

## КОМПЛЕКСНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТОРМОЖЕНИЯ РЕОРИЕНТАЦИОННЫХ ДВИЖЕНИЙ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Сойфер Г.Б.

*Пермский государственный университет*

*Пермь, Россия*

## COMBINED STUDY OF HINDRANCE TO REORIENTATIONAL MOTIONS IN MOLECULAR CRYSTALS

Soifer G.B.

*Perm University*

*Perm, Russia*

Торможение термоактивированного реориентационного движения атомных групп в молекулярных кристаллах обусловлено препятствиями, создаваемыми как внутримолекулярными взаимодействиями, так и влиянием кристаллического окружения. Результирующее действие обоих факторов проявляется в величине потенциального барьера реориентаций, которая может быть определена в твёрдых телах различными методами.

В случае если реориентирующиеся в кристаллах атомные группы содержат квадрупольные ядра (например, хлор-35), то эффективным является применение ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР), что реализовано в настоящем исследовании. При использовании этого метода резонирующие ядра атомов выступают в качестве зонда для обнаружения молекулярной подвижности в различных внутрискристаллических условиях, включая реориентации между неравными потенциальными ямами. В целом ЯКР-спектроскопия позволяет достаточно полно проанализировать развитие реориентационной динамики в молекулярных твёрдых телах и установить величину тормозящих барьеров, значение которых отражает суммарное действие названных выше факторов.

С другой стороны, в проведённом изучении молекулярной динамики для оценки барьеров внутреннего вращения в изолированных молекулах использованы квантовохимические неэмпирические расчёты, чьи результаты вместе с данными ЯКР позволяют провести количественный анализ причин, вызывающих торможение реориентаций атомных групп. Такое совместное применение обоих подходов даёт возможность рассмотреть поведение динамически активных молекулярных фрагментов в твёрдом теле при одновременном разделении внутримолекулярного и кристаллического вкладов в реориентационный барьер.

В работе изучено около 20 соединений различных классов с хлорзамещёнными метильными группами, присоединёнными к трёх- и четырёхкоординированному атому углерода и к пятикоординированному атому фосфора. Структурно-динамические особенности молекул такого геометрического строения выражаются в существенном различии внутренних препятствий для реориентаций атомных групп. Пределы, в которых находятся рассчитанные значения внутримолекулярных реориентационных барьеров в исследованных соединениях с координационными числами центральных атомов три, четыре и пять, соответственно равны (кДж/моль): 1–20, 40–80, 106–107.

Что касается влияния кристалла на торможение термоактивированного движения атомных групп, то кристаллические вклады в барьеры наблюдаемых реориентаций определены из найденных по данным ЯКР полных реориентационных барьеров вычитанием их внутримолекулярных составляющих, полученных из расчётов. В результате для твёрдых соединений с трёх- и четырёхкоординированными атомами углерода значение кристаллических вкладов в эти барьеры лежат в пределах 8–53 и 7–17 кДж/моль соответственно. То есть при большей внутримолекулярной заторможенности атомных групп наблюдается меньшее влияние кристаллического окружения на величину реориентационного барьера. В ряде случаев суммарное влияние высокого внутримолекулярного барьера и кристаллического окружения полностью блокирует реориентационное движение трихлорметильной группы, что демонстрируется данными ЯКР хлора-35. В то же время в твёрдых телах об-

наруживается значительная величина кристаллического вклада в барьеры реориентаций атомных групп, связанных с трёхкоординированным атомом углерода.

Таким образом, комплексное использование методов ЯКР-спектроскопии и квантовой химии даёт возможность получить детальную информацию как о характере и особенностях реориентационной подвижности атомных групп в молекулах и кристаллах, так и о сравнительной величине вкладов внутри- и межмолекулярных взаимодействий в торможение реориентационного движения этих групп.