

УДК 539(143.44+194)

А.Д. ГОРДЕЕВ, А.Н. ОСИПЕНКО, Г.Б. СОЙФЕР

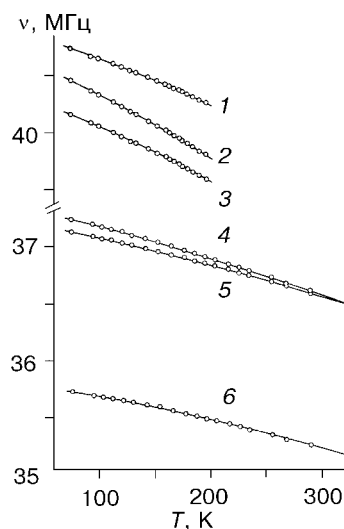
**ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  И СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ  
КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО  $\text{CCl}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}_6\text{H}_2\text{Cl}_3\text{-2,4,6}$** 

Изучены температурные зависимости резонансной частоты и времени квадрупольной спин-решеточной релаксации ядер хлора-35 кристаллического  $\text{CCl}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}_6\text{H}_2\text{Cl}_3\text{-2,4,6}$ . Благодаря наличию резонирующих ядер в различных частях молекулы определен характер динамики как этих молекулярных фрагментов, так и молекулы в целом. Установлено, что тепловые либрационные колебания молекул совершаются в квазигармоническом режиме во всем исследованном диапазоне температур от 77 К до точки плавления кристалла. Обнаружено реориентационное движение группы  $\text{CCl}_3$ , связанной с трехкоординированным атомом углерода. Названное движение приводит к экспоненциальному сокращению времени спин-решеточной релаксации ядер хлора этой группы и последующему увяданию их сигналов ЯКР (резонансные сигналы хлора-35 арильного радикала наблюдаются до плавления образца). Определена энергия активации реориентационного движения, величина которой, равная 27,3 кДж/моль, рассматривается в сравнении с энергиями активации, полученными методом ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  в твердых телах для  $\text{CCl}_3$ -реориентаций в аналогичных молекулярных структурах.

Спектроскопия ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) позволяет использовать резонирующие ядра, находящиеся в различных частях молекулы, в качестве зонда, дающего информацию о динамической структуре исследуемых кристаллов. В настоящей работе метод ЯКР хлора-35 применен для установления характера внутренних движений в кристаллическом соединении  $\text{CCl}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}_6\text{H}_2\text{Cl}_3\text{-2,4,6}$  (I)\*, содержащем резонирующие ядра хлора в разных по своим динамическим свойствам молекулярных фрагментах. Спектр ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  в кристалле I ранее [1] наблюдался только при двух температурах: 77 К и комнатной (спин-решеточная релаксация не изучалась). Результаты наших измерений резонансных частот в этих температурных точках согласуются с данными работы [1] в пределах погрешности эксперимента. Мультиплетность спектра ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  при 77 К (рис. 1 и табл. 1) обусловлена кристаллографическими эффектами, приводящими, в частности, к торсионному повороту группы  $\text{CCl}_3$  (см., например, [2] и ссылки там) с образованием неравноценного положения ее атомов хлора (триплет линий ЯКР) и к неэквивалентности двух *орто*-атомов хлора в арильном заместителе, которая выражается в дублетном расщеплении резонансного сигнала. Интересно отметить, что с повышением температуры наблюдается уменьшение имеющейся кристаллографической неэквивалентности: резонансные линии 4 и 5, а также 2 и 3 проявляют тенденцию к сближению (см. рис. 1).

\* Образец для исследования предоставлен В. В. Щепиным, которому авторы выражают свою благодарность.

Рис. 1. Температурные зависимости частоты  $\nu$  ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  в кристаллическом  $\text{CCl}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}_6\text{H}_2\text{Cl}_3-2,4,6$ . 1–3 — группа  $\text{CCl}_3$ , 4, 5 — орто-атомы хлора и 6 — пара-атом хлора в арильном радикале. Сплошные кривые рассчитаны по выражению (1) с параметрами, приведенными в табл. 1



Известные реориентационные возможности группы  $\text{CCl}_3$ , обычно отчетливо проявляющиеся в данных ЯКР и квадрупольной релаксации хлора-35 [3], в соединении I должны быть облегчены благодаря внутримолекулярной связи этой группы с трехкоординированным атомом углерода [4] (при условии отсутствия значительных препятствий, создаваемых межмолекулярными взаимодействиями). Установлению наличия реориентаций группы  $\text{CCl}_3$  содействует, наряду с анализом поведения спектральных и релаксационных параметров ее ядер хлора, и наблюдение с помощью ЯКР за находящимися в арильном заместителе ядрами хлора-35, которые в данном случае выступают в качестве "контрольных" при изучении внутрикристаллической подвижности соединения I.

Исследование поликристалла I проводилось импульсным методом ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  в интервале температур от 77 К до точки плавления образца ( $T_{\text{пл}} = 333$  К). Изучены температурные зависимости резонансной частоты  $\nu$  и времени  $T_1$  квадрупольной спин-решеточной релаксации ядер хлора-35 (погрешности измерений частоты ЯКР и времени  $T_1$  составляли 0,01 и 10 % соответственно, а температуры образца в терморегулируемой камере около  $\pm 0,5$  К).

Результаты измерений зависимостей  $\nu(T)$  и  $T_1(T)$  ядер хлора-35 в соединении I представлены на рис. 1 и 2.

Т а б л и ц а 1

Резонансные частоты  $\nu$  ядер хлора-35 и параметры зависимостей  $\nu(T)$ , аппроксимированных выражением (1)

Молекулярный фрагмент	Частоты ЯКР $^{35}\text{Cl}$		Параметры (1)			$\sigma$ , кГц
	Номер линии	$\nu(77 \text{ К})$ , МГц	$a_0$ , МГц	$-a_1 \cdot 10^3$ , МГц·К <sup>-1</sup>	$-a_2 \cdot 10^6$ , МГц·К <sup>-2</sup>	
$\text{CCl}_3$	1	40,735	40,9456	2,277	6,116	2,4
	2	40,460	40,7954	3,904	5,908	2,3
	3	40,164	40,4373	3,065	6,401	2,2
o-Cl	4	37,245	37,4309	2,217	2,263	1,5
	5	37,128	37,2724	1,666	2,518	1,3
n-Cl	6	35,730	35,8578	1,409	2,384	3,3

П р и м е ч а н и е.  $\sigma$  — стандартное отклонение частоты ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  при обработке  $\nu(T)$  по формуле (1) в интервале от 77 К до температуры увядания ( $T_{\text{ув}}$ ) резонансного сигнала для линий 1–3 и до температуры плавления ( $T_{\text{пл}}$ ) образца для линий 4–6.

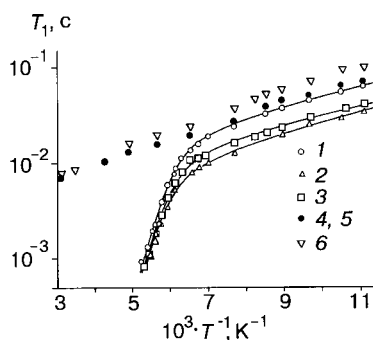


Рис. 2. Температурные зависимости времени  $T_1$  квадрупольной спин-решеточной релаксации ядер хлора-35 в кристаллическом  $\text{CCl}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}_6\text{H}_2\text{Cl}_3-2,4,6$ .

Цифровые обозначения экспериментальных данных те же, что на рис. 1 (для двух ядер хлора в *орто*-положениях взято среднее значение близких величин  $T_1$  при каждой температуре). Сплошные кривые рассчитаны по выражению (2) с параметрами, приведенными в табл. 2

Как видно из рис. 1 и табл. 1, изменение частоты ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  во всех фрагментах молекулы хорошо описывается выражением

$$\nu(T) = a_0 + a_1 T + a_2 T^2, \quad (1)$$

где параметры  $a_0$ ,  $a_1$  и  $a_2$  определяются из экспериментальных данных с помощью метода наименьших квадратов. Корректность такой аппроксимации оценивается сравнением величины стандартного отклонения  $\sigma$  с погрешностью измерений резонансной частоты. Поскольку величина  $\sigma$  не превышает названной погрешности (см. табл. 1), то отсюда следует, что аппроксимация (1) вполне адекватно отражает экспериментальные данные о температурной зависимости  $\nu(T)$ . Это в свою очередь свидетельствует о квазигармоническом характере тепловых молекулярных либраций, определяющих температурное изменение частот ЯКР [5, 6]. В целом наблюдаемая картина поведения  $\nu(T)$  показывает, что квазигармонический режим либрационных колебаний молекул в кристаллическом соединении I сохраняется от 77 К до точки плавления образца.

В то же время тепловые молекулярные либрации в твердом теле служат универсальным источником ядерной квадрупольной спин-решеточной релаксации, и соответствующий либрационный механизм релаксационного процесса действует во всем исследованном диапазоне температур. Этот процесс для скорости релаксации можно представить в виде степенного закона  $(T_1^{-1})_{\text{либр}} = a \cdot T^n$  [3]. Действительно, в соединении I для ядер хлора-35 арильного радикала наблюдается (см. рис. 2) только такое температурное поведение скорости спин-решеточной релаксации  $(T_1^{-1})_{\text{набл}}$  с показателем степени  $n$ , близким к квадрату, обычным для молекулярных кристаллов [3]. Это означает, что арильный радикал, а следовательно, и молекула в целом не участвуют в каком-либо другом, кроме либрационного, движении до плавления кристалла.

Иначе ведет себя температурная зависимость спин-решеточной релаксации для ядер хлора-35 группы  $\text{CCl}_3$ . В низкотемпературной части представленных на рис. 2 кривых  $T_1(T)$  доминирует либрационный механизм (степенной закон изменения скорости релаксации), при возрастании же температуры наблюдается преобладающее влияние другого динамического процесса, который выражается в экспоненциальном сокращении времени  $T_1$ . Этот релаксационный механизм обусловлен реориентациями группы  $\text{CCl}_3$  относительно оси С — С, развивающимися по закону Аррениуса. Соответственно температурное поведение спин-решеточной релаксации ядер хлора-35 трихлорметильной группы в целом описывается аддитивным выражением, отражающим независимое действие двух механизмов: либрационного и реориентационного [3]:

$$(T_1^{-1})_{\text{набл}} = (T_1^{-1})_{\text{либр}} + (T_1^{-1})_{\text{реор}} = a \cdot T^n + b \exp(-E_a/RT). \quad (2)$$

Здесь параметры  $a$ ,  $b$ ,  $n$  и  $E_a$  (энергия активации реориентаций группы  $\text{CCl}_3$ ) получены в результате обработки экспериментальных данных по стандартной методике и приведены в табл. 2.

Температурное экспоненциальное сокращение времени  $T_1$  ядер хлора-35 группы  $\text{CCl}_3$  предшествует увяданию их резонансных сигналов (в отличие от сигналов ядер хлора арильного радикала), которое происходит при температуре  $T_{\text{ув}} = 200$  К более чем на  $100^\circ$  ниже точки плавления (см. рис. 1), что является отражением термоактивированного реориентационного движения данной атомной группы. Энергия активации  $E_a$  этого движения, найденная с использованием выражения (2), равна 27,3 кДж/моль, — результат усреднения значений  $E_a$ , определенных из трех зависимостей  $T_1(T)$  ядер хлора-35 группы  $\text{CCl}_3$  (см. рис. 2, табл. 2). Различие между отдельными величинами  $E_a$ , вошедшими в усреднение, составляет около 5 — 10 % (обычные пределы погрешности при определении  $E_a$  с применением релаксационной методики в ЯКР спектроскопии).

Исследованный кристалл I относится к классу достаточно широко изучавшихся методом ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  трихлорметильных карбонилсодержащих соединений, в которых наблюдались  $\text{CCl}_3$ -реориентации. Величина  $E_a$  такого движения, полученная в настоящей работе для кристалла I, находится в согласии с известными из литературных источников аналогичными энергиями активации, имеющими следующие значения (кДж/моль): в трихлоруксусной кислоте 18,8 [7] и 18,0 [8], в ее молекулярных соединениях и солях 17,2...46,9 [8], 15,6...22,4 [9], 8,3...41,6 [10], 65,0 [11], 34,3 [12], 41 [13], 22,2...36,7 [14], в трихлорацетамиде 20,1 и 46,9 [15] и его производных 31,8 и 41,9 [16], 41,0 [4], 27 [17], в хлорале 18,8 [8], гексахлорацетоне 29,3 [18] и фосфазосоединении  $\text{CCl}_3\text{C}(\text{O})\text{N} = \text{PCl}_3$  14,7 [19]. Такой широкий диапазон значений энергий активации от 8 до 65 кДж/моль объясняется характером тормозящих  $\text{CCl}_3$ -реориентации взаимодействий в молекуле и кристалле, что обуславливается структурными особенностями изученных соединений.

Если во всех этих случаях наблюдаемые движения отнесены к реориентациям именно группы  $\text{CCl}_3$ , то для кристаллических соединений  $\text{CCl}_3\text{C}(\text{O})\text{Nlg}$ , где Nlg — атомы галогенов — фтора, хлора, брома и йода, было показано, что методом ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  в них регистрируется движение молекул как целого с энергией активации, лежащей в пределах 31—37 кДж/моль [20]. Последнее означает, что в твердых трихлорацетилгалогенидах активационная энергия для поворотного движения компактных по форме молекул в кристаллической решетке меньше, чем для тормозящихся суммарным действием внутри- и межмолекулярных факторов реориентаций группы  $\text{CCl}_3$  на довольно большой угол. Поэтому представляется

Т а б л и ц а 2

*Активационные параметры реориентаций трихлорметильной группы, определенные из зависимостей  $T_1(T)$  по формуле (2)*

Линия ЯКР $^{35}\text{Cl}$	$T_{\text{ув}}$ , К	Параметры (2)			
		$a \cdot 10^4, c^{-1} \cdot \text{K}^{-n}$	$n$	$b \cdot 10^{-10}, c^{-1}$	$E_a$ , кДж/моль
1	200	1,875	2,51	8,011	28,7
2	200	4,916	2,44	1,317	25,8
3	200	6,392	2,34	3,688	27,3

П р и м е ч а н и е.  $T_{\text{ув}}$  — температура увядания сигналов ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  при реориентациях трихлорметильной группы.

существенным для исследованного здесь соединения  $\text{CCl}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}_6\text{H}_2\text{Cl}_{3-2,4,6}$  приведенное выше доказательство (с помощью данных ЯКР на "контрольных" ядрах хлора арильного радикала) отсутствия реориентационного движения молекул как целого в кристалле до температуры его плавления.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 95-03-08580а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Biedenkapp D., Weiss A.* // J. Chem. Phys. – 1968. – **49**, N 9. – P. 3933 – 3963.
2. *Гордеев А.Д., Ефремов Д.И., Сойфер Г.Б., Щенин В.В.* // Журн. структур. химии. – 1996. – **37**, № 3. – С. 494 – 500.
3. *Chihara H., Nakamura N.* // Advances in nuclear quadrupole resonance / Ed. J.A.S. Smith. – London: Heyden, 1980. – **4**. – P. 1 – 69.
4. *Гачегов Ю.Н., Сойфер Г.Б.* // Журн. структур. химии. – 1990. – **31**, № 4. – С. 41 – 44.
5. *Brown R.J.C.* // J. Chem. Phys. – 1960. – **32**, № 1. – P. 116 – 118.
6. *Осипенко А.Н., Сойфер Г.Б.* // Журн. физ. химии. – 1994. – **68**, № 12. – С. 2163 – 2167.
7. *Buyle-Bodin M.* // Ann. Phys. (Paris). – 1955. – **10**. – P. 533 – 583.
8. *Изместьев И.В., Гречишкин В.С.* // Журн. структур. химии. – 1970. – **11**, № 5. – С. 927 – 928.
9. *Mackowiak M., Zdanowska M.* // Acta Phys. Polonica. – 1975. – **A48**, N 5. – P. 723 – 729.
10. *Fichtner W., Markworth A., Weiden N., Weiss A.* // Z. Naturforsch. – 1986. – **41a**, N 1–2. – P. 215 – 224.
11. *Markworth A., Weiden N., Weiss A.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. – 1987. – **91**. – S. 1158 – 1166.
12. *Mackowiak M., Koziol P.* // Phys. Stat. Sol. (a). – 1988. – **108**, N 2. – P. 739 – 745.
13. *Dimitropoulos C., Mackowiak M.* // Magnetic Resonance and Related Phenomena. Proc. XXIV Congress AMPERE. – Poznan, 1988. – P. 943 – 947.
14. *Nogaj B.* // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1988. – **61**, N 2. – P. 549 – 556.
15. *Изместьев И.В., Сойфер Г.Б.* // Оптика и спектроскопия. – 1971. – **30**, № 5. – С. 893 – 896.
16. *Кюнцель И.А., Мокеева В.А., Сойфер Г.Б.* // Радиоспектроскопия. Вып. 15. – Пермь; Перм. ун-т, 1983. – С. 130 – 135.
17. *Wigand S., Asaji T., Ikeda R., Nakamura D.* // Z. Naturforsch. – 1992. – **47a**, N 1–2. – P. 265 – 273.
18. *Hashimoto M.* // Anal. Instrum. – 1975. – **13**, N 3. – P. 160 – 165.
19. *Мокеева В.А., Изместьев И.В., Кюнцель И.А., Сойфер Г.Б.* // Физика тв. тела. – 1974. – **16**, № 12. – С. 3649 – 3654.
20. *Gordeev A.D., Osipenko A.N., Soifer G.B.* // Z. Naturforsch. – 1996. – **51a**, N 5–6. – P. 751 – 754.

Пермский государственный  
университет  
614600, г. Пермь,  
ул. Букирева, 15  
E-mail: info@psu.ru

Статья поступила  
15 сентября 1997 г.