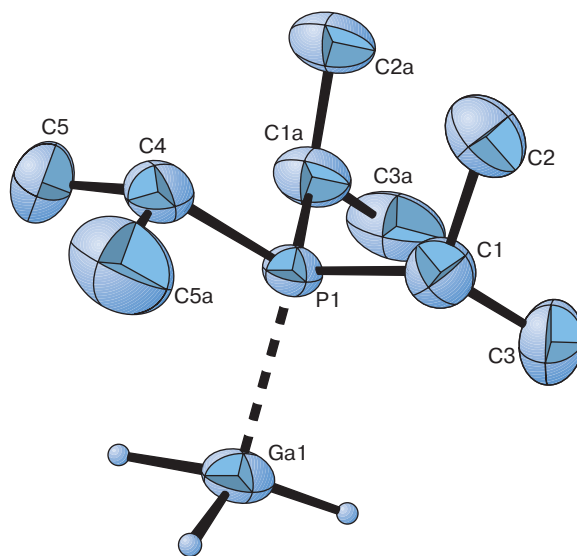


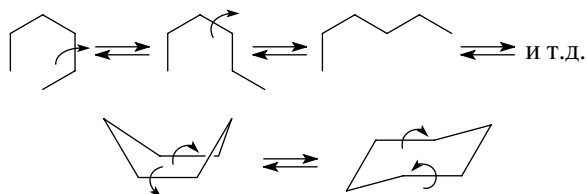
Рис. 1. Молекулярная структура $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{PGaH}_3$

неопределенность положения атомов (точнее, ядер атомов) с некоторой заданной вероятностью и всегда специально оговариваемой в тексте каждой статьи.

Для дальнейшего развития темы важно, что, обсуждая структуру молекул, мы можем настолько абстрагироваться от этих вариантов колебаний атомов в молекуле, что считать их как бы вообще несуществующими, то есть мы выговорили себе право пользоваться структурно жесткой моделью молекулы. И это действительно серьезное достижение, так как получившиеся жесткие структурные модели молекул в подавляющем большинстве случаев вполне удовлетворяют исследователей. Они позволяют трактовать и предсказывать физические и химические свойства веществ и использовать их. Подтвердить это легко. Для этого даже не надо быть практиком-исследователем. Так, подавляющее большинство монографий и учебников, в которых встречаются графические изображения молекул, вообще не упоминают никакие проблемы динамики как несущественные для описания строения и свойств обсуждаемых веществ.

Однако “подавляющее большинство случаев” — это еще не все случаи, природа, конечно, много богаче. И уже на ранних стадиях знакомства с химией мы сталкиваемся с примерами соединений, молекулы которых вовсе не являются структурно жесткими. Знакомство с этой областью у всех начинается с трех очень разных примеров. Мы здесь последовательно и кратко напомним и представим их.

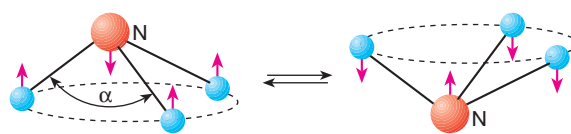
I. Самыми широко известными и самыми простыми примерами структурно нежестких соединений являются алканы и циклоалканы. Хорошо известно, что многие формально индивидуальные алканы и циклоалканы (например, пентан или циклогексан) в действительности представляют собой набор изомеров, различающихся взаимным пространственным расположением удаленных фрагментов молекулы, при том, что последовательность химических связей везде сохраняется одной и той же. Эта ситуация вызвана почти свободным вращением различных фрагментов молекулы вокруг простых σ -связей C—C:



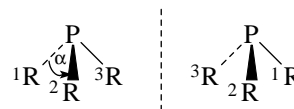
Энергии переходов невелики (~3–6 ккал/моль). Взаимные переходы происходят очень быстро, и поэтому наблюдаемые свойства веществ представляют по сути некое усреднение свойств всех изомеров. Эти быстро взаимно превращающиеся соединения называются ротамерами или конформерами. Однако нужно понимать, что если ту или иную кон-

формацию заморозить (то есть сделать ее единственной), то легко обнаруживаются различия в химических и физических свойствах конформеров. Так, известны целые классы производных на основе алканов и циклоалканов, в которых конформации алкановых фрагментов заморожены. Это прежде всего природные соединения: терпены, многие гормоны.

II. Вторым широко известным классом стереохимически нежестких соединений являются амины. Здесь структурная лабильность связана с инверсией пирамидальной структуры атома азота, которая протекает исключительно легко. Барьер инверсии в случае органических аминов R_3N составляет ~6 ккал/моль:

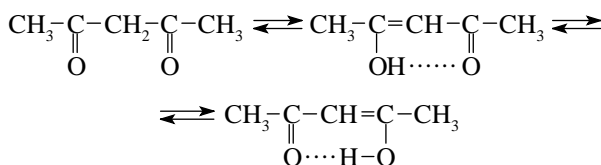


Это приводит к невозможности получения в индивидуальном виде оптических изомеров аминов. Такие изомеры должны были бы существовать в тех случаях, когда все три заместителя у атома азота различны. Однако вместо этого можно иметь дело только с их рацемической смесью. Интересно, что аналоги аминов — фосфины имеют существенно более остроконечную пирамидальную структуру. Так, угол α , позволяющий различать эти пирамиды, в случае органических аминов равен 110° , а в случае фосфинов равен $\sim 97^\circ$:



В результате барьер инверсии фосфинов равен ~36 ккал/моль, и в обычных условиях инверсия фосфиновой пирамиды происходит намного труднее. Поэтому энантимерно чистые фосфины вполне доступны.

III. Третьим примером, иллюстрирующим существование структурно нежестких соединений, являются таутомерные превращения органических соединений. Наиболее известны таутомерные превращения β -дикарбонильных органических соединений (прежде всего 1,3-дикетонов и эфиров β -кетокислот):



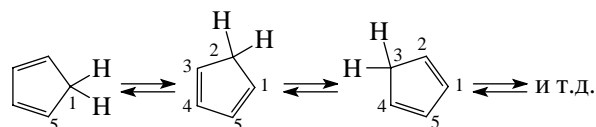
Представленные соединения относятся к стереохимически или структурно нежестким соединениям. Общим между рассмотренными тремя типами

равновесий является прежде всего энергетический фактор, то есть превращение одной геометрической конфигурации молекул в другую требует относительно небольших затрат энергии для преодоления энергетического барьера (такой барьер называется активационным барьером). Общим является также то, что при этом получаются структурные или конфигурационные изомеры исходных соединений. Легко сформулировать также химически существенные различия этих трех динамических превращений. В первых двух случаях (I и II) не разрываются химические связи, а происходит либо: а) вращение вокруг различных связей, либо б) выворачивание (инверсия) конфигурации молекулы через стадию изменения валентных углов. Однако порядок или последовательность химических связей в соединении не меняются. А в последнем случае (III) изменение структуры молекулы происходит вследствие изменения порядка или последовательности связей атомов в молекуле.

Можно предположить, что таких примеров должно быть не просто много, а очень много. Так оно и есть в действительности. Далее мы приведем другие соединения, структурно нежесткие в обычных условиях. Естественно, мы попытались отобрать те, которые наиболее важны и хорошо изучены в современной химии.

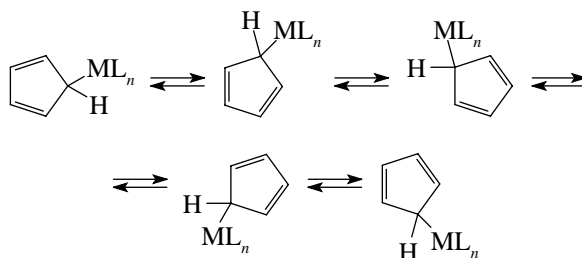
Начнем с таутомерных превращений (то есть со случая III). Таких примеров, где изменение структуры соединения происходит вследствие переноса атома водорода от одного фрагмента молекулы к другому, известно очень много (отсылаем читателя к статье Л.М. Горностаева [1]). Иногда такие таутомерные изменения называют прототропными превращениями, так как они связаны с переносом протона от одной части молекулы к другой. Интересно, что все примеры, приведенные в [1], относятся к случаям, когда соединения внутри каждой таутомерной пары являются химически принципиально различными, например: кетонная форма – енольная форма, иминная – енаминная и т.д. Однако так бывает не всегда.

Возьмем ненасыщенный циклический углеводород циклопентадиен. Он существует в виде ряда таутомерных форм. Их отличительной чертой является то, что все они химически одинаковы.

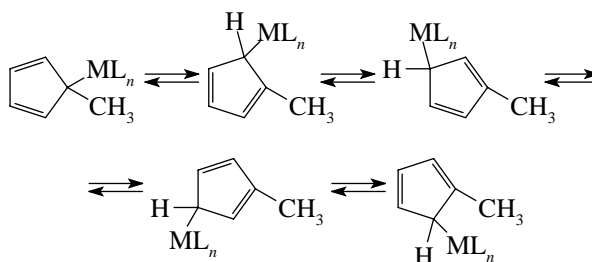


Выясняется, что весь набор химически одинаковых изомеров возникает вследствие того, что все атомы углерода в цикле поочередно бывают тетраэдрическими и тригональными, то есть что атом водорода в циклопентадиене медленно мигрирует вдоль углеродного цикла. Такой динамический процесс называется перегруппировкой, а поскольку все

возникающие соединения одинаковы, то вырожденной перегруппировкой. Возникает вопрос: а могут ли внутри подобной молекулы мигрировать другие, более тяжелые, чем водород, атомы и могут ли происходить другие более сложные структурные преобразования? И здесь мы прежде всего рассмотрим σ -циклопентадиенильные производные металлов. Разными авторами в разное время были синтезированы целые ряды таких соединений $C_5H_5ML_n$, где $M = Si^I, Ge, Sn, Hg, Au, Fe, Ni, Ti, Mn$ и т.д. Природу группировок L_n мы здесь не уточняем, так как они очень индивидуальны в каждом случае и их выбор диктуется прежде всего удобством синтеза соответствующих соединений. Оказалось, что: а) миграция металлических группировок действительно происходит и б) такая миграция осуществляется несравнимо быстрее, чем миграция атома водорода.



Поскольку все образующиеся в ходе изомеризации соединения идентичны, как и в случае миграции водорода, то такая перегруппировка оказывается также вырожденной. Это вырождение можно снять, если сделать атомы углерода цикла либо химически неэквивалентными, либо физически различающимися. Например, вместо одного атома водорода в металлоорганическое соединение, изображенное на схеме, можно ввести какой-либо заместитель (например, метильную группу). Тогда изомеры, образующиеся при перегруппировке, будут энергетически неэквивалентными и одних из них будет в смеси больше, а других меньше.

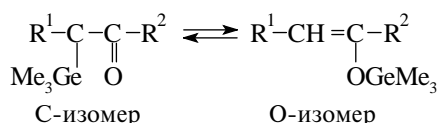


Данное превращение протекает с высокой, но вполне измеримой скоростью. Естественно, изомеры будут различаться спектральными характеристиками. Можно также синтезировать соединение, меченное углеродом ^{13}C . Например, один атом углерода

¹ Хотя кремний по существующей классификации и не относится к металлам, ведет он себя в таких соединениях абсолютно так же, как настоящие металлы.

в циклопентадиенильном кольце будет ^{13}C , а другие — ^{12}C . Тогда спектральные методы позволят различить изомеры, участвующие в перегруппировке. Подобные перегруппировки (или миграции) металлических группировок называются металлотропией по аналогии с термином “прототропия”.

Продолжая поиски аналогий с материалом, представленным выше, приведем общую схему металлотропной перегруппировки в σ -металлированных органических карбонильных соединениях, что очень напоминает классическую кето-енольную таутомерию:



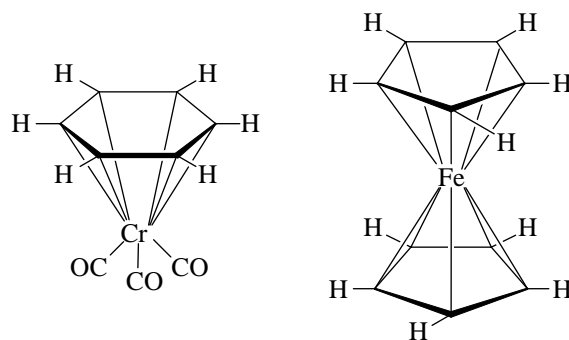
Мы намеренно представили здесь в качестве примера соединения германия, так как для этих соединений было установлено, что соотношение структурных изомеров в подобной смеси составляет приблизительно 1 : 1, хотя, конечно, природа группировок R^1 и R^2 влияет на точное положение равновесия. Но в случае простейших R^1 и R^2 это влияние несущественно.

Довольно легко можно синтезировать аналогичные производные для кремния и олова. Эти элементы являются аналогами германия по группе в Периодической таблице. Но Si более электроотрицателен и меньше по размерам, чем Ge. А другой — Sn, наоборот, более электроположителен и одновременно больше по размеру. Положение же равновесия в этих случаях оказывается существенно другим. Так, для кремния равновесие оказывается почти нацело сдвинутым вправо, в сторону O-изомера, а в случае олова — влево, то есть в сторону C-изомера. Данные различия обусловлены относительными энергиями связей металл–углерод и металл–кислород в каждой паре соединений.

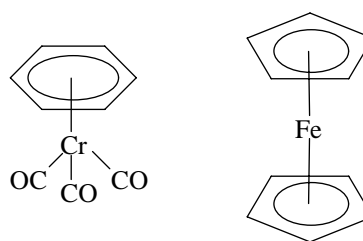
Здесь уместно прервать рассмотрение конкретных примеров структурно нежестких соединений и затронуть важный вопрос, касающийся механизмов указанных перегруппировок. Легко сформулировать два принципиально разных модельных представления о механизме перегруппировок. Первое заключается в том, что перегруппировка протекает вследствие полной диссоциации соединений на два кинетически независимых фрагмента, а затем воссоединения этих частей, но уже с другой последовательностью межатомных контактов. При реализации такого механизма важны природа растворителя и сольватационные эффекты, возможен перехват кинетически независимых частиц другими реагентами и т.д.

Суть второй модели состоит в том, что перегруппировка осуществляется без всякой диссоциации как сугубо внутримолекулярный процесс. Так вот термин “структурно нежесткие соединения” относится только к той ситуации, которая описывается второй моделью, то есть изомеризация должна быть сугубо внутримолекулярным процессом.

Усвоив это, продолжим рассмотрение других примеров структурной нежесткости металлокомплексных соединений. Сегодня существует хорошо изученный интересный и специфический класс металлоорганических соединений — так называемые π -комплексы металлов. Наиболее хорошо известны в этом ряду ферроцен, дибензолхром, бензолхромтрикарбонил, цимантрен и др. Об основах строения этих соединений можно прочитать в статье [2]. Структуры π -комплексов можно передать следующими схемами (например, для бензолхромтрикарбонила и ферроцена):

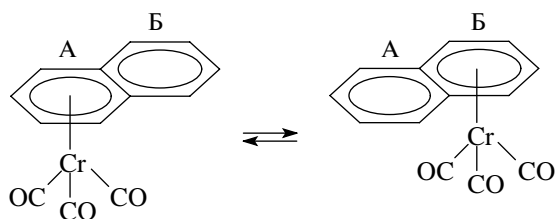


В подобных соединениях органический лиганд равномерно связан с металлом всеми своими углеродными атомами. Для того чтобы упростить графическое изображение подобных структур, используют одну-единственную черточку, проведенную в центр цикла, что показывает равноценность всех связей металла с атомами углерода цикла. Часто рисуют также кружочек в цикле, чтобы, как в бензоле, показать выровненность всех длин C–C-связей в цикле:

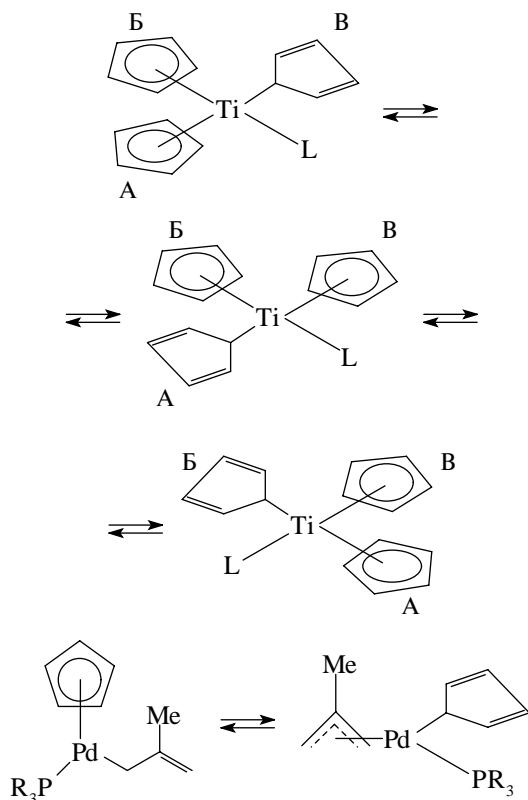


Однако при всей необычности этих соединений структуры их однозначно определены. Если же лиганд немного усложнить, то возникают интересные примеры структурной нежесткости соединений:

а) миграция металла из кольца в кольцо:



б) легко может происходить также изменение характера связывания металл–кольцо. π -Связанное кольцо становится σ -связанным, а σ -связанное превращается в π -связанное. Приведем два примера. Первый действительно относится к перегруппировке колец, а второй очень близок, но относится к смешанному типу, когда одновременно меняется природа связывания двух лигандов: циклопентанильного и аллильного:

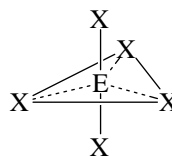


Рассмотренные выше перегруппировки (изомеризации) металлоорганических комплексов отличаются двумя важными особенностями. Одна из них: представленные перегруппировки с высокой, но вполне измеряемой скоростью протекают при комнатной температуре, а значит, представленные соединения правомерно отнести к структурно нежестким. Вторая особенность состоит в том, что во всех случаях наблюдается изменение порядка (последовательности) химических связей в соединениях. По существу это означает, что приведенные

примеры легкой изомеризации металлосодержащих соединений относятся к явлению таутомерии. Очевидно также, что, по существующей классификации, различные таутомеры по отношению друг к другу являются изомерами.

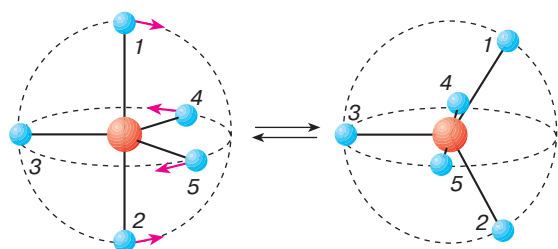
Мы начали статью с других примеров нежестких соединений — алканов, аминов, где последовательности химических связей не нарушались, однако геометрическая форма молекул (или конформация молекул) менялась очевидным образом. Такой тип изомерии, опять же по существующей классификации, называется стереоизомерией. Представляет интерес выяснить, какие типы стереохимически нежестких соединений наиболее изучены и наиболее важны в современной химии.

Как помнит читатель, инверсия аминов была связана с динамическим изменением валентных углов молекул, а варьирование структуры алканов — с конформационным вращением вокруг простых валентных связей. На самом деле выясняется, что и то и другое превращение носит общий характер и весьма распространено в химии. Итак, что же наиболее важное можно сказать о динамическом варьировании валентных углов молекул? Самые яркие примеры относятся к пятикоординационным молекулам, то есть молекулам, в которых с центральным атомом связаны пять одинаковых (или разных) соседних атомов или групп. Наиболее распространенным вариантом координационного окружения центрального атома является тригонально-бипирамидальное. Так построены, например, пентагалогениды фосфора, мышьяка и висмута, пентакарбонилы переходных металлов, а также большое число неорганических анионов:



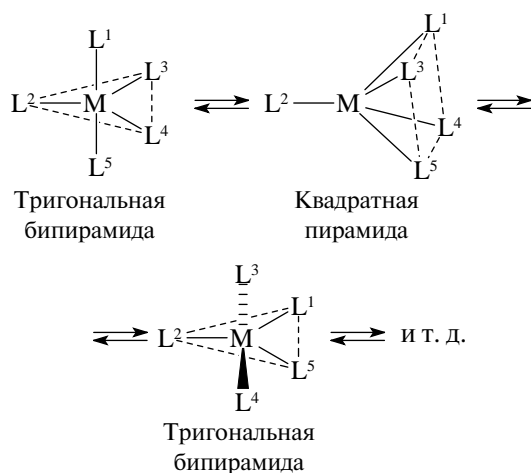
Одного взгляда на конфигурацию этих молекул достаточно, чтобы понять, что пять заместителей X здесь структурно и химически неэквивалентны. Три из них (экваториальные) расположены в одной плоскости, и валентные углы между валентными связями составляют 120° . Два других (аксиальных) заместителя расположены на одной прямой, и угол между их связями равен 180° . Обычно в кристалле и при низкой температуре позиции заместителей заморозены, и они действительно различны. Однако при комнатной температуре происходит быстрая смена заместителями их структурных позиций. Происходит это из-за деформационного колебательного

движения заместителей. Следующая схема демонстрирует одно из таких движений:



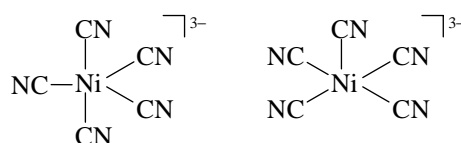
В целом получается та же молекула, но с другим взаимным положением заместителей. Пользуясь представлениями о перестановках, легко подсчитать, сколько всего вариантов одинаковых молекул здесь возможно.

В действительности динамическое поведение пятикоординатных соединений сложнее и интереснее. Так, разглядывая схему со стрелками, демонстрирующими направления смещения заместителей в молекулах ЭХ₅, обнаруживаем, что очень небольшие изменения в направлениях и амплитудах этих смещений (колебаний) могут дать соединения с совершенно другой геометрией — квадратную пирамиду:



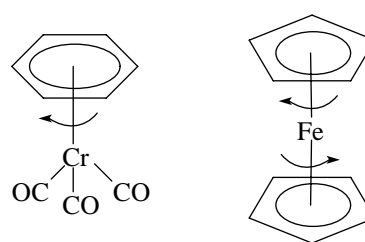
Молекулы и молекулярные ионы, имеющие квадратно-пирамидальную конфигурацию, действительно существуют, и часто такая конфигурация вполне стабильна. Укажем, например, на WCl_4 , $[MoNC_4]^{-1}$, $[ReOC_4]^{-1}$, $[CrOC_4]^{-1}$, $[Fe(CO)_4NO]^{-2}$. Оставим сейчас в стороне вопрос о том, что управляет реальной геометрией молекулы или иначе вопрос о том, в каких случаях и почему выгодна тригонально-бипирамидальная геометрия, а в каких — квадратно-пирамидальная. В действительности факторы, управляющие конкретной геометрией, существуют, и они известны. Однако значительно важнее другой вопрос: возможно ли для одного и того же соедине-

ния существование динамического процесса, в ходе которого происходит непрерывное быстрое превращение одной конфигурации в другую и обратно? Ответ на вопрос положительный. Так, в частности, этот процесс известен для аниона $[Ni(CN)_5]^{3-}$. В водных растворах солей аниона при комнатной температуре такие структурные превращения протекают исключительно быстро. При кристаллизации же солей замораживается либо та, либо другая конфигурация аниона в зависимости от природы катиона и соответственно типа образующейся кристаллической решетки:



Такие структурные изомеры имеют свое название — аллоны (от греч. аллос — другой, гона — угол). Читателю придется поверить, что имеется множество других примеров динамических структурных превращений сложных молекул и молекулярных ионов, в ходе которых эти частицы претерпевают изменения их валентных углов.

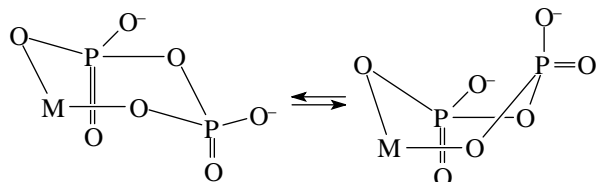
Закончим статью рассмотрением некоторых неожиданных примеров конформационной стереохимии, той самой стереохимии, которая по своему глубинному смыслу сродни конформационной стереохимии алканов. Обратимся к ферроцену и бензолхромтрикарбонилу как типичным представителям органических π-комплексов переходных металлов. Во всех комплексах этого типа наблюдается практически свободное вращение циклических лигандов вокруг воображаемой оси, соединяющей центр цикла и атом металла:



И это все происходит на фоне того, что и в том и другом соединении кольцо имеет выраженную кратную связь с атомом металла, то есть в действительности связано с атомом металла.

Из типичных неорганических соединений представим конформационное превращение сложного металл-пирофосфатного аниона $[M^{II}(P_2O_7)]^{2-}$. Многочисленные соли с таким анионом известны и хорошо изучены. Динамическое поведение этих анионов в растворе и кристалле близко напоминает

структурные конформационные превращения циклоалканов – это обратимое превращение типа кресло–ванна:



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные примеры, конечно, не исчерпывают всего многообразия типов структурно нежестких соединений и даже того разнообразия динамических процессов, которые известны сегодня. Однако примеры относятся к наиболее типичным и наглядно иллюстрируют, что молекулы многих веществ только упрощенно можно рассматривать как статически жесткое образование. На самом деле последовательность расположения атомов в молекуле часто совершенно непостоянна, наблюдается мощное внутримолекулярное движение и как результат – от

структурной нежесткости молекулы часто зависит ее реакционная способность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горностаев Л.М. Таутомерия органических соединений // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 4. С. 33.
2. Леменовский Д.А. Сандвичевые металлокомплексные соединения: Ферроцен // Там же. 1997. № 2. С. 64.
3. Хьюи Дж. Неорганическая химия. М.: Химия, 1987.
4. Кунперт Д. Неорганическая стереохимия. М.: Мир, 1985.
5. Марч Дж. Органическая химия. М.: Мир, 1987.

* * *

Дмитрий Анатольевич Леменовский, доктор химических наук, профессор, зав. лабораторией координационных металлоорганических соединений кафедры органической химии МГУ. Область научных интересов – органическая и металлоорганическая химия переходных и непереходных металлов. Автор 150 публикаций.