



PROCESOS DE

RELAJACIÓN

EN RMN

INTRODUCCIÓN:

Se van a estudiar los diferentes procesos que permiten que los espines nucleares alcancen las poblaciones de equilibrio después de que sus niveles de energía sean desdoblados mediante la aplicación de un campo magnético externo.

Antes de la aplicación del campo, los niveles se encuentran degenerados y sus poblaciones son iguales, como predice la ley de Boltzmann.

El desdoblamiento producido por el campo no va seguido de un ajuste instantáneo de las poblaciones a los nuevos valores de equilibrio sino de la evolución de las mismas hacia dichos valores propiciada mediante algún mecanismo eficaz de intercambio de energía.

Como la velocidad de emisión espontánea es proporcional a ν^3 , por tanto, las bajas frecuencias de resonancias en RMN (unos 100 MHz), hacen que la emisión espontánea sea muy lenta, y que por tanto no tenga ninguna trascendencia en la desactivación como si ocurre en otras técnicas espectroscópicas.

Otro mecanismo típico de desactivación es el debido a las colisiones, pero estos procesos son también despreciables en RMN debido a la gran insensibilidad de los espines nucleares al movimiento de la molécula de la que forman parte.

Hay que buscar por tanto otros mecanismos de desactivación y no resulta sorprendente encontrar que los procesos que provocan el restablecimiento de las poblaciones de equilibrio de los espines nucleares sean debidos a interacciones de tipo magnético.

Estos procesos se basan en una transferencia de energía desde los espines nucleares hacia su entorno o hacia la red, que es el término utilizado para designar todo lo que rodea al núcleo.

MECANISMO DE RELAJACIÓN DIPOLAR:

Este mecanismo afecta a todos los núcleos y va a ser el mecanismo de relajación más común. Otro nombre que se le atribuye es *mecanismo espín-red*.

Se basa en interacciones entre dipolos magnéticos similares a los responsables de la magnetización transversal.

NOTA: los núcleos atómicos con propiedades magnéticas se comportan como pequeños imanes, por lo que el movimiento de estos núcleos al acompañar al resto de la molécula, puede producir campos magnéticos rotacionales con la frecuencia de Larmor que producirían cambios de orientación).

Este es un proceso entálpico, porque al pasar de la distribución $N/N = 1$ a la de equilibrio, el sistema ha perdido energía. Esta energía es adquirida por el sistema por la red (movimiento molecular colectivo), de ahí el nombre espín- red.

En este mecanismo de relajación existe una relación muy importante entre la movilidad molecular y el valor de T_1 (tiempo de relajación espín red).

Si la movilidad molecular es alta, ocurre que la frecuencia de los campos magnéticos rotacionales que se produzcan va a ser probablemente mayor que la de Larmor, por lo tanto este mecanismo no será efectivo.

De igual firma, cuando la movilidad sea baja la frecuencia de los campos será menor que la de Larmor, por tanto tampoco tendrá efectividad el mecanismo.

Va a existir un valor óptimo de movilidad molecular, para el cual la frecuencia de los campos originados será similar a la de Larmor.

Como el concepto de movilidad es complicado (traslación, rotación, rotación interna, vibración...), vamos a asimilar (para simplificar los cálculos) todo el movimiento a un movimiento de rotación.

De esta forma se define el *tiempo de correlación* (T_c) como el tiempo necesario para que el núcleo recorra una circunferencia. (A mayor T_c menor movilidad).

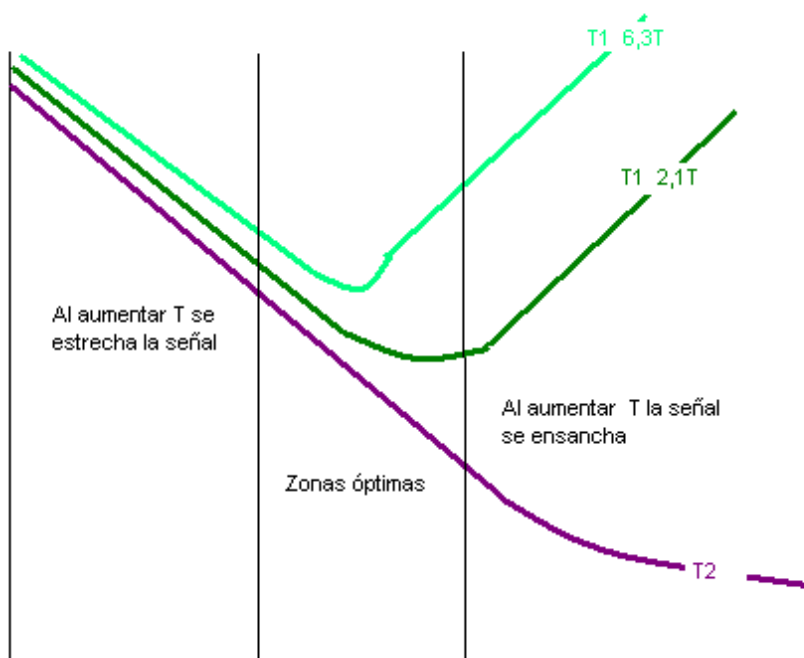
Así podemos definir un valor óptimo de movilidad para el cual T_1 sea lo menor posible, y por tanto mas eficaz el mecanismo de relajación dipolar, es cuando:

$$T_c = 1 / \text{Larmor}$$

Como normalmente se trabaja con disoluciones diluidas de moléculas de bajo peso molecular, y en disolventes poco viscosos, la movilidad de las moléculas es muy grande, pero un aumento de la movilidad (como un aumento de la temperatura), hará que las señales se estrechen debido a que T_1 aumentará.

En el caso de macromolecular o disoluciones viscosas, un aumento de la temperatura provocará un ensanchamiento de los picos porque se produce una disminución de T_1 .

Este comportamiento se ilustra en la siguiente representación:



FACTORES DE LOS QUE DEPENDE T1:

T1 depende del número y posición relativa de núcleos con propiedades magnéticas que rodean al núcleo observado, este hecho se ilustra en la siguiente ecuación:

$$(1/T1)_{DD} = (\hbar/2) A B r_{AB}^{-6} N_B T_c$$

Donde A es el núcleo observado y B su núcleo vecino con propiedades magnéticas, r es la distancia entre ellos y NB el número de vecinos.

Esta ecuación permite por ejemplo la diferenciación entre metinos, metilos y metilenos, ya que según el grupo de vecinos T1 tomará un valor mayor o menor. Gracias a esta expresión sabemos que el metilo tendrá un valor menor de T1.

Esto es aplicable de igual forma al carbono 13.

Otro factor que influye en T1 es el tamaño molecular, cuanto menor es una molécula tiene mayor movilidad, por tanto su valor de T1 aumentará.

En el caso de cadenas lineales, la movilidad aumenta cuanto más en los extremos estemos (debido a la rotación de todos los enlaces), por tanto T1 aumentará del interior al exterior de la cadena.

Estos hechos permiten por ejemplo la diferenciación entre isómeros, o saber si existen agregaciones moleculares como dimerizaciones.

MECANISMO DE RELAJACIÓN PARAMAGNÉTICO:

Este mecanismo se produce cuando tenemos en la muestra sustancias paramagnéticas, tales como compuestos organometálicos en los que el elemento metálico tenga electrones desapareados. Los electrones pueden verse como un campo magnético de igual forma que lo hemos hecho con los núcleos, solo que más intensos.

Los electrones se mueven solidarios a la molécula a la que pertenecen, y en este movimiento se origina la aparición de campos magnéticos.

Estos campos tendrán componentes en el plano xy, y si se da la casualidad de que la frecuencia que poseen esta cercana a la frecuencia de Larmor se producirá relajación por este mecanismo.

Un ejemplo muy importante de este fenómeno es el producido por el **oxígeno molecular**, que al ser una sustancia paramagnética disminuirá tanto el valor de T1 como el de T2, como consecuencia se produce un ensanchamiento en la señal y una disminución de la intensidad de la misma.

Normalmente este efecto pasa desapercibido, ya que se tienen concentraciones muy bajas de O2 disuelto en la muestra. Sin embargo si se quiere afinar mucho (cálculos de constantes de acoplamiento pequeñas por ejemplo) sería necesaria una previa desgasificación de la muestra.

NOTA: T2 es el *tiempo de relajación transversal*. Es la inversa de la constante de velocidad del proceso de desaparición de la magnetización transversal cuando cesa la condición de resonancia.

Otro ejemplo y precaución importante desde el punto de vista experimental, es que si existen limaduras de espátula, la señal puede incluso dejar de verse.

MECANISMO DE RELAJACIÓN CUADRUPOLAR:

Este mecanismo es el único que no requiere de campos magnéticos sino de interacciones eléctricas para que se produzca la relajación.

Como su propio nombre indica, va a ser operativo para núcleos cuadrupolares y como la mayoría de los núcleos lo son, esto va a ser un gran inconveniente.

NOTA: Los *núcleos cuadrupolares* son aquellos para los que $I \geq 1$. todos ellos poseen un momento eléctrico nuclear cuadrupolar, lo que significa que no son esféricos, o mejor dicho, que su distribución de cargas no es esférica.

Como la nube electrónica del núcleo es un cuadrupolo, crea un campo eléctrico E. Como ya hemos dicho, los electrones se mueven solidarios a la molécula, lo que crea que los núcleos cambien de orientación.

La nube electrónica se mueve, y se produce atracción electrostática entre E y el núcleo se produce este volteo (interacción entre campos eléctricos).

Este mecanismo será tanto mas efectivo cuanto mayor sea el momento eléctrico cuadrupolar (Q) del núcleo en cuestión:

Si ! $Q \propto T1$!

A igual valor de Q al ! $E \propto T1$

ALGUNOS VALORES ÚTILES DEL MOMENTO CUADRUPOLAR:

NUCLEO	I	Q (e 10 ⁻²⁸ m ²)
2H	1	0,003
10B	3	0,111
11B	3/2	0,036

14N	1	0,02
17O	5/2	-0,004

Vemos que para el deuterio el valor del momento cuadrupolar es el mas pequeño que hay, lo que va a traducirse en que este mecanismo de relajación cuadrupolar será muy pequeño para este núcleo, llegando incluso a no afectar al resultado del espectro.

Los halógenos también presentan momento cuadrupolar, pero en este caso va a ser bastante elevado (exceptuando el flúor), lo que producirá rápidos cambios de orientación, lo que conllevará a que T1 sea muy corto, la señal por tanto se hará tan ancha que el estudio de estos núcleos en condiciones normales carece de interés a pesar de que poseen propiedades magnéticas. (Existen otras técnicas específicas para su estudio).

Entre estos dos casos extremos nos encontramos con el 14N. En este caso todo va a depender de la nube electrónica (campo eléctrico).

- Si la nube tiene simetría tetraédrica el valor del campo eléctrico va a ser igual a cero, por lo que no va a ser efectivo este mecanismo a pesar de que este núcleo sea un núcleo cuadrupolar. (Esto pasará con otros núcleos siempre que la simetría sea esférica).
- En el momento que destruyamos la simetría, el mecanismo cuadrupolar se hace efectivo, lo que se traduce en que no se observa la señal del 14N en el canal de 14N y no veríamos su acoplamiento con el protón si se radia en el canal de protón. (Esta es la razón de que en las aminas no se vea el acoplamiento).

MECANISMO DE ANISOTROPÍA MAGNÉTICA:

Para explicar este mecanismo se parte de que los enlaces son magnéticamente anisotrópicos, es decir, la susceptibilidad magnética depende del campo magnético B0 aplicado.

De esta forma, si el eje del enlace es paralelo a B0 la susceptibilidad es igual a cero. Pero si el eje del enlace es perpendicular a B0, la susceptibilidad magnética será menor que la unidad, es decir; diamagnético. Se introduce un nuevo campo Bi que será antiparalelo a B0.

Como los enlaces se encuentran en movimiento, de ellos se va a generar un campo magnético alternativo que también se va a ir moviendo.

Estos campos debidos a la anisotropía magnética de enlace, pueden adquirir componentes rotacionales a la frecuencia de Larmor, propiciando por tanto los cambios de orientación.

Este mecanismo es muy importante para compuestos organometálicos, donde debido a su alta efectividad se ve en el espectro con las líneas muy ensanchadas.

Este ensanchamiento va a ser función del campo aplicado, a mayor B0 mas grande en valor absoluto será la susceptibilidad, lo que hará que el mecanismo se haga mas efectivo.

MECANISMO DE RELAJACIÓN DE T1 ESCALAR:

Como ya se ha visto, los núcleos cuadrupolares se relajan longitudinalmente con mucha facilidad, lo que significa que se cambia la orientación del núcleo.

Un núcleo es un campo magnético, que en su cambio de orientación puede generar campos magnéticos rotacionales que inducen el mecanismo de relajación de otros núcleos.

Luego, el hecho de tener unido un elemento cuadrupolar puede hacer que el núcleo se relaje por este mecanismo.

Existe un óptimo para que este mecanismo sea efectivo, y es cuando la frecuencia de volteo del núcleo cuadrupolar es parecida a la frecuencia de resonancia del núcleo observado (el unido al núcleo cuadrupolar).

En la práctica este mecanismo es solo relevante en el caso de carbonos unidos a bromo.

RESUMEN: