

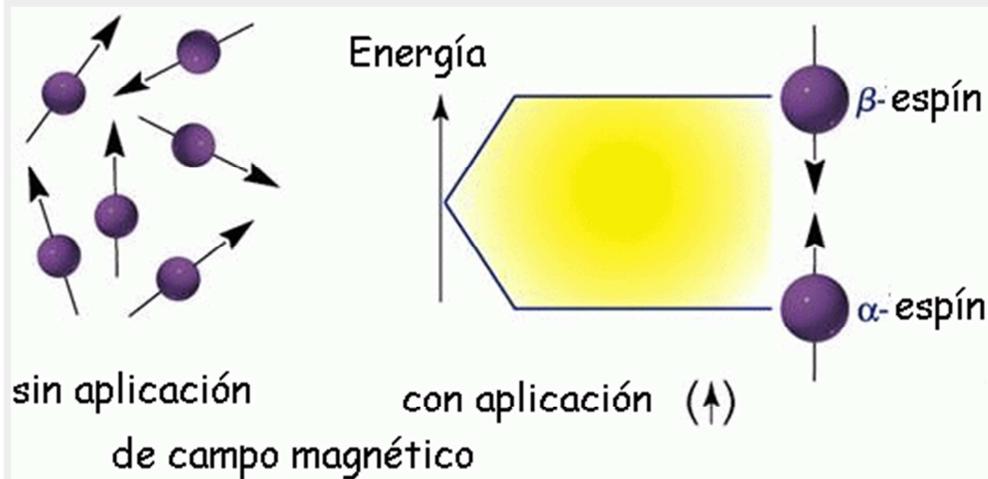
## Elucidación estructural: Resonancia Magnética Nuclear (Introducción)

Antes de comenzar a entender el fenómeno de la Resonancia magnética debemos considerar cuales son las propiedades que poseen los núcleos atómicos y que hacen que aparezca dicho fenómeno. Los núcleos poseen dos tipos de propiedades reseñables:

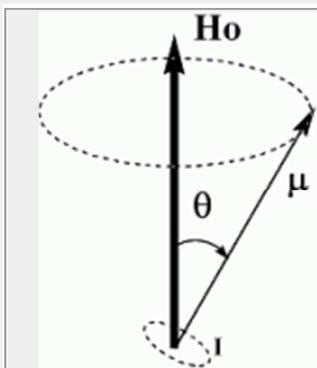
**Propiedades mecánicas**, que podemos imaginar suponiendo un símil planetario: El **momento angular** que se debe al movimiento de los núcleos en torno a un punto dado y el **espín nuclear** ( $I$ ) que se debe al movimiento rotacional de los mismos y depende de la relación carga/masa del mismo.

**Propiedades eléctricas**: Poseen una **carga eléctrica**; un **Momento magnético** ( $\mu$ ) ocasionado por el movimiento rotacional de cualquier cuerpo cargado eléctricamente y un **Momento cuadrupolar** debido a la distribución no uniforme de una carga sobre una superficie y que aparece cuando el núcleo no es absolutamente esférico.

Cuando consideramos una muestra formada por muchos núcleos los momentos de dichos núcleos tendrán una distribución aleatoria o al azar; sin embargo si sometemos dichos núcleos a un campo magnético estos tenderán a orientarse en él (imaginemos que los núcleos son similares a pequeños imanes) (ver figura) y tendrán dos posibles estados o bien alineados con él (estado  $\alpha$ , más estable o de menor energía) o bien opuestos a él (estado  $\beta$ , menos estable o de mayor energía).



En realidad no es que los momentos magnéticos estén alineados con el campo magnético sino que precesionan o giran (como si fuesen un trompo) en torno a la dirección marcada por él y además lo hacen no con cualquier velocidad sino con una que depende de la naturaleza del núcleo y la fuerza del campo y que viene cuantificada por la Ecuación de Larmor, que puede ser expresada de diferentes formas:



$$\omega_0 = \gamma \cdot H_0$$

y como:  $\omega_0 = 2 \cdot \pi \cdot \nu_0$  y

$$\gamma = 2 \cdot \pi \cdot \nu / I \cdot h$$

tendremos:  $h \cdot \nu_0 = \nu \cdot H_0 / I$

$$\nu_0 = \gamma \cdot H_0 / 2 \cdot \pi$$

en esta expresión  $h \cdot \nu_0$  tiene unidades de energía y equivaldría a decir que cuando el núcleo se somete a un campo magnético  $H_0$ , se produce una absorción de energía cuando la frecuencia de la radiación es igual a  $\nu_0$ , en ese momento se dice que está en resonancia. Esa energía resulta estar en la zona de las radiofrecuencias:  $\nu_0$  en MHz (106 Hz) y depende de la intensidad del campo aplicado,  $H_0$ . Así para el Hidrógeno-1 a un campo  $H_0$  de 14000 Gauss (1.40 Teslas), la frecuencia de resonancia sería de 60 MHz, lo que equivale a una energía de 0.0057 cal/mol.

Se nos plantean dos cuestiones inmediatamente:

1) ¿Tienen todos los núcleos una señal de resonancia característica o es la misma para todos ellos?

2) De no ser así ¿es del mismo orden de magnitud su frecuencia?

La respuesta a la primera cuestión es NO, no todos los núcleos van a poseer una frecuencia de resonancia característica cuando se someten a un campo magnético, solo la tendrán aquellos que tengan bien el número atómico, bien el número másico, o ambos con valor impar. Aquellos que posean ambos par, no tendrán señal de resonancia, tal y como se esquematiza en la siguiente tabla:

Nº MÁSCICO	Nº ATÓMICO	SEÑAL RMN	EJEMPLOS
PAR	PAR	<b>NO</b>	$^{12}\text{C}_6, ^{16}\text{O}_8$
PAR	IMPAR	<b>SI</b>	$^2\text{H}_1, ^{10}\text{B}_5, ^{14}\text{N}_7$
IMPAR	PAR	<b>SI</b>	$^{13}\text{C}_6, ^{17}\text{O}_8$
IMPAR	IMPAR	<b>SI</b>	$^1\text{H}_1, ^{11}\text{B}_5, ^{15}\text{N}_7$

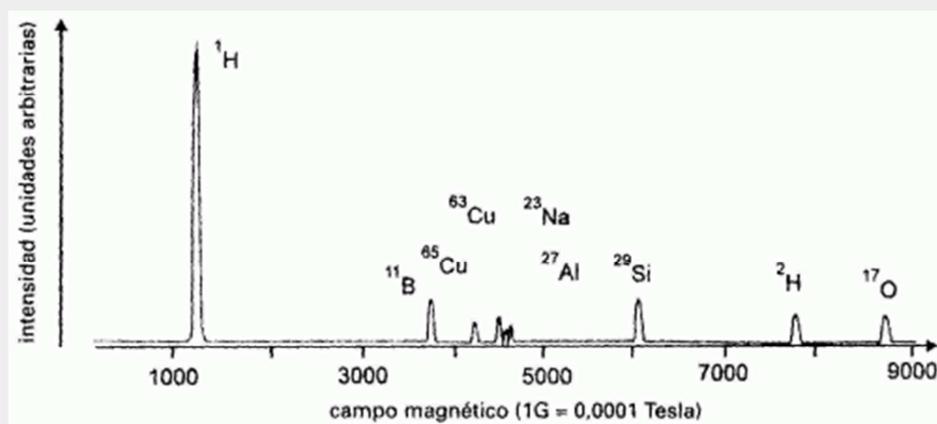
La respuesta a la segunda cuestión es SI, todos aquellos núcleos que cumplan la condición anterior poseen una señal de RMN característica cuando se someten a un campo magnético ( $H_0$ ), la frecuencia de dicha señal dependerá de las características físicas del núcleo en cuestión y la sensibilidad relativa dependerá de la abundancia natural de dicho núcleo.

En la siguiente Tabla se muestran los núcleos de mayor interés y sus frecuencias de resonancia a 10000 Gauss:

Núcleo	Abundancia Natural (%)	Espín	Momento Magnético (mag.nuc)	Frecuencia RMN (MHz)*	Sensibilidad Relativa	Cte. $\gamma \cdot 10^8$ (SI)
--------	------------------------	-------	-----------------------------	-----------------------	-----------------------	-------------------------------

$^1\text{H}_1$	99.9844	1/2	2.79268	42.5759	1.000	2.6752
$^2\text{H}_1$	0.0156	1	0.857386	6.53566	0.00964	0.4107
$^7\text{Li}_3$	92.57	3/2	3.2560	16.547		
$^9\text{Be}_4$	100	3/2	-1.1773	5.983		
$^{10}\text{B}_5$	18.83	3	1.8005	4.575	0.0199	0.2875
$^{11}\text{B}_5$	81.17	3/2	2.6880	13.660	0.165	0.8583
$^{13}\text{C}_6$	1.108	1/2	0.70220	10.705	0.159	0.6726
$^{14}\text{N}_7$	99.635	1	0.40358	3.076	0.00101	0.1933
$^{15}\text{N}_7$	0.365	1/2	-0.28304	4.315	0.00104	-0.271
$^{17}\text{O}_8$	0.037	5/2	-1.8930	5.772		
$^{19}\text{F}_9$	100	1/2	2.6273	40.055	0.834	2.5167
$^{23}\text{Na}_{11}$	100	3/2	2.2161	11.262		
$^{25}\text{Mg}_{12}$	10.05	5/2	-0.85471	2.606		
$^{27}\text{Al}_{13}$	100	5/2	3.6385	11.094		
$^{29}\text{Si}_{14}$	4.70	1/2	-0.55477	8.458	0.0785	-0.532
$^{31}\text{P}_{15}$	100	1/2	1.1305	17.236	0.0664	1.0829
$^{33}\text{S}_{16}$	0.74	3/2	0.64274	3.266		
$^{35}\text{Cl}_{17}$	75.4	3/2	0.82091	4.172		
$^{37}\text{Cl}_{17}$	24.6	3/2	0.68330	3.472		
$^{39}\text{K}_{19}$	93.08	3/2	0.39094	1.987		
$^{79}\text{Br}$	50.57	3/2	2.0991	10.667		
$^{81}\text{Br}$	49.43	3/2	2.2626	11.499		
$e^-$	-	1/2	-1836	28024.6		

De los datos que se muestran en dicha tabla debemos destacar la frecuencia de resonancia y el número de espín (ambas columnas en rojo) y en azul aquellos núcleos de mayor utilidad para los químicos orgánicos: C, H, F y P, y de ellos realmente útil solo son el  $^1\text{H}$  y el  $^{13}\text{C}$  (y éste con la limitación de ser el isótopo minoritario del carbono y tener por tanto una sensibilidad pequeña), pues el F y P solo aparecen esporádicamente en los compuestos orgánicos. Pero cabe preguntarse el sentido de utilidad de la RMN, pues por lo visto hasta ahora esta técnica solo serviría para realizar una especie de análisis elemental de isótopos de una muestra, como por ejemplo se muestra en el espectro de una muestra de agua contenida en un tubo de borosilicato en la siguiente figura:

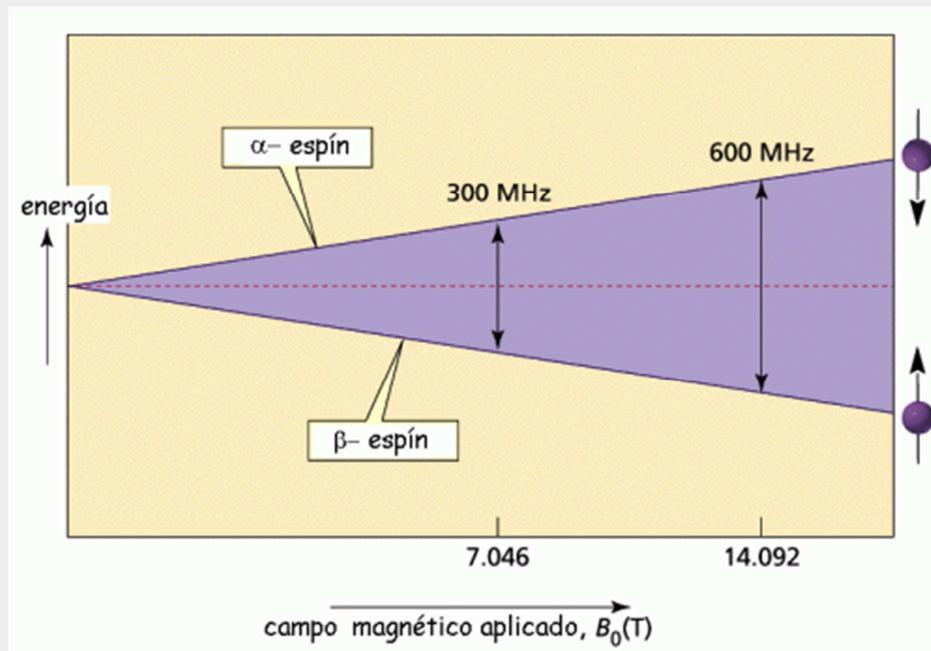


Una cuestión adicional e independiente de la "posible utilidad de la técnica", es la cuestión de la sensibilidad de la misma. Como se ha comentado con anterioridad la energía implicada en el experimento de la resonancia es muy

pequeña (del orden de las milésimas de cal/mol), por lo cual la diferencia de población entre los dos niveles de energía implicados en esa absorción será muy pequeña: para un  $H_0$  de 9400 Gauss y a temperatura ambiente, la relación de poblaciones entre ambos niveles según la ecuación de Boltzmann será:

$$N^\alpha/N^\beta = e^{-2\mu H_0/KT} = 1.0000066$$

Lo que traducido a términos comprensibles viene a indicar que de cada dos millones de núcleos solo absorberían radiación 6 de ellos. Con el fin de aumentar algo dicha sensibilidad se utilizan fuertes campos magnéticos, pues cuanto mayor es  $H_0$  mayor es la frecuencia de resonancia (y por tanto la diferencia de energía) y también la diferencia de poblaciones entre los estados de spin:



La siguiente cuestión en plantearnos es *¿cómo se puede obtener un espectro de resonancia magnética nuclear de una muestra?*

Para ello necesitaremos en primer lugar una muestra contenida en un recipiente, generalmente un tubo de vidrio de unas determinadas cualidades y características; seguidamente necesitaremos un campo magnético en el que introducir dicha muestra, es decir un imán, los primeros fueron imanes convencionales (un núcleo de hierro dulce y una bobina enrollada en torno a él), pero desde mediados de los 60 se suelen utilizar superconductores que son más fáciles de fabricar y alcanzan campos mucho más intensos; a continuación, y puesto que la absorción de energía en la RMN correspondía a la longitud de onda de las radiofrecuencias, necesitaremos un emisor de radiofrecuencias con el que irradiar dicha muestra y con el fin de observar si se ha producido absorción necesitaremos también un receptor de las mismas y un detector para comparar dichas radiaciones. Finalmente necesitaremos un ordenador que convierta las ondas observadas en un espectro de RMN interpretable.

