

Э. ЛИПМАА, Т. САЛУБЕРЕ, САЛЬМЕ ЛАЙСААР

О СПИН-РЕШЕТОЧНОЙ РЕЛАКСАЦИИ ЯДЕР ^{15}N В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ. II

В нашей предыдущей работе [1] приведены результаты измерения температурной зависимости времен спин-решеточной релаксации ядер азота ^{15}N в некоторых органических соединениях. В данной работе изучались механизмы спин-решеточной релаксации ядер ^{15}N в более характерных азотсодержащих органических соединениях. Температурная зависимость времени спин-решеточной релаксации T_1 азота ^{15}N и стационарного ядерного эффекта Оверхаузера при насыщении сигнала от всех протонов были измерены в анилине (1), хинолине (2), азоксибензоле (3), нитробензоле (4), перлейтеронитробензоле (5) и в бензэнитриле (6). Соединения 1, 2, 4 и 5 были синтезированы, исходя из обогащенных изотопом ^{15}N нитратов (степень обогащения ^{15}N около 90%); соединение 6 было синтезировано на основе аммиака (96% ^{15}N) [2]. Перлейтеронитробензол дейтерирован примерно на 92%. Азоксибензол (содержание ^{15}N в азо-группе 56%) получен из Института химии природных соединений АН СССР (Москва).

Эксперимент

Для измерения T_1 и ядерного эффекта Оверхаузера применялись шарообразные ампулы диаметром 15 мм. Образцы, содержащие от 1 до 1,5 г чистого вещества, перегонялись; хинолин еще дополнительно очищался путем образования комплекса с хлористым цинком, а азоксибензол для удаления парамагнитных примесей пропускался в ацетоновом растворе через колонку с катионитом IRC-50. Перед измерением все образцы освобождались от растворенного кислорода продуванием чистого аргона, а затем запаивались. Использовался ранее описанный универсальный спектрометр с термостатируемой в широком диапазоне температур измерительной головкой [3, 4]. Измерения проводились на частотах 6,08 и 4,05 Мгц.

Измерения T_1 в соединениях 2, 4, 5 и 6 проводились по методу быстрого адиабатического прохождения (БАП) наблюдением за восстановлением равновесной намагниченности после ее инверсии. В соединениях 1 и 3, где ввиду скалярной релаксации $T_2 \ll T_1$ и трудно выполнить условия БАП, наблюдалось восстановление намагниченности после ее насыщения [5]. Точность эксперимента при 6,08 Мгц около $\pm 5\%$, при 4,05 Мгц около $\pm 10\%$. В случае повышенных температур точность эксперимента несколько снижалась.

Результаты и обсуждение

Результаты измерений представлены на рис. 1—5. Магнитная релаксация ядер азота ^{15}N в органических жидкостях может быть вызвана диполь-дипольным взаимодействием с другими магнитными ядрами, спин-вращательным взаимодействием и анизотропией химического сдвига

$$T_1^{-1} = T_1^{-1}(\text{dd}) + T_1^{-1}(\text{sr}) + T_1^{-1}(\sigma). \quad (1)$$

В диполь-дипольном взаимодействии преобладающую роль обычно играют внутри- и межмолекулярные взаимодействия с протонами — $T_1(\text{dd}, \text{H})_{\text{intra}}$ и $T_1(\text{dd}, \text{H})_{\text{inter}}$, но иногда существенными могут оказаться и диполь-дипольные взаимодействия с дейтерием (в дейтерированных соединениях при низких температурах) и азотом (напр., в азоксibenзоле). В этом случае

$$T_1^{-1}(\text{dd}) = T_1^{-1}(\text{dd}, \text{H})_{\text{inter}} + T_1^{-1}(\text{dd}, \text{H})_{\text{intra}} + \sum_i T_1^{-1}(\text{dd}, N_i), \quad (2)$$

где через N_i обозначены все другие магнитные ядра образца. Роль диполь-дипольного взаимодействия с протонами определялась через стационарный ядерный эффект Оверхаузера в спектре двойного резонанса ядер ^{15}N с насыщением сигнала от всех протонов образца

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1(\text{dd}, \text{H})} &= \frac{1}{T_1(\text{dd}, \text{H})_{\text{inter}}} + \frac{1}{T_1(\text{dd}, \text{H})_{\text{intra}}} = \\ &= \frac{2\gamma_{^{15}\text{N}}}{\gamma_{^1\text{H}}} \cdot \frac{I_z - I_0}{I_0} \cdot \frac{1}{T_1} = \frac{K}{T_1}. \end{aligned} \quad (3)$$

Относительная доля диполь-дипольной релаксации с протонами в суммарной релаксации (K) в измеренных соединениях представлена на рис. 1. Как видно, в анилине релаксация почти полностью определяется диполь-дипольным взаимодействием с протонами ($K \cong 1$), но в других соединениях этот механизм является только конкурирующим ($K < 1$).

В нитробензоле, кроме T_1 , определялись еще $T_1(\text{dd}, \text{H})_{\text{inter}}$ и $T_1(\text{dd}, \text{H})_{\text{intra}}$. Измерение T_1 в образцах 4 и 5 и эквимольной смеси пердейтеронитробензола— ^{15}N с небогащенным нитробензолом (0,37% ^{15}N) показало, что при $t = 10^\circ\text{C}$ в нитробензоле $T_1(\text{sr}) = 800 \text{ сек}$, $T_1(\text{dd}, \text{H})_{\text{inter}} = 1000 \text{ сек}$ и $T_1(\text{dd}, \text{H})_{\text{intra}} = 3300 \text{ сек}$ (рис. 4). Отношение между $T_1(\text{dd}, \text{H})_{\text{inter}}$ и $T_1(\text{dd}, \text{H})_{\text{intra}}$ в нитробензоле примерно совпадает с отношением для протонов в бензоле, где эти компоненты времени релаксации соответственно равны 26 и 83 сек [6] или по другим данным 20,7 и 103,1 сек при 25° [7].

Учитывая разницу в вязкостях, можно оценить на основе результатов для нитробензола величины $T_1(\text{dd}, \text{H})_{\text{inter}}$ и $T_1(\text{dd}, \text{H})_{\text{intra}}$ и в случае взаимодействия ^{15}N с протонами цикла в анилине. При $t = 60^\circ$ получаем для меж- и внутримолекулярного диполь-дипольного взаимодействий между азотом ^{15}N и протонами цикла в анилине соответственно значения 1600 и 5400 сек. Отсюда вытекает, что релаксация ядра ^{15}N в аминогруппе анилина (рис. 2) почти полностью определяется внутримолекулярным диполь-дипольным взаимодействием с протонами аминогруппы, что хорошо согласуется с данными для иона NH_4^+ [8].

В бензонитриле, учитывая внутримолекулярные расстояния между азотом и протонами, можно из сравнения с данными для нитробен-

зола оценить при 10° $T_1(\text{dd}, \text{H})_{\text{intra}} = 20\,000$ сек, что вместе с экспериментальным значением $T_1(\text{dd}, \text{H}) = 1100$ сек (см. рис. 5) дает $T_1(\text{dd}, \text{H})_{\text{inter}} \cong \cong 1200$ сек. Отсюда видно, что диполь-дипольная релаксация с протонами в бензонитриле имеет почти полностью межмолекулярный характер, являясь при этом ввиду более открытого положения атома азота в этой молекуле примерно в 1,3 раза более эффективной (при одинаковом времени корреляции), чем в нитробензоле.

Как уже отмечалось, при более низких температурах иногда может оказаться диполь-дипольное взаимодействие с другими магнитными ядрами. Интересным примером в этом отношении является азоксибензол (рис. 3), где нельзя пренебрегать значением $T_1(\text{dd}, ^{14}\text{N})$, которое по величине сравнимо с временами релаксации других конкурирующих механизмов. $T_1(\text{dd}, \text{D})$ в дейтеронитробензоле в исследованной области температур существенно больше $T_1(\text{sr})$.

Для оценки эффективности механизма релаксации через комбинацию анизотропного химического сдвига и молекулярной переориентации [9] были проведены измерения T_1 при двух частотах. Измеряемая зависимость T_1 от магнитного поля наблюдалась только в азоксибензоле (рис. 3). Обозначая через $T_1^{(4)}$ и $T_1^{(6)}$ измеренные спин-решеточные времена релаксации при частотах 4,05 и 6,08 МГц соответственно,

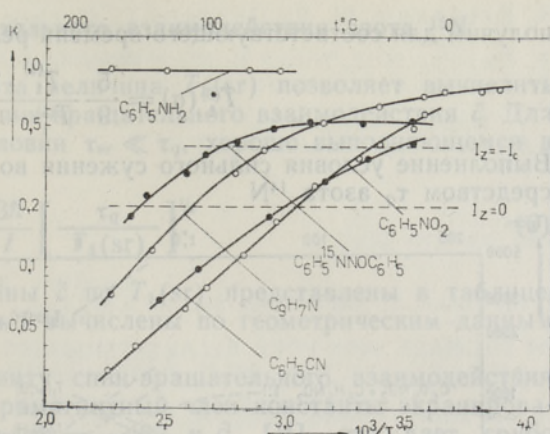


Рис. 1. Температурная зависимость стационарного ядерного эффекта Оверхаузера (K) азота ^{15}N при насыщении всех протонов в анилине, нитробензоле, азоксибензоле, хинолине и бензонитриле.

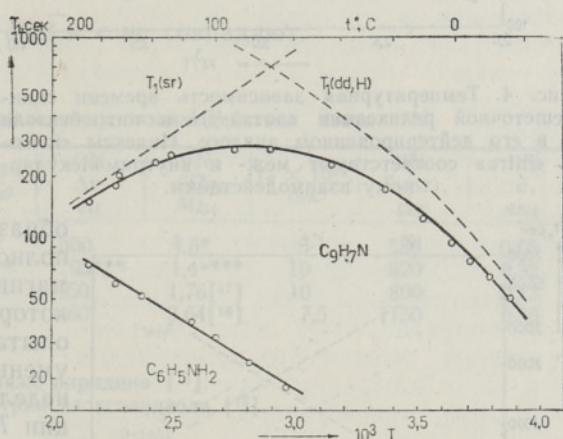


Рис. 2. Температурная зависимость времени спин-решеточной релаксации азота ^{15}N в анилине и хинолине.

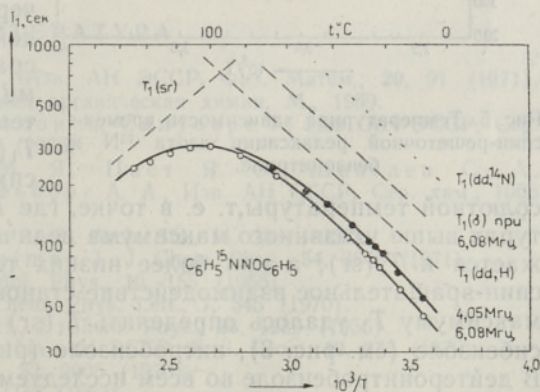


Рис. 3. Зависимость времени спин-решеточной релаксации азота ^{15}N в азоксибензоле от температуры и магнитного поля.

получим для соответствующего времени релаксации при частоте 6,08 Мгц

$$T_1^{(6)}(\sigma) = \frac{5}{9} \frac{T_1^{(4)} \cdot T_1^{(6)}}{T_1^{(4)} - T_1^{(6)}} \quad (4)$$

Выполнение условия сильного сужения во всех опытах проверялось посредством τ_q азота ^{14}N

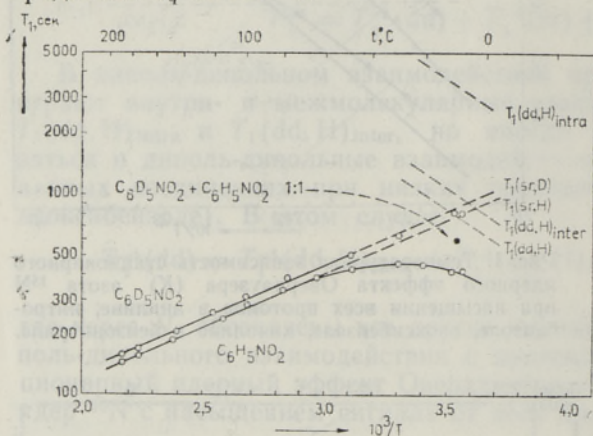


Рис. 4. Температурная зависимость времени спин-решеточной релаксации азота ^{15}N в нитробензоле и в его дейтерированном аналоге. Индексы «inter» и «intra» соответствуют меж- и внутримолекулярному взаимодействиям.

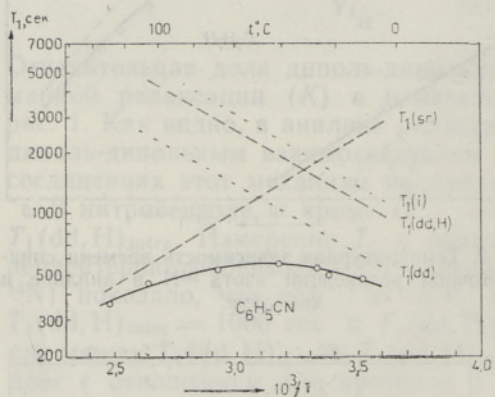


Рис. 5. Температурная зависимость времени спин-решеточной релаксации азота ^{15}N в бензонитриле.

абсолютной температуры, т. е. в точке, где $T_1(\text{sr}) = 2T_1$ [7]. При температурах выше указанного максимума величина T_1 асимптотически приближается к $T_1(\text{sr})$, а при более низких температурах релаксация через спин-вращательное взаимодействие становится пренебрежимо малой. По максимуму T_1 удалось определить $T_1(\text{sr})$ в хинолине (см. рис. 2), азоксибензоле (см. рис. 3), нитробензоле (рис. 4) и бензонитриле (рис. 5). В дейтеронитробензоле во всем исследуемом диапазоне доминирует спин-вращательная релаксация, но в анилине роль этого механизма ничтожна. Малая разница между $T_1(\text{sr}, \text{H})$ и $T_1(\text{sr}, \text{D})$ в образцах 4 и 5 может быть объяснена различиями в вязкостях и моментах инерции.

$$\tau_q \cong \tau_c = \frac{3\pi}{2} (e^2Qq)^{-2} \Delta\nu. \quad (5)$$

В азоксибензоле при $t = 11^\circ$ $T_1^{(6)}(\sigma) = 150$ сек.

Используя время корреляции $\tau_q = 10^{-10}$ сек, определенное по ширине $\Delta\nu = 700$ гц линии азота ^{14}N $\text{N} \rightarrow 0$ группы, и константу квадрупольной связи $e^2Qq = 1,4$ Мгц в N-окисях метилпиридинов [10], получим константу анизотропного экранирования $\Delta\sigma = 570$ м.д. Полученный результат сравним с $\Delta\sigma = 360$ м.д. в метилкарбилаmine [11]. К сожалению, в интересном

образце бензонитрила не удалось полностью освободиться от парамагнитных примесей, содержание которых к тому же в конце цикла опыта возросло (значение T_1 уменьшилось на 10% после двух недель). Поэтому время релаксации $T_1(i)$ (см. рис. 5), возможно, частично обусловлено этими примесями.

Ввиду того, что релаксация через спин-вращательное взаимодействие [12] имеет обратную по сравнению с другими механизмами релаксации зависимость от температуры, легко определить $T_1(\text{sr})$ в точке максимума зависимости $\log T_1$ от обратной аб-

Константы спин-вращательного взаимодействия азота ^{15}N

Найденная из эксперимента величина $T_1(\text{sr})$ позволяет вычислить среднее значение константы спин-вращательного взаимодействия \bar{c} . Для сферических молекул при условии $\tau_{\text{sr}} \ll \tau_q$, хорошо выполняющемся в жидкостях [12], получим

$$\bar{c} = \frac{3\hbar}{I} \left[\frac{\tau_q}{T_1(\text{sr})} \right]^{1/2}. \quad (6)$$

Результаты оценки величины \bar{c} по $T_1(\text{sr})$ представлены в таблице, где средние моменты инерции I вычислены по геометрическим данным молекул.

С другой стороны, константу спин-вращательного взаимодействия можно определить и через парамагнитный член константы экранирования σ_p [13]. В нитробензоле $\sigma_p = -480$ м.д. [14], что дает грубо $c \approx -140$ гц. Важно подчеркнуть, что c и \bar{c} по-разному определены через диагональные элементы c_{\parallel} и c_{\perp} тензора спин-вращательного взаимодействия $\bar{c}^2 = 2c_{\perp}^2 + c_{\parallel}^2$, $c = \frac{1}{3}(2c_{\perp} + c_{\parallel})$, ввиду чего, если $c_{\perp} \neq c_{\parallel}$, средние значения $\bar{c}/\sqrt{3}$ и c не совпадают.

Константы спин-вращательного взаимодействия азота ^{15}N

Соединение	t , °C	$I \times 10^{38}$, г см ²	^{14}N $\Delta\nu$, гц	^{14}N e^2Qq , Мгц	$\tau_q \times 10^{12}$, сек	^{15}N $T_1(\text{sr})$, сек	^{15}N \bar{c} , кГц
Хинолин	85	7,2	500	4,6*	5	580	0,65
Азоксибензол	100	20**	95***	1,4****	10	620	0,32
Нитробензол	10	7,0	150	1,76[17]	10	800	0,73
Бензонитрил	50	4,7	460	3,64[18]	7,5	1150	0,86

* Константа квадрупольной связи пиридина [15].

** Вычислена по данным геометрии азоксианизола [16].

*** Азот в группе $^{14}\text{N} \rightarrow 0$.

**** Среднее значение между константами квадрупольной связи ядра ^{14}N в N-оксидах α - и β -пиколинов (1,35 и 1,45 Мгц соответственно [10]).

ЛИТЕРАТУРА

1. Салувере Т., Липпмаа Э., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 20, 91 (1971).
2. Вульфсон Н. С., Препаративная органическая химия, М., 1959.
3. Липпмаа Э., Паст Я., Оливсон А., Салувере Т., Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. н., 15, 58 (1966).
4. Липпмаа Э. Т., Мяги М. Я., Паст Я. О., Шевелев С. А., Ерашко В. И., Файнзильберг А. А., Изв. АН СССР, Сер. хим., 100б (1971).
5. Hennel J. W., Hrynkiwicz A. Z., Arch. Sci., 11, 238 (1958).
6. Duplan J.-C., Briguët A., Delmau J., J. Chem. Phys., 54, 3648 (1971).
7. Powles J. G., Figgins R., Mol. Phys., 10, 155 (1966).
8. Saluvere T., Lippmaa E., Chem. Phys. Lett., 7, 545 (1970).
9. McConnel H. M., Holm C. H., J. Chem. Phys., 25, 1289 (1956).
10. Салувере Т., Липпмаа Э., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 19, 275 (1970).
11. Yannoni C. S., J. Chem. Phys., 52, 2005 (1970).
12. Hubbard P. S., Phys. Rev., 131, 1155 (1963).
13. Deverell C., Mol. Phys., 18, 319 (1970).
14. Mason (Banus) I., van Bronswijk W., J. Chem. Soc. A, 1763 (1970).
15. Marino R. A., Guibe L., Bray P. J., J. Chem. Phys., 49, 5104 (1968).

16. Krigbaum W. R., Chatani I., Barber P. G., Acta Crystallogr., **B26**, 97 (1970).
 17. Gerace M. J., Fung B. M., J. Chem. Phys., **53**, 2984 (1970).
 18. Colligiani A., Ambrosetti R., Guibe L., J. Chem. Phys., **54**, 2105 (1971).

Институт кибернетики
 Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
 6/VI 1971

E. LIPPMAA, T. SALUVERE, SALME LAISAAR

¹⁵N TUUMADE SPIN-VÖRE RELAKSATSIOONIST ORGAANILISTES ÜHENDITES. II

E. LIPPMAA, T. SALUVERE, SALME LAISAAR

ON SPIN-LATTICE RELAXATION OF ¹⁵N NUCLEI IN ORGANIC COMPOUNDS. II

The spin-lattice relaxation of ¹⁵N nuclei in organic compounds is caused by the dipole-dipole interaction with protons at lower temperatures and by the spin-rotation interaction at higher temperatures. The relaxation times are very long in most compounds.