

УДК 543.539.1:541

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЯВЛЕНИЯ ИЗОТОПНОГО ЭФФЕКТА ПРИ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ МОЛЕКУЛ

© 2007 Л.А. Грибов*, В.И. Баранов, В.А. Дементьев

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва**Статья поступила 11 мая 2006 г.**С доработки — 20 июля 2006 г.*

Рассматривается влияние изотопозамещения на характеристики структурных превращений молекул. Обращается внимание на вероятностный фактор, ранее не учитывавшийся в теории кинетического изотопного эффекта. Этот фактор в ряде случаев может оказаться определяющим и приводить к существенным не только количественным, но и качественным изменениям кинетики процесса структурного превращения, например, появлению или исчезновению эффекта индукции реакции и зависимости константы реакции от времени, инверсии соотношения количеств получаемых продуктов и др.

Ключевые слова: структурные превращения, кинетический изотопный эффект, вероятность безызлучательного перехода.

ВВЕДЕНИЕ

Мономолекулярные межизомерные переходы молекул являются одной из весьма распространенных форм их структурных превращений. Хорошо известно, что при реакциях структурной изомеризации, как и других химических структурных превращениях молекул, изотопные эффекты во многих случаях играют весьма существенную роль и широко используются как при изучении хода реакций, так и при создании очень чувствительных аналитических методик [1–4].

Простейшая теория химических реакций (включая и реакции структурной изомеризации) основана на модели перевала через потенциальный барьер, разделяющий комбинирующие состояния (химические формы) молекулярных объектов. Путь реакции отвечает геодезической кривой, соединяющей минимумы энергетических "ям" двух квантовых подструктур (структурных изомеров). Энергия возбуждения (активации) реакции определяется расстоянием по шкале энергии от минимума "ямы" исходной молекулярной структуры до седловой точки потенциального барьера. Видно, что в такой модели изотопный эффект вообще отсутствует. Простейший способ учета изотопии заключается в том, чтобы отсчитывать энергию активации не от минимума энергетической "ямы", а от энергии нулевых колебаний. Известно, что замена в молекуле хотя бы одного атома на более тяжелый изотоп приведет к тому, что частоты колебаний либо уменьшатся, либо (некоторые) останутся неизменными. В результате нулевой колебательный уровень всегда снижается при таком изотопозамещении и поэтому энергия активации реакции должна всегда увеличиваться по сравнению со случаем "легкой" модификации, а скорость реакции — уменьшаться.

В более сложной модели учитывается положение не только нулевого, но и других колебательных уровней, что в теории температурных реакций приводит к изменениям статистической суммы по состояниям. Для моделей, учитывающих и туннельные переходы, это может привес-

* E-mail: gribov@geokhi.ru

ти к исчезновению или появлению квантового резонанса состояний и, соответственно, также к изменению скорости реакции.

Как видим, во всех случаях в моделях, лежащих в основе теории, принимаются во внимание лишь энергетические факторы, определяемые положениями колебательных уровней энергии и их изменениями при изотопных замещениях атомов.

Сразу укажем еще один фактор, который влияет на изменение кинетики структурного превращения и выход продукта при изотопозамещении и который может оказаться в ряде случаев решающим, приводящим к изменениям не только количественных характеристик изотопного эффекта, но и качественных — изменению его знака. Речь идет о межмолекулярных взаимодействиях, которые могут изменить величину вероятности безызлучательного перехода между комбинирующими химическими подсистемами — структурными изомерами. Это, в сущности, означает явный учет межмолекулярных взаимодействий при самой постановке теоретической задачи. К сожалению, состояние квантовой химии таково, что действие межмолекулярных сил в подавляющем числе случаев просто игнорируется в исходных моделях, в качестве которых рассматриваются изолированные от окружающей среды объекты. Поэтому изложенные ниже результаты надо рассматривать как указание на возможность действия еще одного фактора, на который ранее не обращалось внимание, но который может проявиться или не проявиться в конкретном эксперименте в зависимости от его значимости в условиях именно этого эксперимента.

ВЛИЯНИЕ ИЗОТОПОЗАМЕЩЕНИЯ НА ВЕРОЯТНОСТЬ БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ

Рассмотрим реакции структурной изомеризации. Заметим, что это ограничение не принципиально — получаемые результаты в полной мере переносятся на химические превращения других типов [5].

Будем опираться на основные положения теории химических превращений, развитой в ряде работ [5—21]. В этой теории устанавливается прямая связь между спектральными и химическими процессами. Именно единство подхода к описанию любых молекулярных трансформаций, традиционно относимых либо к оптическим (спектральным), либо к химическим, привело к ряду общих выводов, позволивших не только по-новому объяснить важнейшие химические закономерности, но и предложить единую систему кинетических уравнений, объединяющую как спектральные, так и химические изменения в сложной молекулярной системе после введения в нее внешней энергии. Важно, что развитая теория правильно описывает все наблюдаемые в эксперименте закономерности качественного характера (например, уравнение Аррениуса для температурной зависимости константы скорости химической реакции, непостоянство константы скорости во времени, эффект проявления периода индукции реакции, характер изменения интенсивностей полос в вибронных спектрах, включая и тонкую структуру их временных зависимостей — осцилляции интенсивностей линий, периодические химические превращения) [12, 15, 16, 19].

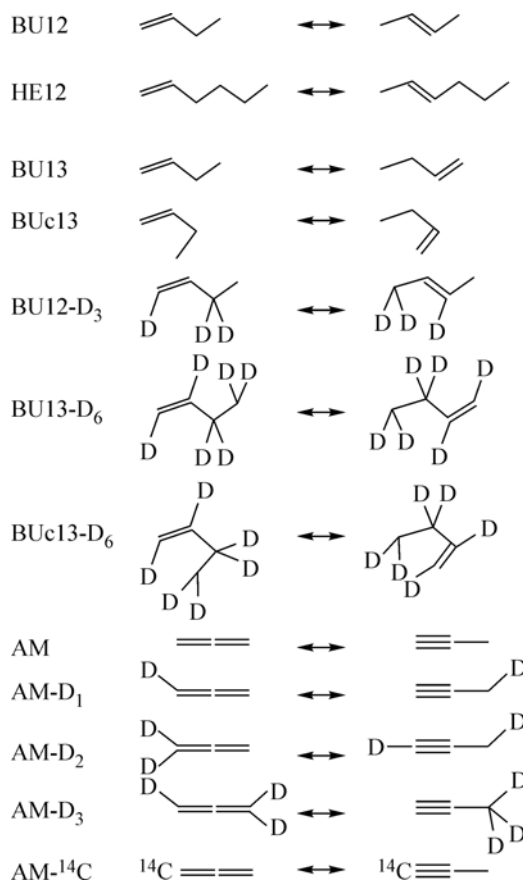
Заметим, как нам стало известно только недавно, что сходная идея теории была сформулирована ранее Б.И. Степановым в его малоизвестной публикации с характерным названием "О тождественности методов описания химических и спектроскопических процессов" [22]. К сожалению, эта идея им не была развита и не были указаны способы вычисления необходимых вероятностей переходов между состояниями сложного молекулярного объекта с учетом химических превращений.

В данной теории химическое превращение трактуется как резонансный безызлучательный переход между комбинирующими уровнями различных по структуре подсистем, общее состояние которых описывается волновым пакетом, для которого модуль квадрата волновой функции имеет вид [5]:

$$|\Psi(t)|^2 = |\Psi_1|^2 \cos^2 \omega t + |\Psi_2|^2 \sin^2 \omega t. \quad (1)$$

В выражении (1) Ψ_1 и Ψ_2 — волновые функции стационарных резонирующих электронно-колебательных состояний подсистем (с энергией E_{ev}); ω — частота квантовых биений этих состояний в волновом пакете. Эта величина и определяет вероятность безызлучательного перехо-

Изомерные превращения ряда молекул: аллен↔метилацетилен (AM), бутен-1↔бутен-2 (BU12), гексен-1↔гексен-2 (HE12), бутен-1↔бутен-3 для "линейной" (BU13) и "изогнутой" (BUc13) форм и их изотопозамещенных (BU12-D₃, BU13-D₆, BUc13-D₆, AM-D₁, AM-D₂, AM-D₃, AM-¹⁴C)



да, т.е. химического превращения. В свою очередь, $\omega = 2\hbar^{-1}E_{ev}S_{ev}$, где S_{ev} — интеграл перекрывания собственных электронно-колебательных функций этих резонирующих состояний реагирующих химических объектов. В достаточно хорошем приближении при расчете ω можно ограничиться вычислением лишь колебательной составляющей S_{vv} полного интеграла S_{ev} , которая принимает герцбергеллеровский вид [14]. Методы соответствующих расчетов разработаны в [18]. Это позволило провести модельные расчеты для большого числа конкретных молекулярных структур, в частности, и для показанных на рисунке изомерных превращений олефинов, структурного преобразования аллен↔метилацетилен и их изотопозамещенных аналогов. Во всех случаях вычисляли электронно-колебательные уровни и соответствующие им волновые функции, определяли резонирующие состояния и рассчитывали для них интегралы перекрывания и значения ω , которые входят в выражения для вероятностей изомер-изомерных превращений (безызлучательных резонансных переходов) и в коэффициенты в соответствующих кинетических уравнениях, определяя кинетику рассматриваемых процессов.

Результаты, иллюстрирующие изменения при изотопозамещении вероятностей безызлучательных переходов, показанных на рисунке, представлены в табл. 1. Видно, что величины ω

Т а б л и ц а 1

Влияние изотопозамещения на величины частот квантовых биений ω , определяющих вероятности изомерных превращений молекул

Изомерные переходы*		ω_A/ω_B
A	B	
BU12	BU12-D ₃	10
BU13	BU13-D ₆	10 ⁻¹
BUc13	BUc13-D ₆	10 ⁻¹
AM	AM-D ₁	10 ⁻³
AM	AM-D ₂	10 ⁻³
AM	AM-D ₃	1
AM	AM- ¹⁴ C	10 ⁻¹

* Обозначения см. на рисунке.

могут меняться значительно, иногда на порядки, причем изотопозамещение может давать "разнонаправленные" эффекты. Так, например, для структурного преобразования BU12 дейтерозамещение (BU12-D₃) приводит к уменьшению величины ω на порядок, а для BU13 и BUc13 (BU13-D₆ и BUc13-D₆) — к аналогичному по значению увеличению. Отметим также, что нет прямой зависимости величины эффекта от "степени" изотопозамещения, что хорошо видно, например, для преобразования AM, когда одно- и двукратное дейтерирование приводит к очень сильному и количественно одинаковому эффекту (~10³), а при трехкратном дейтерировании эффект практически отсутствует. Как было показано ранее методами компьютерного эксперимента, при таких изменениях величин молекулярных параметров кинетика химического процесса структурного превращения может существенно меняться, приводя не только к количественным, но и качественным изменениям — появлению или исчезновению эффекта индукции реакции и зависимости константы скорости реакции от времени при тепловых процессах [15], "инверсии" соотношения количеств получаемых продуктов в результате фото-

химических превращений [21]. Изотопные эффекты при реакциях с дейтерозамещением $H \rightarrow D$, конечно, значительно бóльшие, чем при замещении $^{12}C \rightarrow ^{14}C$, но и в этом случае они достигают порядка величин по частоте квантовых биений резонирующих уровней, а соответственно, и вероятностей безызлучательных переходов. Получающиеся эффекты в некоторых случаях существенно превосходят те, которые возникают при учете только факторов, связанных с изменениями положений уровней энергии.

Рассмотрим физическую природу обсуждаемых результатов.

Любое химическое превращение связано с перестановками атомов в исходной молекулярной системе. Такие перестановки могут произойти лишь в результате колебательных движений большой амплитуды, для возбуждения которых и требуется ввод в систему внешней энергии. Если рассматривать химический процесс как безызлучательный переход между двумя комбинируемыми состояниями при появлении квантового резонанса уровней энергии подсистем и смешивания соответствующих волновых функций, то ясно, что вероятность такого перехода будет определяться взаимосвязью форм нормальных колебаний атомов в подсистемах. В данном случае — форм колебаний изомеров. Количественной характеристикой этой взаимосвязи является величина интеграла перекрывания S_{vv} колебательных волновых функций резонирующих вибронных состояний, участвующих в реакции изомерных структур. В свою очередь, величина интеграла S_{vv} определяется соотношением нормальных координат комбинируемых изомеров, которое имеет вид

$$Q_1 = AQ_2 + b, \quad (2)$$

где Q_1 и Q_2 — отвечающие изомерным структурам нормальные координаты, нормированные на амплитуды нулевых колебаний; A — квадратная матрица поворота осей и изменения масштабов для нормальных координат при переходе от второго изомера к первому; b — вектор сдвига начала систем координат, т.е. положения минимума "ям" для изомеров, геометрия которых описывается в системе нормальных координат и характеризуется точкой в соответствующем многомерном пространстве.

Вектор сдвига b , определяемый выражением [23—25]

$$b = Q_0^{-1} \tilde{L}_p \Delta s \quad (3)$$

(Δs — вектор изменений геометрии в естественных координатах (изменения расстояний между атомами, валентных углов и т.д.), а Q_0 , L_p — матрицы амплитуд нулевых колебаний и сопряженных импульсов первого изомера), характеризует степень различия геометрических конфигураций комбинируемых молекулярных структур и является главным параметром, определяющим величину интеграла перекрывания S_{vv} , особенно при значительных деформациях молекул [14, 18]. Существенное значение имеет не только норма (длина) вектора b ($\|b\|$), служащая количественной характеристикой степени различия геометрий комбинируемых молекулярных структур, но и распределение величин по его компонентам b_i , т.е. его структура, так как именно это распределение характеризует степень локализации (делокализации) пространственной деформации молекулы при структурном превращении. Заметим, что локальность структурных преобразований, затрагивающих, в основном, относительно небольшую атомную группировку молекулы (ее фрагмент), является одним из ключевых факторов, определяющих возможность данного межизомерного перехода и введения самого понятия реакционного центра, как одного из базовых в химии [26].

Для иллюстрации влияния вектора b на значение искомого матричного элемента S_{vv} , а следовательно, и величины ω приведем данные конкретных расчетов (табл. 2). Так, например, при изомерном превращении BU12 в BU13 структура вектора b , которую будем характеризовать количествами его элементов b_i , имеющих величины в заданных интервалах значений, меняется очень мало, но существенно изменяется длина вектора $\|b\|$ (за счет увеличения значений b_i для координат, отвечающих большим деформациям; b_i^{\max} изменяется от 7 до 14). Это приводит к уменьшению величин S_{vv} и, соответственно, ω на порядок. Сравнивая структурные переходы

Т а б л и ц а 2

Соотношения норм вектора b ($\|b\|$), его структуры (N — количество элементов b_i заданной величины), интегралов наложения колебательных волновых функций S_{vv} и частот квантовых биений ω для разных изомерных превращений молекул

Изомерные переходы*		$\ b\ _A \leftrightarrow \ b\ _B$	$N_A \leftrightarrow N_B$		$(S_{vv})_A / (S_{vv})_B$	ω_A / ω_B
A	B		$1 \leq b_i < 5$	$b_i \geq 5$		
BU12	BU13	20 \leftrightarrow 22	8 \leftrightarrow 7	7 \leftrightarrow 7	10 ⁴	10 ⁴
BU12	HE12	20 \leftrightarrow 20	8 \leftrightarrow 15	7 \leftrightarrow 5	10	10
BU12	BUc13	20 \leftrightarrow 18	8 \leftrightarrow 12	7 \leftrightarrow 6	10 ²	10 ²
BU12	BU12-D ₃	20 \leftrightarrow 23	8 \leftrightarrow 8	7 \leftrightarrow 6	10	10
BUc13	BUc13-D ₆	18 \leftrightarrow 21	12 \leftrightarrow 10	6 \leftrightarrow 6	10 ⁻¹	10 ⁻¹

* Обозначения см. на рисунке.

BU12 и HE12, видим, что длина вектора b в этом случае не меняется, но существенно изменяются его составляющие (деформация для перехода HE12 значительно менее локализована, чем для BU12; для данного процесса число значимых по величине элементов b_i увеличивается с 15 до 20), что в результате также приводит к изменению величины S_{vv} более чем на порядок. Возможно одновременное изменение и нормы, и компонент вектора b , как это имеет место, например, при сопоставлении переходов BU12 и BUc13. Видно, что относительная делокализация деформации в BUc13 по сравнению с BU12 столь велика, что даже уменьшение длины вектора b не может скомпенсировать это влияние и вероятность преобразования BUc13 по сравнению с BU12 уменьшается на два порядка.

Причины отличий векторов сдвига b для разных изомерных превращений вполне ясны из выражения (3) — это различие либо величин изменений геометрии Δs , либо форм колебаний, характеризуемых матрицей L_p , либо и тех и других одновременно. В случае изотопозамещения, при котором вектор Δs вообще не меняется, вторая причина изменения вектора b и, как следствие, вероятности перехода является единственной.

Хорошо известно, что при изотопозамещении формы нормальных колебаний (особенно при замещении H \rightarrow D) могут сильно меняться [27]. Это и приводит к тому, что меняется вектор b и, следовательно, величины интеграла наложения колебательных функций S_{vv} , частоты квантовых биений ω и вероятности структурных преобразований (в частности, для приведенных в табл. 1 примеров).

Действительно (см. табл. 2), для структурного молекулярного превращения BU12 дейтерозамещение (BU12-D₃) приводит к таким изменениям форм колебаний, что реализуется первый из отмеченных выше механизмов — изменяется длина вектора b , что и приводит к уменьшению ω на порядок. Для молекулярного превращения BUc13 при дейтерировании (BUc13-D₆) характерно разнонаправленное действие одновременно обоих механизмов: хотя норма вектора b существенно увеличивается, что должно приводить к уменьшению интеграла перекрывания, изменение компонент вектора b из-за изменения форм колебаний столь значительно, что в итоге S_{vv} и ω увеличиваются на порядок. Это сложное влияние изменений форм нормальных колебаний на количественные характеристики, определяющие вероятность процесса структурного превращения молекул, и приводит к тому, что изменение характеристик процесса может иметь разный знак, а кинетический изотопный эффект может быть "разнонаправленным". Заметим, что по тем же причинам изменение вероятности может быть и пренебрежимо малым даже при значительных изотопных изменениях в молекуле, как, например, это имеет место для изомерного перехода AM при замещении трех атомов H на D (см. табл. 1).

Разумеется, эффект, в целом, уменьшается при изотопозамещении с незначительными изменениями масс атомов из-за меньших изменений форм колебаний, например, ¹²C \rightarrow ¹⁴C по сравнению с H \rightarrow D, хотя и в этом случае он может быть значительным (см. выше).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ показывает, что в теории структурных превращений молекул при исследовании изотопного эффекта необходимо учитывать не только влияющий на него энергетический фактор (положения уровней энергии и их изменения при изотопозамещении), но и вероятностный, обусловленный изменениями вероятностей безызлучательных переходов при изотопозамещении из-за изменений форм нормальных колебаний. Второй фактор может приводить к весьма значительным по величине эффектам, поскольку вероятность переходов может изменяться на порядки величин, что, в свою очередь, может приводить к существенным не только количественным, но и качественным изменениям кинетики процесса структурного превращения — появление/исчезновение эффекта индукции реакции и зависимости константы реакции от времени, инверсия соотношения количеств получаемых продуктов и др. Важно отметить также, что если, например, собственно эффект изменения уровня нулевых колебаний не зависит от того, какой именно из атомов заменялся на его изотоп (значение уровня всегда уменьшается при утяжелении атомов), то вероятностный фактор будет проявляться только тогда, когда само изменение структуры изомерной формы происходит со значительным участием изотопозамещаемого атома. Сложный характер изменений форм колебаний при изотопозамещении и их влияния на вероятность безызлучательного перехода не позволяет проводить априорные оценки величин эффекта без выполнения необходимых расчетов количественных характеристик. Методы таких вычислений и соответствующее программное обеспечение разработаны. Для грубых качественных оценок (типа да/нет) может быть полезным наблюдение анимационных картин нормальных колебаний атомов комбинирующих подструктур.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Президента Российской Федерации (№ НШ-5203.2006.3) и Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 04-03-32086а, 04-03-32087а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Кинетика и механизм газозависимых реакций. – М.: Наука, 1974.
2. Белл Р. Протон в химии. – М.: Мир, 1977.
3. Миландер Л., Сондерс У. Скорости реакций изотопных молекул. – М.: Мир, 1983.
4. Cole D.R., Chakraborty S. Rates and mechanisms of isotopic exchange // Stable Isotope Geochemistry / Eds J.W. Valley and D.R. Cole // Reviews in mineralogy and geochemistry. – Washington: Mineralogical Society of America, 2001. – 43. – P. 83 – 224.
5. Грибов Л.А. От теории спектров к теории химических превращений. – М.: Эдиториал УРСС, 2001.
6. Грибов Л.А. // Журн. физ. химии. – 2001. – 75, № 1. – С. 83 – 88.
7. Грибов Л.А. // Там же. – № 2. – С. 290 – 293.
8. Грибов Л.А. // Там же. – № 3. – С. 573 – 576.
9. Грибов Л.А. // Там же. – № 8. – С. 1403 – 1408.
10. Грибов Л.А. // Там же. – № 9. – С. 1638 – 1641.
11. Грибов Л.А. // Там же. – № 10. – С. 1775 – 1781.
12. Баранов В.И., Грибов Л.А. // Изв. АН. Сер. химич. – 2003. – № 4. – С. 763 – 770.
13. Баранов В.И., Завалий М.В., Грибов Л.А. // Журн. прикл. спектроскоп. – 2003. – 70, № 5. – С. 628 – 634.
14. Баранов В.И., Грибов Л.А. // Там же. – № 6. – С. 735 – 743.
15. Баранов В.И., Грибов Л.А. // Журн. физ. химии. – 2004. – 78, № 12. – С. 2180 – 2187.
16. Баранов В.И., Грибов Л.А. // Журн. прикл. спектроскоп. – 2004. – 71, № 4. – С. 421 – 428.
17. Баранов В.И., Завалий М.В., Грибов Л.А. // Там же. – № 3. – С. 295 – 301.
18. Баранов В.И., Грибов Л.А. // Журн. физ. химии. – 2005. – 79, № 7. – С. 1265 – 1273.
19. Грибов Л.А., Баранов В.И. // Журн. прикл. спектроскоп. – 2005. – 72, № 3. – С. 325 – 329.
20. Грибов Л.А. // Докл. АН. – 2005. – 404, № 1. – С. 54 – 56.
21. Gribov L.A., Baranov V.I., Zavalii M.V. // Rus. J. Phys. Chem. – 2005. – 79. – P. S154 – S160.
22. Степанов Б.И. // Вестн. АНБ. – 1972. – № 3. – С. 67 – 73.
23. Грибов Л.А., Баранов В.И., Зеленцов Д.Ю. Электронно-колебательные спектры многоатомных молекул. Теория и методы расчета. – М.: Наука, 1997.
24. Грибов Л.А. // Докл. АН СССР. – 1987. – 292, № 5. – С. 1161 – 1165.
25. Грибов Л.А., Прокофьева Н.И. // Журн. прикл. спектроскоп. – 1987. – 46, № 4. – С. 603 – 608.
26. Дьюар М., Догерти Р. Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии. – М.: Мир, 1977.
27. Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельшиевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. – М.: Наука, 1972.