



Geologia, geotècnia, hidrogeologia i
serveis científico-tècnics

ANNEX ESPECTROSCOPIA DE COMPOSTOS ORGÀNICS AMB SNMR (*SURFACE NMR*)

Direcció:

Valentí TURU i MICHELS

Carrer Dr. Nequi 4, 1-3

Edifici Vilalta, Andorra la Vella

AD 500 Principat d'Andorra

Telèfon i fax: 321815 - 820323

E-mail: igeotest@myp.ad

<http://www.igeoinstruments.com>

ANNEX DE DOCUMENTACIÓ SNMR APLICAT A LA CONTAMINACIÓ DE SÒLS I AQUÍFERS AMB NAPL (NON-AQUEOUS PHASE LIQUID)

Geologia, geotècnia, hidrogeologia, medi ambient i serveis científico-tècnics
Carrer Dr. Nequi 4, 1-3 Edifici Vilalta, AD500, Andorra la Vella, Telèfon i fax: 321815 - 820323,
E-MAIL: igeotest@myp.ad, pàgina WEB: <http://www.igeotest.ad>

Aquest annex s'ha basat en la següent bibliografia:

BLOEMBERGEN, N., PURCELL, E. M., & POUND, R. V. (1948). Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption. *Physical review*, 73(7)

BROWN. S.P. & EMSLEY D.L. (2004) *Methods 2: NMR Spectroscopy*. In: Handbook of Spectroscopy (Vo-Dinh, Gauglitz, eds.), Wiley (London).

COHEN, M.R.; MERCER, W.J. & MATTHEWS, J. (2000) DNAPL Site Evaluation; C.K. SMOLEY Library of Congress, USA, 369 pp

SKOOG, D.A.; HOLLER F.J. & NIEMAN T.A. (2001) *Principios de Análisis Instrumental*. (No. 543.4/. 5). McGraw-Hill Interamericana de España (Madrid).

REICH, H.J. (2017) 5-HMR-3 Spin-Spin Splitting: J-Coupling; <https://www.chem.wisc.edu/areas/reich/nmr/05-hmr-03-jcoupl.htm>

REICH, H.J. (2018) 5-HMR-16 Virtual Coupling; <https://www.chem.wisc.edu/areas/reich/nmr/05-hmr-16-virt-coupl.htm>

SARPAL, *et al.* (2016) Monitoring of development of certified reference material of biodiesel by high field NMR Spectroscopic techniques; Journal of scientific and industrial metrology, 1, 3:13. DOI: 10.21767/2472-1948.100013

1 INTRODUCCIÓ

L'espectroscòpia és una tècnica d'anàlisi que es basa en l'absorció de radiació per part de les molècules. Encara que existeixen molts tipus d'espectroscòpia, les més utilitzades en química orgànica s'agrupen en quatre categories:

- espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear (NMR)
- espectroscòpia d'infraroig
- espectroscòpia d'ultraviolat
- espectrometria de masses.

Quan s'efectua una prospecció NMR en un sistema acuífer, no únicament s'obtenen senyals dels protons lliures (^1H), també s'obtenen senyals reconeixibles de compostos orgànics, els quals presenten importants quantitats d'hidrògens moleculars. Els compostos orgànics sòlids poden presentar-se dissolts en fase NAPL, *Light* NAPL) o bé DNAPL (*Dense*, NAPL). Quan es disolen perden la seva integritat estructural (COHEN & MERCER, 2000) i la NMR pot establir un pont d'unió entre aquestes tres fases dels productes NAPL.

2 ESPECTROSCOPIA NMR AMB FFT (*Fast Fourier Transform*)

El 1951, els químics van descobrir que l'espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear podia ser utilitzada per determinar les estructures dels compostos orgànics (BROWN & EMSLEY, 2004). Aquesta tècnica espectroscòpica pot utilitzar només per estudiar nuclis atòmics amb un nombre imparell de protons o neutrons (o de tots dos). Aquesta situació es dona en els àtoms de ^{31}P , ^{19}F , ^{13}C , ^1H . Aquest tipus de nuclis són magnèticament actius, és a dir posseeixen espín, igual que els electrons, ja que els nuclis posseeixen càrrega positiva i posseeixen un moviment de rotació sobre un eix que fa que es comportin com si fossin petits imants. El moment magnètic resultant μ s'orienta seguint l'eix de l'espín i és proporcional al moment angular ρ segons:

$$\mu = \gamma \rho \quad (1)$$

Essent γ una constant de proporcionalitat (la relació giromagnètica), que és diferent per cada nucli. La interrelació entre l'espín nuclear i el moment magnètic condueix a una sèrie d'estats quàntics magnètics observables (m) segons:

$$E = - \frac{\gamma m \hbar}{2\pi} B_0 \quad (2)$$

Essent $\hbar$ la constant de Plank i B_0 el camp magnètic.

En el cas de la química orgànica la NMR s'utilitza, entre altres aplicacions, per a la identificació de grups funcionals, subestructures, connectivitats, estereoquímica, a partir de dades de desplaçament químic, àrees dels pics i constants d'acoblament observades.

2.1 DESPLAÇAMENTS QUÍMICS

La petita diferència d'energia entre els estats α i β (**Figura 1**) depen de la força del camp magnètic (B_0). Quan una mostra que conté un compost orgànic és irradiada breument per un impuls electromagnètic, els nuclis en l'estat d'espín α passen a l'estat d'espín β . Aquesta impuls electromagnètic es troba a la regió de les radiofreqüències de baixa freqüència (VLF, *Very Low Frequency*). En NMR es detecta la senyal que emeten els nuclis quan tornen al seu estat inicial (espín $\beta \rightarrow \alpha$).

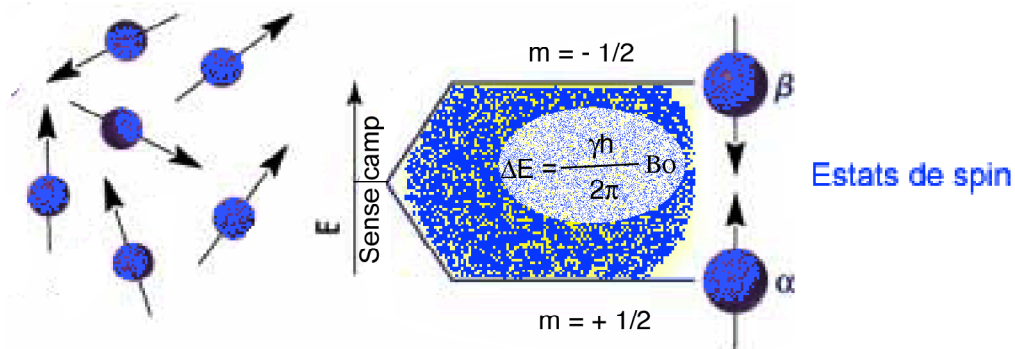


Figura 1: En absència de camp magnètic, els espins nuclears s'orienten a l'atzar. No obstant això quan una mostra es col·loca en un camp magnètic, els nuclis amb spin positiu s'orienten en la mateixa direcció del camp, en un estat de mínima energia anomenat estat d'espín α , mentre que els nuclis amb spin negatiu s'orienten en direcció oposada a la del camp magnètic, en un estat de major energia, anomenat estat d'espín β .

No obstant això, els protons es troben dins d'entorns electrònics diferents i, per tant, es troben diferentment protegits del camp magnètic extern (apantallament). Per exemple les molècules d'aigua que són polars, o el metanol on l'àtom d'oxigen retira densitat electrònica de l'entorn electrònic que envolta el protó del grup hidroxil, produeix que els àtoms d'hidrogen estigui menys protegit que els protons del grup metil. La conseqüència és que aquests tots aquests protons ressonen a freqüències diferents. El resultat és un espectre de diverses freqüències on cada conjunt de nuclis específics dóna origen a un senyal únic de NMR. Les variacions en les freqüències d'absorció de ressonància magnètica nuclear, que tenen lloc a causa del diferent apantallament dels nuclis (**Figura 2**), reben el nom de desplaçaments químics (unitats δ o ppm) en funció d'una freqüència patró ($\omega_{\text{referència}}$).

$$\delta \text{ (ppm)} = 10^6 * (\omega_{\text{mostra}} - \omega_{\text{referència}}) * \omega_{\text{referència}}^{-1} \quad (3)$$

D'aquesta forma els valors numèrics no depenen de la freqüència de l'espectròmetre i és independent de les unitats del camp magnètic. La majoria dels senyals de protons (^1H) varien entre 0 i 12 δ , mentre que els senyals del ^{13}C varien del 0 a 250 δ .

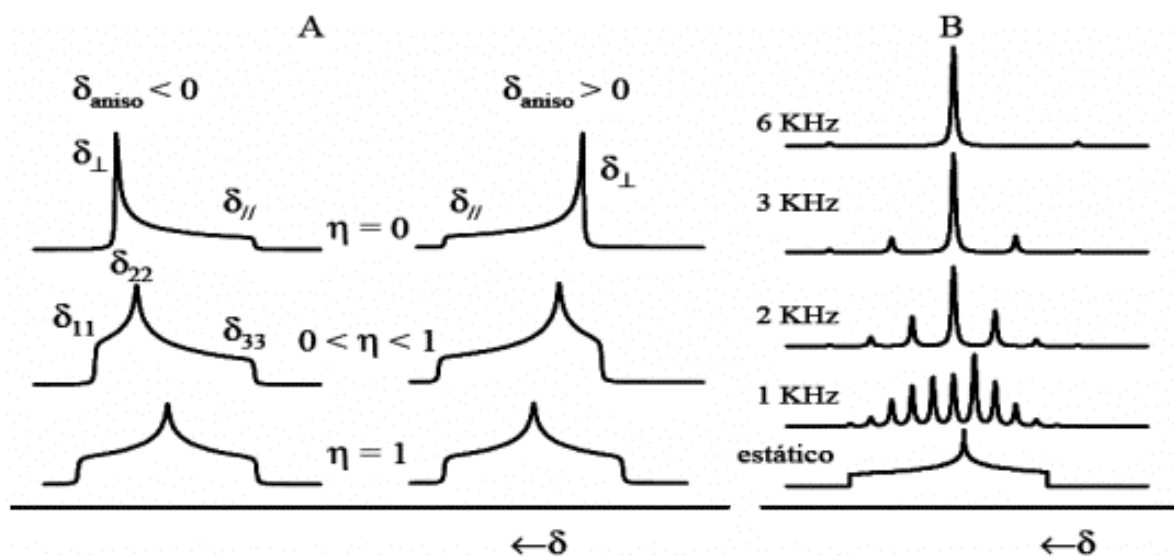


Figura 2: Efecte de l'anisotropia del desplaçament químic en la forma dels espectres de NMR de mostres en pols: A) en estàtic, i B) girant un cert angle a diferent velocitat. Les discontinuïtats en el senyal donen els valors principals del tensor d'apantallament, que per tant, es poden llegir directament de l'espectre de desplaçaments. A) La freqüència isòtropa δ_{iso} es troba en el centre de l'espectre i a 1/3 del camí entre el $\delta_{\text{ortogonal}}$ i $\delta_{\text{paral.lel}}$. La forma de la senyal presenta una intensitat molt major a $\delta_{\text{ortonormal}}$ que en el $\delta_{\text{paral.lel}}$. B) Quan les molècules es mouen ràpidament adopten totes les orientacions possibles (liquid), i fa que el terme que descriu la dependència amb l'orientació quedi promitjat a zero, però en el cas dels sòlids és zero quan l'angle respecte al vector B_0 és de $54,7^\circ$ (MAS, *Magic Angle Spinning*).

2.1.1 Desplaçaments químics en SNMR

En SNMR la freqüència de referència és la d'emissió (Tx), que acostuma a ser molt propera a Larmor. La freqüència detectada és la que presenta l'aigua del subsòl, afectat per un desplaçament químic respecte a la freqüència de Larmor en funció de la seva mineralització, com és el cas d'Andorra la Vella (GUTIÉRREZ & TURU, 2014a).

http://www.igeotest.ad/lgeofundacio/Activitats/Docs/PDF/Granada/articulo%20hidro%206_Parte%201e.pdf

En el cas de la **Figura 3** la freqüència de Larmor regional és de 1941 Hz, mentre que la detectada al subsòl és de 1953 Hz. El desplaçament químic experimentat respecte a la freqüència d'emissió serà:

$$\begin{aligned}\delta (\text{‰}) &= 10^3 * (\omega_{\text{mostra}} - \omega_{\text{referència}}) * \omega_{\text{referència}}^{-1} \quad (3) \\ \delta (\text{‰}) &= 10^3 * (1953 - 1941) * 1941^{-1} \\ \delta(\text{Tx}) &= 6,182 \text{ ‰}\end{aligned}$$

Essent la seva separació respecte a la freqüència de Larmor de $\Delta L = 12$ Hz.

Donat que els desplaçaments químics dels grups funcionals de les espècies orgàniques es mesuren en ppm, i en SNMR els desplaçaments es mesuren en ‰, aquestes no podran ser identificables amb la SNMR. Per exemple l'aigua en NMRi està situada a un desplaçament de pocs ppm (SARPAL, *et al.*, 2016), al igual que grups funcionals com els al.lils o els acids grassos. En SNMR podrien ser identificables els desplaçaments químics importants a partir de 10^3 ppm, respecte al patró NMRi. Tot i què no pugui identificar-se l'espècie si que el seu senyal pot quedar individualitzat en el espectre SNMR.

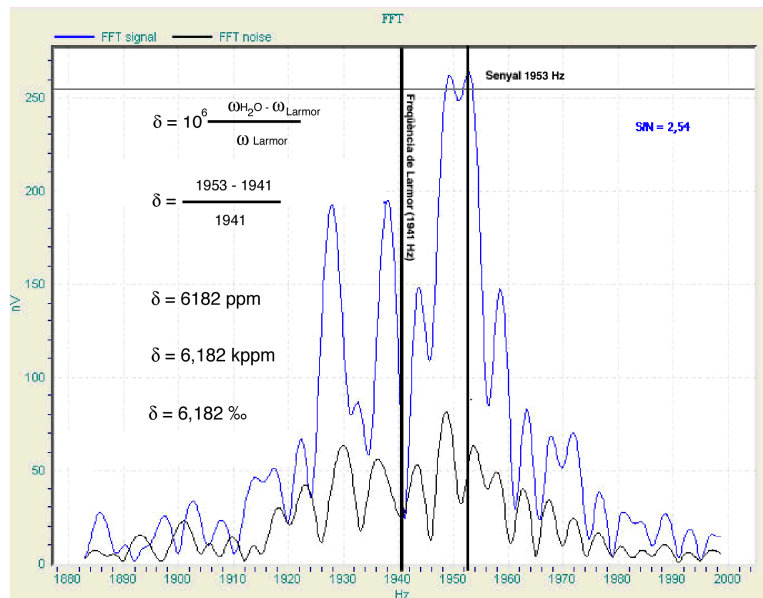


Figura 3: Espectre de freqüències detectades en una prospecció SNMR i representació del desplaçament químic de l'aigua present en el subsòl en unitats $\delta(\text{Tx})$ expresades en ‰.

2.2 ACOBLAMENTS DIPOLARS

Hi ha dos tipus diferents d'interacció magnètica (acoblament) entre els nuclis amb un spin no zero: la interacció directa (dipol-dipolar d'acoblament: D) i l'acoblament indirecte o escalar (divisió de spin-spin: J). Es tracta aquí dels acoblaments directes.

Aquests acoblaments poden ser entre elements de la mateixa composició (homonuclears) o d'espins nuclears d'elements diferents (heteronuclears). L'acoblament dipolar heteronuclear és provocat per les interaccions directes entre els moments magnètics associats a dos nuclis diferents (I i S), en un sòlid. Per convenció els espins nuclears I fan referència als més abundants i els S als de menor abundància natural. En el cas més general, considerarem el ^1H nucli I = $\frac{1}{2}$, i com S = $\frac{1}{2}$, el ^{13}C o el ^{15}N . En presència d'un camp magnètic extern B_0 , els spins estaran alineats paral·lels ($m_I = +\frac{1}{2}$) o antiparal·lelament ($m_I = -\frac{1}{2}$) al camp extern. Els nuclis I i S posseeixen un moment magnètic nuclear que produeix un petit camp magnètic local sobre els altres espins que es troben en el seu entorn proper. El camp magnètic produït pels espins I s'afegiran o es restaran al camp B_0 sentit pel espín S, depenent de la seva orientació, modificant així la seva freqüència de ressonància.

El grau que l'espín I modifica el camp experimentat per l'espín S, estarà determinat per la magnitud de l'acoblament dipolar heteronuclear, que ve representat pel Hamiltonià (H) de l'equació:

$$H_{ns} = -d(3\cos^2\theta - 1) I_z S_z \quad (4)$$

On r_{ns} és la distància internuclear, I_z i S_z són les components de l'eix z en les operacions del moment angular d'espín nuclear I i S respectivament, θ l'angle amb el camp magnètic extern i d la constant d'acoblament dipolar (en radians/segon). Ja que la magnitud de l'acoblament dipolar entre dos espins nuclears depèn de la distància internuclear, aquesta és una interacció a través de l'espai i no necessita de l'enllaç químic. Per això, a diferència dels desplaçaments d'enllaços químics, els acoblaments es poden produir entre nuclis de molècules diferents.

Suposem un parell de nuclis aïllats, és a dir distants uns dels altres, i cada parell de nuclis aïllats crea, un camp local que modifica la freqüència de ressonància del seu veí. En absència d'interaccions dipolars apareixen dos components depenents de que la orientació relativa dels espins, sigui paral·lela o divergent a B_0 . En una mostra sòlida on estan presents totes les orientacions possibles pel que fa a B_0 , s'obté un espectre com el que es mostra a la **Figura 4**. Les dues components complementàries formen el que s'anomena el doblet de Pake, i procedeixen de la diferència d'energia depenent de que l'orientació relativa dels espins I i S sigui paral·lela o divergent. La intensitat del senyal a una freqüència específica reflecteix l'abundància de les molècules que tenen una orientació donada pel que fa a B_0 . Per exemple, els pics singulars en el doblet de Pake corresponen a cristallets per als quals el vector internuclear I-S

és perpendicular a B_0 . Els dos extrems menys intensos corresponen a les relativament poques molècules del vector internuclear que apunten cap als pols (paral·lel al camp extern). Hi ha també una orientació a la qual la freqüència de ressonància dels cristalls no s'altera per l'acoblament heteronuclear, és l'angle MAS, per al qual $3 \cos(2\theta) - 1 = 0$.

En SNMR no pot canviar-se l'angle θ donat que està en funció del Nord magnètic. No obstant podria donar-se que l'orientació de les molècules de NAPL semisòlides poguessin estar orientades E-W ($\theta = 90^\circ$), podent obtenir llavors una intensitat important en un rang de freqüències específiques, sempre i quan l'antena de emissió (Tx) no estigui orientada (en forma de cercle o de quadrat), o presenti una orientació N-S (rectangle) o una forma d'interferència orientada N-S (vuit circular o quadrat). En canvi si l'orientació de l'antena és de $54,7^\circ$ (MAS) respecte a B_0 (Nord magnètic), no hi hauria acoblament heteronuclear.

L'anàlisi del Hamiltonià que descriu l'acoblament permet deduir les següents propietats:

A) l'acoblament dipolar és independent de B_0 (intensitat del camp magnètic extern), i per tant per detectar-ho no cal que aquest sigui un camp magnètic induït (NMRI), es pot efectuar amb el camp magnètic terrestre.

B) la magnitud de l'acoblament és directament proporcional a la constant giromagnètica de cada nucli. El nucli de major moment magnètic indueix camps magnètics més forts, i per tant un major acoblament dipolar.

C) l'acoblament dipolar és proporcional al radi, i per tant disminueixen ràpidament amb la distància internuclear.

D) la magnitud de l'acoblament dipolar depèn de l'orientació del vector internuclear respecte al camp magnètic extern B_0 : essent màxim per $\theta = 0$ i desapareix per $\theta = 54^\circ 44''$, o $54,7^\circ$ (en notació decimal), que és l'angle MAS (*Magic Angle Spinning*).

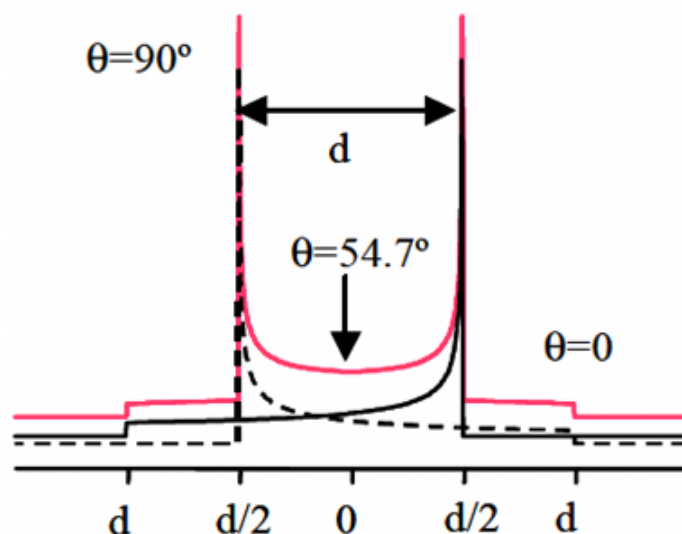


Figura 4: Doble de Pake per dos espins amb acoblaments dipolars en una mostra de pols. El eix X corresponen a radians per segon (d) o Hz.

La dependència angular de l'acoblament dipolar confereix un caràcter diferent als sòlids i els líquids. Les molècules en dissolució es reorienten ràpidament i fa la mitjana el terme $3\cos(2\theta - 1)$ sigui 0. Una mostra sòlida, encara que conté molts cristalls orientats a l'atzar, el vector internuclear no varia, i la freqüència de ressonància de cada una de les molècules depèn de la seva orientació respecte al camp magnètic extern. És a dir que fent ús de la SNMR i orientant l'antena d'emissió respecte al nord magnètic es pot efectuar una espectroscopia NMR de fraccions orgàniques denses, en estat sòlid o semisòlid a la temperatura de l'aigua del subsòl (TCB's, PRTR's HCB's Tri, Tetra, Penta, i Hexaclorobenzens, herbicides, fungicides, dielectrics, desgreixants i lubricants). No obstant la espectroscopia en SNMR es de baixa resolució (± 1 Hz) i de baixa intensitat (pocs kHz).

Pels hidrocarburs amb enllaços dobles i els anells aromàtics produeixen grans efectes desprotectors o desapantallants en els seus protons vinílics i aromàtics respectivament. El camp magnètic extern induïx un corrent en l'anell aromàtic que s'oposa a aquest camp magnètic. No obstant això, aquestes línies de camp induït es corben i en la part exterior de l'anell, sumant-se al camp extern (**Figura 5**).

El camp elèctric produït per un ió o per un dipol propers (aigua) pot distorsionar el núvol electrònic d'una molècula sense moment dipolar, induint la formació d'un dipol que s'associa a la partícula inductora. D'aquesta forma productes orgànics insolubles en aigua es tornen miscibles. Són les interaccions ió-dipol induït i dipol-dipol induït. A temps curts el núvol electrònic fluctua, creant moments dipolars instantanis i dues molècules que no tenen càrrega o moment dipolar, per exemple dos hidrocarburs alifàtics, poden unir-se entre si amb una intensitat significativa. Els hidrocarburs alifàtics de més de 4 carbonis són líquids o sòlids (parafines) a temperatura ambient, ja que les seves molècules s'associen per aquest tipus d'enllaços. Parafina és el nom comú d'un grup d'hidrocarburs alcans de fórmula general C_nH_{2n+2} , on n és el nombre d'àtoms de carboni. La molècula més simple de parafina és el metà, CH_4 , un gas a temperatura ambient; en canvi, els membres més pesats de la sèrie, com les formes sòlides de parafina, provenen de les molècules més pesades C_{20} a C_{40} i poden formar part dels compostos DNAPL (*dense non-aqueous phase liquid*), com els PCB's (Bifenils policlorats) i els fenols, ambdòs utilitzats com potents plaguicides, fungicides, productes agroquímics, però en el cas dels PCB's també en la indústria elèctrica i electrònica on formen part dels components dels transformadors elèctrics, condensadors elèctrics o en lampes fluorescents, és a dir que formen part dels RSU (Residus Sòlids Urbans). Altres productes DNAPL com el tricloroetilè fou utilitzat en la indústria alimentària (obtenció de café descafeïnat, lúpols i olis vegetals).

En SNMR no es possible canviar el vector magnètic (B_0) donat que està fixat pel camp magnètic terrestre. En canvi si que es pot efectuar una orientació de l'impuls electromagnètic efectuant una orientació preferencial de l'antena d'emissió (Tx), ja sigui en forma rectangular o en una figura d'interferència en doble zero o vuit quadrat. La senyal NMR no es veu afectada per l'angle que presenti l'antena en recepció (Rx), de forma que aquesta pot adoptar una forma diferent si es precis.

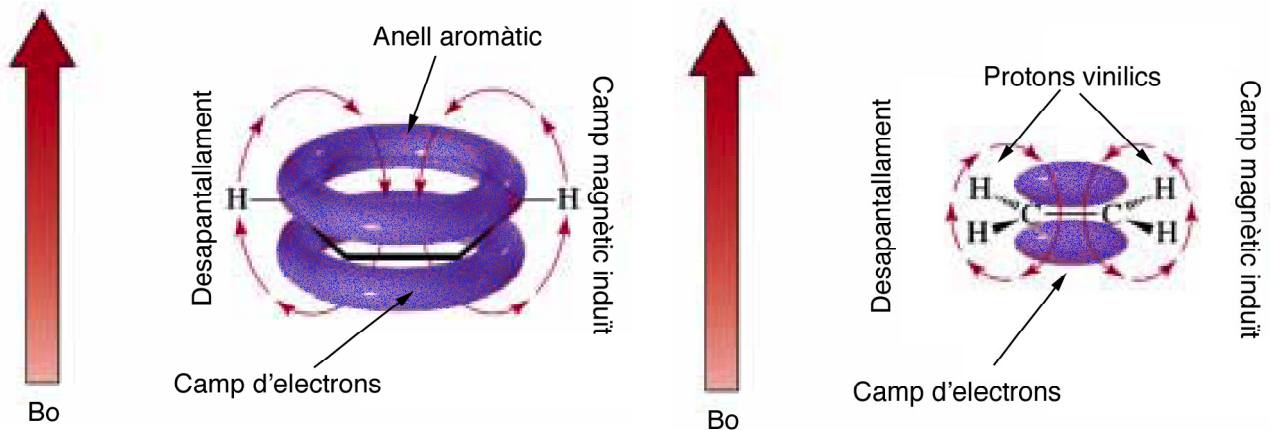


Figura 5: Compostos com el toluè, xilol, fenol, naftalè i l'antracè formen part dels compostos aromàtics. El benzé, que és un anell ressonant de 6 carbonis, solidifica a partir dels 5,5°C essent un líquid insoluble en l'aigua per sobre d'aquesta temperatura. El vinil formen les fraccions pesades dels hidrocarburs mixtes, com el gasoil, fueloil i lubricants, fent possible la unió de cadenes parafíniques amb aromàtics.

2.2.1 Norma (n+1)

La regla emprada per predir la multiplicitat de pics en els espectres NMR de ^1H i ^{13}C , estableix que si un nucli donat està acoblat (**Figura 6**) a n nombre de nuclis que són equivalents, la multiplicitat del pic és $n + 1$.

Pel cas que hi hagin dos hidrògens equivalents (**Figura 6**), H_b i H_c , la intensitat de H_a vindrà donada per la suma d'aquests dos protons complementaris. Per H_a hi han 2 protons veïnals ($n = 2$) per tant $n + 1 = 3$ un triplet; pel cas de H_b i H_c solament hi ha un protó veïnal per cada un ($n = 1$) per tant $n + 1 = 2$, un doblet (espectre de tipus td).

Per determinar la multiplicitat d'un pic d'un nucli juntament amb més d'un conjunt de nuclis equivalents, cal aplicar la regla (n+1) de forma independentment entre ells.

Si tots els acoblaments són diferents, el nombre de pics és $2n$ per a ^1H , i les intensitats són iguals (1: 1: 1: ...). Així, un protó acoblat a dos altres per diferents acoblaments dona un dd (doble de doblets, **Figura 7**). Aquest patró no es correspon a un quartet. A mesura que la quantitat d'acoblaments es fa més gran, poden produir-se superposicions accidentals de línies, de manera que la relació d'intensitat igualitaria (1: 1: 1: ...) ja no apareix.

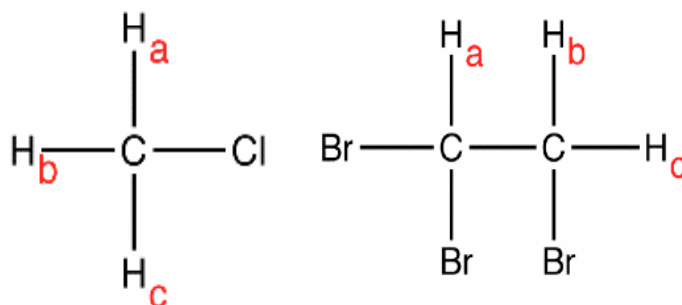


Figura 6: Esquerra: Els tres nuclis d'hidrogen (H_a , H_b i H_c) són equivalents. Per tant, l'espectre NMR ^1H té només un màxim. H_a , H_b i H_c s'uneixen a nuclis d'hidrogen. Per tant, per H_a , H_b i H_c , $n = 0$; $(n + 1) = (0 + 1) = 1$. La multiplicitat del pic d' H_a , H_b i H_c és una. El pic té una línia; és un singlet. A la Dreta: És a dir que hi haurà un pic central corresponent a H_a i dos vecinals corresponents a H_b i H_c . Així, per H_a , $n = 2$; $(n + 1) = (2 + 1) = 3$. La multiplicitat del pic d' H_a és tres. El pic té tres línies; des del triangle de Pascal, és un triplet. Pel que fa al pic d' H_b i H_c : només tenen un hidrògen veïnal: H_a , que no és equivalent als anteriors. Per tant, per H_b i H_c , $n = 1$; $(n + 1) = (1 + 1) = 2$. La multiplicitat del pic d' H_b i H_c és dos. El pic té dues línies, des del triangle de Pascal, és un doblet. En conjunt l'espectre serà de tipus td.

2.2.1 Acoblament espín-espín indirecte (*Spin-Spin Splitting*)

Hi ha dos tipus diferents d'interacció magnètica (acoblament) entre els nuclis (A i X) amb un spin no zero: la interacció directa (dipol-dipolar d'acoblament: D), vist anteriorment; i l'acoblament indirecte o escalar (divisió de spin-spin: J). La interacció directa és aproximadament 1000 vegades més gran que l'acoblament escalar (per exemple, a 2 Å l'acoblament dipolar H-H és de 30.000 Hz). Aquests acoblaments directes dificulten l'observació d'espectres de NMR i sols pot efectuar-se amb NMR d'alta resolució en sòlids i líquids molt viscosos. Com s'ha vist anteriorment els acoblaments fan que els espectres de NMR en cristalls líquids (on les molècules estiguin parcialment orientades i que l'acoblament dipolar només sigui un promig parcial) sigui molt complex. En canvi els líquids isòtrops mòbils, el moviment aleatori de les molècules intercanvia per complet l'acoblament dipolar, de manera que no es veuen efectes directes. En aquesta seccions només ens referirem a l'acoblament de J. L'acoblament escalar J és una interacció entre enllaços, en la qual el gir d'un nucli perturba (polaritza) els girs dels electrons que intervenen, i els nivells d'energia dels nuclis magnètics veïns són al seu torn pertorbats pels electrons polaritzats. Això condueix a una disminució de l'energia del nucli veí quan el nucli perturbador té un gir, i un augment de l'energia quan té l'altre gir. Com ja s'ha comentat anteriorment l'acoblament J (sempre en Hz) és independent del camp; és a dir, J és constant a diferents intensitats del camp magnètic extern), i presenta la propietat conmutativa (és a dir, $J_{AX} = J_{XA}$). Com que l'efecte es transmet generalment a través dels electrons enllaçats, la magnitud de J disminueix ràpidament a mesura que augmenta el nombre de enllaços intervinguts. L'acoblament sobre un sol enllaç (1J), dos (2J) i tres (3J) sol dominar l'estructura més resolutive dels espectres de NMR, però sovint es veu un acoblament entre quatre i cinc (4J, 5J), especialment a través d'enllaços π (doble i triple enllaç dels carbonis aromàtics).

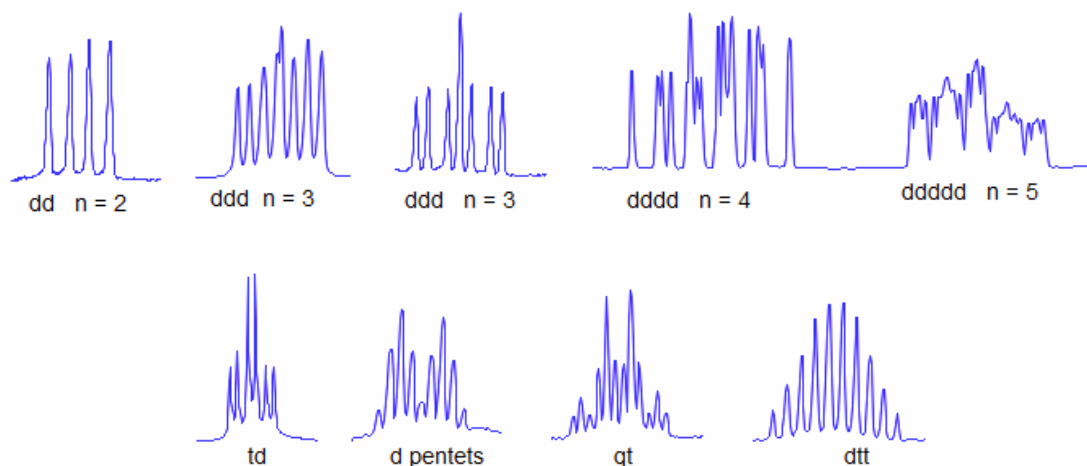


Figura 7: Diferents espectres NMR de primer ordre si tots els nuclis són diferents ((REICH, 2017).

En espectroscopia NMR aquest acoblament origina un multiplet de línies en l'espectre. La intensitat de l'acoblament spin-spin s'expressa mitjançant la constant d'acoblament J (en hertzs, Hz), i disminueix ràpidament amb la distància a través dels enllaços químics, i en molts casos és màxima quan els àtoms estan units directament. En els anomenats espectres de primer ordre, la constant d'acoblament és igual a la separació de les línies adjacents d'un multiplet (**Figura 8**).

Les constants d'acoblament poden ser positives o negatives, definides de la següent manera (REICH, 2017; **Figura 9**): les constants d'acoblament són positives si l'energia d'A és menor quan X té el spin contrari a A ($\alpha\beta$ o $\beta\alpha$) i negatiu si l'energia d'A és menor quan X té el mateix spin que A ($\alpha\alpha$ o $\beta\beta$). El signe de l'acoblament serà:

$^1J_{C-H}$ són positius i són presents en hidrocarburs lineals (alifàtics)

$^2J_{H-H}$ Poden ser negatius. Enllaços geminals de carbons saturats (SP3) i no saturats (SP2) dels grups funcionals CH2.

$^3J_{H-H}$ és sempre positiu. En hidrocarburs lineals l'espaiat és de 6-8 Hz mentre que per aromàtics segueixen una relació sinoidal respecte a l'angle del vector magnètic i els acoblaments en funció de J/H_z , o relació de Karplus (REICH, 2017), poden arribar a espaiats de 20 Hz.

Pel cas dels patrons de primer ordre el signe no té efecte en l'aspecte de l'espectre NMR. Pel cas dels patrons de segon ordre es formen multiplets (**Figura 10**) seguint l'estat més baixa energia per una determinada configuració electrònica excitada (regla de Hund). Aquesta regla prediu per a les molècules orgàniques, que el primer estat de triplet (t) és inferior al primer estat singlet excitat (s).

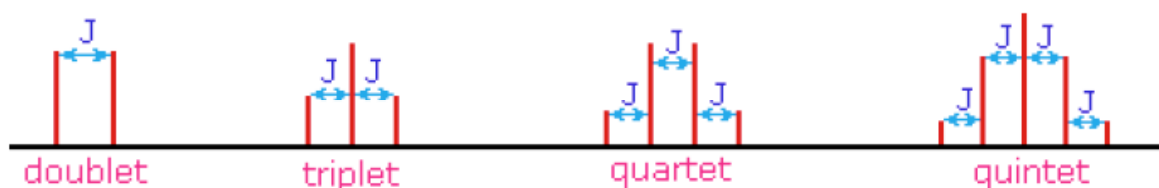


Figura 8: Les constants d'acoblament ajuden a distingir entre els possibles isòmers d'un compost orgànic.

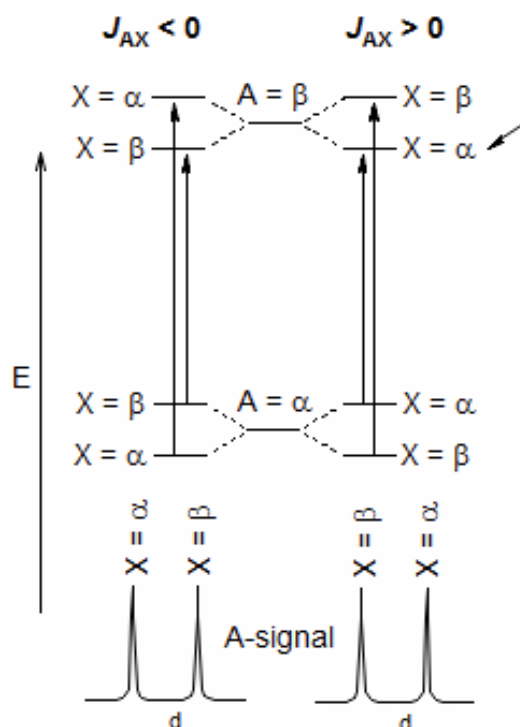


Figura 9: Exemple de la senyal NMR en dobles (d), tant si l'acoblament és positiu com si és negatiu.

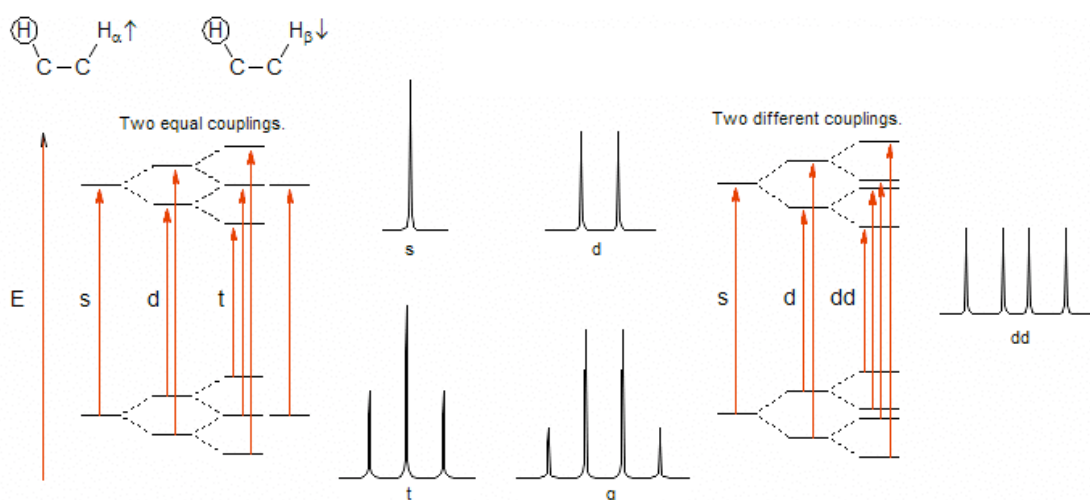


Figura 10: Original de REICH (2017) on E és el camp magnètic extern (per SNMR en kHz) i els vectors d'acoblament (en Hz). Els espectes de freqüència es converteixen en triplets (t) i quadruplets (q) o bé doble dobles (dd). Els espins paral·lels són l'orientació més estable (els triplets són més estables que els singlets per la regla de Hund).

2.2.1.1 Acoblament de primer ordre

En l'acoblament de primer ordre els nuclis no poden ser equivalents per. Així, els protons d'organoclorats i benzens són tots singlets.

Els acoblaments J han de ser comuns, és a dir, en l'espectre existirà l'acoblament JAB però també el JBA.

Per altra banda dues línies estretament espaiades poden ser desplaçades o acoblades químicament. No sempre és possible distingir J de δ en l'espectre (p. Ex., dos singlets molt separats a la regió metil). En SNMR solament hi ha una possibilitat, que és obtenir un nou espectre amb un camp magnètic sensiblement magnètic, ja que la mesura en Hz de les constants d'acoblament són independents de camp, els canvis els desplaçaments químics són proporcionals al camp magnètic.

Per als multiplets amb més de dues línies, les àrees, les intensitats, la simetria del patró i l'espaiat de les línies generalment fan que sigui fàcil distingir el desplaçament químic de l'acoblament.

L'acoblament entre protons del mateix nucli (2J) es diuen acoblaments geminals (**Figura 11**), els de nivell 3J, vicinal i que separats solen estar acoblats entre si. Els protons més remots (4J, 5J) poden presentar una geometria correcta (**Figura 11**), o si els enllaços π intervenen. Els acoblaments de llarg recorregut (4J o més) solen ser petits, normalment < 0,5 Hz, però i intervenen enllaços π la separació augmenta fins a 3 Hz en alguns casos.

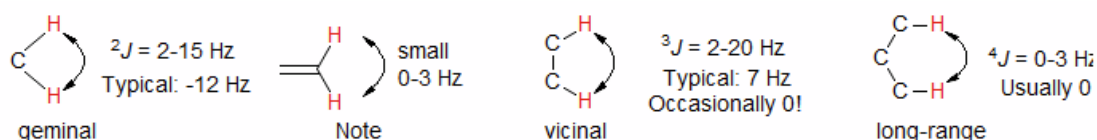


Figura 11: Tipologia d'acoblament entre protons propers o allunyats (REICH, 2017).

La multiplicitat dels patrons de primer ordre segueix la "regla de duplicació". Si tots els acoblaments a un proton particular són els mateixos, hi haurà $2nI+1$ pics, on I és el spin i n és la quantitat de nuclis veïns ($n+1$ per $^1\text{H } I = \frac{1}{2}$), i les intensitats seguiran el triangle de Pascal (**Figura 12**). Els espectres més simples d'acoblaments de primer ordre es poden veure a la **Figura 13**.

n	2ⁿ	Multiplet Intensities - Pascal's triangle	
0	1	1	Singlet (s)
1	2	1 1	Doublet (d)
2	4	1 2 1	Triplet (t)
3	8	1 3 3 1	Quartet (q)
4	16	1 4 6 4 1	Pentet
5	32	1 5 10 10 5 1	Sextet
6	64	1 6 15 20 15 6 1	Septet
7	128	1 7 21 35 35 21 7 1	Octet
8	256	1 8 28 56 70 56 28 8 1	Nonet

Figura 12: Intensitats dels pics en NMR seguint el triangle de Pascal (REICH, 2017)

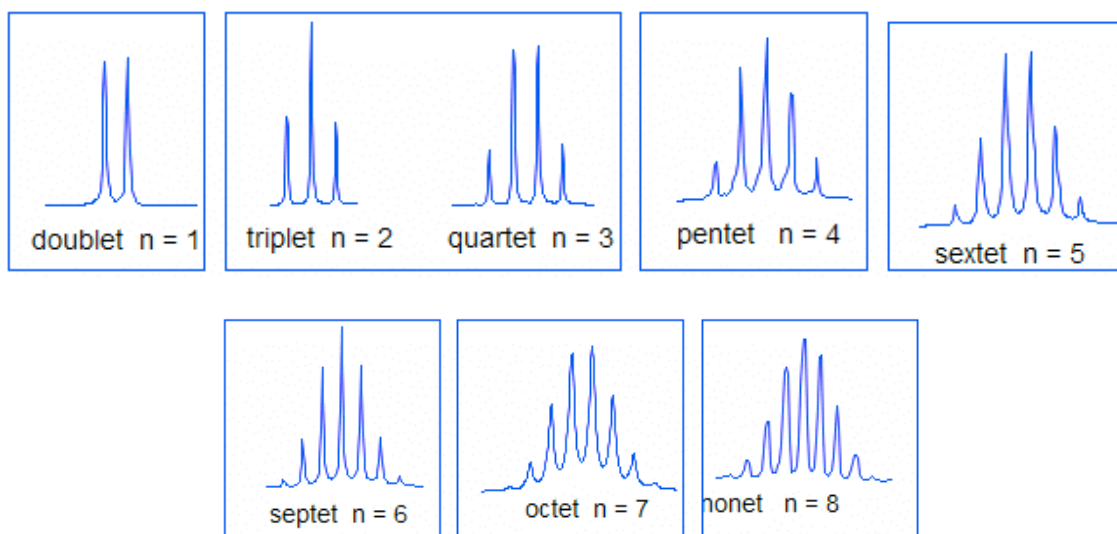


Figura 13: Diferents espectres NMR de primer ordre en funció de n ((REICH, 2017).

2.2.1.2 Càlcul els acoblament de primer ordre

La regla fonamental que regeix les intensitats dels multiplets per protons ($\text{spin } \frac{1}{2}$), amb tots els acoblaments idèntics, és el triangle de Pascal (n = nombre d'acoblaments equivalents). Una relació d'intensitat molt característica i diagnòstica és que entre la primera i la segona línia, que la intensitat és $1/n$, on n és el nombre d'associats d'acoblament equivalents.

Tots els multiplets de primer ordre són centresimètrics: hi ha un eix de simetria al mig. Tanmateix, el contrari també és possible: no tots els multiplet simètrics són de primer ordre.

La intensitat de cada una de les línies més externes del múltiplet és $(1/2)^n$ vegades la intensitat total del multiplet (**Figura 14**), essent n la quantitat de protons als que s'acoblen respecte al protó analitzat. No obstant si n és gran, els pics més exteriors no es distingeixen del soroll i les assignacions d'intensitat o n serà complicada.

Hi ha una estricta regularitat d'espaiat en un multiplet de primer ordre, cada pic del multiplet ha de tenir una parella J Hz a l'esquerra o a la dreta d'aquest.

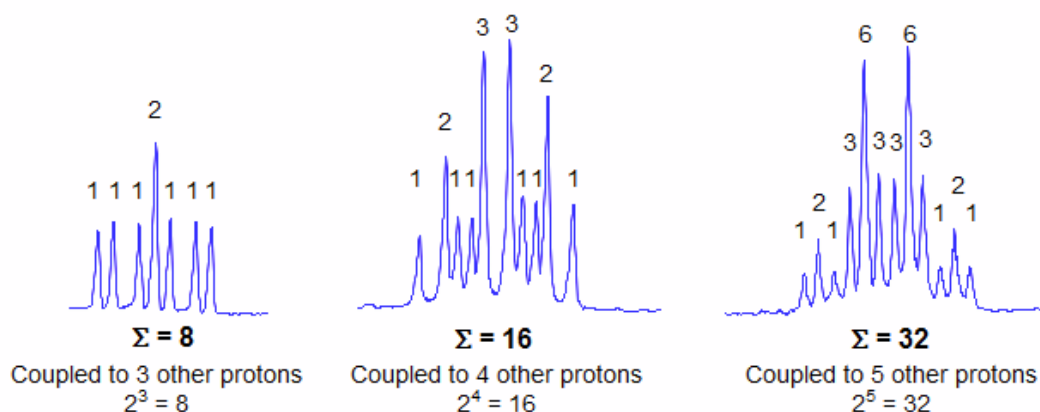


Figura 14: Original de REICH (2017). Si s'assigna el valor de 1 a la intensitat més externes, tots els altres pics han de tenir una intensitat múltiple d'aquest (1x, 2x, 3x, 4x ..), i la intensitat total de tots els pics ha de tenir una potència de 2 (2, 4, 8, 16, 32,).

2.2.1.3 Anàlisi dels acoblament de primer ordre

Els multiplets de primer ordre s'analitzen mitjançant la construcció d'un arbre d'acoblament invertit (**Figura 15**), mitjançant l'eliminació de cadascun dels acoblaments al seu torn i començant pel més petit.

En primer lloc cal treure els primers acoblaments més petits. La separació entre les dues línies a la vora del múltiplet és l'acoblament més petit. Cada cop que s'elimina un acoblament es genera al seu torn un múltiplet nou i més senzill. Cal recordar que cada línia del múltiplet participa en cada acoblament.

Seguidament cal observar les intensitats de la línia (p. e., àrees pic o altes màximes) amb cura: preferiblement a escala. A tal efecte es pot representar l'arbre d'acoblament en paper quadriculat.

Els acoblaments es poden eliminar un per cada doblets, o com triplets, quartets i multiplets superiors. La relació d'intensitat de les dues primeres línies indica la quantitat de protons implicats en l'acoblament: 1: 1 significa que només hi ha un protó, 1: 2 significa que hi ha 2 protons (triplet), en el triangle de Pascal. Cal tenir especial cura de fer un seguiment d'intensitats a partir dels triplets (1: 2: 1) o quartets (1: 3: 3: 1).

L'anàlisi termina tenint en compte tots els pics i totes les intensitats del múltiplet. Podeu consultar l'anàlisi de la manera següent: la separació dels dos pics més extrems del múltiplet ha de ser la suma de tots els J's (és a dir, per $J = 8$ i separats 3 Hz, les línies ultraperifèriques han de situar-se a $8 + 3 + 3 = 14$ Hz).

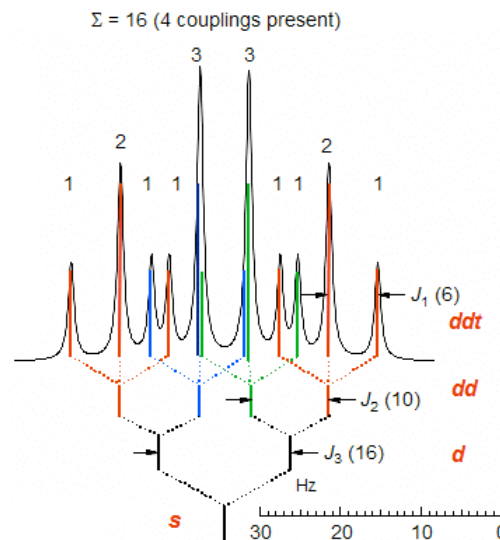


Figura 15: Es procedeix primer a la separació de les dos primeres línies de l'acoblament més petit del múltiplet (nivell J1). Donat que presenta una intensitat de 1 i 2, aquest acoblament de 2 apareix dos cops (una divisió en triplet). A continuació s'elimina l'acoblament en triplet (branques vermelles). Cal fixar-se ara en les intensitats i dibuixar el següent múltiplet atenent a les posicions centrals de cada triplet. Les línies d'intensitat 3 es corresponen amb la suma de dues línies d'intensitat 1 i 2. El nou múltiplet (dd) pot ser resolt al seu torn a l'igual que els embrancaments inferiors (d i S). Aquest espectre respon a un múltiplet ddt, amb $J = 16, 10$ i 6 Hz, típicament centrat en els protons del vilil i un grup al.lil. (Figura original de REICH, 2017).

2.2.1.4 Efectes del *virtual coupling*

En primer lloc, els desplaçament químic (δ) ha d'estar lluny de qualsevol dels protons a què s'acobla (distància significa $\delta \gg J$). A la pràctica, els multiplets de primer ordre es poden tractar si δ és superior a 3 cops J , encara que les importants distorsions provocades poden complicar l'anàlisi. L'efecte del desplaçament químic gairebé desapareixerà completament en el moment δ sigui 10 cops superior a J . En SNMR significa que la separació entre pics (J) ha de ser de 3 Hz superior o inferior de ΔL i desapareix per complet a una distància de 10 Hz. En segon lloc, si més d'un protó s'acobla a l'observat, aquests protons no han d'estar acoblat forçosament. En altres paraules, si estan acoblades entre elles i molt properes al desplaçament químic, el multiplet de protons observat pot ser virtual. Un acoblament forçat implica que aquests protons estan a prop del desplaçament químic (δ) i s'acoblen entre si amb $J > \delta$ (**Figura 16**). Els grups metils solen proporcionar multiplets simples de manera fiable en els espectres de NMR. No obstant això, si un grup metil s'uneix a un protó que forma part d'un sistema acoblat fortament, el seu senyal de NMR pot ser complex.

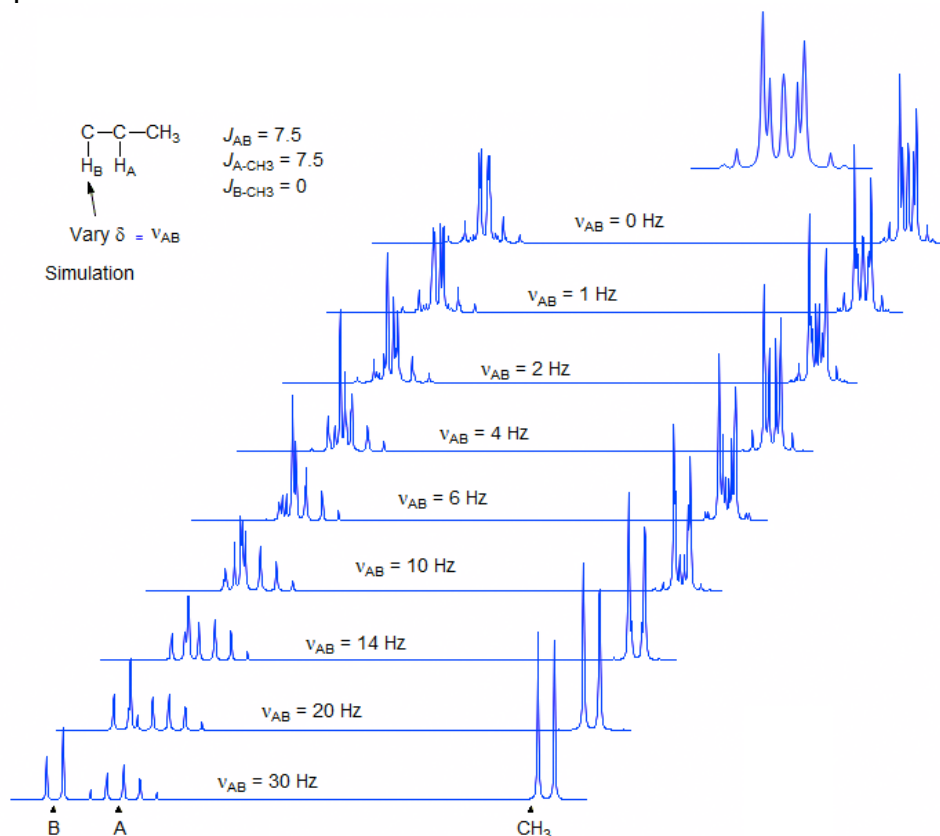


Figura 16: Simulació de espectre de freqüències NMR per al Metil, acoblat a Ha, el quin al seu torn està acoblat a Hb. Quan el desplaçament químic (V_{AB}) entre Ha i Hb es va fent proper, les senyals d'acoblament passen a ser de segon ordre. Per $V_{AB} > 3 * 7,5 \text{ Hz}$ l'espectre deixa de ser virtual (REICH , 2018).

3 ESPECTROSCOPIA NMR I EL TEMPS DE RELAXACIÓ T1 i T2

És important entendre els processos de relaxació per a la correcta mesura i interpretació dels espectres en NMR. En els compostos orgànics els nuclis ressonants acostumen a ser els isòtops ^1H i ^{13}C . Tot i ser molt abundants en les espècies orgàniques sols una població molt petita de nuclis responen als estats d'excitació (normalment menys d'1 de cada 10.000 molècules). Per molts nuclis la relaxació (és a dir, el retorn a l'estat d'excitació normal) és un procés lent, amb una vida mitja d'ordre de 100 milisegons a 100 segons per a un nucli amb espín $\frac{1}{2}$. Per tant, és molt fàcil saturar una transició de NMR (igualar poblacions excitat i no excitats), amb la consegüent pèrdua de contrast del senyal.

Les línies de NMRi són extraordinàriament nítides i molt properes (en termes energètics) en comparació amb els mètodes espectroscòpics induïts d'alta energia (**Figura 17**). Tant és així que l'ampliació de la incertesa de Heisenberg, que és una funció de l'estat energètic al quin estigui l'espècie orgànica (per tant, de la taxa de relaxació), és una característica dominant de molts espectres de NMR. Això comporta que quan la relaxació és molt ràpida, les senyals NMR són més amples.

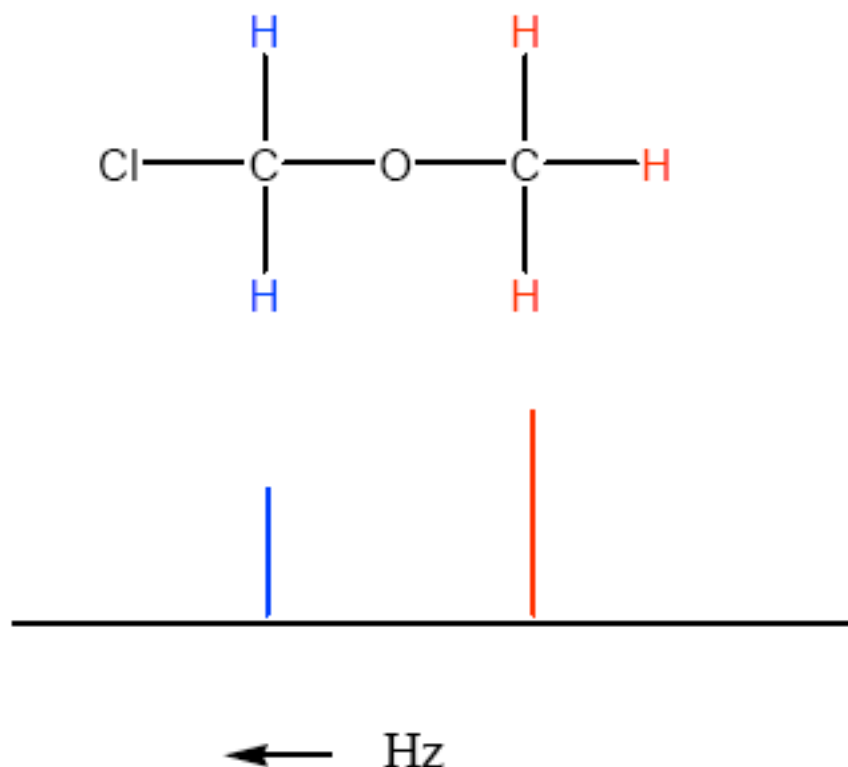


Figura 17: Exemple dels espectres de dos molècules de carboni unida als seus radicals. L'espectre NMR d'una molècula orgànica (p.e. clorometoximetà) s'observa que dos tipus d'hidrògens de la molècula donen lloc a senyals de ressonància diferenciades.

Els temps de relaxació (T_1 i T_2): Es distingeixen dos tipus de relaxació: la *Spin-Lattice* (T_1 , també coneguda com relaxació longitudinal o relaxació en la direcció z) i la *Spin-Spin* (T_2 , també coneguda com relaxació transversal o relaxació en el pla x-y). La relaxació T_1 respon al procés de restablir la distribució normal de la població gaussiana dels estats d'espín alfa i beta en el camp magnètic. T_2 és la pèrdua de coherència entre els nuclis. T_2 és sempre inferior o igual que T_1 (R = velocitat de relaxació, $R_2 = 1/T_2$, $R_2 \geq R_1$), ja que el retorn de la magnetització a la direcció z inherentment causa pèrdua de magnetització en el pla x-y. L'amplada de la línia d'un senyal NMR es determina per T_2 - T_2 curta, significa línies més àmplies ($\nu_{1/2} = 1/\pi T_2$; $\nu_{1/2}$ = amplada de la senyal en velocitat mitja, **Figura 18**). La taxa de màxima repetició durant l'adquisició d'un senyal de NMR es regeix per T_1 - T_1 curta, i significa que la magnetització es recupera més ràpidament, i es pot adquirir un espectre en menys temps. L'èxit de molts experiments multipulse, depèn crucialment de la consideració adequada dels temps de relaxació, que en SNMR (efectuada amb Numis Lite) acostuma a ser 40 ms.

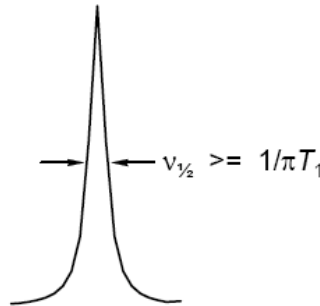


Figura 18: Representació gràfica de la velocitat mitja d'una senyal NMR

3.1 ELS TEMPS DE RELAXACIÓ NMR

A la relaxació T_1 (*Spin-Lattice relaxation*) hi ha guany i pèrdua de magnetització en la direcció z . Les línies de NMR són almenys tan àmplies que les especificades per l'ampliació del principi d'incertesa de Heisenberg a causa del temps inherent als estats de espín (l'amplada real es regeix per T_2). Per a la majoria de spin $\frac{1}{2}$ nuclis T_2 es troben entre 200 milisegons i 50 segons. Una mostra desmagnetitzada sotmesa a un el camp magnètic extern es troba en un estat d'equilibri de Boltzmann, entre els estats alfa i beta, de constant de velocitat de primer ordre $k = 1/T_1$, tal com es mostra a la **Figura 19**.

La taxa de relaxació espontània de les orientacions d'espín nuclear és gairebé zero. La relaxació T_1 és causada per camps magnètics transitoris (generalment a causa del moviment molecular) a la freqüència de precessió de Larmor. En els líquids mòbils a temperatura ambient, les taxes mitjanes de rotació molecular són diverses ordres de magnitud superiors a ν_0 , de manera que només una petita part dels moviments es troba en la freqüència adequada, la qual cosa provoca una relaxació molt ineficient (T_1 llargs). Per a molècules més grans i solucions més viscoses, els moviments moleculars es tornen més lents i els resultats de relaxació més eficients (escurça T_1). No obstant això, si els moviments moleculars mitjans es fan més lents que ν_0 , T_1 torna a ser més llarg (**Figura 20**), i aquesta és la utilitat a explotar en SNMR.

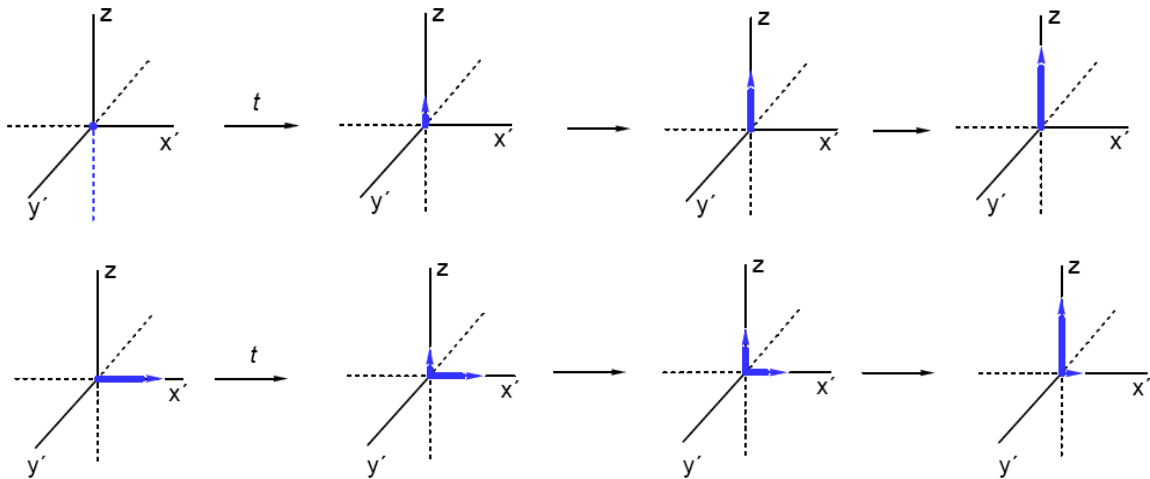


Figura 19: Variació de T_1 en l'eix magnètic z a la part alta de la figura. Aquest vector no és possible detectar-ho directament amb la MRS, i per això cal efectuar una cadència de doble pols de 90° (part baixa de la figura) per poder mesurar-la en el moment que la magnetització retorna a la direcció z : $M_z = M^\infty (1 - e^{-t/T_1})$,

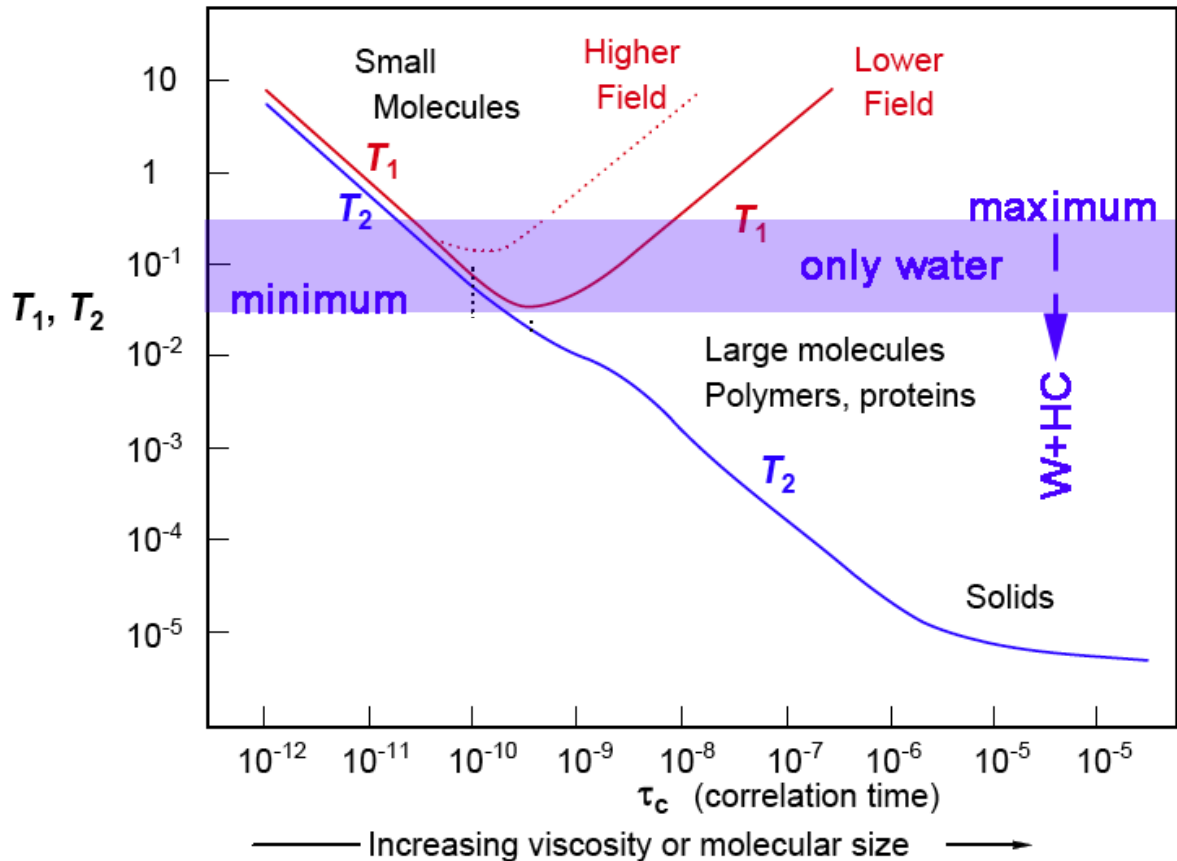


Figura 20: Comportament de T_1 i T_2 en funció de la viscositat (τ_c = el temps que triga la molècula mitjana a rotar $\pi/180$ o un radian). Figura modificada de BLOEMBERGEN *et al.*, 1948). En sombrejat blau s'indica el rang de valors habituals per T_1 i T_2 per l'aigua subterrània en SNMR. Amb presència de hidrocarburs dissolts, el màxim temps de relaxació tendeix a disminuir i quedar a prop del valor mínim de detecció de l'aparell utilitzat (Numis Lite). Cal fer esment que la mesura de T_1 està també en funció de la intensitat del camp magnètic, és a dir que en funció de la latitud. Així T_1 pot no ser detectable amb presència d'hidrocarburs a l'aigua mentre que T_2 sí.