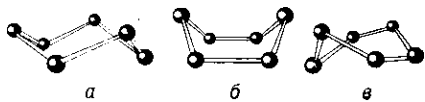


евтацию системы как целого по отношению к осям, перемещающимся вместе с центром масс. Остальные $3N-6$ переменных задают относительное расположение точек. Когда на точки наложены жёсткие связи, число переменных K п. уменьшается. Так, K п. произвольного твёрдого тела состоит из совокупности шести переменных: трёх координат центра инерции и трёх эйлеровых углов или трёх координат одной точки, двух — другой и одной координаты — третьей, не лежащей на одной прямой с первыми двумя.

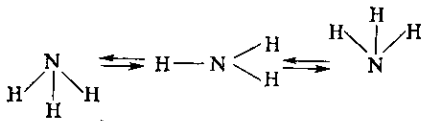
А. С. Козманец.

КОНФОРМАЦИИ МОЛЕКУЛЫ (от лат. conformatio — форма, расположение) — разл. состояния молекулы с неодинаковым расположением атомов в пространстве, возникающие при изменениях внутр. геом. параметров молекулы (в частности, углов вращения вокруг хим. связей и валентных углов). Конформационные изменения не сопровождаются разрывом или образованием химических связей.

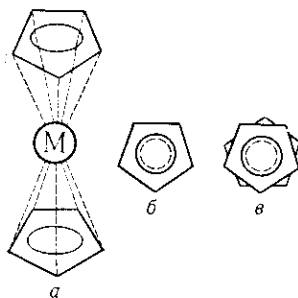
Простейшая молекула, имеющая конформации (к о н ф о р м е р ы), — молекула перекиси водорода, в к-рой неодинаковое взаимное расположение атомов возникает при вращении вокруг связи O—O. Различные конформации может определяться изменением неск. (иногда многих) углов вращения вокруг связей. Так, в молекуле циклогексана



наряду с энергетически наиболее выгодной конформацией кресла (а) имеются конформации ванны (б), твист (в) и пр., к-рые получаются из (а) при одноврем. изменении неск. геом. параметров. В молекуле аммиака



переход из одной неплоской конформации в другую через плоскую форму (и инверсия молекулы) осуществляется благодаря деформациям валентных углов, углов вращения в этой молекуле нет. В молекулах комплексных соединений (напр., ферроцена) относят. вращение плоских колец вокруг оси, соединяющей их центры и проходящей через атом металла M (в случае ферроцена атом Fe), приводит к призматич. (б) и антипризматич. конформациям (в):



Наиб. типичными видами K м. считаются поворотные изомеры (р о т а м е р ы), возникающие при вращении вокруг одинарных связей. Такие ротамеры существуют, напр., в молекуле n -бутана $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$: один устойчивый ротамер (отвечающий мин. энергии) характеризуется углом вращения $\varphi = 180^\circ$ (φ отсчитывается от заслонённой конформации, в к-рой

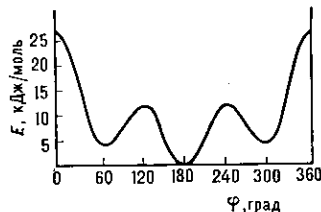
связи $C-CH_3$ совмещаются друг с другом, если смотреть вдоль центральной связи $C-C$), а другой — $\varphi = 60^\circ$. Первый из них наз. транс-, а второй — гош-ротамером.

В приближении Борна — Оппенгеймера полную энергию можно представить в виде непрерывной ф-ции координат ядер, причём минимумы на *потенциальной поверхности* будут соответствовать устойчивым, или равновесным, конформациям, а седловые точки — переходным состояниям. Если на потенциальной поверхности имеется n минимумов, различающихся по своей

глубине, то относят. заселённость i -й конформации (её статистич. вес w_i) будет определяться ф-лой

$$w_i = \frac{\exp(-F_i/kT)}{\exp\left[\sum_{i=1}^n (-F_i/kT)\right]}$$

где T — абс. темп-ра, F_i — свободная энергия i -го конформера с учётом не только разности энергий конформаций ΔE_i , но и энтропийного вклада. На рис. представлена зависимость энергии \mathcal{E} от угла вращения φ молекулы n -бутана. Энергия транс-конформера на $2,5$ кДж/моль ниже, чем гош-конформера, т. е. транс-конформер более стабилен и на его долю при 300 К



Зависимость потенциальной энергии внутреннего вращения молекулы n -бутана от угла вращения φ вокруг центральной связи $C-C$.

приходится $\sim 60\%$ (с учётом двукратного вырождения гош-конформера).

Седловые точки энергетич. поверхности, т. е. точки, в к-рых собств. значения матрицы вторых производных энергии по независимым координатам все положительны, кроме одного (в отличие от минимумов, где все собств. значения этой матрицы положительны), соответствуют т. н. переходным состояниям, лежащим на пути перехода из одной конформации в другую. Энергию активации конформац. переходов (энергию, соответствующую седловым точкам) можно измерить с помощью разл. физ. методов, напр. из температурной зависимости спектров ЯМР. Однако изучение структуры переходных состояний недоступно эксперим. методам, и они могут быть лишь рассчитаны методами, основанными на моделировании энергетич. поверхности, наиболее строгим и корректным из к-рых является расчёт методом Хартри — Фока с поправкой на корреляц. эффекты, осуществляемый на ЭВМ. Он требует большого машинного времени, поэтому распространение получили полуэмпирич. методы *квантовой химии*, а также метод атом-атомных потенциальных ф-ций (см. *Межатомное взаимодействие*). Перечисленные методы расчёта в сочетании с рядом матем. приёмов позволяют найти координаты равновесных конформаций во всём конформац. пространстве молекулы и локализовать седловые точки.

Изучением потенциальной поверхности молекул и взаимопревращений конформеров с помощью разл. теоретич. и эксперим. методов занимается к о н ф о р м а ц. а н а л и з. Осн. задачи эксперим. конформац. анализа — определение разности энергий конформеров и барьеров конформац. переходов, в частности барьеров внутр. вращения. Для решения этих задач применяются методы ИК-спектроскопии, комбинац. рассеяния, ЯМР, диэлектрич. измерения (измерения дипольного момента и пр.), измерения энтропии вещества как ф-ции темп-ры, газовая электронография, поглощение УЗ.

Знание K м. и потенциальной поверхности важно для понимания и предсказания свойств молекул. Если полную энергию молекулы разложить в ряд Тейлора по независимым координатам

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial x_i} \right)_{x_i=x_{0i}} \delta x_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{x_i=x_{0i}, x_j=x_{0j}} \delta x_i \delta x_j + \dots \quad (*)$$