

AGENTES PARAMAGNÉTICOS EM ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR QUANTITATIVA DE ^{13}C : AVALIAÇÃO NOS EFEITOS DO TEMPO DE RELAXAÇÃO EM COMPOSTOS CARBONÍLICOS

Palavras-Chave: RELAXAÇÃO, AGENTES PARAMAGNÉTICOS, COMPOSTOS CARBONILADOS

Autores:

LEONARDO CLAUDIO, IQ, UNICAMP

JOÃO PEDRO BRUSSOLO, IQ, UNICAMP

Prof. Dr. CLAUDIO FRANCISCO TORMENA (orientador), IQ, UNICAMP

INTRODUÇÃO:

Experimentos quantitativos de ^{13}C -RMN realizados a partir da abundância isotópica natural do carbono requerem uma elevada razão sinal/ruído, para que sejam minimizados quaisquer erros durante as medições do efeito isotópico cinético (Kwan et al, 2017).

De acordo com Wei et al. (2021), para que seja possível a relaxação em mais de 99% dos núcleos atômicos, faz-se necessário que o tempo de espera (D_1) entre cada scan possua valores $D_1 \geq 5 \times T_1$, para o núcleo com o maior T_1 , sendo T_1 o tempo de relaxação longitudinal ou spin-rede. Em função de alguns núcleos de ^{13}C apresentarem valor de T_1 da ordem de 60 segundos, os experimentos podem levar cerca de 30 horas para serem concluídos.

A presença de agentes paramagnéticos, como GdCl_3 e $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ permitem a redução nos valores de T_1 em experimentos realizados em solução (Mulder; Tenori; Luchinat, 2019). A fim de otimizar o tempo experimental e investigar os efeitos que esses compostos exercem sobre a relaxação nuclear, neste trabalho, serão avaliadas as diferenças nos valores de T_1 de compostos carbonilados em experimentos conduzidos em solução na ausência e na presença de $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$.

METODOLOGIA:

Os experimentos foram conduzidos utilizando-se soluções de concentração 2 mmol L^{-1} de três compostos carbonilados: acetona, ácido acético e acetato de metila. Empregou-se $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ como agente de relaxação, numa faixa de 0 a 2% (m/m). O volume total das soluções foi de $600 \mu\text{L}$, em solvente deuteroado CDCl_3 .

A sequência de pulso empregada encontra-se disposta na Figura 1.

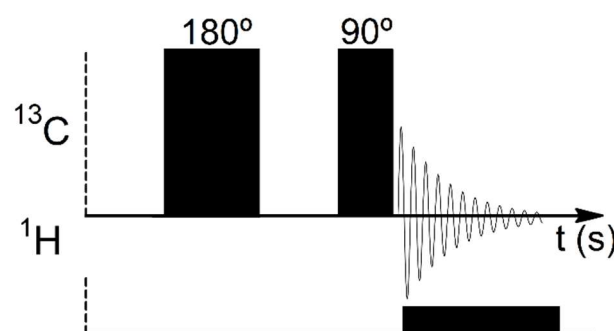


Figura 1: sequência de pulso de espectro de ^{13}C desacoplado empregada.

Os experimentos foram realizados no espectrômetro BRUKER® em uma frequência de campo de 400 MHz. Para a análise dos dados

obtidos, utilizou-se o software TopSpin (BRUKER®), que permitiu a obtenção das informações relativas à variação do tempo de relaxação longitudinal (T_1). O tratamento dos dados foi realizado através do software TopSpin (BRUKER®).

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Inicialmente, experimentos quantitativos de ressonância magnética nuclear (RMNq) foram realizados contendo 2 mmol L^{-1} de cada analito, solubilizados em CDCl_3 . A identificação dos átomos de carbono de cada um deles encontra-se disposta na Figura 2.

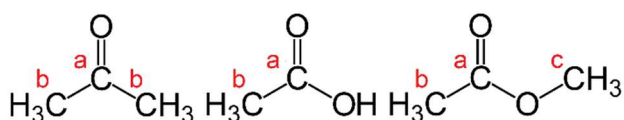


Figura 2: identificação dos átomos de carbono dos analitos analisados.

Os valores obtidos referentes ao tempo de relaxação longitudinal (T_1) em solução do analito sem a adição do agente paramagnético encontram-se dispostos na Tabela 1.

Tabela 1: Tempo de relaxação longitudinal (T_1) para ^{13}C obtido em solução de analito livre de agente paramagnético

Acetona		Ácido acético		Acetato de metila		
a	b	a	b	a	b	c
35,0	18,6	27,8	8,1	49,2	14,1	14,0

O uso de $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$, empregando-se uma faixa de 1 a 2% (m/m), possibilitou uma redução significativa nos valores de T_1 dos átomos de carbono-13 (^{13}C) dos analitos selecionados. A Figura 3 mostra a evolução dos valores de T_1 obtidos conforme a concentração do agente paramagnético elevou-se.

Na presença de 2% de $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$, o tempo de relaxação longitudinal decresce significativamente. A Tabela 2 mostra os valores de T_1 obtidos para os analitos na mencionada faixa de concentração do agente paramagnético.

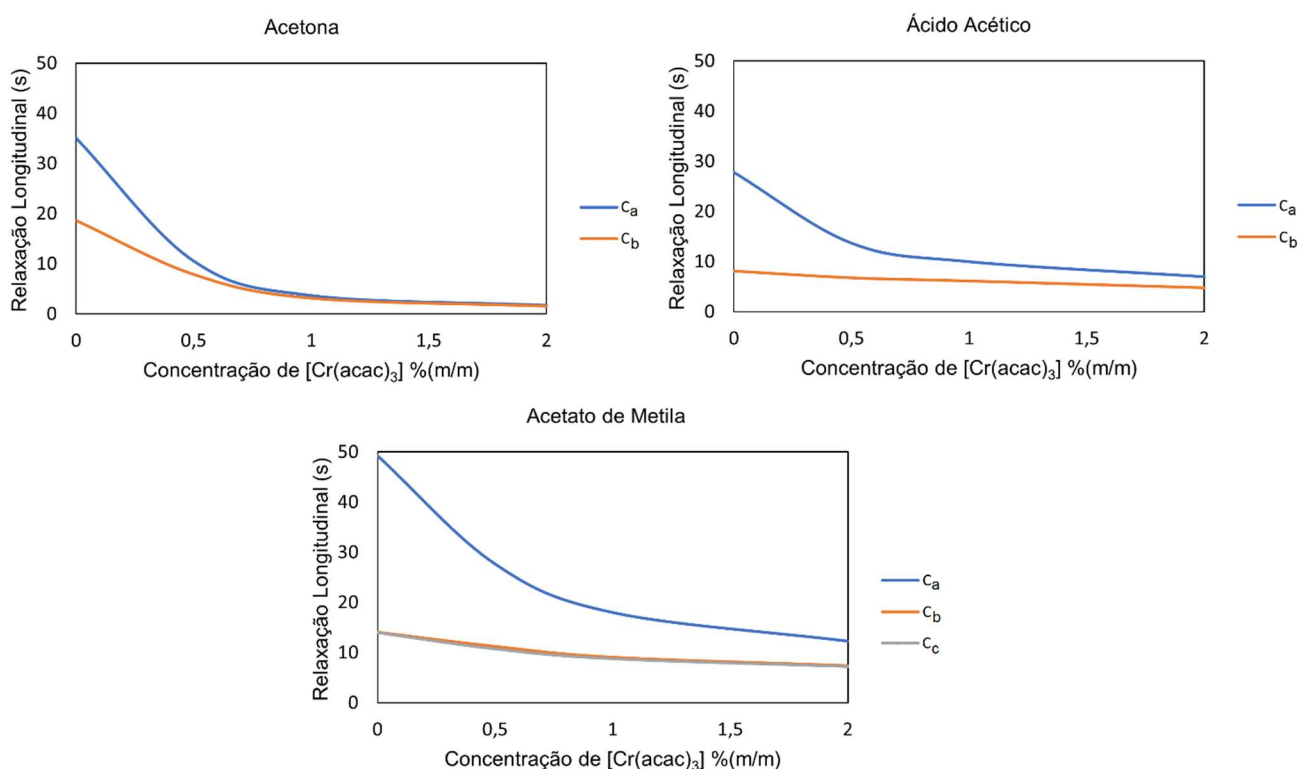


Figura 3: variação de T_1 para os núcleos de ^{13}C dos analitos avaliados na ausência e presença de $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$.

Tabela 2: Tempo de relaxação longitudinal (T_1) para ^{13}C obtido em solução de 2% (m/m) $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$.

Acetona		Ácido acético		Acetato de metila		
a	b	a	b	a	b	c
1,7	1,6	7,0	4,8	12,3	7,4	7,3

Na molécula de acetona, foram observadas reduções de até 95% para o carbono-13 metílico ($^{13}\text{CH}_3$) e de 91% para o átomo de carbono-13 carbonílico ($^{13}\text{C}=\text{O}$). No ácido acético, as reduções foram de 75% para $^{13}\text{CH}_3$ e 41% para $^{13}\text{C}=\text{O}$. Por fim, avaliando-se o acetato de metila, foram registradas reduções de 75% para $^{13}\text{CH}_3$, 48% para $^{13}\text{C}=\text{O}$ e 48% para o átomo de carbono do grupo metoxila (O^{13}CH_3). Em todos os analitos, o efeito de relaxação foi mais intensamente pronunciado no carbono carbonílico ($^{13}\text{C}=\text{O}$).

Esses resultados sugerem que a presença de um agente paramagnético exerce um efeito significativo na relaxação longitudinal dos núcleos de ^{13}C , a partir da complexação do centro metálico com o oxigênio carbonílico. Esse processo promove relaxação dos spins nucleares através de relaxação dipolar.

Considerando-se que o tempo médio de um experimento quantitativo de ^{13}C -RMN leva cerca de 30 horas para ser realizado, utilizando-se um agente de relaxação, pode-se notar uma variação significativa no tempo experimental.

CONCLUSÕES:

O uso de $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ resultou em reduções nos tempos de relaxação longitudinal dos analitos avaliados, permitindo a realização de análises em períodos mais curtos. Além disso, o estudo permite a análise da interação do agente paramagnético com diferentes grupos funcionais.

BIBLIOGRAFIA

KWAN, E. E. et al. Sensitive and accurate ^{13}C kinetic isotope effect measurements enabled by polarization transfer. **Journal of the American Chemical Society**, v. 139, n. 1, p. 43-46, 2017.

WEI, R. et al. Rapid Estimation of T_1 for Quantitative NMR. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 86, n. 13, p. 9023-9029, 2021.

MULDER, F. A. A. ; TENORI, L. ; LUCHINAT, C. Fast and quantitative NMR metabolite analysis afforded by a paramagnetic co-solute. **Angewandte Chemie**, v. 131, n. 43, p. 15427-15430, 2019.