

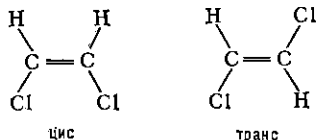
паз. таутомерами, а реакция их взаимопревращения — таутомеризацией.

Оптическая изомерия. Особый тип структурной И. м. — оптическая изомерия — возникает в случае, когда молекула содержит киральный центр, напр. тетраэдрич. атом углерода, заместители к-рого могут быть расположены двумя зеркально симметричными способами. Оптич. изомеры (энантиомеры) обладают абсолютно одинаковыми хим. и физ. свойствами, различие между ними проявляется только при их взаимодействии с киральными объектами. В частности, энантиомеры вращают плоскость поляризации света в противоположные стороны.

Абс. конфигурацию асимметрич. центров, взаимное расположение заместителей около них с учётом зеркальной симметрии обозначают буквами *D* и *L*, где *D* соответствует правой, а *L* — левой конфигурации. Биологически активны только *L*-аминокислоты, ибо именно они могут встраиваться в молекулы белков и гормонов и «правильно» взаимодействовать с другими макромолекулами и их агрегатами (с ДНК, РНК и пр.).

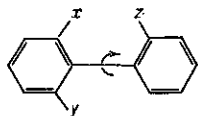
Если в молекуле имеются два асимметрич. центра, то могут возникнуть 4 конфигурации: *DD*, *DL*, *LD* и *LL*. Молекулы *DD* и *LL*, так же как *LD* и *DL*, энантиомерны между собой, т. е. являются оптич. изомерами. Но *DD* и *DL*, а также *LD* и *LL* являются по отношению друг к другу диастереомерами. В силу того, что центры, обладающие разной киральностью, по-разному взаимодействуют между собой, диастереомеры по существу разные соединения: у них различаются температуры плавления и кипения, дипольные моменты, термодинамич. устойчивость, растворимость и др. свойства.

Конформационная изомерия. Конформац. И. м. обычно возникает при вращении к.-л. групп вокруг хим. связей (см. *Конформации молекул*). Энергетич. барьеры, разделяющие конформеры, при нормальных температурах не превышают ~100 кДж/моль, а времена их жизни ~10⁻⁵—10⁻¹³ с. Если же величина барьера существенно выше, то взаимопревращения невозможны (статистически крайне редки) и соответствующие изомеры называются уже не конформерами, а геом. изомерами. Геом. изомеры 1,2-дихлорэтилена



в принципе можно было бы получить один из другого путём поворота вокруг связи C=C на 180°. Однако поскольку энергетич. барьер такого поворота имеет порядок ~250 кДж/моль, эти изомеры живут практически бесконечно долго, не превращаясь друг в друга. Формально геом. изомеры являются состояниями одного и того же соединения, однако фактически это разные вещества, обладающие разл. физ. свойствами. Так, жидкие цис- и транс-изомеры 1,2-дихлорэтилена кипят при температурах 60,1 и 48,4 °C соответственно.

Существуют изомеры, к-рые нельзя однозначно отнести к категории конформеров или геом. изомеров в силу того, что барьер, разделяющий состояния *A* и *B*, имеет «промежуточную» величину. Так, в замещённых дифенилах



барьер сильно зависит от размера заместителей *X*, *Y*, *Z*, а переходы из одной оптически активной формы в другую могут возникать в большом интервале частот — от 10⁻⁵ до 10⁵ с. Когда барьеры достаточно высоки, соответствующие соединения, родственные геометрическим изомерам, наз. а т р о п о и з о м е р а

ми, а явление носит назв. атропоизомерии; при малых значениях барьера (высокой частоте переходов) состояния *A* и *B* соединений этого ряда становятся конформерами. Можно подобрать и такие заместители, при к-рых атропоизомеры превращаются в конформеры с повышением темп-ры.

И. м. доступна для изучения, когда $\Delta F > 100$ кДж/моль, т. е. когда изомеры разделяются, причём для измерения ΔF , а также для установления временных характеристик переходов между изомерами применяются методы ЯМР, флеш-фотолиза, поглощения УЗ, ЭПР, микроволнового поглощения. В 70—80-х гг. одним из осн. методов изучения изомеризации стал «машинный эксперимент», позволяющий с помощью квантово-хим. приближений, а также в рамках эмпирич. подходов (напр., модели атом-атомных потенц. ф-ций) построить поверхность потенц. энергии молекул (или хотя бы нек-рые её участки), локализовать на ней минимумы и седловые точки. При поиске седловых точек обычно минимизируют в её окрестности норму градиента

$\sum_{i=1}^n (\partial E / \partial x_i)^2$, где *n* — число переменных. Теоретич.

расчёт такого рода даёт информацию не только об энергии в седловой точке, т. е. о высоте барьера изомеризации, но и о структуре переходного состояния.

Лит.: Потапов В. М., *Стереохимия*, М., 1976; Минкин В. И., Олехнович Л. П., Жданов Ю. А., Молекулярный дизайн таутомерных систем, Ростов н/Д., 1977; Сланина З., Теоретические аспекты явления изомерии в химии, пер. с чеш., М., 1984; Дашевский В. Г., Конформационный анализ макромолекул, М., 1987. В. Г. Дашевский.

ИЗОМЕРИЯ ЯДЕРНАЯ — существование у нек-рых ядер наряду с основным состоянием достаточно долгоживущих (метастабильных) возбуждённых состояний, наз. изомерными. Явление И. я. было открыто в 1921 О. Ганом (O. Hahn), к-рый обнаружил радиоакт. вещество, названное им ураном *Z* (UZ), имевшее тот же атомный номер *Z* и массовое число *A*, что и др. радиоакт. вещество UX₂, но отличалось от него периодом полураспада. Оба вещества являлись продуктами β-распада одного и того же элемента UX₁ (²³⁴Gh). В дальнейшем выяснилось, что UZ и UX₂ — основное и изомерное состояния ядра ²³⁴₉₁Pa (изомерное состояние обозначают индексом *m*, напр. ^{234m}₉₁Pa). В 1935 И. В. Курчатова, Б. В. Курчатова, Л. В. Мысовский и Л. И. Русянов обнаружили, что при облучении нейтронами стабильного изотопа ⁷⁸₃₅Br образуется радиоакт. изотоп ⁸⁰₃₅Br, имеющий два периода полураспада, что соответствовало распадам из основного и изомерного состояний. Дальнейшие исследования выявили большое число изомерных состояний ядер с разл. периодами полураспада от 3·10⁶ лет (^{210m}Bi) до неск. мкс и даже нс. Мн. ядра имеют по 2 изомера, а, напр., ¹⁶⁰Ho имеет 4 изомерных состояния.

Причиной И. я. является ослабление вероятности испускания γ-квантов из возбуждённого состояния (см. *Гамма-излучение*). Обычно это происходит, когда небольшая энергия перехода сочетается с большой разностью значений моментов кол-ва движения *I* (угл. моментов) нач. и конечного состояний. Чем выше мультипольность и чем меньше энергия ħω перехода, тем меньше вероятность γ-перехода. В нек-рых случаях ослабление вероятности испускания γ-квантов объясняется более сложными структурными особенностями состояний ядра, между к-рыми происходит переход (разное строение ядра в изомерном и нижележащем состоянии).

На рис. 1 и 2 приведены фрагменты схем распада изомеров ^{234m}₉₁Pa и ^{80m}₃₅Br. В случае протактиния причина И. я. — малая энергия и высокая мультипольность E3 γ-перехода. Он столь затруднён, что в подавляющем числе случаев изомер испытывает β-распад (см. *Бета-распад ядер*). Для нек-рых изомеров изомерный переход часто становится вообще ненаблюдаемым. В случае