

APLICACIONES DE LA RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN) DE NÚCLEOS POCO FRECUENTES

Santos, Leandro N.; Della Vecchia, Miguel; Rillo, Sergio; Galetti, Mariana; Vigliocco Fabián; López, Eduardo E.

INTI Química – Lab. Productos Industriales Sintéticos
santos@inti.gov.ar

OBJETIVO

Desde su origen en 1946 con los experimentos de F. Bloch y E. M. Purcell, la Resonancia Magnética Nuclear (RMN) ha visto incrementar su aplicación a casi todas las ciencias como física, química, biología, geología, ciencias de los materiales, medicina. Gracias a los avances tecnológicos en materiales superconductores y física de radiofrecuencias, se ha posibilitado obtener excelentes niveles de sensibilidad y resolución aún para núcleos con baja receptividad.

Su principal aplicación es la determinación de estructuras de los compuestos orgánicos, aunque su campo de aplicación también abarca actualmente estudios cinéticos, dinámicos y determinaciones cuantitativas. Los núcleos más usados son ^1H , ^{13}C , y ^{15}N por ser los de mayor presencia en las especies orgánicas, pero existen muchos más núcleos susceptibles de ser detectados por RMN.

En este trabajo, y por primera vez en el INTI, distintas muestras son excitadas con pulsos de diferentes radiofrecuencias, para observar núcleos como ^{19}F , ^{29}Si , ^{11}B y ^{31}P , permitiendo confirmar estructuras químicas de diferentes compuestos que contienen a dichos elementos, identificar mezclas de siliconas, fosfolípidos en emulsiones, aditivos fosforados en polímeros, determinar isómeros, etc.

También se determina la pureza de distintas sustancias a través de RMN de estos núcleos poco habituales.

DESCRIPCIÓN

El instrumental utilizado consiste en un espectrómetro de RMN Bruker Avance DPX400 que opera a 9,4 Tesla y está equipado con una sonda de banda ancha (Bbi) y permite excitar un intervalo amplio de radiofrecuencias (*Figura 1*).

Para cada núcleo a estudiar se determinaron las diferentes propiedades nucleares (rango de excitación, tiempo de relajación, duración del pulso de excitación, atenuación del pulso, etc.).

Las muestras se disolvieron en los solventes deuterados adecuados y se registraron los espectros de RMN con una secuencia de pulso *zg* (adquisición sin desacople) modificando los parámetros de adquisición, según el núcleo correspondiente. En todos los

casos se trabajó a una temperatura de 25 °C. Los parámetros más relevantes de adquisición se detallan en la Tabla 1:

Núcleo	Frecuencia de Larmor (MHz)	SW (Hz) Ancho espectral	P1 (μs) Duración del pulso	D1 (s) Tiempo espera entre pulsos
^{11}B	128.378	79328.4	7.5	1
^{19}F	376.498	75187.9	15	1
^{29}Si	79.495	31847.1	10	5
^{31}P	161.976	64935.0	7	2

Tabla 1: Parámetros instrumentales principales

El software utilizado fue TOPSpin 1.3



Figura 1: Espectrómetro de RMN 400MHz

RESULTADOS

Como se observa en las figuras, los espectros RMN de estos núcleos presentan pocas señales debido a los pocos núcleos existentes en cada molécula. Los espectros obtenidos permitieron verificar la estructura y obtener la pureza de un principio activo del que no se dispone de material de referencia a través de ^{19}F RMN (*Figura 2*); detectar la presencia de sílice en una formulación de sellador siliconado (*Figura 3*); verificar la presencia de aditivos fosforados en una matriz de un polímero acrílico (*Figura 4*) y controlar la calidad de un reactivo borado (*Figura 5*).

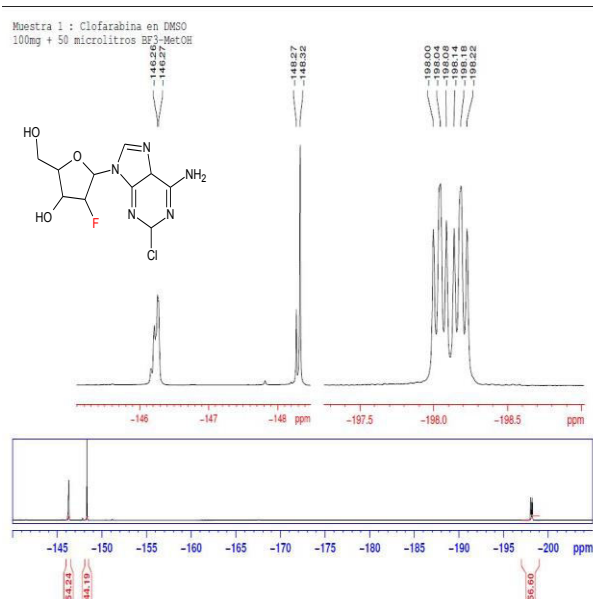


Figura 2: ¹⁹F RMN de Clorofabina, se observa la estructura del principio activo, y las señales que se consideraron para la determinación cuantitativa.

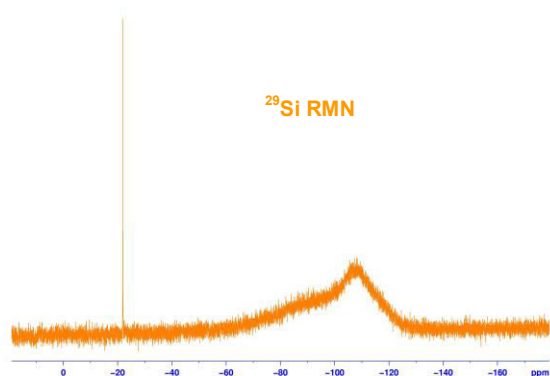


Figura 3: ²⁹Si RMN, sellador siliconado con SiO₂

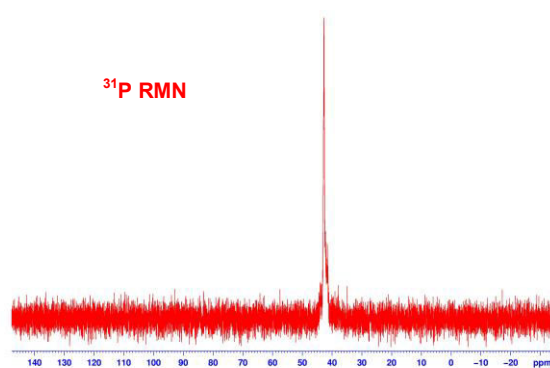


Figura 4: ³¹P RMN de un polímero acrílico con un aditivo fosforado.

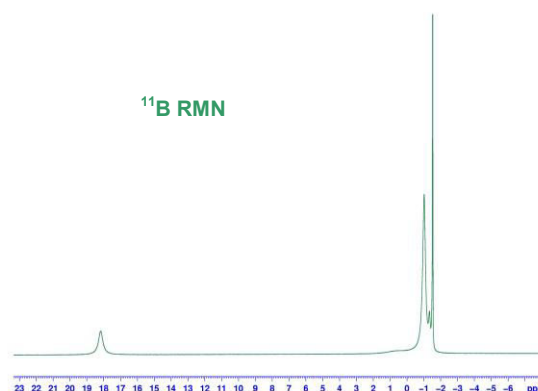


Figura 5: ¹¹B RMN de BF₃

CONCLUSIONES

El estudio de estos núcleos ofrece una gran ventaja, ya que los espectros obtenidos son mas sencillos debido a que prácticamente no hay interferencias de otros compuestos, poseen menos señales, mejor resolución por usar un ancho espectral muy amplio y con niveles de sensibilidad adecuados, pudiendo por lo tanto realizarse determinaciones tanto cualitativas como cuantitativas.

Los resultados de este trabajo, autogenerado debido a una falencia detectada en el sector industrial, permitieron a diferentes PYMES, optimizar su proceso productivo o bien evaluar mejor a sus proveedores.

BIBLIOGRAFIA

Du, F., He, W., Liu, H., Liu, X., Wang, Y., Wu, Y., Zhao, X. (2006). Quantitative ¹⁹F NMR method validation and application to the quantitative analysis of a fluoro-polyphosphates mixture. Journal of Fluorine Chemistry, 127, 809-815.

Stanley, P.D., (2002). The Handbook of Environmental Chemistry Vol. 3, Part N Organofluorines, Chapter 1. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

López Ortiz, F. Espectroscopía de otros núcleos. Universidad de Almería, Área de Química Orgánica.