

Подвижность молекул парафинов в канальных клатратах мочевины по данным релаксационной спектроскопии ЯМР

© Ю.Г. Кригер, А.Р. Семенов, Г.Н. Чехова

Институт неорганической химии Сибирского отделения Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия

E-mail: kriegerg@che.nsk.su

(Поступила в Редакцию 26 марта 2001 г.)

Исследованы температурные зависимости времени спин-решеточной релаксации (T_1) протонов в канальных клатратах мочевины с парафинами. Данные по T_1 интерпретируются в рамках модели реориентации молекул парафинов и их фрагментов в каналах клатратов. Особенности динамики связываются в эффектами несоизмерности в этих соединениях.

Соединения включения относятся к классу твердых тел, который характеризуется интенсивным движением гостевых молекул и ионов. Для структуры таких соединений характерно наличие полостей, каналов или слоев, заполненных молекулами или ионами. Как правило, гостевые молекулы характеризуются интенсивной подвижностью. Другой не менее важной особенностью подобных систем является то, что в них в широком интервале температур возможно существование несоизмерной структуры. Это состояние обусловлено различием периода матрицы-хозяина вдоль оси канала и среднего расстояния между гостевыми молекулами или ионами [1–3]. Эту особенность можно наблюдать на примере канальных соединений включения [4]. Несоразмерная структура в соединениях включения может быть получена либо варьированием концентрации ионов [5,6], либо выбором гостевых молекул, длина которых не кратна периоду структуры хозяина. Последний вариант легко осуществим в клатратах мочевины с *n*-парафинами различной длины.

Клатраты мочевины с различными органическими молекулами представляют собой большой класс соединений включения [7]. Они образуют гексагональную решетку с пространственной группой $P6_12$ [8]. В этих структурах молекулы мочевины соединены водородными связями и формируют одномерные каналы, заполняемые гостевыми молекулами (рис. 1). На рис. 2 для различных гостевых *n*-парафинов показана разница между длиной, занимаемой гостем в канале клатрата [9], и ближайшим кратным периодом мочевины вдоль канала. Кратное соотношение периодов гостевой и хозяйской подсистем молекул имеют клатраты с $N = 7, 16$. В других случаях подобное соотношение является нецелочисленным. Эта важная особенность не была принята во внимание при исследовании подвижности парафинов в клатратах мочевины [10,11].

1. Эксперимент и подготовка образцов

В настоящей работе детально исследована подвижность в клатратах мочевины *n*-парафинов C_NH_{2N+2} различной длины ($N = 7, 10, 16, 17, 20, 21, 24$) и *n*-пара-

финов с $N = 16, 20$ в каналах d_4 -мочевины. Образцы с нейтральной матрицей хозяина были получены по методу, описанному в работе [12]. Мочевина для дейтерированных образцов приготавливалась путем четырех- или пятикратной перекристаллизации из раствора D_2O ; все операции проводились в сухой камере. Свойства полученных образцов находились в хорошем согласии с ранее опубликованными данными [13].

Измерения времен ядерной спин-решеточной релаксации T_1 производились на резонансной частоте 26 МГц. Применение импульсной последовательности с высокоэффективными 90° импульсами [14] и накопление сигнала позволили достичь точности измерений T_1 не хуже 5%. Нагрев и охлаждение образцов проводились путем размещения их в потоке газообразного азота, температура которого задавалась с точностью 1–3 К. Изменения температуры производились монотонно от комнатной в сторону уменьшения, а затем от комнатной в сторону увеличения с предварительной выдержкой при комнатной температуре не менее полусуток.

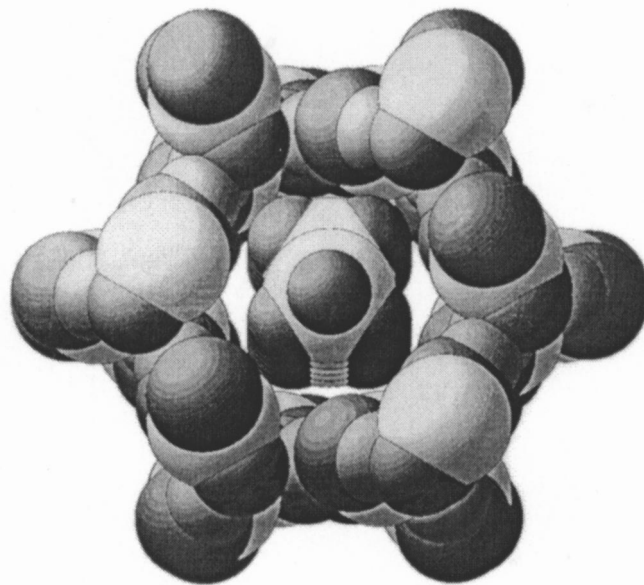


Рис. 1. Структура каналов клатратов мочевины с молекулами парафинов.

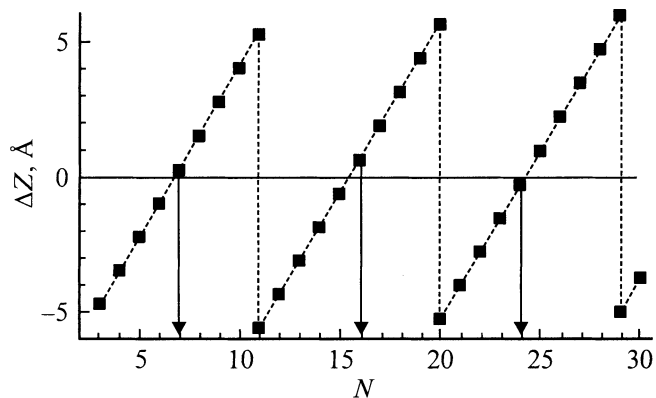


Рис. 2. Вариация несоответствия периодов хозяина и длины гостевого парафина C_NH_{2N+2} в клатратах мочевины.

2. Результаты и обсуждение

На рис. 3 представлены типичные температурные зависимости времени спин-решеточной релаксации протонов в клатратах мочевины с парафинами для случая с целочисленным ($N = 16$) и явно нецелочисленным ($N = 20$) соотношением периодов гостевой и хозяйской подсистем. Для всех исследованных соединений характерно наличие фазовых переходов [15], что подтверждается и нашими данными.

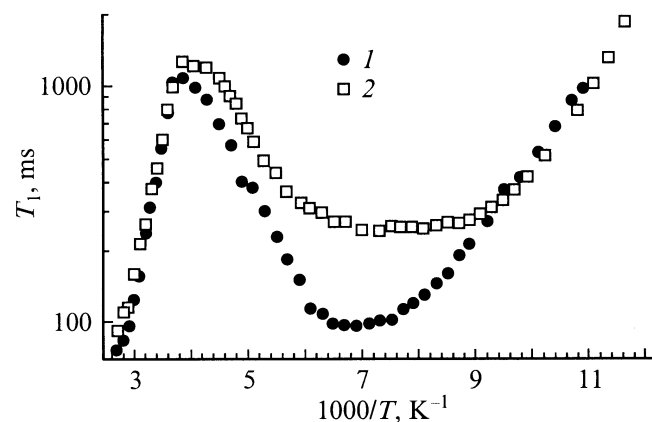


Рис. 3. Температурные зависимости времени спин-решеточной релаксации протонов в клатратах мочевины с парафинами: 1 — $N = 16$, 2 — $N = 20$.

На рис. 4, *a* изображен график зависимости энергий активации, наблюдаемых при температурах выше минимумов релаксационных кривых, от числа звеньев углеродных цепей включенных парафинов N . Рис. 4, *b* отражает аналогичную зависимость при более низких температурах. Анализ графиков приводит к выводу о связи релаксации при температурах выше минимумов с вращением молекул парафинов целиком вокруг их собственных осей симметрии, структурно совпадающих с осью гексагонального канала клатрата. С увеличением

длины гостя барьер такого вращения должен пропорционально возрастать, что и наблюдается на практике.

В то же время энергия активации подвижности при температурах ниже минимумов практически не зависит от длины включенного гостя для всех исследованных парафинов, возможно, исключая самый короткий. Наблюдаемое поведение указывает на то, что при низких температурах релаксация всех протонов в клатратах определяется вращением только концевых метильных групп гостевых молекул. С этим положением качественно согласуется и поведение значений времен релаксации в минимумах температурных зависимостей. Значения T_{1min} монотонно увеличиваются с ростом длины парафина практически для всех исследованных систем. Однако количественные изменения T_1 в минимуме, как и в работе [3], не дают удовлетворительного согласия с экспериментальными данными. Для объяснения расхождений в [3] были предложены различные модели движения. Нам представляется, что решающим фактором, влияющим на поведение T_{1min} , может быть разброс в энергиях активации реориентации метильных групп, вызванный различием их положения относительно матрицы. Такое

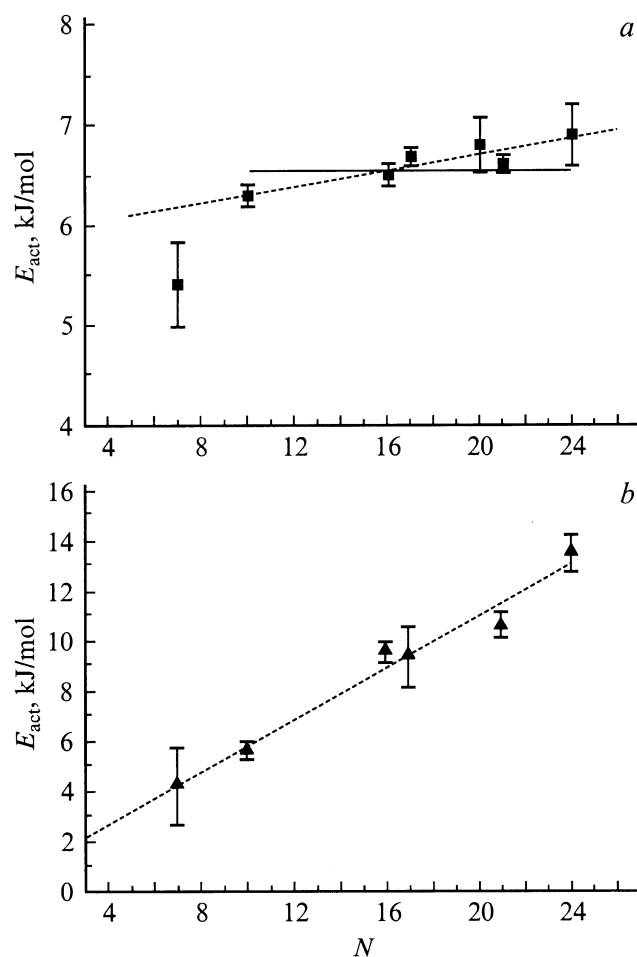


Рис. 4. Активационные параметры динамики нормальных парафинов в клатратах мочевины при низких (*a*) и высоких (*b*) температурах.

различие, на наш взгляд, достаточно очевидно в случае несовпадения периодов гостевых и хозяйских молекул. Сравнение данных по T_1 для случаев с целочисленным ($N = 16$) и явно нецелочисленным ($N = 20$) соотношением этих периодов подтверждает это предположение (рис. 3). Различия в положении метильных групп и соответственно разброс в их энергиях активации приводят не только к изменению T_1 в минимуме, но и к изменению самого вида температурной зависимости времени спин-решеточной релаксации, которая уже не описывается формулами с единым временем корреляции. Данные по T_1 для дейтерированных образцов также указывают на неоднородность системы и разброс во временах корреляции реориентации метильных групп. Резкое уменьшение времени релаксации при высоких температурах связано с хорошо исследованной 180° реориентацией NH_2 -групп, входящих в состав молекул мочевины. Активационные параметры этого движения идентичны для всех исследованных клатратов и хорошо совпадают с литературными данными [3].

Таким образом, в работе показано, что ядерная спин-решеточная релаксация в исследованных соединениях клатратов мочевины с *n*-парафинами обусловлена двумя основными типами подвижности. При более высоких температурах это вращение гостевой молекулы как целого, а в области, соответствующей минимуму T_1 , и ниже — вращение метильных групп, которое не описывается одним временем корреляции. Получить детальную картину распределения времен корреляции и относительного расположения метильных групп методами релаксационной спектроскопии ЯМР пока не представляется возможным.

Список литературы

- [1] Ю.Г. Кригер, С.Г. Козлова, С.П. Габуда, Г.Н. Чехова, Ю.А. Дядин. ФТТ **27**, 3121 (1985).
- [2] M.D. Hollingsworth, K.D.M Harris. Comprehensive Supramolecular Chemistry / Ed. by J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. Mac Nicol. V. 6 (1996). P. 177.
- [3] A.M. Panich, Ju.H. Krieger, A.R. Semenov, S.D. Goren, G.N. Chekhova. J. Phys. Condensed Matter. **12**, 5765 (2000).
- [4] А.Р. Семенов, Г.Н. Чехова, Ю.Г. Кригер, Ю.А. Дядин. ЖСХ **38**, 5, 857 (1997).
- [5] Ю.Г. Кригер, Г.В. Сикорская, В.Е. Федоров. ЖСХ **34**, 6, 135 (1993).
- [6] Ю.Г. Кригер, А.В. Мищенко, А.Р. Семенов, С.В. Ткачев, В.Е. Федоров. ФТТ **42**, 2, 251 (2000).
- [7] Л.С. Феттерли, Эмирвиль. Нестехиометрические соединения / Под ред. Л. Манделькорна. Химия, М. (1971).
- [8] N.Q. Parsonage, R.C. Pemberton. Trans. Faraday. Soc. **63**, 311 (1967).
- [9] H.-U. Lenne, H.-C. Mez, W. Schlenk. Ann. Chem. **732**, 70 (1970).
- [10] D.F.R. Gilson, C.A. Mc Dowell. Molec. Phys. **4**, 125 (1961).
- [11] J.D. Bell, R.E. Richards. Trans. Faraday Soc. **65**, 2529 (1969).
- [12] Г.Н. Чехова, Ю.А. Дядин, Т.В. Родионова. Изв. СО АН СССР. Сер. хим. **12**, 78 (1979).

- [13] Г.Н. Чехова, Ю.А. Дядин. Изв. СО АН СССР. Сер. хим. **2**, 66 (1986).
- [14] А.Р. Семенов, Ю.Г. Кригер. Способ измерения времени ядерной спин-решеточной релаксации. А.с. № 1226215.
- [15] A.F.G. Cope, N.G. Parsonage. J. Chem. Thermodynamics **1**, 99 (1969).