

Т. САЛУБЕРЕ, Э. ЛИППМАА

О КВАДРУПОЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ ЯДЕР ^{14}N

1. О зависимости квадрупольной релаксации от температуры образца и структуры молекулы

При квадрупольной релаксации в жидкостях в условиях сильного сужения $\omega_0\tau_q \ll 1$, в частности для ^{14}N (спин $I=1$), можно написать [1]

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} = \frac{3}{8} \left(1 + \frac{\varepsilon^2}{3} \right) \left(\frac{e^2 Q q}{\hbar} \right)^2 \tau_q. \quad (1)$$

Здесь T_1 , T_2 — продольное и поперечное время релаксации; ε — параметр асимметрии; τ_q — время корреляции; $e^2 Q q \hbar^{-1}$ — коэффициент квадрупольной связи.

Так как ε редко превышает 40% [2-6], то членом $\frac{\varepsilon^2}{3}$ можно пренебречь.

При сравнительно широких линиях ^{14}N (в данной работе ширина линии поглощения ядер ^{14}N на полувысоте $\Delta\nu \geq 50$ гц) можно пренебречь и влиянием неоднородности постоянного магнитного поля H_0 (на частоте 4,33 Мгц уширение резонансной линии за счет неоднородности δH_0 не превышало 2 гц).

Форма одиночной линии поглощения ядер ^{14}N в хорошем приближении является лоренцевой. Ввиду этого, не допуская в эксперименте насыщения ($\sqrt{H_1^2 T_1 T_2} \ll 1$), можно прямо по измеренной ширине линии $\Delta\nu$ вычислить время релаксации T_2 :

$$T_2 = (\pi \Delta\nu)^{-1}. \quad (2)$$

Сравнение вычисленного по формуле (2) и измеренного методом спин-эхо [6] времени релаксации подтверждает обоснованность сделанных предположений. Так, например, у диметилформамида, по данным Монича и Гутовского [6], $T_1 = 1,4$ мсек при 25°C , а вычисленное по ширине линии в данной работе $T_2 = 1,4$ мсек при 22° . Это расхождение не выходит за рамки экспериментальных ошибок.

В приближении БПП [7]

$$\tau_q = b \cdot 4\pi\eta a^3 (3kT)^{-1}, \quad (3)$$

где η — динамическая вязкость; T — абсолютная температура; a — средний радиус молекулы; k — постоянная Больцмана; τ_c — время корреляции в приближении Дебая—БПП [1, 7]; $b = \tau_q/\tau_c$ (зависит от конфигурации молекулы [6, 8, 9]).

Используя приближение плотно упакованных сфер [6] для вычисления среднего радиуса молекулы a , известные в справочной литературе для анилина, N-диметиланилина, N-диэтиланилина, N-этиланилина, хинолина, нитробензола и формамида [10, 11] и измеренные нами (табл. 1)

Таблица 1

Температурная зависимость динамической вязкости (в сантипуазах) ряда азотсодержащих соединений

Соединение	Температура, °C						
	20	40	60	80	100	120	140
Диметилформамид	0,82	0,71	0,63	0,56	0,49	0,45	0,42
Фенилгидразин	15	5,5	3,0	1,85	1,38	1,05	0,85
Этиленгликоль-бис (пропионитрил) эфир	18	8,5	4,7	3,0	2,10	1,60	1,25
$\beta\beta'$ -Оксидипро- пионитрил	9,8	5,3	3,2	2,3	1,63	1,25	1,00
$\beta\beta'$ -Тиодипро- пионитрил	—	—	6,8	4,2	2,85	2,10	1,62
Гексаметилендиамин	—	1,8	1,20	0,88	0,66	0,53	0,43
Азобензол	—	—	—	1,70	1,28	1,02	0,85
Азоксibenзол	—	—	3,2	2,25	1,65	1,30	1,10

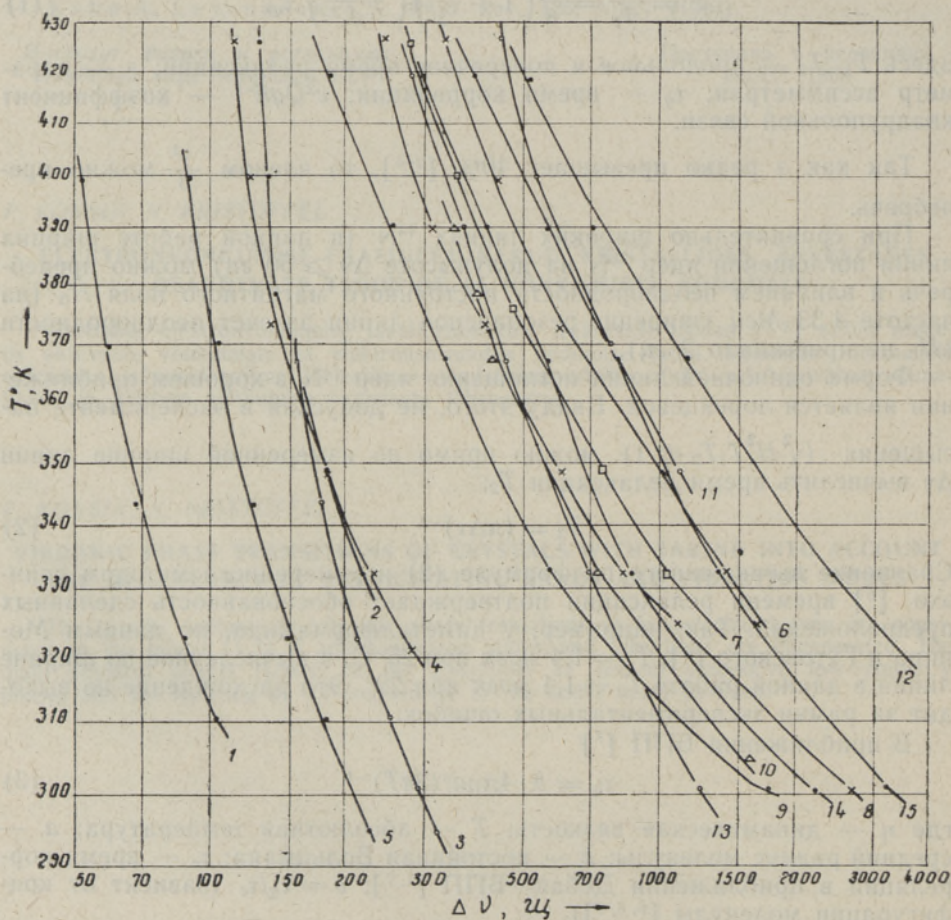


Рис. 1. Зависимость от температуры ширины на полувысоте некоторых линий ^{14}N : 1 — нитробензол, 2 — азоксibenзол, 3 — формамид, 4 — гексаметилендиамин, 5 — диметилформамид, 6 — $\beta\beta'$ -тиодипропионитрил, 7 — этиленгликоль-бис(пропионитрил)эфир, 8 — $\beta\beta'$ -оксидипропионитрил, 9 — анилин, 10 — хинолин, 11 — азобензол, 12 — фенилгидразин, 13 — N-диметиламин, 14 — N-этиламин, 15 — N-диэтиламин.

вязкости (при необходимости интерполированные или экстраполированные на нужную температуру), измеренную ширину резонансных линий (рис. 1) и приближенную длину химических связей [12], мы оценили зависимость τ_c/τ_q от отклонения от сферичности молекул, рассмотренных как эллипсоиды с радиусами $r_1 = r_2 < r_3$.

Поскольку значения коэффициентов квадрупольной связи $e^2Qq\hbar^{-1}$ ядра ^{14}N для большинства аминов и нитрилов лежат в интервале от 3,9 до 4,1 Мгц [$3-6$], при оценке τ_q было принято значение 4,0 Мгц. Оценка в фенилгидразине основывалась на значении $e^2Qq\hbar^{-1} = 4,8$ Мгц для гидразина [2]. Результаты оценки приведены в табл. 2.

Таблица 2

Зависимость τ_c/τ_q от отклонения от сферичности молекулы $n = r_3/r_1$ при 130°

Соединение	τ_c/τ_q	$\tau_c \cdot 10^{11}$, сек	$\tau_q \cdot 10^{12}$, сек	$r_1 > r_2$ Å	r_3 Å	n
N-Диэтиланилин	2,3	1,5	6,4	5	8	1,6
N-Диметилаанилин	2,5	1,1	4,3	4	7	1,8
N-Этиланилин	2,6	1,2	4,7	4	7	1,8
Фенилгидразин	3,7	2,1	5,7	4	6	1,5
Анилин	4,1	1,2	2,9	3	6	2
Диметилформамид	6,3	0,75	1,2	2	4	2
$\beta\beta'$ -Оксидипропионитрил	8,4	3,0	3,6	2	8	4
Гексаметилендиамин	9,4	1,5	1,6	2	9	4,5
$\beta\beta'$ -Тиодипропионитрил	9,8	5,4	5,5	2	8	4
Этиленгликоль-бис (пропионитрил) эфир	10,7	4,8	4,5	2	11	5,5

Хотя приведенная в табл. 2 оценка является грубой, все же она указывает на явное увеличение τ_c/τ_q с возрастанием n . Такая же зависимость следует и из данных Моница и Гувовского [6]. Этот результат не противоречит теории Шимицу [9].

Применяя соотношения (1—3), получим

$$\Delta\nu = d^2q^2\eta T^{-1},$$

где

$$d^2 = 0,5ba^3k^{-1}(e^2Q\hbar^{-1})^2. \quad (4)$$

При диполь-дипольном взаимодействии в условиях сильного сужения наблюдается линейная зависимость между $\Delta\nu$ и ηT^{-1} [1,7]. При квадрупольной релаксации в результате нелинейной зависимости градиента электрического поля на атоме азота под воздействием температуры наблюдается значительное отклонение от линейной зависимости между соответствующими параметрами (рис. 2). При изучении квадрупольной релаксации O^{17} [13] такая нелинейность находилась за пределами точности эксперимента. Из (4) видно, что между q и $(T\Delta\nu\eta^{-1})^{\frac{1}{2}}$ должна иметь место линейная зависимость. Это позволяет оценить относительную зависимость q от температуры в жидкостях. Наиболее четко эта зависимость была выражена у нитробензола, формамида, азоксибензола и гексаметилендиамина (рис. 3). Исходя из того, что коэффициенты квадрупольной связи ^{14}N , измеренные по микроволновым спектрам паров, на 10—20% превышают полученные по спектрам ЯКР твердых веществ [6,12], увеличение q при повышении температуры (рис. 3) можно объяснить уменьшением эффекта антиэкранирования. Для других соединений, изученных в данной работе, зависимость q от температуры

была выражена слабо или отсутствовала. Можно считать, что при ярко выраженной зависимости q от температуры ЯМР спектроскопия ^{14}N

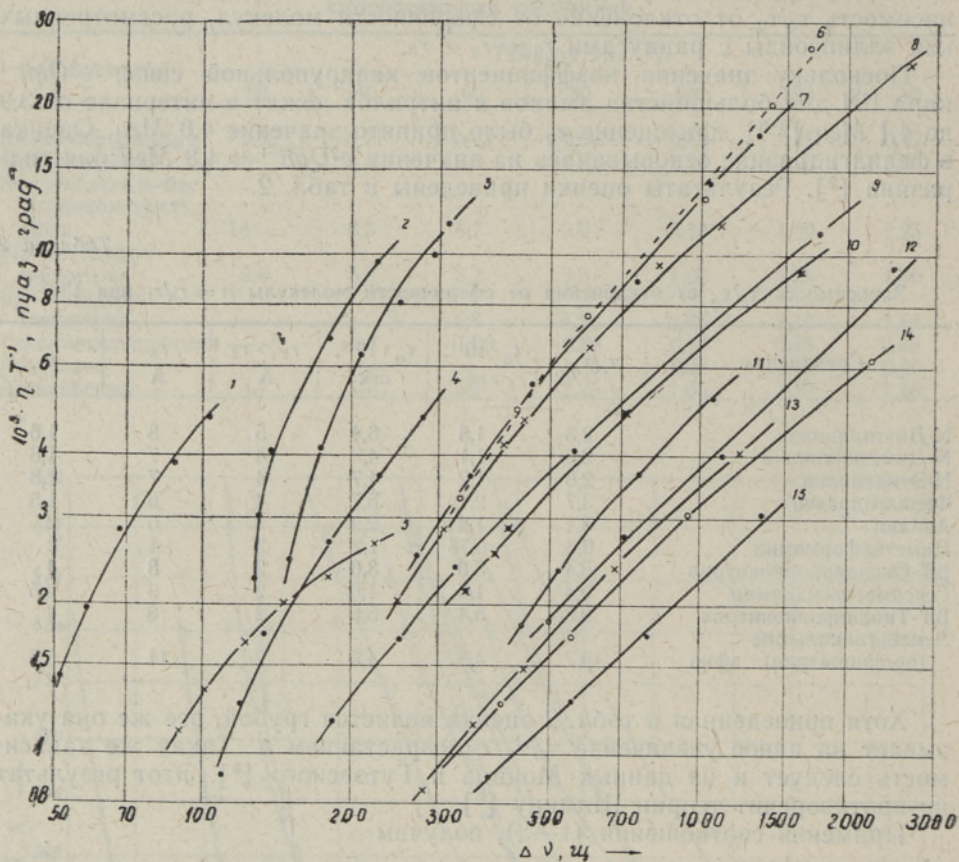


Рис. 2. Зависимость ширины линии на полувысоте $\Delta\nu$ от отношения динамической вязкости η к абсолютной температуре T .
Условные обозначения см. на рис. 1.

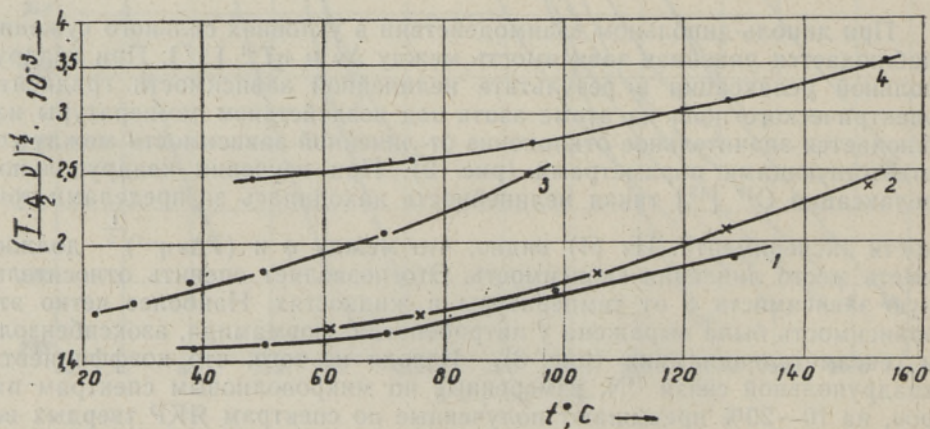


Рис. 3. Зависимость от температуры градиента электрического поля $q \approx (T \Delta\nu \eta^{-1})^{\frac{1}{2}}$ на ядрах ^{14}N .
Условные обозначения см. на рис. 1.

является удобным, хотя и не особенно точным методом изучения этой зависимости в жидкостях.

Как видно из рис. 1, с повышением температуры образца примерно на 120° ширина резонансной линии ^{14}N уменьшается в среднем в восемь раз. Более эффективным при этом является уменьшение ширины линии сильновязких при комнатной температуре соединений, вязкость которых в большей мере зависит от температуры (табл. 1). Повышение температуры может оказаться более эффективным приемом для сужения широких линий ^{14}N , чем применение маловязких растворителей [14]. При повышенных температурах удастся исследовать без разбавления или в виде концентрированных растворов твердые при комнатной температуре вещества, что может оказаться весьма полезным ввиду слабого сигнала ^{14}N (10^{-3} от сигнала того же количества протонов при том же H_0).

2. О движении различных функциональных групп в молекуле

Для определения коэффициента квадрупольной связи $e^2Qq\hbar^{-1}$ для ядер со спином $I > \frac{1}{2}$ широко применяется [6, 8, 13, 15-20] измерение продольной времени релаксации T_1 в жидкостях. Хотя данный метод удобен, особенно при малых значениях $e^2Qq\hbar^{-1}$, как это бывает у ядер ^{14}N , ^{2}N и ^{17}O , он не обладает точностью, достигаемой в микроволновой спектроскопии и ЯКР. При малых значениях параметра асимметрии ε , когда пренебрежение последним не ведет к заметным ошибкам [6], главным источником ошибок при определении $e^2Qq\hbar^{-1}$ через время релаксации T_1 в жидкостях является неточное определение эффективного времени корреляции τ_q . Определенное через вязкость η в БПП приближение τ_c [7] в среднем в $5 \div 6$, а иногда до 20 раз превышает τ_q [6, 8, 13]. Были предложены методы расчета времени корреляции, учитывающие момент инерции молекулы [8] и отклонение формы молекулы от сферической [9], которые, однако, не дали ожидаемого увеличения точности расчета τ_q . Более надежным можно считать определение τ_q из дополнительного эксперимента.

Мониц и Гутовский [6] предложили определить τ_q через время релаксации T_1 одного ядра, например дейтерия, если из других экспериментов известно $e^2Qq\hbar^{-1}$ для этого ядра, после чего определить $e^2Qq\hbar^{-1}$ для другого ядра этой же молекулы, например для ядра ^{14}N .

Как показывают полученные результаты, это предложение надо применять осторожно ввиду анизотропного движения частей молекулы. Но, с другой стороны, подробное изучение движений различных групп в молекуле дает возможность уточнить измеренные экспериментальные значения эффективного времени корреляции τ_q .

Изучались молекулы, содержащие ядра ^{14}N в двух различных функциональных группах. При квадрупольной релаксации ядер ^{14}N в условиях сильного сужения $\omega_0\tau_q \ll 1$ и $T_1 = T_2$ [1], а сигнал поглощения имеет лоренцевую форму. Время релаксации T_1 , T_2 можно в этом случае определить через ширину линий на полувисоте. Для определения ширины линий в цианпиридинах ввиду наложения друг на друга сигналов от азота цикла и цианогруппы проводилось разложение суммы лоренцевых линий на компоненты с помощью ЭЦВМ «Минск-22» [21]. При этом проверялось, оправдано ли пренебрежение компонентом дисперсии при разложении суммарного пика на лоренцевые линии [22].

Для варьирования ширины обоих компонентов линии около величины сдвига ν_0 между ними была детально изучена температурная зависимость спектра ядер ^{14}N 2-цианпиридина. Зависимости ν_0 от температуры или заметного скачка в ширине линий после разложения суммарных ли-

ний на лоренцевые компоненты не наблюдалось. Ошибка разложения всегда составляла около 4%. Это дает основание считать, что при квадрупольной релаксации ^{14}N компонентом дисперсии можно пренебречь [22] даже при наличии близких по частоте переходов, применяя для определения времени релаксации этих переходов методику разложения суммарной линии на лоренцевые компоненты [21].

Результаты разложения сигналов от цианпиридинов на ЭЦВМ «Минск-22» по алгоритму [21] приведены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты разложения суммарных линий азотного резонанса цианпиридинов на лоренцевые компоненты
 $\Delta\nu_{\text{CN}}$ и $\Delta\nu_{\text{цикл}}$ — ширина компонентов линий на полувысоте и δ — сдвиг между их центрами в герцах

Соединение	Вычисленная величина	Температура, °C									
		185	167	154	142	131	126	120	112	107	101
2-Цианпиридин	δ	266	267	264	270	268	263	266	272	264	—
	$\Delta\nu_{\text{CN}}$	198	225	243	270	285	300	315	333	348	—
	$\Delta\nu_{\text{цикл}}$	174	186	210	235	249	260	270	293	316	—
3-Цианпиридин	δ	240	—	238	—	—	240	—	—	—	243
	$\Delta\nu_{\text{CN}}$	210	—	285	—	—	335	—	—	—	380
	$\Delta\nu_{\text{цикл}}$	161	—	210	—	—	255	—	—	—	320
4-Цианпиридин	δ	277	—	280	—	—	—	—	—	—	—
	$\Delta\nu_{\text{CN}}$	202	—	275	—	—	—	—	—	—	—
	$\Delta\nu_{\text{цикл}}$	270	—	360	—	—	—	—	—	—	—

Коэффициенты квадрупольной связи $e^2Qq\hbar^{-1}$ и параметры асимметрии ε для цианпиридинов хорошо известны из спектров ЯКР [5, 23–25]. Для нитрогруппы *o*-нитроанилина можно взять $e^2Qq\hbar^{-1} = 2,1 \text{ Мгц}$, как это определили Монич и Гутовский [6] для нитрогруппы 2-метилпиридина. Для аминогруппы можно взять $e^2Qq\hbar^{-1} = 4,0 \text{ Мгц}$ как среднее от данных ЯКР для анилина (3,93 Мгц) [25], *n*-диаминобензола (3,91 Мгц), *n*-хлоранилина (4,12 Мгц) и *n*-броманилина (4,14 Мгц) [26].

Вычисленные по ширине линий $\Delta\nu$, коэффициентам квадрупольной связи $e^2Qq\hbar^{-1}$ и параметрам асимметрии ε (табл. 4) времена корреляции $\tau_q \cdot 10^{12}$ приведены в табл. 5.

Таблица 4

Коэффициенты квадрупольной связи $e^2Qq\hbar^{-1}$ и параметры асимметрии ε для ядер ^{14}N

Соединение	<i>o</i> -Нитроанилин		2-Цианпиридин		3-Цианпиридин		4-Цианпиридин	
	Нитрогруппа	Аминогруппа	Цианогруппа	Азот цикла	Цианогруппа	Азот цикла	Цианогруппа	Азот цикла
$e^2Qq\hbar^{-1}$ (Мгц)	2,1	4,0	3,96	4,72	3,89	4,63	3,89	4,77
ε , %	0	0	7	35	10	37	1,5	44

Можно сделать вывод, что независимое движение различных функциональных групп в молекуле вполне заметное, что необходимо учитывать при определении τ_q .

Спектры ^{14}N были сняты на частоте 4,33 Мгц с помощью описанного ранее [27] универсального спектрометра. Примененную измерительную головку можно термостатировать при температуре до 190° продуванием

Таблица 5

Время корреляции (умноженное на 10^{12} , в секундах) разных функциональных групп в ароматических соединениях

Температура, °C	2-Цианпиридин			3-Цианпиридин			4-Цианпиридин			o-Нитроанилин		
	$\tau_{\text{цикл}}$	τ_{CN}	$\frac{\tau_{\text{CN}}}{\tau_{\text{цикл}}}$	$\tau_{\text{цикл}}$	τ_{CN}	$\frac{\tau_{\text{CN}}}{\tau_{\text{цикл}}}$	$\tau_{\text{цикл}}$	τ_{CN}	$\frac{\tau_{\text{CN}}}{\tau_{\text{цикл}}}$	τ_{NO_2}	τ_{NH_2}	$\frac{\tau_{\text{NH}_2}}{\tau_{\text{NO}_2}}$
185	1,58	2,70	1,71	1,51	2,96	1,96	2,40	2,83	1,18	—	—	—
167	1,69	3,06	1,81	—	—	—	—	—	—	—	—	—
154	1,90	3,31	1,74	1,98	4,01	2,03	3,20	3,85	1,20	4,56	5,60	1,23
142	2,13	3,67	1,72	—	—	—	—	—	—	—	—	—
131	2,26	3,88	1,72	—	—	—	—	—	—	—	—	—
126	2,36	4,08	1,73	2,40	4,72	1,97	—	—	—	5,30	7,65	1,44
120	2,45	4,29	1,75	—	—	—	—	—	—	—	—	—
112	2,66	4,53	1,71	—	—	—	—	—	—	—	—	—
107	2,87	4,74	1,65	—	—	—	—	—	—	—	—	—
101	—	—	—	3,00	5,35	1,80	—	—	—	6,95	10,5	1,50

нагретого воздуха. Корпус головки имеет водяное охлаждение. Применялась ампула диаметром 15 мм; объем пробы около 3 мл.

Температурная зависимость вязкости была измерена капиллярным вискозиметром типа ВПЖ-1. Температура исследуемой жидкости термостатировалась с точностью $\pm 0,5^\circ$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абрагам А., Ядерный магнетизм, М., 1963.
2. Abe I., Kamishina Y., Kojima S., J. Phys. Soc. Japan, 21, 2083 (1966).
3. Гречишкин В. С., Соيفер Г. Б., Тр. Ест.-науч. ин-та при Пермск. ун-те 11, 3 (1964).
4. Guibe L., Lucken E. A. C., Mol. Phys., 14, 73 (1968).
5. Colligiani A., Guibe L., Haigh P. J., Lucken E. A. C., Mol. Phys., 14, 89 (1968).
6. Moniz W. B., Gutowsky H. S., J. Chem. Phys., 38, 1155 (1963).
7. Bloembergen N., Purcell E. M., Pound R. V., Phys. Rev., 73, 679 (1948).
8. Woessner D. E., J. Chem. Phys., 40, 2341 (1964).
9. Shimizu H., J. Chem. Phys., 40, 754 (1964).
10. Справочник химика, 1, Л.—М., 1962.
11. Техническая энциклопедия, X, М., 1933.
12. Таунс Ч., Шавлов А., Радиоспектроскопия, М., 1959.
13. Christ H. A., Diehl P., Magnetic and electric resonance and relaxation, North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1963, p. 224.
14. Herbison-Evans D., Richards R. E., Mol. Phys., 8, 19 (1964).
15. Boehme H., Eisner M., Phys. Letters, 24A, 59 (1967).
16. Vonera G., Rigamonti A., J. Chem. Phys., 42, 175 (1965).
17. Ионов В. И., Мазитов Р. К., Ж. структ. хим., 7, 184 (1966).
18. Мазитов Р. К., Докл. АН СССР, 156, 418 (1964).
19. Powles J. G., Rhodes M., Strange H. J., Mol. Phys., 11, 515 (1966).
20. Zeidler M. D., Ber. Bunsenges., 69, 659 (1965).
21. Салувере Т., Салум В., Липпмаа Э., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., (в печати).
22. Кундла Э., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем. (в печати).
23. Guibe L., Lucken E. A. C., Mol. Phys., 14, 79 (1968).
24. Shempp E., Bray P. J., J. Chem. Phys., 49, 3450 (1968).
25. Ikeda R., Onda S., Nakamura D., Kubo M., J. Phys. Chem., 72, 2501 (1968).
26. Kojima S., Minematsu M., Tanaka M., J. Chem. Phys., 31, 271 (1959).
27. Липпмаа Э. Т., Мяги М. Я., Паст Я. О., Ерашко В. И., Шевелев С. А., Файнзильберг А. А., Изв. АН СССР, Сер. хим. (в печати).

T. SALUVERE, E. LIPPMAA

^{14}N KVADRUPOL-RELAKSATSIOONIST. I

Vaadeldakse kvadrupol-relaksatsiooni sõltuvust temperatuurist ja molekuli struktuurist, samuti molekulide eri osade liikumist, ja leitakse, et sama molekuli erinevate funktsionaalsete rühmade rotatsiooni korrelatsiooniajad võivad olla märgatavalt erinevad.

T. SALUVERE, E. LIPPMAA

ON THE QUADRUPOLE RELAXATION OF ^{14}N NUCLEI. I

The ^{14}N resonance line-widths have been measured at temperatures up to 185°C for a wide range of nitrogen compounds, particularly those containing two non-equivalent nitrogen atoms. These line-widths are caused by quadrupole relaxation of ^{14}N nuclei and are discussed in terms of relationship with sample temperature and molecular structure as well as rotational correlation times that turn out to be different for different functional groups in the same molecule.