

Berichte aus der Chemie

Thomas Martin Kirschgen

**^2H -NMR-Untersuchungen zur Dynamik
im Tetrahydrofuran-Clathrat-Hydrat**

D 82 (Diss. RWTH Aachen)

Shaker Verlag
Aachen 2001

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Kirschgen, Thomas Martin:

²H-NMR-Untersuchungen zur Dynamik im Tetrahydrofuran-Clathrat-Hydrat/

Thomas Martin Kirschgen. Aachen: Shaker, 2001

(Berichte aus der Chemie)

Zugl.: Aachen, Techn. Hochsch., Diss., 2000

ISBN 3-8265-8403-1

Copyright Shaker Verlag 2001

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 3-8265-8403-1

ISSN 0945-070X

Shaker Verlag GmbH • Postfach 1290 • 52013 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • eMail: info@shaker.de

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden polykristalline Tetrahydrofuran-Clathrat-Hydrate der Zusammensetzung THF·17D₂O und THF-d₈·17H₂O mit Methoden der ²H-NMR untersucht. Aufgrund der relativ schwachen Wechselwirkungen zwischen dem aus Wassermolekülen aufgebauten Wirtskristall und den in nahezu sphärischen Hohlräumen eingelagerten Gastmolekülen ergeben sich Besonderheiten der molekularen Dynamik, die eingehend studiert wurden. Die Verwandtschaft der Clathratstruktur zu kristallinem Eis äußert sich im Bewegungsmechanismus der Protonen, der sich als analog zu demjenigen in kubischem Eis I_e erwies.

Die longitudinale Spin-Gitter-Relaxationsrate der Wirts- und Gastmoleküle wurde im Temperaturbereich von ungefähr 20 K bis 250 K gemessen. Die Gastmoleküle sind sehr viel mobiler, als die Wassermoleküle, die über Wasserstoffbrücken miteinander verknüpft sind. Bei tiefen Temperaturen bestimmt daher die Gastdynamik das Relaxationsverhalten der Clathrate. Bei hohen Temperaturen werden auch die Wassermoleküle beweglich und tragen zur Relaxation bei.

Aus dem Temperaturverlauf der Rate läßt sich auf eine breite Verteilung von Relaxationszeiten der Gastmoleküle schließen. Als plausible Erklärung dieser sogenannten heterogenen Relaxation erscheint die statische Protonenunordnung des Clathratgitters bei tiefen Temperaturen, bei denen sich die Hohlräume strukturell voneinander unterscheiden. Durch Reorientierung der Wassermoleküle ab ungefähr 150 K werden die Umgebungen der Gastmoleküle äquivalent.

Die Gitterdynamik des Clathratkristalls wurde mit der Methode des Stimulierten Echos zwischen 110 K und 190 K untersucht. Die Methode ist hervorragend geeignet, langsame molekulare Bewegungsprozesse mit Zeitkonstanten von 10⁻⁴ s bis zu Minuten zu studieren; sie ermöglicht die direkte Bestimmung der Zeitkorrelationsfunktion der Reorientierung von O-D- oder C-D-Bindungen. Aus der Korrelationsfunktion erhält man die Zeitkonstanten, deren Temperaturverlauf die Hypothese der heterogenen Relaxation stützt.

In Analogie zum Elastischen Inkohärenten Strukturfaktor der Neutronenstreuung liefert die Methode außerdem Informationen über die Geometrie der Deuteronenbewegung. Durch random-walk-Simulationen konnten die experimentellen Ergebnisse einem Mechanismus des Protonentransports im Clathratgitter zugeordnet werden, der Sprünge eines Protons zwischen benachbarten Sauerstoffatomen und Reorientierungen der Wassermoleküle aufgrund von Bjerrum-L-Defekt-Diffusion aufweist. Die Aktivierungsenergien dieser beiden Prozesse sind 12,3(6) kJ mol⁻¹ und 24,6(3) kJ mol⁻¹.

Das Bewegungsmodell ist in Einklang mit den Linienformen der ²H-Solid-Echo-Spektren des Wirtsgitters im Temperaturbereich von 160 K bis 230 K.