

# ДИНАМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО ВРАЩЕНИЯ В НЕКОТОРЫХ СИСТЕМАХ ДИЕНОVOГО ТИПА

Харченко Валерий Иванович, к.х.н.

Читинский государственный университет  
erm\_62@mail.ru

Динамический подход, основанный на концепции гамильтониана реакционного пути, позволяет решать колебательные задачи для полученных срезов поверхности потенциальной энергии основного состояния молекулы при ее внутреннем вращении [1,2].

С помощью неэмпирических и полуэмпирических квантовохимических методов получены теоретические функциональные зависимости потенциала от величины двухгранного угла ХССХ в соединениях типа НХ=СНСН=ХН, Х= N, Р. Существенным фактором является наличие в двойных связях атомов, имеющих неподеленные электронные пары.

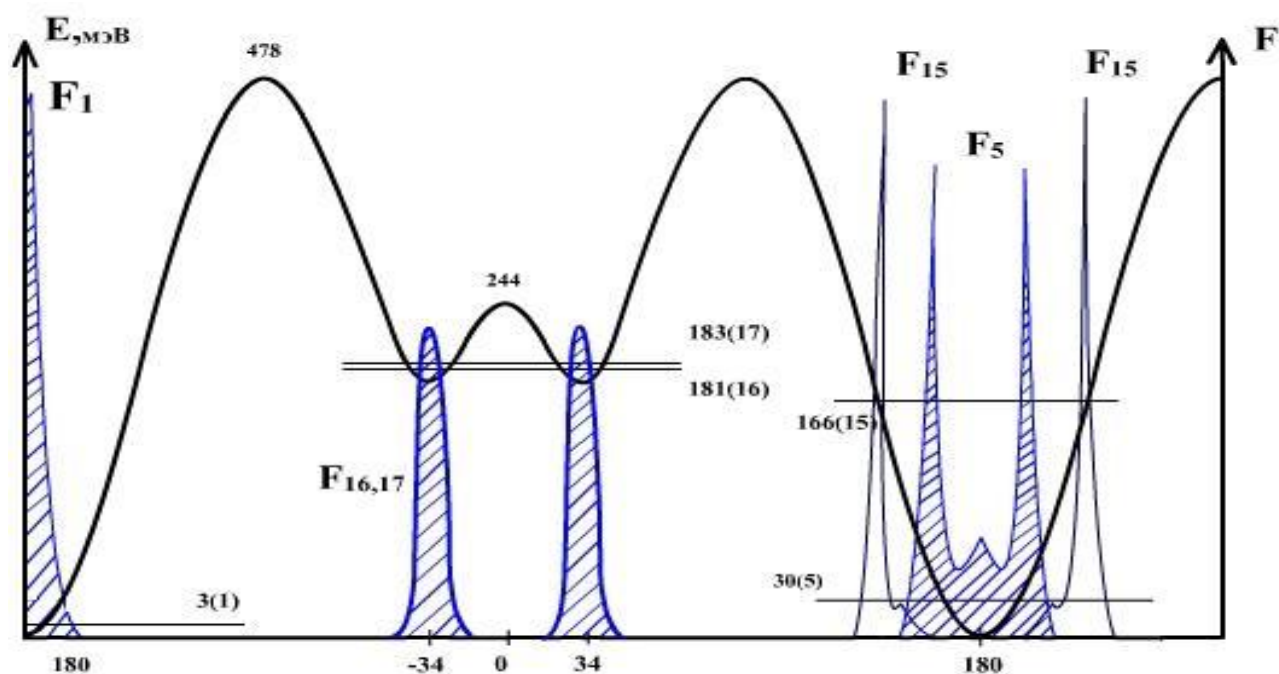


Рис.1. Колебательные уровни (мэВ) 1, 5, 15-17 и функции распределения  $F_i$  в транс-конформере НР=СНСН=РН; 181(16) –16-й колебательный уровень соответствует энергии 181 мэВ, 244 мэВ – высота барьера относительно ближайшего минимума

Полученный циклический потенциал характеризуется тремя минимумами (рис.1). Например, для соединения НР=СНСН=РН минимумы потенциала наблюдаются при значениях углов  $\varphi = \pm 34^\circ$  (гош-конформеры) и  $180^\circ$  (транс-конформер) [2]. Видно, что потенциальный барьер при  $\varphi = 0^\circ$ , разделяющий два неглубоких минимума, составляет около 60 мэВ, что сопоставимо с тепловой энергией кТ молекулы. Поэтому даже при комнатной температуре молекулярная система, находящаяся в наиболее вероятном колебательном состоянии, способна совершить переход между гош-конформациями, обусловленный квантовым туннельным эффектом. Таким образом, структура молекулы в области цис-конформации ( $\varphi = 0^\circ$ ) характеризуется широким интервалом допустимых значений  $\varphi$ , что прямо отражается и на электронном строении, и на реакционной способности соединения. При такой динамической нежесткости молекулы даже незначительное ее возбуждение, влияние растворителя и другие факторы способны

понизить потенциальный барьер. В этом случае в молекулярной системе могут наблюдаться вызванные туннельным механизмом вращательные колебания большой амплитуды (более  $60^\circ$ ) относительно  $\varphi = 0^\circ$ .

#### Литература

1. Мамаев В.М., Горчаков В.В. Основы химической динамики: потенциальные поверхности и туннельная динамика. - Владивосток: Издательство ДВГУ, 1988.- 112с.
2. Харченко В.И., Бабин Ю.В., Алексейко Л.Н., Мамаев В.М., Павленко С.А. Динамическое строение 1,4-дифосфа-1.3-бутадиена// X Всесоюзное совещание по квантовой химии: Тезисы докладов. - Казань, 1991.- С.89.