

Т. САЛУБЕРЕ, Э. ЛИППМАА

### О КВАДРУПОЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ ЯДЕР $^{14}\text{N}$ . III. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ КВАДРУПОЛЬНОЙ СВЯЗИ ПО ВРЕМЕНАМ РЕЛАКСАЦИИ

Удобным методом определения малых констант квадрупольной связи  $e^2Qq\hbar^{-1}$  дейтерия и азота-14 является магнитный резонанс этих ядер в жидкостях. Квадрупольная релаксация является мощным внутримолекулярным механизмом релаксации, что в случае ядер со спином  $I > \frac{1}{2}$  почти всегда позволяет пренебречь другими конкурирующими механизмами релаксации. Тогда  $e^2Qq\hbar^{-1}$  может быть вычислена из хорошо известного выражения [1]

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{4\pi} \cdot \frac{2I+3}{I^2(2I-1)} \left( \frac{e^2Qq}{\hbar} \right)^2 \left( 1 + \frac{\varepsilon^2}{3} \right) \tau_q, \quad (1)$$

где  $T_1$  — продольное время релаксации,  $\varepsilon$  — параметр асимметрии градиента электрического поля у исследуемого ядра,  $\tau_q$  — эффективное время корреляции. В условиях сильного сужения  $T_1^{-1} = T_2^{-1} = \pi\Delta\nu$ , где  $T_2$  — поперечное время релаксации,  $\Delta\nu$  — ширина линии на полувысоте.

Главной трудностью при определении  $e^2Qq\hbar^{-1}$  по формуле (1) является определение  $\tau_q$  с достаточной точностью.

При определении констант квадрупольной связи дейтерия  $\tau_q$  в выражении (1) обычно заменяют временем корреляции внутримолекулярной диполь-дипольной релаксации соответствующих протонов [2-6]. Эта замена является корректной только при изотропной реориентации молекул. При анизотропной реориентации молекул эффективное время квадрупольной релаксации определяется тензором диффузии и эйлеровскими углами между главными осями тензора диффузии и тензора градиента электрического поля у исследуемого ядра. При диполь-дипольной релаксации важным является ориентация вектора между диполями относительно главных осей тензора диффузии [7]. Естественно, что эти ориентации в общем случае не совпадают.

Определение элементов тензора диффузии через времена релаксации ядер с квадрупольным моментом практически редко осуществимо, так как для этого в молекуле должно быть в зависимости от ее геометрической конфигурации от двух до четырех неэквивалентных ядер с известными константами квадрупольной связи [7-13]. Гидродинамическая теория реориентации молекул как твердых эллипсоидов [14-17] не нашла широкого применения ввиду того, что реальные молекулы часто слишком сильно отличаются от эллипсоидов. Гидродинамическая теория может быть использована только в некоторых упрощенных случаях [18].



Не обеспечивает нужной точности вычисления  $\tau_q$  и теория микровязкости [19, 20] и теория Хилл [19, 21]. Вполне естественно, что при анизотропной реориентации разные функциональные группы в молекуле имеют различные  $\tau_q$  [13, 22].

При определении констант квадрупольной связи азота-14 через спин-решеточное время релаксации В. Мониц и Х. Гутовский [23] определили отношение  $\tau_c \tau_q^{-1}$  для ряда азотсодержащих соединений, в которых константы квадрупольной связи были ранее известны из ЯКР или из микроволновой спектроскопии. Здесь  $\tau_c$  определялось через динамическую вязкость  $\eta$  и средний радиус молекулы  $a$  в приближении плотно упакованных сфер

$$\tau_c = \frac{4\pi\eta a^3}{3kT}, \quad (2)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура.

Отношение  $\tau_c \tau_q^{-1}$  имеет для разных соединений различные значения [19, 22, 23]. В. Мониц и Х. Гутовский предполагали, что молекулы с похожей структурой имеют близкие значения  $\tau_c \tau_q^{-1}$ . Это обстоятельство позволяло им определить  $\tau_q$  и  $e^2 Qq\hbar^{-1}$  ядер азота-14 для ряда органических соединений [23]. Если анизотропия реориентации молекул является заметной, предположение В. Моница и Х. Гутовского окажется правильным только в тех случаях, когда в исследуемой молекуле и в молекуле-эталоны главные оси тензора градиента электрического поля у исследуемого ядра одинаково ориентированы относительно главных осей тензора диффузии.

В настоящей работе предпринята попытка увеличить точность определения  $\tau_q$  в циклических соединениях на основе сравнения экспериментальных данных с теорией анизотропной реориентации [7, 14–17]. Подходящим классом соединений для этой цели являются замещенные пиридины, о константах квадрупольной связи азота-14 которых опубликован обширный материал [24–27]. Нами измерены полные ширины линий ЯМР азота-14  $\Delta\nu$  на полувысоте и кинематические вязкости  $\nu$  некоторых замещенных пиридинов (табл. 1), а также нитроанилинов, нитротолуолов и толуидинов (табл. 2). Для сужения широких линий азота-14 без применения растворителей [22] спектры были сняты при повышенных температурах. Использован описанный ранее универсальный спектрометр [28]. Объем пробы — 3 мл, диаметр ампулы — 15 мм. Вязкость была измерена при помощи капиллярных вискозиметров типа ВПЖ-1 и ВПЖ-2. Точность термостатирования в ЯМР-эксперименте и при измерении вязкости была  $\pm 1^\circ$ . Результаты измерений помещены в табл. 1 и 2. Ширины линий цианпиридинов взяты из работы [22]. Табл. 1 содержит только ширины линий азота-14, находящегося в пиридиновом цикле.

Из приведенных в табл. 1 лутидинов константа квадрупольной связи известна только для 2,4-лутидина [25]. Учитывая тот факт, что в 2-ампиридине метиловый заместитель в положениях 3, 4, 5, 6 практически не влияет на константу квадрупольной связи азота-14 в цикле [24], константы квадрупольной связи приведенных в табл. 1 лутидинов приняты равными. Константы квадрупольной связи N-окиси  $\alpha$ -пиколина и N-окиси  $\beta$ -пиколина определены в настоящей работе, остальные  $e^2 Qq\hbar^{-1}$  в табл. 1 известны из данных ЯКР [24–27]. Как видно из табл. 1, отношение  $\tau_c \tau_q^{-1}$  для азота в цикле в разных замещенных пиридинах может иметь сильно отличающиеся значения. Это подтверждает вывод, что реориентация цианпиридинов [13, 22], а также и других производных пиридина является анизотропной. Как показало измерение спин-решеточной релаксации



Таблица 1

## Результаты определения времен корреляции в замещенных пиридинах

Соединение	$e^2qQ\eta^{-1}$ , Мгц	$\varepsilon$	$T^\circ\text{K}$	$\Delta\nu$ , гц	$\nu$ , сст	$\tau_c \cdot 10^{11}$ , сек	$\tau_q \cdot 10^{12}$ , сек	$\tau_c \tau_q^{-1}$
Пиридин	4,58	0,40	301	225	0,88	2,05	2,17	9,45
$\alpha$ -Пиколин	4,46	0,33	364	155	0,46	1,05	1,60	6,60
2,3-Лутидин	4,32*	0,29*	388	185	0,44	1,10	2,04	5,4
2,4-Лутидин	4,32	0,29	388	230	0,38	0,95	2,55	3,7
2,5-Лутидин	4,32*	0,29*	388	165	0,37	0,90	1,82	5,0
2,6-Лутидин	4,32*	0,29*	388	150	0,38	0,95	1,65	5,8
2,4,6-Коллидин	4,25	0,24	371	345	0,46	1,35	3,95	3,5
2-Амино-3-метилпиридин	3,73	0,06	448	210	0,55	1,20	3,20	3,8
2-Амино-4-метилпиридин	3,71	0,06	448	245	0,58	1,25	3,80	3,3
2-Амино-6-метилпиридин	3,72	0,05	448	130	0,48	1,05	2,00	5,3
2-Цианпиридин	4,72	0,35	458	174	0,37	0,75	1,58	4,8
3-Цианпиридин	4,63	0,37	458	160	0,38	0,77	1,51	5,1
4-Цианпиридин	4,77	0,44	458	270	0,36	0,73	2,40	3,1
N-окись $\alpha$ -пиколина	1,35**		351	70	1,85	5,10	8,0**	6,4**
N-окись $\beta$ -пиколина	1,45**		351	110	2,45	6,75	10,6**	6,4**

\* Константа квадрупольной связи и параметр асимметрии 2,4-лутидина.

\*\* Определены из сравнения с  $\alpha$ -пиколином.

Таблица 2

## Результаты измерения кинематической вязкости и ширины линий азота-14 в толуидинах, нитротолуолах и нитроанилинах

Соединение	Функц. группа	$T^\circ\text{K}$	$\Delta\nu$ , гц	$\nu$ , сст	$\tau_c \cdot 10^{11}$ , сек
<i>o</i> -Толуидин	$\text{NH}_2$	370	375	0,93	2,40
<i>m</i> -Толуидин	$\text{NH}_2$	370	360	0,85	2,20
<i>p</i> -Толуидин	$\text{NH}_2$	370	405	0,86	2,20
<i>o</i> -Нитротолуол	$\text{NO}_2$	364	42	0,73	2,45
<i>m</i> -Нитротолуол	$\text{NO}_2$	364	61	0,72	2,40
<i>p</i> -Нитротолуол	$\text{NO}_2$	364	74	0,73	2,45
<i>o</i> -Нитроанилин	$\text{NO}_2$	463	36	0,64	1,70
	$\text{NH}_2$		275		
<i>m</i> -Нитроанилин	$\text{NO}_2$	463	45	0,63	1,65
	$\text{NH}_2$		360		
<i>p</i> -Нитроанилин	$\text{NO}_2$	463	72	0,90	2,40
	$\text{NH}_2$		440		

дейтерия в 3-дейтеропиридине и 4-дейтеропиридине, реориентацию молекулы пиридина вокруг осей, расположенных в плоскости молекулы, можно считать с точностью нашего эксперимента изотропной. Это показывает, что анизотропная реориентация замещенных пиридинов связана с положением заместителей.

Допустим, что молекулы исследованных циклических соединений (табл. 1 и 2) являются эллипсоидами с полуосями  $a \geq b \geq c$ , взятыми в направлении  $x, y, z$  главных осей тензора диффузии соответственно. Тогда в общем случае реориентация молекул является анизотропной и в формуле (1), согласно В. Хантрису [7],

$$\left(1 + \frac{\varepsilon^2}{3}\right) \tau_q = \frac{1}{12} \frac{1}{D_x D_y + D_x D_z + D_y D_z} \left\{ [4D_x + (\varepsilon - 1)^2 D_y] \cos^2 \varphi + [4D_y + (\varepsilon - 1)^2 D_x] \sin^2 \varphi + (\varepsilon + 1)^2 D_z - \frac{(\varepsilon - 3)^2 (D_x - D_y)^2 \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi}{D_x + D_y + 4D_z} \right\}. \quad (3)$$



Здесь  $D_x, D_y, D_z$  — диагональные элементы тензора диффузии,  $\varphi$  — угол между направлением градиента электрического поля у исследуемого ядра с квадрупольным моментом и осью  $x$  главных осей тензора диффузии при предположении, что ось  $z$  градиента электрического поля лежит в плоскости молекулы.

Рассмотрим два циклических соединения, содержащих хоть одно ядро с квадрупольным моментом (напр., азот-14). Будем считать, что молекулы этих соединений можно рассматривать эллипсоидами с полуосями  $a_1 \geq b_1 \geq c$  и  $a_2 \geq b_2 \geq c$ . На основании формул (1), (2) можно записать

$$\frac{s_1}{s_2} = \frac{v_1 M_1}{v_2 M_2} \cdot \frac{T_{(2)}}{T_{(1)}} \cdot \frac{\tau_{q2}}{\tau_{q1}}, \quad (4)$$

где  $s = \tau_c \tau_q^{-1}$ ,  $v = \eta q^{-1}$  — кинематическая вязкость,  $\rho$  — плотность,  $M$  — молекулярный вес. Обозначая  $m = D_x D_z^{-1}$ ,  $n = D_y D_z^{-1}$ , можно на основе (3), (4) записать

$$\frac{s_1}{s_2} = \frac{v_1 M_1}{v_2 M_2} \cdot \frac{T_{(2)}}{T_{(1)}} \cdot \frac{D_{z1}}{D_{z2}} \cdot \frac{F(m_2, n_2, \varphi_2)}{F(m_1, n_1, \varphi_1)}, \quad (5)$$

где

$$F(m, n, \varphi) = \frac{1}{mn + m + n} \left[ (4m + n) \cos^2 \varphi + (4n + m) \sin^2 \varphi + 1 - \frac{9(m-n)^2 \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi}{m+n+4} \right]. \quad (6)$$

В выражении (5) сделано обоснованное ранее [23] упрощающее предположение

$$\left(1 + \frac{\varepsilon^2}{3}\right)^{-1} \cdot F(m, n, \varepsilon, \varphi) = F(m, n, 0, \varphi) \equiv F(m, n, \varphi). \quad (7)$$

Для оценки величин  $D_{z1} \cdot D_{z2}^{-1}$ ,  $m$  и  $n$  в формуле (5) используем гидродинамическую модель реориентации молекул как твердых эллипсоидов [14-17]. Введем относительные длины полуосей эллипсоида:  $p = ac^{-1}$ ,  $q = bc^{-1}$ , 1. После простых преобразований получим

$$\frac{s_1}{s_2} = \frac{M_1}{M_2} \cdot \frac{Q_2}{Q_1} \cdot \frac{F(m_2, n_2, \varphi_2)}{F(m_1, n_1, \varphi_1)} \cdot \frac{R(p_2, q_2)}{R(p_1, q_1)}, \quad (8)$$

$$R(p, q) = \frac{1 + p^2 q^{-2}}{p^2 q^{-2} A + B}, \quad (9)$$

$$m = \frac{p^2 + q^2}{1 + q^2} \cdot \frac{q^2 B + C}{p^2 A + q^2 B}, \quad (10)$$

$$n = \frac{p^2 + q^2}{1 + p^2} \cdot \frac{p^2 A + C}{p^2 A + q^2 B}, \quad (11)$$

$$A = \int_0^{\infty} \frac{dx}{(p^2 + x)N}, \quad B = \int_0^{\infty} \frac{dx}{(q^2 + x)N}, \quad (12)$$

$$C = \int_0^{\infty} \frac{dx}{(1+x)N}, \quad N = [(p^2 + x)(q^2 + x)(1+x)]^{\frac{1}{2}}.$$

Формула (8) позволяет определить  $s_1$  через  $s_2$  эталона, откуда в дальнейшем можно определить  $\tau_q$  и  $e^2 Q q \hbar^{-1}$ . Так как интегралы (12) в об-



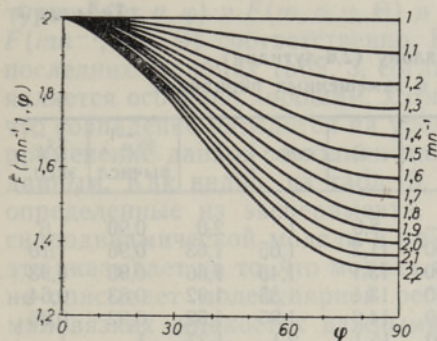


Рис. 1. Зависимость  $F(mn^{-1}, 1, \varphi)$  от  $\varphi$  при разных значениях  $mn^{-1}$ .

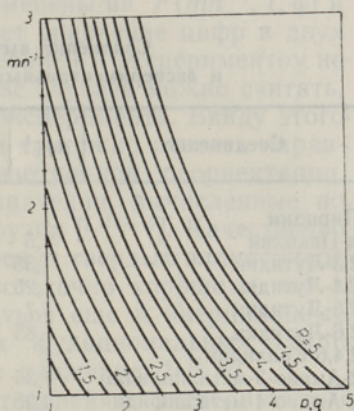


Рис. 2. Зависимость  $mn^{-1}$  от  $q$  при разных значениях  $\rho$ .

щем случае не выражаются через элементарные функции, целесообразно для определения  $m, n, R, F$  использовать графическое представление этих функций.

Численная оценка показывает, что  $n$  для изученных нами циклических соединений мало отличается от единицы. Хотя такой результат не очень хорошо согласуется с экспериментальной оценкой коэффициентов диффузии в циапиридинах [13], для определения  $F(m, n, \varphi)$  это несущественно.  $F(m, n, \varphi)$  сильно зависит от  $mn^{-1}$ , но слабо зависит от абсолютных значений  $m$  и  $n$ . Ввиду этого в (8) можно ограничиться  $F(mn^{-1}, 1, \varphi)$  (рис. 1), используя для определения  $mn^{-1}$  рис. 2. Зависимость  $R(p, q)$  от  $p, q$  представлена на рис. 3. Эллиптические интегралы (12) вычислены с точностью не ниже 0,5%.

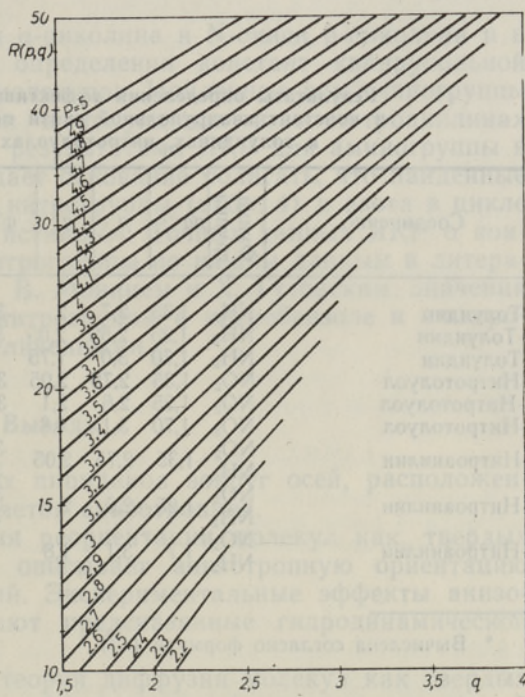


Рис. 3. Зависимость  $R(p, q)$  от  $q$  при разных значениях  $\rho$ .

Если ось  $z$  градиента электрического поля не лежит в плоскости молекулы, ориентация главных осей тензора градиента электрического поля относительно главных осей тензора диффузии определяется двумя эйлеровскими углами  $\varphi, \Theta$  [7] и  $F(m, n, \varphi)$  при вычислении  $s$  надо заменить на  $F(m, n, \varphi, \Theta)$

$$F(m, n, \varphi, \Theta) = F(m, n, \varphi) \sin^2 \Theta + \frac{1}{mn+m+n} \left\{ (m+n+4) \cos^2 \Theta - 9 \sin^2 \Theta \cos^2 \Theta \left[ \frac{(1-m)^2}{m+4n+1} \cos^2 \varphi + \frac{(1-n)^2}{4m+n+1} \sin^2 \varphi - \frac{(m-n)^2 \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi}{m+n+4} \right] \right\}. \quad (13)$$



Таблица 3

Сравнение вычисленных по эталону (2,6-лутидин) и экспериментальных значений  $ss_E^{-1}$  в замещенных пиридинах

Соединение	$pq^{-1}$	$p$	$q$	$\varphi^\circ$	$R$	$mn^{-1}$	$F$	$ss_E^{-1}$ , вычисл.	$ss_E^{-1}$ , эксп.
Пиридин	1	1,95	1,95	—	8,0	1	2,0	0,90	1,6
$\alpha$ -Пиколин	1,5	2,65	1,75	60	11,2	1,65	1,63	0,96	1,10
2,3-Лутидин	1,35	2,7	2,0	90	13,1	1,45	1,66	0,95	0,93
2,4-Лутидин	1,25	2,6	2,1	30	13,1	1,35	1,92	0,83	0,64
2,5-Лутидин	1,7	3,05	1,8	60	14,8	1,95	1,52	0,92	0,86
2,6-Лутидин	1,85	3,15	1,7	90	15,1	2,1	1,37	1	1
2,4,6-Коллидин	1	2,5	2,5	—	15,1	1	2,0	0,77	0,60
2-Амино-3-метилпиридин	1,35	2,65	2	90	12,7	1,45	1,66	0,95	0,65
2-Амино-4-метилпиридин	1,25	2,55	2,1	30	12,7	1,30	1,93	0,82	0,57
2-Амино-6-метилпиридин	1,85	3,1	1,7	90	14,6	2,1	1,37	1,0	0,91
2-Цианпиридин	1,5	2,8	1,85	60	13,0	1,65	1,63	0,98	0,83
3-Цианпиридин	1,5	2,8	1,85	60	13,0	1,65	1,63	0,98	0,88
4-Цианпиридин	1,25	2,5	2,0	0	11,6	1,30	2,0	0,89	0,54

Таблица 4

Результаты определения эффективных времен корреляции и констант квадрупольной связи по эталону (2,4-лутидин) в толуидинах, нитротолуолах и нитроанилинах

Соединение	Функц. группа	$pq^{-1}$	$p$	$q$	$\varphi^\circ$	$\Theta^\circ$	$R$	$mn^{-1}$	$F^*$	$s$	$\tau_q \cdot 10^{12}$ сек	$e^2Qq\hbar^{-1}$ Мез
<i>o</i> -Толуидин	NH <sub>2</sub>	1,35	2,7	2	30	25	14,5	1,45	1,69	3,4	7,1	3,3
<i>m</i> -Толуидин	NH <sub>2</sub>	1,25	2,55	2,05	30	25	12,3	1,35	1,75	3,8	5,8	3,6
<i>p</i> -Толуидин	NH <sub>2</sub>	1,70	3,0	1,75	0	25	14,1	1,95	1,52	3,9	5,7	3,9
<i>o</i> -Нитротолуол	NO <sub>2</sub>	1,35	2,75	2,05	30	90	13,8	1,45	1,90	3,3	7,4	1,10
<i>m</i> -Нитротолуол	NO <sub>2</sub>	1,25	2,6	2,1	30	90	13,1	1,35	1,92	3,4	7,1	1,35
<i>p</i> -Нитротолуол	NO <sub>2</sub>	1,70	3,1	1,8	0	90	15,2	1,95	2	2,9	8,4	1,35
<i>o</i> -Нитроанилин	NO <sub>2</sub>	1,35	2,75	2,05	30	90	13,8	1,45	1,90	3,3	5,2	1,20
	NH <sub>2</sub>				30	25	13,8	1,45	1,69	3,7	4,6	3,6
<i>m</i> -Нитроанилин	NO <sub>2</sub>	1,25	2,6	2,1	30	90	13,1	1,35	1,92	3,5	4,7	1,40
	NH <sub>2</sub>				30	25	13,1	1,35	1,75	3,8	4,4	4,1
<i>p</i> -Нитроанилин	NO <sub>2</sub>	1,7	3,1	1,8	0	90	15,2	1,95	2	2,9	8,3	1,35
	NH <sub>2</sub>				0	25	15,2	1,95	1,52	3,8	6,3	3,8

\* Вычислена согласно формуле (13).

Для большинства интересующих нас случаев  $\Theta = 90^\circ$  и  $F(m, n, \varphi, 90^\circ) = F(m, n, \varphi)$ , за исключением молекул с аминогруппой, где  $\Theta = 25^\circ$  согласно данным для анилина [29, 30].

Для проверки предложенной методики определения  $\tau_q$  в табл. 3 представлены вычисленные по формуле (7) и экспериментальные значения  $ss_E^{-1}$  азота в цикле некоторых замещенных пиридинов. В качестве эталона  $s_E$  выбран 2,6-лутидин. Толщиной всех изученных в настоящей работе циклических молекул взята величина  $2c = 3,7 \text{ \AA}$  [31], на основе чего в приближении плотно упакованных эллипсоидов с фактором упаковки  $\pi(3\sqrt{2})^{-1}$  вычислены относительные длины полуосей  $p, q$  молекул, рассмотренных в качестве эллипсоидов. Величина  $pq^{-1}$  оценена по длинам химических связей.  $M$  и  $q$  найдены из стандартной справочной литера-



туры  $F(m, n, \varphi)$  и  $F(m, n, \varphi, \Theta)$  в табл. 3 и 4 заменены на  $F(mn^{-1}, 1, \varphi)$  и  $F(mn^{-1}, 1, \varphi, \Theta)$  соответственно. Как показывает сравнение цифр в двух последних столбцах табл. 3, согласие между теорией и экспериментом не является особенно хорошим, хотя в большинстве случаев можно считать, что совпадение находится на уровне точности эксперимента. Ввиду этого применение данной методики для определения  $\tau_q$  можно считать оправданным. Как видно из табл. 3, эффекты анизотропной реориентации, определенные из эксперимента, превышают значения, вычисленные по гидродинамической модели и уравнению диффузии [7, 14-17]. Качественно это указывает на то, что модель диффузии молекул твердых эллипсоидов не описывает молекулярной реориентации достаточно хорошо и что в маловязких жидкостях важными могут оказаться еще и инерциальные эффекты [12, 32-34]. На релаксацию отдельных функциональных групп может заметно влиять и внутримолекулярное движение [4, 35, 36].

Важной причиной расхождений между теорией и экспериментом являются экспериментальные ошибки и трудность определения параметров  $p, q, \varphi, \Theta$  для более асимметричных молекул. Ввиду этого желательно при определении  $\tau_q$  сравнивать как можно более сходные по структуре молекулы.

В конце табл. 3 для N-окиси  $\alpha$ -пиколина и N-окиси  $\beta$ -пиколина и в табл. 4 приведены результаты определения констант квадрупольной связи в некоторых циклических молекулах. Найденные для аминогруппы константы квадрупольной связи в толуидинах и в нитроанилинах (табл. 4) хорошо согласуются с результатами ЯКР для аминогруппы в замещенных анилинах [30]. Это дает основание полагать, что найденные константы квадрупольной связи нитрогруппы (табл. 4) и азота в цикле в N-окисях пиколина близки к истинным. Точных данных ЯКР о константах квадрупольной связи нитрогруппы по нашим данным в литературе не имеется. Определенные В. Моницем и Х. Гутовским значения констант квадрупольной связи нитрогруппы в нитробензоле и *o*-нитротолуоле [23] кажутся нам преувеличенными.

### Выводы

1. Реориентация замещенных пиридинов вокруг осей, расположенных в плоскости молекулы, является анизотропной.
2. Гидродинамическая теория реориентации молекул как твердых эллипсоидов удовлетворительно описывает анизотропную ориентацию молекул циклических соединений. Экспериментальные эффекты анизотропной реориентации превышают предсказанные гидродинамической теорией.
3. Учет гидродинамической теории диффузии молекул как твердых эллипсоидов позволяет уточнить эффективные времена квадрупольной релаксации и тем самым повысить точность определения констант квадрупольной связи через макроскопическую вязкость и время спин-решеточной релаксации.

Авторы выражают благодарность В. Салум за помощь в расчетах на ЭЦВМ «Минск-22».

### ЛИТЕРАТУРА

1. Абрагам А., Ядерный магнетизм, М., 1963.
2. Мазитов Р. К., ДАН СССР, **156**, 418 (1964).
3. Bonera G., Rigamonti A., J. Chem. Phys., **42**, 175 (1965).
4. Zeidler M. D., Ber. Bunsenges., **69**, 659 (1965).



5. Powles J. G., Rhodes M., Strange J. H., *Mol. Phys.*, **11**, 515 (1966).
6. Goldammer E., Zeidler M. D., *Ber. Bunsenges.*, **73**, 4 (1969).
7. Huntress W. T., *J. Chem. Phys.*, **48**, 3521 (1968).
8. Huntress W. T., *J. Phys. Chem.*, **73**, 103 (1969).
9. Wallach D., Huntress W. T., *J. Chem. Phys.*, **50**, 1219 (1969).
10. Vopp T., *J. Chem. Phys.*, **47**, 3621 (1967).
11. Woessner D. E., Snowden B. S., Strom E. T., *Mol. Phys.*, **14**, 265 (1968).
12. Jonas J., DiGennaro T. M., *J. Chem. Phys.*, **50**, 2392 (1969).
13. Салувере Т., Липпмаа Э., *Изв. АН ЭССР, Физ. Матем.*, **19**, 436 (1970).
14. Perrin F., *J. Phys. Radium.*, **5**, 497 (1934).
15. Woessner D. E., *J. Chem. Phys.*, **37**, 647 (1962).
16. Shimizu H., *J. Chem. Phys.*, **37**, 765 (1962).
17. Shimizu H., *J. Chem. Phys.*, **40**, 754 (1964).
18. Агишев А. Ш., *ЖЭТФ*, **46**, 18 (1964).
19. Herbison-Evans D., Richards R. E., *Mol. Phys.*, **7**, 515 (1964).
20. Gierer A., Wirtz K., *Z. Naturforsch.*, **A8**, 532 (1953).
21. Hill N. A., *Proc. Phys. Soc. London*, **B67**, 149 (1954).
22. Салувере Т., Липпмаа Э., *Изв. АН ЭССР, Физ. Матем.*, **18**, 445 (1969).
23. Moniz W. B., Gutowsky H. S., *J. Chem. Phys.*, **38**, 1155 (1963).
24. Marino R. A., Guibe L., Gray P. J., *J. Chem. Phys.*, **49**, 5104 (1968).
25. Guibe L., Lucken E. A. C., *Mol. Phys.*, **14**, 79 (1968).
26. Shempff E., Gray P. J., *J. Chem. Phys.*, **49**, 3450 (1968).
27. Ikeda R., Onda S., Nakamura D., Kubo M., *J. Phys. Chem.*, **72**, 2501 (1968).
28. Липпмаа Э. Т., Мяги М. Я., Пастя Я. О., Ерашко В. И., Шевелев С. А.,  
Файнзильберг А. А., *Изв. АН СССР, Сер. хим.* (в печати).
29. Clark D. T., Emsley J. W., *Mol. Phys.*, **12**, 365 (1967).
30. Yim C. T., Whitehead M. A., Lo D. H., *Canad. J. Chem.*, **46**, 3595 (1968).
31. Паулинг Л., *Природа химической связи*, М.—Л., 1947.
32. Steele W. A., *J. Chem. Phys.*, **38**, 2404 (1963).
33. Atkins P. W., *Mol. Phys.*, **17**, 321 (1969).
34. Atkins P. W., Loewenstein A., Margalit I., *Mol. Phys.*, **17**, 329 (1969).
35. Wallach D., *J. Chem. Phys.*, **47**, 5258 (1967).
36. Wallach D., *J. Phys. Chem.*, **73**, 307 (1969).

Институт кибернетики  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
19/III 1970

T. SALUVERE, E. LIPPMAA

### LÄMMASTIK-14 KVADROPOLRELAKSATSIOONIST. III

Kasutades molekulide kui ellipsoidide anisotroopse reorientatsiooni teooriat, määrati lämmastiku-14 joonte laiuste ja kinemaatiliste viskoossuste kaudu mõningates tsükliilistes ühendites kvadropolrelaksatsiooni efektiivseid korrelatsiooniaegu.

T. SALUVERE, E. LIPPMAA

### ON THE QUADRUPOLE RELAXATIONS OF NITROGEN-14 NUCLEI. III

Total  $^{14}\text{N}$  NMR linewidths as well as kinematic viscosities of some substituted heterocyclic and aromatic compounds (pyridines, nitrotoluenes, toluidines and nitroanilines) have been measured. The experimental results are interpreted according to the theory of anisotropic reorientation of molecules where the compounds under study are assumed to be well approximated by hard ellipsoids. The possibilities to obtain more exact quadrupole relaxation times of  $^{14}\text{N}$  nuclei are pointed out and some  $^{14}\text{N}$  quadrupole coupling constants in aromatic compounds have been calculated from the  $^{14}\text{N}$  linewidths and the viscosities.