



ANÁLISIS DE LOS TIEMPOS DE RELAJACION ESPIN-RED (T_1 , R.M.N.) EN SOLUCIONES

Eneas Valdivieso. Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo
J. Homer, University of Aston, Birmingham, England

RESUMEN

Los tiempos de relajación espín-red (T_1) de una molécula dependen de dos clases de interacciones: intramolecular e intermolecular. Si para separar las contribuciones a T_1 no se usan diluciones de la sustancia problema con un compuesto análogo deuterado, será necesario usar alguna alternativa teórica. Las ecuaciones de Gutowsky-Woessner ⁽¹⁾ permiten evaluar T_1 . Pero, es frecuente que el cálculo de los tiempos de correlaciones de la molécula no concuerden con las estimaciones experimentales. El Modelo de Debye utilizado en el cálculo de los tiempos de correlación puede ocasionar errores apreciables. Por ello otros modelos alternativos como el de Nora Hill ⁽⁷⁾ deben ser evaluados.

En este trabajo se analizaron los tiempos de relajación T_1 de soluciones de benceno, clorobenceno y ciclohexano en bisulfuro de carbono y tetracloruro de carbono a diversas concentraciones. Se obtuvieron los tiempos de correlación, notándose que la Teoría de N. Hill permite calcular valores de las contribuciones intramoleculares que concuerdan con los datos experimentales. Además, parece ser importante la distribución de la masa de la molécula y su movimiento interno como factores que modulan el movimiento de la molécula.

INTRODUCCIÓN

El tiempo de relajación nuclear espín-red T_1 depende de dos clases de interacción, la intermolecular y la intramolecular. Si para separar las contribuciones a T_1 no se usan diluciones de la sustancia problema con un compuesto análogo deuterado, será necesario usar alguna alternativa teórica. Las ecuaciones de Gutowsky-Woessner ⁽¹⁾ permiten evaluar T_1 . Pero, es frecuente que el cálculo del tiempo de correlación de la molécula basado en el modelo de Debye (τ rotacional) y el de Stokes-Einstein (τ translacional), no concuerden con resultados experimentales ⁽²⁾. Como en el Modelo de Debye τ_r es proporcional a la viscosidad y al volumen de la molécula, es posible que la manipulación de esos factores mejore los resultados. Así, Gierrer y Wirtz ⁽³⁾ introducen el factor microviscosidad (f_r) que depende de los radios r_o , r_s , de las moléculas soluto-solvente. Steele et al ⁽⁴⁾ expresan el tiempo τ_r como un rotor libre en función de la segunda derivada angular del potencial intermolecular (condición "slip") y el tiempo translacional según Stokes-Me Lung y Kiveklson ⁽⁵⁾ utilizan un factor de corrección K ($0 \leq K \leq 1$), el cual modifica el radio medio de la molécula. Hu y Zwamjig ⁽⁶⁾ calculan el coeficiente de fricción rotacional para elipsoides con condiciones de frontera "slip" y "stick" obteniendo para tetracloruro de carbono disuelto en un solvente con moléculas de tamaño similar y en condiciones "slip", una concordancia del 50% con datos experimentales.

La teoría de Hill ⁽⁷⁾ ha mostrado una buena concordancia en la predicción de tiempos de relajación en dieléctricos, utilizando la viscosidad mutua entre solvente y soluto (η_{AB}). Así, en una mezcla la viscosidad será:

$$\eta_m = f_A^2 \eta_A \sigma_A / \sigma_m + f_B^2 \eta_B \sigma_B / \sigma_m + 2f_A f_B \eta_{AB} \sigma_{AB} / \sigma_m \quad (1)$$

donde f_A y f_B son las fracciones molares de A y B, σ_A y σ_B , las distancias promedio entre moléculas. El tiempo, τ_r será:

$$\tau_r = K_{AB}^2 \sigma_{AB} \eta_{AB} / KT \quad (2)$$

con

$$K_{AB}^2 = [(I_{AB} I_B) / (I_{AB} + I_B)] [(m_A + m_B) / m_A m_B] \quad (3)$$

donde I es el momento de inercia y m la masa de las moléculas.

En este modelo la constante de difusión es

$$D = KT/G (\eta_{AB} \sigma_{AB} f_A + \eta_B \sigma_B f_B) \quad (4)$$

Estos resultados se han aplicado en RMN⁽⁸⁾ a través del cálculo de T_1 : mediante

$$T_1^{-1} = A \tau_r + B \nu / D \quad (5)$$

donde ν es la fracción de volumen del soluto.

EVALUACION DEL TERMINO DE VISCOSIDAD MUTUA Y EL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN

Para la solución benceno-CCl₄ a distintas fracciones molares, se consiguió, aplicando la ecuación (1), diversos valores de $\eta_{AB} \sigma_{AB}$ con valor medio 3,5 CPA y fluctuaciones inferiores al 3%, lo que es muy próximo a valores encontrados por otros autores⁽⁸⁾ 3,8 CPA. Algo similar se obtuvo para la solución de ciclohexano-CCl₄ de 4,1 CPA vs. 4,4 CPA. En la evaluación de coeficientes de difusión usando la ecuación (5) se encontró respectivamente, $2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ y $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, que resultó ser el doble de lo calculado por la relación de Stokes-Einstein. En ambas soluciones, esto podría significar un mayor peso a la contribución del término intramolecular en el cálculo de T_1 .

EVALUACION DE τ_r MEDIANTE DIVERSAS TEORIAS

El tiempo de correlación τ_r puede ser evaluado usando varias teorías. Entre ellas, se hará énfasis en las de Hill y Debye. Los resultados para benceno, ciclohexano y clorobenceno diluidos en CCl₄ y CS₂⁽⁸⁾ se presentan en la Tabla 1, donde se emplea además, un valor aproximado de τ que sustituye en la ecuación (2) a K_{AB}^2 por 21 , a $\sigma_{AB} \eta_{AB}$ por $a\eta$ siendo a el radio molecular.

TABLA 1. Comparación de loa valores experimentales de tiempo de correlación, con loa valores teóricos calculados por otros modelos.

SUST.	SOLV.	$T_{exp} \times 10^{12}$ (s)	τ_r exp HILL (s)	τ_r med. DEBYE (s)	MICRO VISCOSIDAD	HILL Aprox. (s)	$T_{11} \times 10^9$ (s ⁻¹)
C ₆ H ₁₂	CS ₂	1.1	1.9	6.8	2.80	1.5	45.40
	CCl ₄	1.5	2.4	17.0	2.90	2.9	61.70
C ₆ H ₆	CS ₂	1.5	1.1	4.1	1.40	1.2	10.98
	CCl ₄	2.9	1.9	10.0	0.82	2.9	16.60
C ₆ H ₅ Cl	CS ₂	2.2	2.6	5.0	2.10	2.5	12.50
	CCl ₄	3.8	3.9	13.0	2.10	4.5	21.20

Los resultados de la Tabla 1 muestran que la teoría de Hill da las mejores predicciones de τ_r . Sin embargo, se efectuará un test a esta teoría usando la Figura 1 donde se representan los valores de T_1^{-1} para varias diluciones del soluto. De acuerdo a la Ec. (5), cuando $\nu = 0$, no se tiene contribución intermolecular al proceso de T_1 . Los valores de corte intramolecular T_1^{-1} a $\nu = 0$ se llamarían X o Y , los cuales pueden compararse usando las ecuaciones (6) y (7);

$$Y = X \frac{i_{AB} \eta_{AB} \sigma_{AB} \mu_{A'B} / i_{A'B} \eta_{A'B} \sigma_{A'B} / \mu_{AB}}{\quad} \quad (6)$$

donde i_{AB} es el momento de inercia reducido, μ es la masa reducida y A, A' , dos solventes distintos. Para la expresión de Debye se tiene:

$$Y = X \eta_A / \eta_{A'} \quad (7)$$

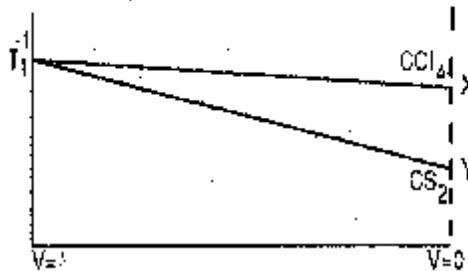


Figura 1. Representación de la variación de T_1 con la fracción de volumen. Benceno diluido en CCl₄ ó CS₂.

TABLA 2. Cálculos de momentos de inercia

TABLA 2. Cálculos de momentos de inercia

10^{40} g cm^2 SUST.	I_x	I_y	I_z	I_{av}	$I_{M.E.}^{(8)}$
C ₆ H ₆	147.6	147.6	295.3	196.8	208
CS ₂	626.2	626.2	0	417.5	—
CCl ₄	487.6	487.6	487.6	487.6	—
C ₆ H ₁₂	198.4	198.4	314.0	236.9	215
C ₆ H ₅ Cl	525.0	146.8	716.0	462.8	407

La Tabla 3 muestra que la teoría que usa la expresión de Hill da mejores resultados que la Teoría de Debye. Esto indica que τ_r debe aún ser corregido por un factor que depende de la distribución de masa o **forma** de la molécula del soluto. Así, podría emplearse un valor promedio para τ_r , o introducir alguna corrección que tome en cuenta fuerzas eléctricas que tienden a hacer notar la molécula en direcciones preferenciales.

USO DE LA TEORIA DE HILL EN EL CALCULO DEL TIEMPO DE RELAJACION SPIN RED T_1 .

Los tiempos de relajación se han calculado usando la Ecuación (5) donde A y B se asumen constantes. Las características básicas de las sustancias se indican en las tablas 2 y 4. El valor de B se calcula usando $\nu = 1$ en la Ecuación (5), las tablas 5 y 6 contienen los parámetros usados para evaluar T_1^{-1} . Allí, r indica rotacional, t translacional; (a) se refiere a resultados de otros autores⁽⁸⁾, (b) indica los resultados de este trabajo. En general, se observa una buena representación de los tiempos de relajación en los cálculos tipo (b).

Ya que las moléculas pueden comportarse en forma anisotrópica al moverse, se trató de establecer una conexión de las fuerzas intermoleculares con la polarizabilidad α (ver Tabla 2) definiendo un valor efectivo del momento de Inercia \bar{I} en base a un peso α_i sobre cada componente I_i . Este \bar{I} se introdujo en K_{AB}^2 , obteniéndose para clorobenceno contribuciones de un 10% (Tabla 5).

CALCULO DEL COEFICIENTE A

El valor de A en la Ec. (5) se puede obtener de la Ec. (8)⁽¹⁾.

$$T_1^{-1} = \frac{3}{2} h^2 \gamma^4 \sum_{ij} \nu_{ij}^6 \tau_r \quad (8)$$

así, $T_1^{-1} = A \tau_r$

TABLA 3. Comparación de los tiempos de relajación usando las ecuaciones (6) y (7).

SISTEMA	m(g)	$Y_{exp} \times 10^3 (s^{-1})$	(HILL) $Y_{cal} \times 10^3 (s^{-1})$	(DEBYE) $Y_{cal} \times 10^3 (s^{-1})$	(HILL) $\Delta Y / Y_{exp} \%$	(DEBYE) $\Delta Y / Y_{exp} \%$
C ₆ H ₆	70.00	10.90	9.6	6.60	12.5	39.9
C ₆ H ₁₂	84.16	45.40	33.4	18.05	26.4	60.2
C ₆ H ₅ Cl	112.45	12.50	16.8	4.97	34.4	60.2

TABLA 4. Características físicas de los compuestos estudiados a 27°C.

SUSTANCIA	VISCOSIDAD η (c.p)	Distancia promedio σ_A	$\alpha_x 10^{23}$ (cm^3)	$\alpha_y 10^{23}$ (cm^3)	$\alpha_z 10^{23}$ (cm^3)
Benceno C_6H_6	0.58	4.90	1.10	1.10	0.73
Ciclohexano C_6H_{12}	0.87	5.67	1.10	1.10	0.97
Clorobenceno $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	0.74	5.54	1.24	1.47	0.82
Tetracloruro de Carbono CCl_4	0.88	-	1.02	1.02	1.02
Disulfuro de Carbono CS_2	0.35	-	1.51	0.56	0.55

TABLA 5. Parámetros usados para el cálculo de T_1 a dilución infinita ($V = 0$)

SUST.	SOLV.	η_{AB} σ_{AB} (a) (CPA)	$T_{1(a)}^{-1} \times 10^3$ (s^{-1})	τ_r (a) $\times 10^{12}$ (s^{-1})	τ_r (b) $\times 10^{12}$ (s^{-1})	D (b) $\times 10^5$ ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	A_{exp} (a) $\times 10^{-6}$ (s^{-2})	A_{exp} (b) $\times 10^{-6}$ (s^{-2})	A_{exp} (c) $\times 10^{-9}$ (s^{-2})	τ_r (c) $\times 10^{12}$ (s^{-2})
C_6H_6	CS_2	1.8	10.98	1.1	1.27	3.80	9.34	8.37	8.9	1.20
	CCl_4	3.8	16.60	1.9	2.05	1.80				1.90
C_6H_{12}	CS_2	2.0	45.40	1.3	1.64	3.45	30.32	25.20	25.5	1.61
	CCl_4	4.4	51.10	2.4	2.70	1.57				2.70
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	CS_2	2.6	12.50	2.6	3.47	2.60	5.60	4.60	4.8	3.10
	CCl_4	4.3	21.20	3.3	4.2	1.60				3.80

TABLA 6. Parámetros usados para el cálculo de T_1 en sustancias puras ($v = 1$)

SUSTANCIA	$T_{1(a)}^{-1} \times 10^3$ (s^{-1})	$T_{1(r)}^{-1} \times 10^3$ (s^{-1})	$T_{1(c)}^{-1} \times 10^3$ (s^{-1})	τ_r (b) $\times 10^{12}$ (s)	D (b) $\times 10^5$ ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	$T_{1(r)}^{-1} \times 10^3$ (s^{-1})	$T_{1(c)}^{-1} \times 10^3$ (s^{-1})	B (a) $\times 10^8$ ($\text{cm}^2 \text{s}^{-2}$)	B (b) $\times 10^8$ ($\text{cm}^2 \text{s}^{-2}$)
C_6H_6	49	19	30	2.0	2.4	16.4	32.6	72.6	78.9
C_6H_{12}	139	102	37	3.0	1.4	96.9	42.0	51.8	58.9
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	55	23	32	3.4	1.7	19.5	35.5	54.4	60.3

La evaluación se hace en base a tablas y modelos tridimensionales de moléculas. En las tablas 7 y 8 se tiene que $\tau_{\text{exp}} = T_{1r}^{-1}/A_{\text{cal}}$ y $A_{\text{exp}} = T_{1r}^{-1}/\tau_r$ cal. Los resultados tipo (b) en benceno fueron buenos, no así en ciclohexano y clorobenceno. Un análisis que restringe el movimiento de ciclohexano al eje x, reduce τ_r , de 1.64 ps a 1.37 ps en CS_2 y de 2.7 a 2.25 ps en CCl_4 . Esto permite indicar que el movimiento total de la molécula debe ser promediado convenientemente.

TABLA 7. Valores de A en C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ y C_6H_{12}

$A \times 10^9 (s^{-2})$	C_6H_6	C_6H_5Cl	C_6H_{12}
A (b)	7.57	6.06	45.68
A (a)	7.22	5.60	41.13
A'	7.23	5.79	43.60

(a) Se refiere a resultados en (8)

(b) Se refiere a este trabajo.

A' Es una aproximación para protones cercanos.

TABLA 8. Comparación de los valores de t y A evaluados de la referencia (8) y nuestros resultados.

SUSTANCIA	$T_{exp(a)}$ $\times 10^{12}(s)$	$T_{exp(b)}$	$T_1(a)$ $\times 10^{12}(s)$	$T_1(b)$	$A_{exp(a)}$	$A_{exp(b)}$ $\times 10^9(s^{-2})$	A(b)
$C_6H_6CS_2$	1.5	1.35	1.1	1.27	9.30	8.37	7.57
$C_6H_6CCl_4$	2.3	2.04	1.9	2.05			
$C_6H_6CS_2$	1.1	0.99	1.3	1.64	30.30	25.20	45.70
$C_6H_{12}CCl_4$	1.5	1.35	2.4	2.70			
$C_6H_6ClCS_2$	2.2	1.90	2.6	3.47	5.61	4.60	6.06
$C_6H_6ClCCl_4$	3.8	3.30	3.3	4.26			

(a) Resultados en (8)

(b) Resultados de este trabajo.

CONCLUSIONES

La teoría de Hill, usada para evaluar T_1 en RMN, ofrece mejores resultados que otros modelos. El hecho de que en clorobenceno se obtengan desviaciones del 30%, indica que se necesitan ajustes en el modelo. El criterio empleado de tomar promedios en los momentos de inercia usando la polarizabilidad señala un posible camino a seguir.

El uso de la Ecuación (5) para representar T_1 es conveniente, pero la evaluación de los coeficientes involucrados debe estar sujeto a mejores consideraciones teóricas, tales como movimiento molecular promedio y movimiento intramolecular.

REFERENCIAS

1. Gutowsky H.S. & Woessner D.E.: Phys Rev 104:843, 1956.
2. Perrin F.: J Phys Radium 7, 1936.
3. Gierrer & Wirtz, 2. Natur forsh, 8a, 532, 1953.
4. Steele WA.: J Chem Phys 38: 2404, 1953.
5. Mc Lung R., Kivelson D.: J Chem Phys 49: 3380, 1968.
6. Hu C. & Zwanzig R.: J Chem Phys 60:4354, 1974.
7. Hill N.E.: Proc Phys Soc (London) 6711: 149, 1954; 6811: 209, 1955.
8. Mitchell R.W & Eisner M.: J Chem Phys 33: 86, 1960;34:651, 1961.