

УДК 548.31

## О СРАВНЕНИИ КОНФОРМАЦИЙ МОЛЕКУЛ

© Н.Ю. Черникова

*Ключевые слова:* конформация; конформер; конформерия; изомер; изомерия.

Рассматриваются взаимосвязь понятий конформер, конформация, изомер, изомерия, конформационная изомерия. Обсуждаются формы проявления конформерии.

Как отмечено в [1], термину «конформация» в литературе придают достаточно разные значения. По-видимому, наиболее общее определение предложено именно здесь: «конформации – различные пространственные формы молекулы, возникающие при изменении относительной ориентации относительных ее частей... Множество конформаций, находящихся в окрестности энергетического минимума с энергией ниже соответствующего потенциального барьера, представляет собой конформер. Обычно понятие конформера отождествляют с конформацией, имеющей минимальную энергию. Явление сосуществования различных конформеров называется конформационной изомерией. Любой переход между двумя конформациями, достигаемый без нарушения целостности молекулы, есть конформационный переход». Следует уточнить, что превращения одной конформации в другую без нарушения целостности молекулы в общем случае заранее неочевидны. Весьма часто данные, необходимые для решения этого вопроса, отсутствуют. Поэтому неразрывность связей при конформационном переходе (абстрактно мыслимом или даже реализуемом) обычно приходится постулировать.

Сравнивая две конформации, следует различать два разных случая:

- 1) сравниваемые конформации разделены энергетическим барьером;
- 2) эти конформации соответствуют окрестности одного минимума на поверхности потенциальной энергии.

Сказанное не дает ответа на вопросы, следует ли считать термины «конформация» и «конформер» синонимами? Как соотносятся понятия «конформер» и «геометрический изомер», «конформер» и «оптический изомер»?

Рассмотрим множество ядерных конфигураций молекулы, для которых постулируется наличие определенной системы связей. Все эти конфигурации топологически эквивалентны – им соответствует один и тот же граф. Каждая конфигурация характеризуется параметрами  $x_1, x_2, \dots, x_n$ , где  $n = 3N - 6$ ,  $N$  – число атомов в молекуле. На рис. 1 изображена гипотетическая потенциальная поверхность, отвечающая множеству конфигураций (для простоты описывается двумя параметрами,  $x_1$  и  $x_2$ ).

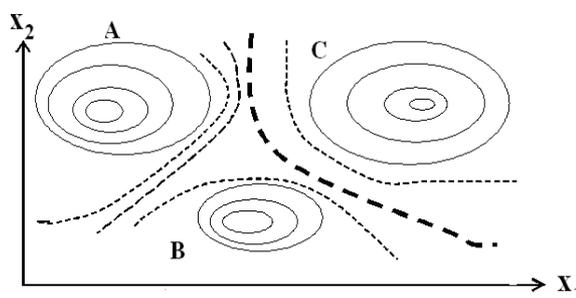


Рис. 1. Гипотетическая потенциальная поверхность, отвечающая конфигурациям с параметрами  $x_1$  и  $x_2$

Минимумы на этой поверхности соответствуют устойчивым (равновесным) конфигурациям. (Для циклогексана, например, при комнатной температуре высота барьера 10–12 ккал/моль; взаимопревращения конформеров происходят 10 тыс. раз в 1 с. Физико-химические методы недостаточно быстры, чтобы зафиксировать каждое из состояний; они видят лишь усредненную картину.) Будем называть конформером окрестность какого-либо из минимумов потенциальной энергии. Более точно, конформер – это совокупность конформаций, не разделенных энергетическим барьером. На рассматриваемой карте присутствуют три конформера данной молекулы – A, B, C. Таким образом, приблизительный знак равенства между понятиями «конформер» и «конформация» можно поставить при условии, что под «конформацией» понимается равновесная конформация ((или (приблизительно равная ей) средняя во времени конформация, которую дают прямые экспериментальные методы определения геометрии молекул (электронография, рентгеноструктурный анализ)). Существование молекулы в виде двух или нескольких конформеров называется конформерией. Упростив вышеприведенные рассуждения, получаем, что конформерия – это существование конформеров, т. е. молекул (или многоатомных ионов), имеющих одинаковую структурную формулу, но разную геометрию.

Термин «геометрический изомер» (не химические изомеры, которые описываются разными графами) употребляется в различных значениях; иногда он оказывается синонимом терминов «конформер» и «конформация», иногда приобретает совершенно иной

смысл. Геометрическими изомерами точнее называть те конформеры, для которых установлена (или предполагается) невозможность взаимного превращения без разрыва системы связей (в свете такого определения это частный случай конформерии). На рис. 1 жирной линией обозначен высокий хребет, преодоление которого невозможно без диссоциации молекулы. Тогда минимумы, разделенные этим хребтом (А и С, В и С), следует считать геометрическими изомерами. Оптические изомеры (зеркально равные молекулы), которым соответствуют симметрично расположенные минимумы на потенциальной поверхности, также являются частным случаем конформеров. При этом принятая логика заставляет выделять «собственно оптические изомеры» – зеркально равные молекулы, взаимное превращение которых невозможно осуществить без разрыва химических связей.

Конформерия широко известна в современной химии, и ее проявления весьма многообразны. Типичным примером является, например, дифенил, молекулы которого имеют плоское строение в кристалле [2] и неплюское – в газе [3], т. е. проявляется «конформационный полиморфизм».

Конформерия проявляется в трех формах:

- 1) конформационный полиморфизм (изменение конформации при фазовом переходе);
- 2) контактная конформерия (сосуществование конформеров в одной фазе);
- 3) конформотропия (изменение конформации при замещениях, т. е. при небольшой модификации химического состава).

Особый интерес представляет второй из перечисленных случаев, сосуществование конформеров в одной фазе, т. е. в непосредственном контакте, которое было названо [4] контактной конформерией. Имеются сведения о контактной конформерии в газовой фазе [5].

Детально изучить контактную конформерию в кристаллическом состоянии вещества позволяют данные рентгеноструктурного анализа. Он, в частности, показывает, что весьма часто молекулы с различным строением закономерно чередуются в пространстве, образуя совместную упаковку. Характерным примером является структура L-изолейцина,  $C_6H_{13}NO_2$  [6]. В кристаллах этого вещества сосуществуют гош- и транс-конформеры, т. е. молекулы, различающиеся углом поворота вокруг связи  $C^{\alpha}-C^{\beta}$  (различие составляет  $\sim 97^\circ$ ). Примечательно, что в кристалле [7] сосуществуют L- и D-формы молекул изолейцина.

Следует отметить, что, говоря о контактной конформерии в кристалле, обычно исключают из рассмотрения случай сосуществования оптических конформеров. Сосуществование в кристаллическом веществе правых и левых молекул представляет собой часто встречающийся способ построения молекулярного

кристалла (например, структурный класс  $P2_1/c$ ,  $Z = 4(1)$ ); рассмотрение таких структур не представляет собой специального интереса.

Приведем пример конформотропии. В ряду 4,4'-дигалогенпроизводных дифенила наблюдается контактная конформерия и конформотропия. В 4,4'-дибром- [8] и 4,4'-дихлор- [9] дифенилах (структурный класс  $P2_1/c$ ,  $Z = 8(1^2)$ ) сосуществуют конформеры с неплюскими строением молекул (углы между плоскостями фенильных колец  $\sim 37^\circ-42^\circ$ ), однако в кристаллах 4,4'-диоддифенила [10] молекулы имеют плоское строение ( $P_{ссп}$ ,  $Z = 4(1)$ ). Кристаллы 4-бром-4'-фтордифенила [11] изоструктурны дибромдифенилу; независимые молекулы имеют неплюскую конформацию, углы между фенильными кольцами около  $40^\circ$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Зедиров Н.С., Самошин В.В. Конформационный анализ // Химическая энциклопедия. Т. 2. М.: Сов. энциклопедия, 1990. С. 457-462.
2. Charbonneau G.-P., Delugeard Y. Biphenyl: Three-dimensional Data and New Refinement at 293 K // Acta crystallogr. B. 1977. V. 33. P. 1586-1588.
3. Bastiansen O. The molecular structure of biphenyl and some of its derivatives // Acta Chem. Scand. 1949. V. 3. № 4. P. 408-414.
4. Черникова Н.Ю., Лагут Е.Э., Зоркий П.М. Сравнение симметрически независимых молекул в кристаллах координационных соединений // Координационная химия. 1979. Т. 5. Вып. 8. С. 1265-1270.
5. Вилков Л.В., Матрюков В.С., Садова Н.И. Определение геометрического строения свободных молекул. Л.: Химия, 1978. 221 с.
6. Gorbitz C.H., Dalhus B. L-Isoleucine, Redetermination at 120 K // Acta crystallogr. Sect. C. 1996. V. 52. P. 1464-1466.
7. Dalhus B., Gorbitz C.H. Structural relationships in crystals accommodating different stereoisomers of 2-amino-3-methylpentanoic acid. // Acta crystallogr. Sect. B. 2000. V. 56. P. 720-727.
8. Mohamed A.K., Auner, Bolte M. Redetermination of 4,4'-dibromobiphenyl // Acta Crystallogr. Sect. E. 2003. V. 59. P. o479-479.
9. Brock C.B., Kuo M.-S., Levy H.A. 4,4'-Dichlorobiphenyl: crystal packing in para-substituted biphenyls // Acta crystallogr. Sect. B. 1978. V. 34. P. 981-985.
10. Britton D. 4,4'-Diiodobiphenyl // Acta crystallogr. Sect. E. 2005. V. 61. P. o187-o188.
11. Gleason W.B., Brostrom M., Etter M.C., Johnson R.B. Structure of 4-bromo-4'-fluorobiphenyl // Acta crystallogr. Sect. C. 1991. V. 47. P. 1473-1476.

БЛАГОДАРНОСТИ: Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 020139-2-693.

Поступила в редакцию 10 ноября 2010 г.

Chernikova N.Yu. About comparison of molecule's conformations

The interrelation of the concepts of conformer, conformations, isomer, isomerism, conformational isomerism is considered. The forms of conformations are discussed.

*Key words:* conformation; conformer; conformerism; isomer; isomery.