

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СПИН-РЕШЕТОЧНОЙ РЕЛАКСАЦИИ ЯДЕР Sb^{121} В КОМПЛЕКСАХ ТРЕХХЛОРИСТОЙ СУРЬМЫ

И. А. Кюнцель, Ю. И. Розенберг и А. Д. Гордеев

Методом ядерного квадрупольного резонанса изучена температурная зависимость T_1 релаксации ядер Sb^{121} в комплексах $SbCl_3$ с анизолом, бензолом, нафталином, дифенилметаном, фенолом и *n*-ксилолом. В отличие от комплексов SbX_3 ($X=Cl, Br$) с анизолом, где T_1 экспоненциально сокращается при увеличении температуры, в остальных ассоциатах зависимость $T_1(T)$ имеет вид: $T_1 \sim T^{-b}$, где b близко к 2. Обсуждаются возможные причины этих различий.

На основании изучения температурного поведения времени спин-решеточной релаксации T_1 ядер сурьмы и протонов нами было показано [1], что в комплексах трехгалогидной сурьмы с анизолом при достаточно высоких температурах наблюдается возникновение заторможенных движений группы CH_3 и ароматического ядра. Последнее движение, проявляющееся особенно ярко в квадрупольной релаксации ядер сурьмы выше $170^\circ K$, не может быть реориентацией молекул SbX_3 , так как оно не приводит к «увяданию» сигналов квадрупольного резонанса ядер Sb и X (Cl, Br) за счет быстрых флуктуаций основной части градиента электрического поля на этих ядрах (например, как в случае реориентаций группы CCl_3). Чтобы исключить возможность связи наблюдаемых движений с наличием в решетке комплексов молекул каких-либо примесей, например воды, методом ЯКР изучена температурная зависимость времени спин-решеточной релаксации в аналогичных комплексах треххлористой сурьмы с бензолом, нафталином, *n*-ксилолом, дифенилметаном и фенолом. Все эти комплексы, как и комплексы с анизолом, являются более или менее гигроскопичными, поэтому можно ожидать, что предполагаемая подвижность молекул воды в них будет проявляться аналогичным образом. Кроме того, в некоторых комплексах кристаллическая структура исключает возможность реориентаций молекул углеводорода; примером может служить комплекс $2SbCl_3 \cdot C_{10}H_8$, рентгеноструктурный анализ которого недавно выполнен [2].

Как видно из рисунков, температурная зависимость T_1 в указанных комплексах не обнаруживает особенностей, связанных с наличием заторможенных движений (на рис. 1, б приведена для сравнения температурная зависимость T_1 в комплексе $SbCl_3 \cdot C_6H_5OCH_3$, где такие особенности имеются). Все кривые могут быть хорошо описаны законом $T_1 = aT^{-b}$, где показатель степени близок к 2 (его значения для исследованных соединений, вычисленные по методу наименьших квадратов, приведены в таблице).

Найденная температурная зависимость T_1 нередко наблюдается в молекулярных кристаллах (например, [3]) и может быть удовлетворительно объяснена действием байеровского механизма изменения амплитуд вращательных качаний молекул при изменении температуры [4].

Значения констант соотношения $\lg T_1 = \lg a - b \lg T$
(T_1 , мсек., T , °K)

Соединение	$\lg a$	b
$2\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8$	5.37 ± 0.20	2.12 ± 0.06
$2\text{SbCl}_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2$	4.83 ± 0.20	2.04 ± 0.10
$2\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 \cdot n$	4.86 ± 0.20	2.04 ± 0.10
$\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	5.37 ± 0.15	2.20 ± 0.07
$2\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$	5.70 ± 0.15	2.28 ± 0.06
	5.45 ± 0.10	2.22 ± 0.04
$\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$ (в диапазоне 78—160° K)	5.58 ± 0.30	2.21 ± 0.15
$2\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$ (в диапазоне 78—140° K)	5.44 ± 0.15	2.38 ± 0.08
	6.09 ± 0.15	2.66 ± 0.08

Таким образом, полученные нами релаксационные данные показывают, что молекулярная подвижность в комплексах трехгалогидной сурьмы с анизолом связана именно с особенностями последнего и, скорее всего, отра-

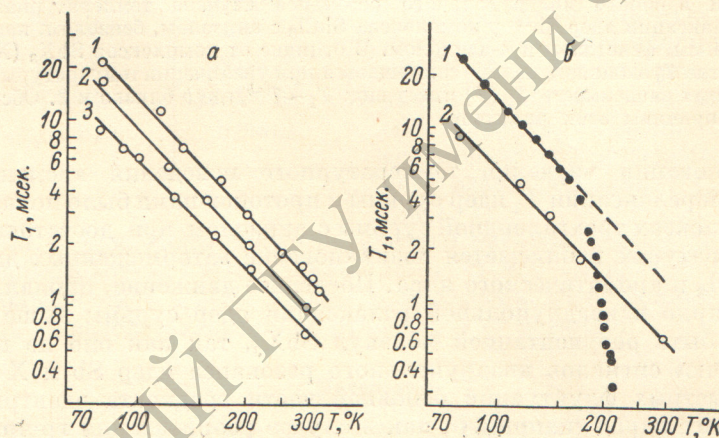


Рис. 1. Температурная зависимость времени T_1 ядер Sb^{121} (переход $1/2 \leftrightarrow 3/2$) в комплексах трехгалогидной сурьмы (масштаб двулогарифмический).

а: 1 — $2\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8$, 2 — $\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$, 3 — $2\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 \cdot n$;
б: 1 — $\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$, 2 — $2\text{SbCl}_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2$.

жает колебания ароматического ядра вокруг оси симметрии второго порядка, которые не приводят к заметному уменьшению второго момента линии ПМР и могут проявиться в температурной зависимости T_1 протонов только при высоких температурах. С этим предположением достаточно хорошо согласуется уменьшение потенциального барьера [1] в комплексе $\text{SbBr}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$ по сравнению с комплексом $\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$, что можно объяснить меньшей степенью донорно-акцепторных связей в комплексах трехбромистой сурьмы [5]. Интересно, что даже в комплексе $\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$, по-видимому, наиболее похожем на соответствующий комплекс с анизолом, увеличение размеров заместителя на бензольном кольце приводит к полной стабилизации структуры.

Необходимо отметить, что в комплексе $2\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ наблюдается некоторая особенность. В этом соединении с помощью метода ЯМР обнаружена [6] реориентация бензольного кольца вокруг оси симметрии 6-го порядка, приводящая к минимуму на температурной зависимости T_1 протонов. Как видно из рис. 2, это движение не проявляется в квадрупольной

релаксации ядер сурьмы. Однако в рассмотренном нами ранее [7] аналогичном случае комплекса $\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ подобные реориентации молекулы бензола вызвали заметное сокращение времени квадрупольной релаксации ядер Cl^{35} . Такое различие можно, скорее всего, объяснить разницей в симметрии расположения квадрупольных ядер по отношению к реориентирующемуся бензольному кольцу. Действительно, влияние реориентационного движения бензольного кольца на квадрупольную релаксацию ядер, связанных с бензолом донорно-акцепторным взаимодействием, можно ожидать лишь в том случае, если эти ядра не лежат на оси симметрии 6-го порядка. В этом случае в градиенте электрического поля на квадрупольном ядре появится флуктуирующая составляющая, которая может вызвать релаксационные переходы. Такая ситуация имеется, по-видимому, в комплексе $\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$, где по данным [7] можно предположить, что даже при достаточно низких температурах молекула хлора испытывает значительные колебания в плоскости связи $\text{Cl}-\text{Cl}$, так что ось ее не совсем совпадает с осью 6-го порядка. В случае же комплекса $2\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ отсутствие особенностей в квадрупольной релаксации ядер Sb^{121} показывает, что атом сурьмы лежит на оси бензольного кольца и его тепловое смещение незначительно.

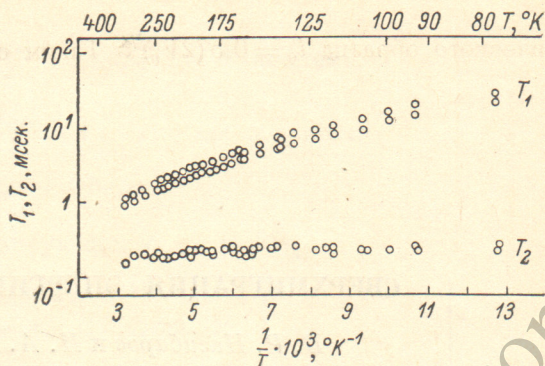


Рис. 2. Температурная зависимость времен релаксации ядер Sb^{121} (переход $1/2 \leftrightarrow 3/2$) в комплексе $2\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$.

Литература

- [1] И. А. Кюнцель, Ю. И. Розенберг. ТЭХ, 1971.
- [2] R. Hulme, J. T. Szymanski. Acta cryst., B25, 753, 1969.
- [3] D. E. Woessner, H. S. Gutowsky. J. Chem. Phys., 39, 440, 1963.
- [4] Н. Бауер. Zs. Physik, 130, 227, 1951.
- [5] В. С. Гречишкин, И. А. Кюнцель. Сб. «Радиоспектроскопия», 4, Тр. ЕНИ при ПГУ, 12, вып. 1, 15, 1966; И. А. Кюнцель. Канд. дисс., Пермь, 1966.
- [6] Ю. И. Розенберг, Н. Е. Айнбиндер. ФТТ, 12, 830, 1970.
- [7] А. Д. Гордеев, В. С. Гречишкин, И. А. Кюнцель, Ю. И. Розенберг. ЖСХ, 11, 773, 1970.

Поступило в Редакцию 4 августа 1970 г.