

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕОРИЕНТАЦИИ В ТВЕРДОМ ТРИХЛОРАЦЕТИЛХЛОРИДЕ ПО ДАННЫМ ЯКР ХЛОРА-35

А.Д.Гордеев, А.Н.Осипенко, Г.Б.Сойфер

Пермский государственный университет
(Поступило в Редакцию 1 ноября 1994 г.)

В настоящей работе сообщается о нетривиальном случае термоактивированной динамики в кристаллическом соединении, содержащем группу CCl_3 , реориентации которой оказались более заторможенными, чем движение молекулы как целого. Известно, что в твердых телах связанная с трехкоординированным атомом углерода группа CCl_3 способна совершать перескоки между равновесными положениями без особых затруднений. И лишь когда это движение тормозится какими-либо специфическими причинами внутри- или межмолекулярного характера, энергия активации CCl_3 -реориентаций существенно возрастает, но само движение обычно остается наблюдаемым.

Так, в кристаллических соединениях CCl_3COOH и CCl_3CHO энергия активации реориентации групп CCl_3 невелика и равна 18 и 19 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ соответственно [1]. Для кристалла $\text{CCl}_3\text{CONH}_2$, в элементарной ячейке которого имеются два неэквивалентных положения молекул [2], реориентации групп CCl_3 , принадлежащих этим неэквивалентным молекулам, происходят с существенно различными энергиями активации: 20 и 47 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [3]. Резкое возрастание энергии активации объясняется усилением влияния на CCl_3 -реориентации межмолекулярных взаимодействий в одном из кристаллографически неэквивалентных положений молекул, тогда как в другом положении группа CCl_3 остается более свободной (как, например, в CCl_3COOH).

О том, что приведенные значения энергий активации, определенные с помощью метода ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) ^{35}Cl , относятся к реориентации групп CCl_3 , а не молекул как целого, говорят структурные данные для CCl_3COOH [4] и $\text{CCl}_3\text{CONH}_2$ [2], молекулы которых в кристаллах объединяются водородными связями, тормозящими движение всей молекулы. Для кристалла CCl_3COOH отнесение приведенной выше величины энергии активации к реориентации именно группы CCl_3 подтверждается также исследованием ЯМР ^1H [5]. Для CCl_3CHO аргументом в пользу отнесения наблюдаемого движения к реориентациям группы CCl_3 служит одинаковость энергии его активации с аналогичными энергиями двух других обсуждаемых здесь соединений, подобных по строению.

Нами изучено термоактивированное реориентационное движение в кристаллическом соединении того же ряда — трихлорацетилхлориде CCl_3COCl . При этом был использован метод ЯКР, являющийся эффективным инструментом для исследования молекулярной подвижности [6]. В отличие от рассмотренных выше соединений в молекуле CCl_3COCl кроме группы CCl_3 имеется еще один атом хлора, который

| Молекулярный фрагмент | ν , MHz при $T = 77$ K | T_1 , ms при $T = 77$ K | $-\alpha_{av}$, kHz · K ⁻¹ | Параметры уравнения (1) | |
|-----------------------|----------------------------------|---------------------------------|---|---|-----------------------------------|
| | | | | $b \cdot 10^{-13}$, s ⁻¹ | E_a , kJ · mol ⁻¹ |
| CCl_3 { | 40.614 | 30 | 5.6 | 2.91 | 36 ± 2 |
| | 40.473 | 57 | 4.4 | 13.7 | 38 ± 2 |
| | 40.132 | 32 | 5.5 | 2.91 | 36 ± 2 |
| COCl | 33.720 | 36 | 5.5 | 4.84 | 37 ± 2 |

может служить «контрольным» при анализе внутрикристаллической динамики с помощью метода ЯКР ^{35}Cl .

Для изучения термоактивированного движения была снята температурная зависимость времени T_1 квадрупольной спин-решеточной релаксации всех ядер ^{35}Cl в твердом CCl_3COCl (его спектр ЯКР ^{35}Cl при 77 K известен ранее [7]). В таблице приведены измеренные нами при 77 K значения резонансных частот ν ядер ^{35}Cl и их времен T_1 ; последние находятся в согласии со средними величинами температурных коэффициентов частот ЯКР ($\alpha_{av} = \Delta\nu/\Delta T$) в диапазоне от 77 K до температуры увядания резонансных сигналов. Явление увядания сигналов ЯКР, наблюдаемое в CCl_3COCl для всех ядер ^{35}Cl при одной и той же температуре (175 K), как известно, связано с уширением резонансных линий за счет термоактивированного реориентационного движения. Этому явлению предшествует экспоненциальное сокращение времени T_1 резонирующих ядер, вызванное движением.

Скорость релаксации, обусловленная соответствующим реориентационным механизмом, определяется как разность между наблюдаемой скоростью спин-решеточной релаксации и вкладом в нее, связанным с тепловыми либрациями молекул в кристаллической решетке (этот вклад доминирует при температурах вблизи 77 K, но при приближении к температуре увядания сигнала ЯКР становится существенно менее эффективным по сравнению с реориентационным вкладом). Выражение для реориентационного вклада в скорость релаксации имеет вид [6]

$$(T_1^{-1})_{\text{геог}} = (T_1^{-1})_{\text{обсерв}} - (T_1^{-1})_{\text{либр}} = b \exp(-E_a/RT), \quad (1)$$

где параметр b и энергии активации реориентационного движения E_a определяются из обработки экспериментальных данных [8] (R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура). Поскольку для ядер ^{35}Cl , относящихся к верхней и нижней линиям ЯКР триплета группы CCl_3 , времена T_1 практически одинаковы (см. таблицу), то их температурное изменение представлено одной зависимостью $T_1(T)$.

Результаты обработки данных по уравнению (1) для всех ядер ^{35}Cl приведены в таблице, откуда видно, что энергии активации движения как для группы CCl_3 , так и для «контрольного» атома хлора в молекулярном фрагменте COCl одинаковы. Вместе с фактом одновременного

увядания соответствующих сигналов ЯКР ^{35}Cl это указывает на участие всех атомов хлора молекулы в одном и том же движении. Предположение о том, что экспоненциальное поведение $T_1(T)$ ядра хлора фрагмента COCl связано с модуляционным влиянием возможных реориентаций группы CCl_3 опровергается, во-первых, увяданием сигнала ЯКР фрагмента COCl вместе с сигналами группы CCl_3 , и, во-вторых, началом экспоненциального сокращения $T_1(t)$ фактически при одинаковых температурах для всех ядер хлора в молекуле, включая фрагмент COCl .

Таким образом, совокупность всех рассмотренных данных приводит к выводу о том, что в твердом CCl_3COCl молекулы реориентируются как целое с энергией активации $E_a = 37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. По-видимому, благодаря компактной форме молекул их движение в кристалле относительно некоторой оси, не совпадающей с осью группы CCl_3 , тормозится меньше, чем реориентационные скачки последней с довольно большим углом поворота. Примером сильного торможения CCl_3 -реориентаций (E_a заметно больше, чем в случае CCl_3COCl) может служить рассмотренный выше $\text{CCl}_3\text{CONH}_2$.

Список литературы

- [1] Измestьев И.В., Гречишкин В.С. ЖСХ 11, 5, 927 (1970).
- [2] Hashimoto M., Shono A., Mido Y., Niki H., Hentona H., Mano K. Z. Naturforsch. 45a, 3-4, 327 (1990).
- [3] Измestьев И.В., Сойфер Г.Б. Опт. и спектр. 30, 5, 893 (1971).
- [4] Jonsson P.-G., Hamilton W.C. J. Chem. Phys. 56, 9, 4433 (1972).
- [5] Idziak S. Mol. Phys. 68, 6, 1335 (1989).
- [6] Chihara H., Nakamura N. Advances in Nuclear Quadrupole Resonance. Vol. 4/Ed. J.A.S. Smith. London (1980). P. 1-69.
- [7] Allen H.C., Jr. J. Am. Chem. Soc. 74, 23, 6074 (1952).
- [8] Головченко Л.С., Жуков А.П., Осипенко А.Н., Сойфер Г.Б. Радиоспектроскопия. Пермь (1990), В. 20. С. 95-102.