

RELAKSACJA JĄDROWA ^1H I ^{19}F W $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{H}(\text{ClF}_2\text{CCOO})_2$

W.Medycki, M.Zdanowska-Frączek, N.Piślewski

Instytut Fizyki Molekularnej PAN, 60-179 Poznań, Smoluchowskiego 17

Kryształ $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{H}(\text{ClF}_2\text{CCOO})_2$ zbudowany jest z kationów tetrametyloamoniowych $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ i dimerowych anionów $[\text{ClF}_2\text{CCOOH}\dots\text{OOC}\text{CF}_2\text{Cl}]^-$, w których dwie reszty kwasowe połączone są krótkim, symetrycznym wiązaniem wodorowym. Badania NQR jąder ^{35}Cl , wykonane dla tego kryształu, ujawniły istnienie efektów modulacyjnych w widmach NQR i relaksacji kwadrupolowej[1]. Celem uzyskania dodatkowych informacji dotyczących dynamiki molekularnej w $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{H}(\text{ClF}_2\text{CCOO})_2$ podjęto badania NMR jąder ^1H i ^{19}F . Struktura badanego kryształu nie jest znana co uniemożliwia numeryczne opracowanie uzyskanych rezultatów w oparciu o model teoretyczny. Dynamika kationów tetrametyloamoniowych jest od wielu lat przedmiotem systematycznych badań NMR, a obszerna literatura pozwoliła na interpretację uzyskanych rezultatów.

Eksperyment

Badania relaksacji jądrowej T_1 i drugiego momentu linii wykonano przy użyciu spektrometru Bruker SXP-4/100.

Czasy relaksacji T_1 wyznaczono stosując sekwencję impulsów $(\pi - \tau - \pi/2)$ dla czasów krótszych niż 1s oraz metodę nasyceniową dla czasów dłuższych niż 1s.

Drugi moment linii dla protonów otrzymano z analizy kształtu "solid echa".

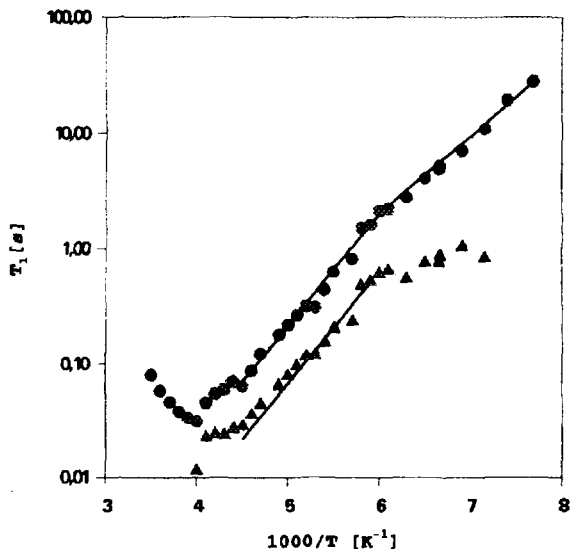
Pomiary dla protonów zostały wykonane przy częstotści 55.2 MHz. Temperaturę próbki stabilizowano przy użyciu układu temperaturowego Oxford CF - 1200.

Pomiary dla jąder ^{19}F wykonano przy częstotści 84.6MHz. Temperaturę próbki stabilizowano przy pomocy standardowego kontrolera temperatury firmy Bruker.



Wyniki badań

Zależność czasów relaksacji jądrowej dla ^1H w funkcji temperatury przedstawiona jest na rys.1. W zakresie temperatur 235K do 143K odrosty magnetyzacji dla protonów kationu $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ są dwueksponencjalne, co świadczy o silnym oddziaływaniu

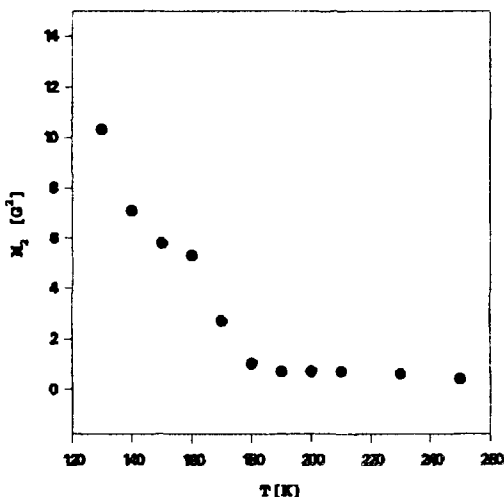


Rys. 1. Zależność czasów relaksacji spin-siatka T_1 dla protonów od odwrotności temperatury dla $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{H}(\text{ClF}_2\text{CCOO})_2$. Częstość pracy spektrometru 55.2 MHz.

dipol-dipolowym protonów z fluorami grupy ClF_2C prowadzącym do cross-relaksacji[2]. Protonowe czasy relaksacji spin-siatka wykazują istnienie głębokiego minimum w temperaturze 235K. Powyżej minimum odrosty magnetyzacji są eksponencjalne i układ protonów relaksuje indywidualnie. Badania drugiego momentu linii dla protonów (rys.2) pokazały, że dla temperatur wyższych od 170K wartość drugiego momentu jest bardzo mała (0.4G^2) i nie ulega zmianie. Tak małe wartości drugiego momentu linii oraz występowanie minimum czasów T_1 , można

wiązać z reorientacją grup CH_3 wokół osi C_3 i jednoczesną izotropową rotacją całego kationu [3].

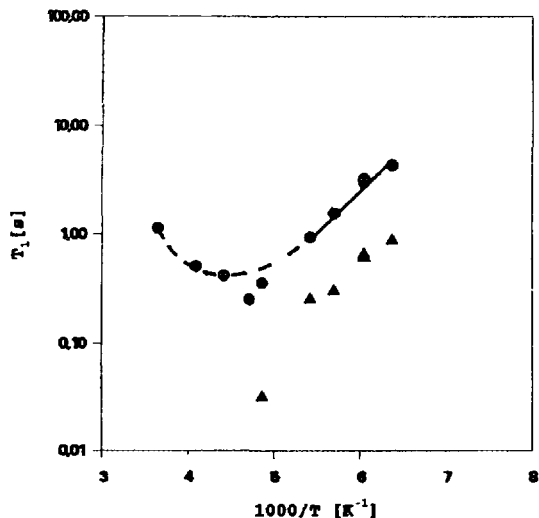
Poniżej 160K krzywa $T_1(1000/T)$ zmienia nachylenie. Z nachylenia krzywej oszacowano energię aktywacji $E_a=12.3\text{kJ/mol}$ modu drgań kationu $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ prowadzącego do temperaturowej zależności czasów relaksacji. Energia ta zbliżona jest do energii ($E_a=10.7\text{kJ/mol}$) drgania powodującego modulację szerokości linii NQR jąder ^{35}Cl oraz czasów relaksacji kwadrupolowej w niskich temperaturach. Przypuszcza się, że drganie to polega na przeskokach grup CH_3 o mały kąt [4].



Rys.2. Zależność temperaturowa drugiego momentu linii NMR jąder ^1H w $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{H}(\text{CIF}_2\text{CCOO})_2$. Częstość pracy spektrometru: 55.2MHz. Wartość M_2 dla sztywnej molekuly $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$: 21.3 G^2 , M_2 dla reorientacji grup metylowych : 5.3 G^2 .

Wykonano badania zależności temperaturowej czasów relaksacji T_1 jąder ^{19}F grupy CIF_2C . Wyniki pomiarów przedstawione są na Rys. 3. Poniżej 220K odrosty magnetyzacji dla fluorów są dwueksponecjalne, co potwierdza istnienie silnych

aktywacji $E_a^F = 12.1 \text{ kJ/mol}$, oszacowana z nachylenia temperaturowej zależności czasów relaksacji dla fluorów w zakresie niskich temperatur, jest również taka sama, jak ta oszacowana z badań dla protonów. Przypuszcza się, że czasy relaksacji dla fluorów wskutek silnego sprzężenia H–F odzwierciedlają dynamikę kationu tetrametyloamoniowego.



Rys.3. Zależność temperaturowa czasów relaksacji jąder ^{19}F dla $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{H}(\text{ClF}_2\text{CCOO})_2$. Częstość pracy spektrometru: 84.6 MHz.

Literatura

1. M.Zdanowska-Frączek, J.Mol.Struct. (wystąpienie do druku)
2. A.Abragam, Principles of Nuclear Magnetism (Oxford U.P., New York, 1961)
3. L.S.Prabhurashi, R.Ikeda, D.Nakamura, Ber. Bunsenges.Phys.Chem. **85**,1442 (1981)
4. R.W.Berg, J.Chem.Phys. **71**, 2531 (1979)