

## 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 <sup>(1)</sup> 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 <sup>(7)</sup> deben ser evaluados.

En este trabajo se analizaron los tiempos de relajación  $T_1$  de soluciones de benceno, clorobeneno 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 <sup>(1)</sup> permiten evaluar  $T_1$ . Pero, es frecuente que el cálculo del tiempo de correlación de la molécula basado en el modelo de Debye ( $\tau$  rotacional) y el de Stokes-Einstein ( $\tau$  translacional), no concuerden con resultados experimentales <sup>(2)</sup>. Como en el Modelo de Debye  $\tau_r$  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 <sup>(3)</sup> introducen el factor microviscosidad ( $f_r$ ) que depende de los radios  $r_o$ ,  $r_s$ , de las moléculas soluto-solvente. Steele et al <sup>(4)</sup> expresan el tiempo  $\tau_r$  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 <sup>(5)</sup> utilizan un factor de corrección K ( $0 \leq K \leq 1$ ), el cual modifica el radio medio de la molécula. Hu y Zwamjig <sup>(6)</sup> 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 <sup>(7)</sup> ha mostrado una buena concordancia en la predicción de tiempos de relajación en dieléctricos, utilizando la viscosidad mutua entre solvente y soluto ( $\eta_{AB}$ ). 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,  $\sigma_A$  y  $\sigma_B$ , las distancias promedio entre moléculas. El tiempo,  $\tau_r$  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 <sup>(8)</sup> a través del cálculo de  $T_1$ : mediante

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

donde  $\nu$  es la fracción de volumen del soluto.

### EVALUACION DEL TERMINO DE VISCOSIDAD MUTUA Y EL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN

Para la solución benceno-CCl<sub>4</sub> 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 <sup>(8)</sup> 3,8 CPA. Algo similar se obtuvo para la solución de ciclohexano-CCl<sub>4</sub> 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 $\tau_r$ MEDIANTE DIVERSAS TEORIAS

El tiempo de correlación  $\tau_r$  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 CCl<sub>4</sub> y CS<sub>2</sub> <sup>(8)</sup> se presentan en la Tabla 1, donde se emplea además, un valor aproximado de  $\tau$  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.            | $\tau_{exp} \times 10^{12}$<br>(s) | $\tau_{exp}$<br>HILL<br>(s) | $\tau_{med.}$<br>DEBYE<br>(s) | MICRO<br>VISCOSIDAD | HILL<br>Aprox.<br>(s) | $T_1 \times 10^9$<br>(s <sup>-1</sup> ) |
|----------------------------------|------------------|------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------------------------|
| C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>   | CS <sub>2</sub>  | 1.1                                | 1.9                         | 6.8                           | 2.80                | 1.5                   | 45.40                                   |
|                                  | CCl <sub>4</sub> | 1.5                                | 2.4                         | 17.0                          | 2.90                | 2.9                   | 61.70                                   |
| C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>    | CS <sub>2</sub>  | 1.5                                | 1.1                         | 4.1                           | 1.40                | 1.2                   | 10.98                                   |
|                                  | CCl <sub>4</sub> | 2.3                                | 1.9                         | 10.0                          | 0.82                | 2.3                   | 16.60                                   |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl | CS <sub>2</sub>  | 2.2                                | 2.6                         | 5.0                           | 2.10                | 2.5                   | 12.50                                   |
|                                  | CCl <sub>4</sub> | 3.8                                | 3.3                         | 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  $\tau_r$ . 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);

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

donde  $i_{AB}$  es el momento de inercia reducido,  $\mu$  es la masa reducida y  $A, A'$ , dos solventes distintos.

Para la expresión de Debye se tiene:

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

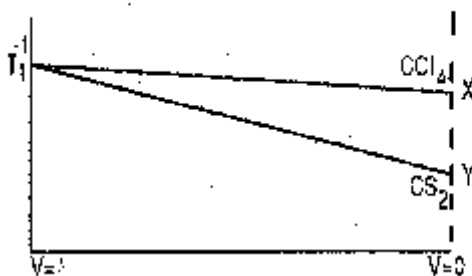


Figura 1. Representación de la variación de  $T_1$  con la fracción de volumen. Benceno diluido en CCl<sub>4</sub> ó CS<sub>2</sub>.

TABLA 2. Cálculos de momentos de inercia

**TABLA 2. Cálculos de momentos de inercia**

| $10^{40} \text{ g cm}^2$<br>SUST. | $I_x$ | $I_y$ | $I_z$ | $I_{av}$ | $I_{ME}^{(B)}$ |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|----------|----------------|
| $C_6H_6$                          | 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    | —              |
| $C_6H_{12}$                       | 198.4 | 198.4 | 314.0 | 236.9    | 215            |
| $C_6H_5Cl$                        | 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  $\tau_r$  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  $\tau_r$ , 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 <sup>(8)</sup>, (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  $\alpha$  (ver Tabla 2) definiendo un valor efectivo del momento de Inercia  $\bar{I}$  en base a un peso  $\alpha_i$  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) <sup>(1)</sup>.

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

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)<br>$Y_{cal} \times 10^3 (s^{-1})$ | (DEBYE)<br>$Y_{cal} \times 10^3 (s^{-1})$ | (HILL)<br>$\Delta Y/Y_{exp} \%$ | (DEBYE)<br>$\Delta Y/Y_{exp} \%$ |
|-------------|--------|--------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| $C_6H_6$    | 70.00  | 10.90                          | 9.6                                      | 6.60                                      | 12.5                            | 39.9                             |
| $C_6H_{12}$ | 84.16  | 45.40                          | 33.4                                     | 18.05                                     | 26.4                            | 60.2                             |
| $C_6H_5Cl$  | 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<br>$\eta$ (c.p) | Distancia promedio<br>$\sigma_A$ | $\alpha_x 10^{23}$<br>( $\text{cm}^3$ ) | $\alpha_y 10^{23}$<br>( $\text{cm}^3$ ) | $\alpha_z 10^{23}$<br>( $\text{cm}^3$ ) |
|----------------------------------------------|----------------------------|----------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
| Benceno $\text{C}_6\text{H}_6$               | 0.58                       | 4.90                             | 1.10                                    | 1.10                                    | 0.79                                    |
| Ciclohexano $\text{C}_6\text{H}_{12}$        | 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 $\text{CCl}_4$       | 0.88                       | —                                | 1.02                                    | 1.02                                    | 1.02                                    |
| Disulfuro de Carbono $\text{CS}_2$           | 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.          | $\eta_{AB} \sigma_{AB} (a)$<br>(CPA) | $T_{1exp}^{-1} \times 10^3$<br>( $\text{s}^{-1}$ ) | $\tau_r (a) \times 10^{12}$<br>( $\text{s}^{-1}$ ) | $\tau_r (b) \times 10^{12}$<br>( $\text{s}^{-1}$ ) | $D (b) \times 10^5$<br>( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) | $A_{exp} (a) \times 10^{-6}$<br>( $\text{s}^{-2}$ ) | $A_{exp} (b) \times 10^{-6}$<br>( $\text{s}^{-2}$ ) | $A_{exp} (\alpha) \times 10^{-9}$<br>( $\text{s}^{-2}$ ) | $\tau_r (\alpha) \times 10^{12}$<br>( $\text{s}^{-2}$ ) |
|---------------------------------|----------------|--------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| $\text{C}_6\text{H}_6$          | $\text{CS}_2$  | 1.8                                  | 10.98                                              | 1.1                                                | 1.27                                               | 3.80                                                   | 9.34                                                | 8.37                                                | 8.9                                                      | 1.20                                                    |
|                                 | $\text{CCl}_4$ | 3.8                                  | 15.60                                              | 1.9                                                | 2.05                                               | 1.80                                                   |                                                     |                                                     |                                                          | 1.90                                                    |
| $\text{C}_6\text{H}_{12}$       | $\text{CS}_2$  | 2.0                                  | 45.40                                              | 1.3                                                | 1.64                                               | 3.45                                                   | 30.32                                               | 25.20                                               | 25.5                                                     | 1.61                                                    |
|                                 | $\text{CCl}_4$ | 4.4                                  | 61.10                                              | 2.4                                                | 2.70                                               | 1.57                                                   |                                                     |                                                     |                                                          | 2.70                                                    |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ | $\text{CS}_2$  | 2.6                                  | 12.50                                              | 2.6                                                | 3.47                                               | 2.60                                                   | 5.60                                                | 4.60                                                | 4.8                                                      | 3.10                                                    |
|                                 | $\text{CCl}_4$ | 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                       | $T_{1(a)exp}^{-1} \times 10^3$<br>( $\text{s}^{-1}$ ) | $T_{1(r(a))}^{-1} \times 10^3$<br>( $\text{s}^{-1}$ ) | $T_{1(r(b))}^{-1} \times 10^3$<br>( $\text{s}^{-1}$ ) | $\tau_r (b) \times 10^{12}$<br>(s) | $D (b) \times 10^5$<br>( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) | $T_{1(r(b))}^{-1} \times 10^3$<br>( $\text{s}^{-1}$ ) | $T_{1(r(b))}^{-1} \times 10^3$<br>( $\text{s}^{-1}$ ) | $B (a) \times 10^8$<br>( $\text{cm}^2 \text{s}^{-2}$ ) | $B (b) \times 10^8$<br>( $\text{cm}^2 \text{s}^{-2}$ ) |
|---------------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| $\text{C}_6\text{H}_6$          | 49                                                    | 19                                                    | 30                                                    | 2.0                                | 2.4                                                    | 16.4                                                  | 32.6                                                  | 72.6                                                   | 78.9                                                   |
| $\text{C}_6\text{H}_{12}$       | 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                                                  | 64.4                                                   | 60.3                                                   |

La evaluación se hace en base a tablas y modelos tridimensionales de moléculas. En las tablas 7 y 8 se tiene que  $\tau_{exp} = T_{1r}^{-1}/A_{cal}$  y  $A_{exp} = T_{1r}^{-1}/\tau_r$  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  $\tau_r$ , de 1.64 ps a 1.37 ps en  $\text{CS}_2$  y de 2.7 a 2.25 ps en  $\text{CCl}_4$ . Esto permite indicar que el movimiento total de la molécula debe ser promediado convenientemente.

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

| $A \times 10^8 \text{ (s}^{-2}\text{)}$ | $\text{C}_6\text{H}_6$ | $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ | $\text{C}_6\text{H}_{12}$ |
|-----------------------------------------|------------------------|---------------------------------|---------------------------|
| A (b)                                   | 7.57                   | 6.06                            | 45.68                     |
| A (a)                                   | 7.22                   | 5.60                            | 41.13                     |
| A'                                      | 7.23                   | 5.79                            | 43.80                     |

(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  $\tau$  y A evaluados de la referencia (8) y nuestros resultados.

| SUSTANCIA                             | $\tau_{\text{exp(a)}}$       | $\tau_{\text{exp(b)}}$       | $\tau_{\text{t(a)}}$         |                              | $A_{\text{exp(a)}}$ | $A_{\text{exp(b)}}$                   | A(b)  |
|---------------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|---------------------|---------------------------------------|-------|
|                                       | $\times 10^{12} \text{ (s)}$ | $\times 10^{12} \text{ (s)}$ | $\times 10^{12} \text{ (s)}$ | $\times 10^{12} \text{ (s)}$ |                     | $\times 10^8 \text{ (s}^{-2}\text{)}$ |       |
| $\text{C}_6\text{H}_6\text{CS}_2$     | 1.5                          | 1.35                         | 1.1                          | 1.27                         | 9.30                | 8.37                                  | 7.57  |
| $\text{C}_6\text{H}_6\text{CCl}_4$    | 2.3                          | 2.04                         | 1.9                          | 2.05                         |                     |                                       |       |
| $\text{C}_6\text{H}_6\text{CS}_2$     | 1.1                          | 0.99                         | 1.3                          | 1.64                         | 30.30               | 25.20                                 | 45.70 |
| $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{CCl}_4$ | 1.5                          | 1.35                         | 2.4                          | 2.70                         |                     |                                       |       |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{ClCS}_2$   | 2.2                          | 1.90                         | 2.6                          | 3.47                         | 5.61                | 4.60                                  | 6.06  |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{ClCCl}_4$  | 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 W.A.: 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.