

Ю. Х. ПУСКАР, Т. А. САЛУВЕРЕ, Э. Т. ЛИШМАА,
А. Б. ПЕРМИН, В. С. ПЕТРОСЯН

СПИН-РЕШЕТОЧНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ЯДЕР ^{119}Sn И ^{13}C В ОЛОВООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

(Представлено академиком О. А. Реутовым 29 VII 1974)

Нами исследованы температурные зависимости времен спин-решеточной релаксации ядер ^{119}Sn и ^{13}C в некоторых оловоорганических соединениях. Ввиду слабого сигнала и низкого естественного содержания изотопа ^{119}Sn к настоящему моменту опубликовано лишь два сообщения об измерениях T_1 ядер олова (¹, ²), хотя эти исследования могут дать ценную информацию об электронной структуре и молекулярном движении в жидкостях.

Измерения проводились по импульсной методике $\pi-\tau-\pi/2$ с фурье-преобразованием в магнитном поле 14,1 кгс на универсальном спектрометре (³), снабженном вычислительной машиной NIS 1083. Точность измерения T_1 и ядерного эффекта Оверхаузера 5—10%, точность термостатирования образца $\pm 1^\circ$. Использовались шарообразные ампулы объемом 1,1 мл. Все образцы обезкислорожены пропусканьем аргона и запаены. Исследованные оловоорганические соединения получены в соответствии с описанными в литературе методиками:

Me_4Sn (⁴), $t_{\text{кип}}$ 74—75° C/760 мм (лит. (⁴) 76,6°/748 мм).

Et_4Sn (⁵), $t_{\text{кип}}$ 63—64° C/12 мм (лит. (⁵) 63—65°/12 мм).

Pr_4Sn (⁶), $t_{\text{кип}}$ 106—107° C/12 мм (лит. (⁶) 106°/12 мм).

Me_3SnCl (⁷), $t_{\text{пл}}$ 38—39° C (лит. (⁷) 37,5—39,5°).

Me_3SnBr (⁸), $t_{\text{пл}}$ 26—27° C (лит. (⁸) 27°).

Me_3SnJ (⁹), $t_{\text{кип}}$ 68—69° C/15 мм (лит. (⁹) 68—69°/15 мм).

Все жидкие соединения очищались фракционированием, а твердые — возгонкой в вакууме. Строение и чистота полученных соединений контролировались методом п.м.р. высокого разрешения.

Полученные экспериментальные данные позволили выделить вклады в суммарную скорость спин-решеточной релаксации T_1^{-1} :

$$T_1^{-1} = T_1^{-1}(dd, H) + T_1^{-1}(sr) + T_1^{-1}(sc)$$

Вклад от диполь-дипольного взаимодействия с протонами $T_1^{-1}(dd, H)$ выделялся через ядерный эффект Оверхаузера, а вклад от спин-вращательного взаимодействия $T_1^{-1}(sr)$ — через обратную к другим релаксационным механизмам температурную зависимость (¹⁰).

Результаты измерения T_1 и разделения вкладов представлены на рис. 1—4. Простая оценка показывает, что вкладом от других механизмов можно пренебречь, за исключением Me_3SnJ , где вклад от скалярной релаксации второго рода $T_1^{-1}(sc)$ может оказаться существенным.

Спин-решеточная релаксация ядер ^{13}C в Et_4Sn и Pr_4Sn (рис. 1) во всем исследованном диапазоне температур осуществляется через диполь-дипольное взаимодействие с непосредственно связанными протонами, а влияние дальних протонов не превышает 3—5%. При температурах выше 100° C (в Me_4Sn уже при 0° C) с диполь-дипольным взаимодействием ядер ^{13}C

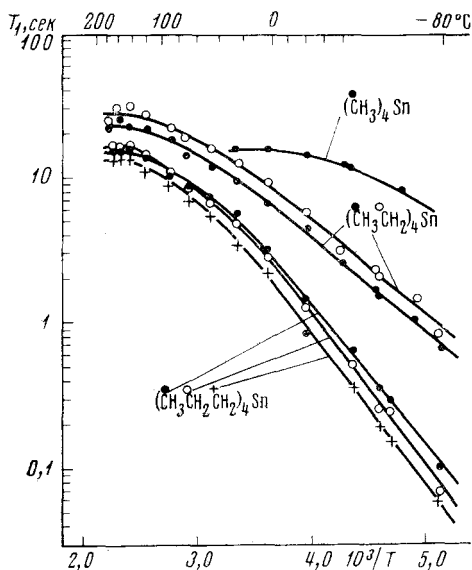


Рис. 1. Зависимость T_1 ядер ^{13}C от температуры в Me_4Sn , Et_4Sn и Pr_4Sn

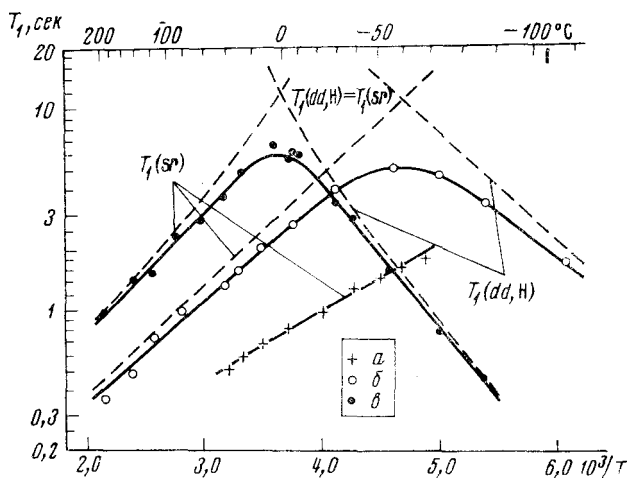


Рис. 2. Зависимость T_1 ядер ^{119}Sn от температуры в Me_4Sn (а), Et_4Sn (б) и Pr_4Sn (в)

может конкурировать спин-вращательное взаимодействие, которое является основным релаксационным механизмом для ядер ^{119}Sn (рис. 2—4). Согласно результатам измерения ядерного эффекта Оверхаузера, диполь-дипольное взаимодействие ^{119}Sn с протонами проявляется только в Et_4Sn и Pr_4Sn (рис. 2), а также в растворах Me_3SnCl и Me_3SnBr в CDCl_3 (рис. 3) при более низких температурах. В отличие от ядер ^{13}C , в этом случае заметную роль (20—30%) играет взаимодействие с дальними протонами. Для Me_3SnJ при максимальном значении T_1 эффект Оверхаузера равен только 22% от ожидаемого значения, что свидетельствует об эффективности скалярного взаимодействия второго рода с быстро релаксирующим ядром ^{127}J при низких температурах (рис. 4). Этот вывод находится в хорошем согласии с результатом измерения T_1 в SnJ_4 (4).

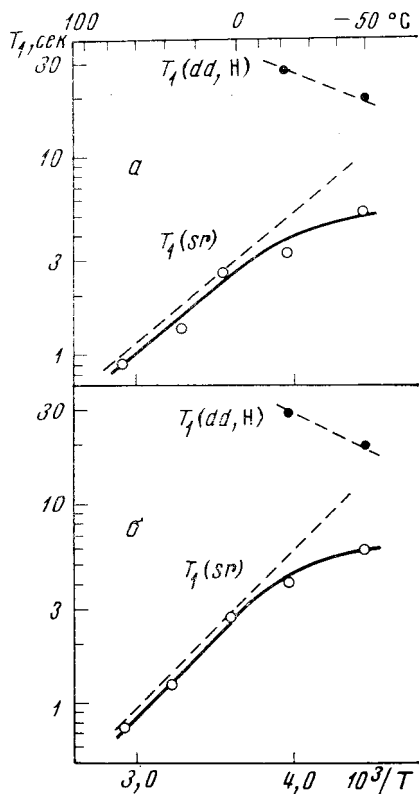


Рис. 3. Зависимость T_1 ядер ^{119}Sn от температуры для Me_3SnBr в CDCl_3 (а) и Me_3SnCl в CDCl_3 (б) при мольном отношении Me_3SnHal к CDCl_3 , равном 1 : 5

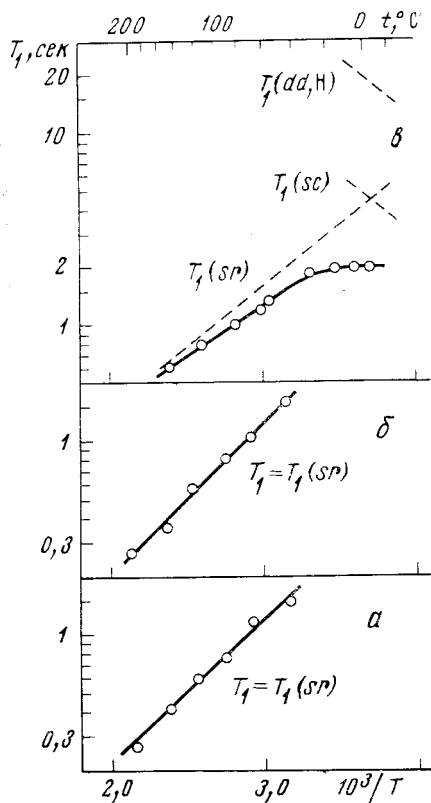


Рис. 4. Зависимость T_1 ядер ^{119}Sn от температуры в чистых Me_3SnCl (а), Me_3SnBr (б) и Me_3SnJ (в)

Шарп⁽¹⁾ оценил абсолютное экранирование ядер ^{119}Sn в SnCl_4 и SnJ_4 . Используя соотношение между экранированием и константой спин-вращательного взаимодействия^(11, 12) в приближении для сферических молекул⁽¹⁰⁾ и значений $T_1(sr) = 6$ сек., $T_1(dd, H) = 20$ сек., можно показать что при -49° для раствора Me_3SnCl в CDCl_3 $\sigma_p' = -3400$ м.д., что хорошо согласуется с $\sigma_{\text{H}}' = -2760$ м.д. для SnCl_4 ⁽¹⁾. Используя для экранирования свободного атома ^{119}Sn $\sigma_d' = -5139,6$ м.д.⁽¹³⁾ и химические сдвиги $\delta(^{119}\text{Sn})$ для $\text{Me}_4\text{Sn} = 0$, $\text{SnCl}_4 = +150$ м.д. и $\text{Me}_3\text{SnCl} = -164$ м.д.⁽¹²⁾, можно оценить с точностью 10% абсолютное экранирование ^{119}Sn в Me_4Sn $\sigma_{\text{abc}} = \sigma_d' + \sigma_p' = -2000$ м.д.

Анализ полученных релаксационных характеристик показывает, что в исследованных молекулах происходит заметное внутримолекулярное движение. В рамках жесткой модели для ядер ^{13}C при внутримолекулярной диполь-дипольной релаксации в Et_4Sn должно выполняться условие $T_1(\text{CH}_2)/T_1(\text{CH}_3) = 1,5$, что не согласуется с экспериментальным значением 1,3, обусловленным более быстрой реориентацией метильной группы относительно метиленовой. Сравнение диполь-дипольного вклада в спин-решеточную релаксацию ядер ^{13}C и ^{119}Sn в Et_4Sn показывает, что этильная группа в целом реориентируется почти на порядок быстрее, чем вся молекула. Принимая, согласно⁽¹⁵⁾, в Et_4Sn расстояние между ядром олова и протонами метиленовых групп равным $2,75 \cdot 10^{-8}$ см, а $r_{\text{C-H}} = 1,09 \cdot 10^{-8}$ и считая углы тетраэдрическими, получим, что этильная группа реориентируется почти на порядок быстрее, чем молекула в целом.

Анализ результатов измерения T_1 в Pr_4Sn подтверждает выводы, сделанные для Et_4Sn . При этом отмечено, что при повышении температуры увеличение скорости вращения всей пропильной группировки ведет к уменьшению роли свободного вращения метильной группы.

Институт кибернетики
Академии наук ЭССР
Таллин
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
26 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. R. Sharp, J. Chem. Phys., v. 57, 5321 (1972). ² Т. А. Салувер, Ю. Х. Пускар, XI Европейский конгресс по молекулярной спектроскопии, Таллин, 1973, тез. 83.
³ Э. Липпмаа, Я. Паст и др., Изв. АН ЭССР, Физ. матем., т. 15, 58 (1966). ⁴ G. J. M. Van der Kerk, J. G. Noltes, J. G. A. Luijten, J. Appl. Chem., v. 7, 356 (1957). ⁵ Дж. Ван дер Керк, Дж. Люйтен, Сб.: Синтезы органических препаратов, т. 8, ИЛ, 1958, стр. 57. ⁶ G. J. M. Van der Kerk, J. G. A. Luijten, J. Appl. Chem., v. 6, 49 (1956).
⁷ К. А. Андрианов и др., ЖОХ, т. 32, 2307 (1962). ⁸ H. C. Clark, C. J. Willis, J. Am. Chem. Soc., v. 82, 1888 (1960). ⁹ З. М. Манушкин, ЖОХ, т. 11, 386 (1941). ¹⁰ P. S. Hubbard, Phys. Rev., v. 131, 1455 (1963). ¹¹ C. Deverell, Mol. Phys., v. 18, 349 (1970).
¹² W. H. Flygare, J. Goodisman, J. Chem. Phys., v. 49, 3122 (1968). ¹³ R. A. Bonham, T. G. Strand, J. Chem. Phys., v. 40, 3447 (1964). ¹⁴ A. G. Davies, P. G. Harrison et al., J. Chem. Soc., 1969, 1136. ¹⁵ D. Wallach, J. Chem. Phys., v. 47, 5258 (1967).