

Q & A

Ressonância Magnética Nuclear

- Em todas as referências tem-se que há uma população de núcleos já num estado excitado em anti-spin. Esses núcleos não são excitados no RMN, certo? Mas eles não liberam, naturalmente, a energia quando decaem pro estado menos energético? Isso não influencia em nada?

Exato, como a energia para passar ao estado excitado é muito baixa sempre terá uma porção desses núcleos que ocuparão lugares no estado excitado. Aí vem o papel do fluxo magnético, quanto maior a energia desse fluxo magnético, maior será a diferença entre os estados fundamental e excitado. Assim, uma quantidade menor de núcleos estará no estado excitado. Esses núcleos como já tem a energia suficiente para estar lá, não absorvem a energia de da RF de excitação. Se eles decaírem para o estado fundamental, sim haverá liberação de energia.

Agora como isso influencia na técnica, cabe umas explicações iniciais. Pela lei de exclusão da mecânica quântica, há um número definido de posições que podem ser ocupadas no estado excitado, há uma restrição ao número de núcleos que podem ser excitados. Assim, nas condições normais com o campo magnético da terra a diferença é tão pequena que os núcleos trocam espontaneamente de estado. Você deve imaginar como no equilíbrio de uma reação, a medida que a força do fluxo aumenta há uma maior separação entre os estados e a maior parte dos núcleos permanece no estado fundamental, seria como deslocar uma reação para os reagentes. Dessa maneira, quanto maior a potência do magneto mais espaços são liberados no estado excitado, fazendo com que o número de núcleos que pode ser excitado aumente. Esse efeito aumenta a sensibilidade do aparelho, isto é, vamos de precisar de uma quantidade menor de amostra para registrar o espectro.

Por outro lado, como o registro dos espectro é pulsado, registramos uma sequência de espectros e somamos, precisamos ter certeza que todos os núcleos excitados voltem ao estado fundamental para receber um novo pulso, os que estavam lá não vão contar, por se tratar de um equilíbrio, sempre haverá a mesma proporção de núcleos no estado excitado/estado fundamental. Como cada núcleo tem um tempo de relaxação diferente, é necessário dar um tempo entre os pulsos para ter certeza que todos os tipos tenham voltado ao estado fundamental. No caso do Hidrogênio, o tempo de relaxação é muito rápido (na ordem de milissegundos) e não difere muito entre os tipos de hidrogênio, isto é, a quem ele está ligado. Já no caso do carbono, os tempos de relação são maiores e há uma grande diferença entre os tipos de carbono, CH₃, CH₂, CH e C, sendo maior para os carbonos quaternários podendo chegar na ordem de alguns minutos. Se você já viu um espectro de ¹³C deve ter reparado que os sinais dos carbonos quaternários são bem menores que dos outros tipos de carbono. Isso ocorre porque os intervalos entre os pulsos não foram suficientes para todos os núcleos desse tipo.

Então depois de explicar todo o contexto, a resposta direta para sua pergunta será que esses fatos irão influenciar na sensibilidade e no tempo de aquisição do espectro.

- Só pra ver se eu entendi: todos os átomos são expostos a um mesmo campo magnético B_0 , e aí, os núcleos mais protegidos por elétrons absorvem menos energia desse campo, por isso aparecem em frequências menores. Certo?

Não exatamente, tem um conceito errado na sua formulação. A energia que é absorvida para passar ao estado excitado é proveniente de uma Rádio frequência externa, o campo magnético serve para estabelecer a diferença energética entre os estados. Assim, os núcleos que estão mais cobertos de elétrons têm um campo magnético extra originado do movimento dos elétrons que irá somar ao campo externo absorvendo em frequências maiores (mais energia), os núcleos mais expostos vão ter uma influência menor do campo magnético dos elétrons absorvendo em energias menores. Se você ver a escala do RMN ela vai da direita para esquerda, sendo o Zero considerada a frequência de absorção do hidrogênio com a camada eletrônica o menos afetada (que é medida com o TMS) o "delta" vai subindo mas é a diferença em partes por milhão do desvio da frequência original.

- Eu lembro de fazer alguns RMNs na IC e que neles o hidrogênio das aminas simplesmente não aparecia. Não achei nenhuma menção específica a isso, e meus colegas falavam que a amina

Sim hidrogênios de aminas, álcoois e ácidos são intercambiáveis, caso no RMN vc use solventes próticos deuterados (Metanol, água, etc.) acontece a troca. No caso do clorofórmio deuterado vai depender da qualidade e idade, pois esse solvente degrada liberando HCl troca hidrogênio, quanto mais velho mais HCl. Por isso, com esse solvente às vezes acontece a troca outras não. Inclusive, quando se quer ter certeza de que um sinal é de um H trocável se coloca algumas gotas de água deuterada no tubo e o sinal desaparece.

Nesses compostos, quando em soluções. há sempre um equilíbrio entre a forma ligada e dissociada do hidrogênio. Um equilíbrio ácido-base. Uma auto ionização, como na água. Que muda de constante com o deutério, sua força de ligação é diferente. Veja a equação no IV, a massa reduzida muda.

- Quando eu observo o espectro de RMN, os deslocamentos são em ppm. Isso quer dizer que a diferença de energia entre os dois estados dos prótons é 1 parte por milhão do que?

A diferença não é entre os dois estados dos prótons. Seria em partes por milhão da frequência onde absorve o núcleo de hidrogênio mais blindado (o zero), por exemplo, na FCF o aparelho é de 300 MHz, certo? Isso quer dizer que o magneto naquele aparelho faz com que a absorção do núcleo do hidrogênio seja em 200 MHz para as mudanças de estado. Então se um núcleo absorve em 2 ppm quer dizer que ele se diferencia em 2 partes por milhão da frequência base do hidrogênio. Nos slides tem a fórmula de como calcular.

Como a RMN de Hidrogênio foi a primeira a ser usada os aparelhos são denominados segundo a frequência de absorção desse nuclídeo, em função da potência do magneto, sendo portanto 100, 200, 300, 400 MHz e assim vai

Lembrete: ver a primeira pergunta sobre a blindagem. É esse o efeito. Diminui a frequência dessa ordem.