

PROGRAMA DE COMPUTACION PARA EL CALCULO DEL TIEMPO DE RELAJACION EN RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

A. Alvarez,¹ M. Díaz,¹ M. Vélez,² C. Díaz¹ y E. Reguera¹

¹Centro Nacional de Investigaciones Científicas (CENIC)

Recibido: 15 de Enero de 1991

ABSTRACT. Spin-lattice relaxation time T_1 is an important parameter in Magnetic Resonance Spectroscopy. It gives the information about the structure and the dynamics of different organic compounds. The present paper shows a PASCAL program that allows the calculation and interpretation of the spin-lattice relaxation time T_1 , the dipole-dipole and spin rotation contributions, as well as values Nuclear Overhauser Enhancement effect. It also offers the possibility to perform statistical calculation, 5th order polynomial functions evaluation, solving of multivariate functions of up to 5 independent variables and test of analytical curves.

RESUMEN. El tiempo de relajación spin-retículo T_1 es un parámetro importante en la espectrometría de resonancia magnética nuclear (RMN), que brinda información sobre la estructura y dinámica de los diferentes compuestos orgánicos. En el presente trabajo, se presenta un programa escrito en PASCAL para el cálculo e interpretación de los tiempos de relajación spin-retículo T_1 . Este también calcula las contribuciones dipolo-dipolo y de rotación del spin, al igual que el efecto de enriquecimiento nuclear de Overhauser (ENO). Además, el programa brinda la posibilidad del cálculo estadístico, la evaluación de las funciones polinómicas de hasta quinto orden, funciones de hasta 5 variables independientes y evaluaciones de curvas analíticas.

INTRODUCCION

La medición del tiempo de relajación spin-retículo T_1 es un parámetro importante en la espectrometría de resonancia magnética nuclear (RMN), para la elucidación estructural de compuestos orgánicos. Dependiendo de los alrededores químicos de un núcleo de una molécula (1) y de su movimiento, existen 5 mecanismos que pueden contribuir a la relajación spin-retículo. De ellos, las contribuciones dipolo-dipolo internuclear y de rotación del spin, son las más importantes para los carbonos protonados.

Debido al movimiento molecular, la rotación de los enlaces C-H es muy rápida y las orientaciones de los espines de los átomos de ^1H y ^{13}C relativas al campo externo B_0 cambian constantemente. Los protones transfieren su energía de excitación al retículo por interacción dipolo-dipolo internuclear y fuerzan la relajación de los átomos de ^{13}C aumentando la población en el estado de spin más favorecido energéticamente. Las intensidades de las señales en el espectro desacoplado de protones aumentan por este efecto, lo cual se conoce como efecto de enriquecimiento nuclear de Overhauser (ENO). Para pequeñas moléculas simétricas o núcleos de ^{13}C no protonados, el mecanismo de rotación de spin es el predominante.

Para la medición de T_1 se utilizan fundamentalmente los métodos de recuperación por inversión (RI), recuperación por saturación (RS) y saturación progresiva. (2) Los espectros obtenidos por estos métodos son altamente dependientes de las secuencias de pulsos utilizados para irradiar la muestra, así como del intervalo entre los pulsos.

El objetivo del presente trabajo consistió en elaborar un programa escrito en PASCAL para el cálculo e interpretación de los tiempos de relajación spin-retículo que permite calcular el valor de T_1 a partir de las intensidades de los espectros en el equipo de RMN, tanto por el método RI como por el RS. Este programa también calcula las contribuciones dipolo-dipolo (dd) y de rotación del spin (re), al igual que la magnitud del efecto ENO(7).

MATERIALES Y METODOS

El cálculo de los tiempos de relajación utiliza el valor de las intensidades de cada señal de los diferentes espectros de RMN. Las secuencias de irradiación consisten en la generación de 2 pulsos consecutivos a π y $\pi/2$ para el método RI y de π y $\pi/2$ para el método RS, separados por un intervalo de tiempo $PI(t)$. Las señales se adquieren después del segundo pulso. De cada muestra se registran hasta 20 espectros con diferentes intervalos entre los pulsos, tales que $t_1 < t_2 < t_3 < \dots < t_n$.

Para la realización del programa se utilizó una microcomputadora NEC PC-9801 M2 con coprocesador aritmético. El sistema operativo empleado fue USCD-Pecan con definición de disco virtual RAM para cargar el sistema, compilar y ejecutar directamente en memoria, lo cual reduce considerablemente el tiempo de ejecución.

Para la implementación del programa desarrollado, denominado RMN- T_1 , se utilizaron diferentes módulos (Units) creados para: el tratamiento de la entrada de datos (ENTRADEPEC); graficación en pantalla (GRAPHICS) e impresión (HARDCOPY). Se adicionó la posibilidad del cálculo estadístico incluyendo, la evaluación de las funciones polinómicas de hasta quinto orden, funciones de hasta 5 variables independientes y evaluaciones de curvas analíticas.

Los espectros de RMN ^{13}C fueron registrados en un equipo de 90 MHz Modelo FX-90Q de la firma JEOL (Japón).

RESULTADOS Y DISCUSION

Las mediciones y cálculos de los tiempos de relajación se obtienen automáticamente en el equipo de RMN, pero en muchas ocasiones la computadora acoplada a éste, no procesa correctamente el valor de las intensidades del espectro guía, provocando que los resultados sean erróneos. Por esta razón, esto se implementó en el programa desarrollado, utilizando de forma independiente, los valores de intensidad de las señales medidas en el equipo.

La relajación ocurrida durante el intervalo entre los pulsos $PI(t)$ y el vector de magnetización M_i se expresa como:

$$M_i = M_0 [1 - 2 \exp(-t/T_1)] \quad \text{para el método RI (3)}$$

$$M_i = M_0 [1 - \exp(-t/T_1)] \quad \text{para el método RS (3)}$$

de aquí se obtiene:

$$(M_0 - M_i)/2M_0 = \exp(-t/T_1)$$

$$(M_0 - M_i)/M_0 = \exp(-t/T_1)$$

respectivamente, o de forma general:

$$Z = \exp(-t/T_1)$$

donde z se determina experimentalmente para cada método a partir de las intensidades medidas en los espectros, mediante las expresiones:

$$Z_{RI} = (A_{inf} - A_i)/2A_{inf}$$

$$Z_{RS} = (A_{inf} - A_i)/A_{inf}$$