

Tema 15. Espectroscopías de RMN y de RSE de sólidos

15.1. Interacciones nucleares en estado sólido. 15.2. Técnicas de resonancia magnética nuclear de rotación en ángulo mágico. 15.3. Espectroscopía de resonancia de espín electrónico.

15.1. Interacciones nucleares en estado sólido. La espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) en disolución es una de las técnicas más poderosa para la elucidación estructural de compuestos moleculares mediante la caracterización de los desplazamientos químicos, los acoplamientos y las intensidades relativas de los picos de resonancia. A diferencia de los espectros en disolución, los espectros en estado sólido son mucho más anchos en los que se pierde la “alta resolución” que se obtiene en los RMN de líquidos. Al aplicar esta técnica a los sólidos se trata de recuperar la resolución que tienen los espectros en líquidos. Para ello debemos conocer las interacciones nucleares que se discutirán someramente a continuación. Hay que destacar la propiedad de muchos núcleos de tener espín. Algunos como el ^{12}C , ^{28}Si , ^{56}Fe tienen $I=0$ y por tanto no dan espectros de RMN. Otros como el ^1H , ^{13}C , ^{19}F o ^{29}Si tienen $I=1/2$. Mientras que hay núcleos con número cuántico de espín $=3/2$, $5/2$ e incluso $7/2$.

La interacción Zeeman. Este término resulta de la interacción del momento magnético del núcleo μ_N con el campo magnético estático H_0 . El efecto Zeeman es el responsable del desdoblamiento de los niveles de energía de los núcleos (inicialmente degenerados) y determina la frecuencia de observación de un núcleo dado para una intensidad de campo magnético externo determinada.

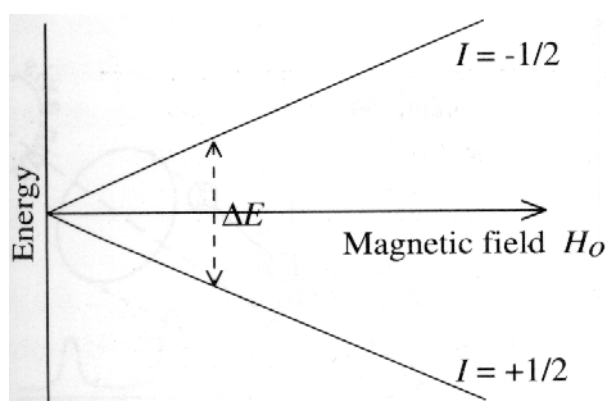


Figura 15.1. Desdoblamiento de los niveles de energía $I=1/2$ e $I=-1/2$ en presencia de un campo magnético aplicado H_0 .

Mediante la distribución de Boltzmann entre los niveles, el efecto Zeeman nos indica el límite de detección de la técnica para un núcleo en concreto. En la figura 15.1 se muestra el desdoblamiento de los estados inicialmente degenerados por el campo magnético. La absorción de energía en el rango de las radio-frecuencias permite el tránsito entre estos niveles que origina la técnica de RMN.

La interacción dipolar tiene lugar entre los espines que interactúan a una distancia r que depende de la estructura. Este ensanchamiento depende del término $(1-3\cos^2\theta)$ donde θ es el ángulo entre el vector intranuclear y el campo magnético aplicado. Esta interacción junto con la media que se obtiene en muestras policristalinas debido al conjunto de ángulos entre los cristalitos y el campo

magnético. Como resultante se obtienen espectros muy anchos. Para los núcleos con espín $\frac{1}{2}$ éste es el factor dominante en el ensanchamiento observado en los espectros de sólidos que puede llegar a 80 kHz para interacciones protón-protón e independiente del campo magnético aplicado.

Interacción de desplazamiento químico. Este término aparece por la modificación local del campo magnético aplicado que experimenta un núcleo dado debido a que está en un entorno de electrones determinado. La media de las interacciones en todas las posibles orientaciones en una muestra policristalina origina un ensanchamiento que depende del campo aplicado.

Acoplamiento espín-espín. Una interacción indirecta entre espines mediado por electrones también puede ocurrir.

Interacciones cuadrupolares. El término cuadrupolar aparece por la interacción del espín nuclear con el gradiente de campo eléctrico no esférico de la red en la posición en la que se encuentra el núcleo. Una única señal debido a un único tipo de átomo en un sitio cristalográfico concreto puede dar lugar a varias bandas en el espectro RMN.

La diferencia fundamental entre la RMN de sólidos y de líquidos es que en esta última el movimiento rápido rotacional y translacional hace una media de las interacciones lo que simplifica enormemente los espectros. Por ejemplo, los tensores debido a las interacciones dipolares y cuadrupolares tienen valores diferentes de cero solo en la diagonal principal por lo que el valor medio isotrópico es exactamente cero. No se pueden observar en los RMN de líquidos. Las interacciones espín-espín y de desplazamiento químico si se observan y se utilizan para la determinación de estructuras vía los métodos de desacoplamiento. El problema básico es obtener espectros de alta resolución en estado sólido implementando procedimientos experimentales que eliminen las interacciones dipolares y produzcan valores isotrópicos medios para los demás tipos de interacciones a excepción de la cuadrupolar.

Los componentes esenciales de un espectrómetro de RMN es un (electro)imán potente, un transmisor y receptor de radio-frecuencias, y algún dispositivo de grabado. El campo magnético en el que se sitúa la muestra debe ser muy estable y homogéneo del orden de varios Tesla. La radio-frecuencia, que depende del núcleo que se quiera estudiar, se emite mediante una bobina y cuando se produce la resonancia aparece un voltaje inducido en la bobina detectora que mide la magnetización de la muestra. Este equipamiento básico se puede complicar mucho para estudios con desacoplamiento, estudios de temperatura variable y experimentos rotando la muestra policristalina.

15.2. Técnicas de resonancia magnética nuclear de rotación en ángulo mágico. Para obtener los espectros más agudos posibles de muestras sólidas policristalinas se introdujo la técnica de rotación

de ángulo mágico. Como se esquematiza en la figura 15.2 la muestra se rota a 55° y $44'$ respecto del campo magnético externo aplicado. En estas condiciones el término, $1-3\cos^2\theta$, se hace cero por lo que el ensanchamiento por interacciones dipolares se hace cero. A este ángulo de rotación se le denomina ángulo mágico (MAS NMR en inglés). Además, si se rota lo suficientemente rápido, varios kHz dependiendo del núcleo que se estudie, las interacciones de desplazamiento químico se reducen al mínimo por lo que no contribuyen al ensanchamiento de los picos. Otras técnicas se pueden utilizar para mejorar la sensibilidad y por tanto la relación señal/ruido de los espectros como la técnica de polarización cruzada que someramente consiste en una secuencia de pulsos desacoplando el protón del núcleo que se quiere estudiar. Las mejoras que se pueden obtener en los espectros RMN de un sólido se ilustra en la figura 15.3.

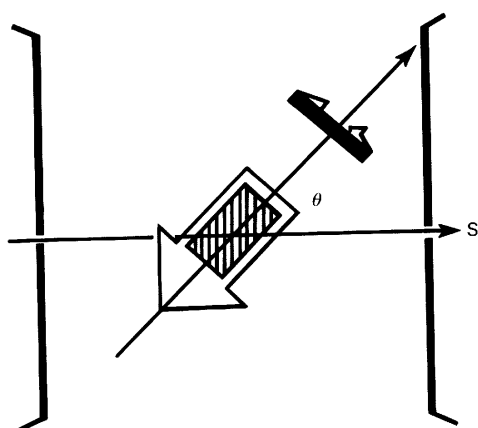


Figura 15.2. Técnica MAS NMR

Una vez que se han visto algunas técnicas que permiten obtener los espectros con buena calidad, estudiaremos las aplicaciones más importantes. En primer lugar, la posición relativa de las bandas, desplazamiento químico, da información estructural complementaria a las técnicas difractométricas. No necesitan orden a largo alcance por lo que son aplicables universalmente incluso a materiales amorfos y vítreos. Por ejemplo, en la figura 15.4 se muestra el espectro MAS NMR del PCl_5 .

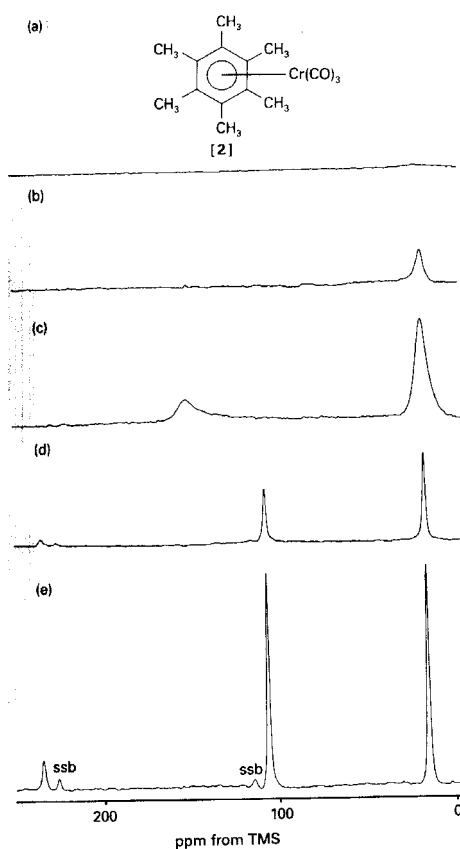


Figura 15.3. Espectro RMN (estado sólido) de ^{13}C del complejo tricarbonilo hexametilbenceno de cromo: (a) muestra estática con desacoplamiento escalar ^1H , (b) muestra estática con desacoplamiento dipolar (c) muestra estática con desacoplamiento dipolar y polarización cruzada (d) MAS con desacoplamiento dipolar y (e) MAS con desacoplamiento dipolar y polarización cruzada

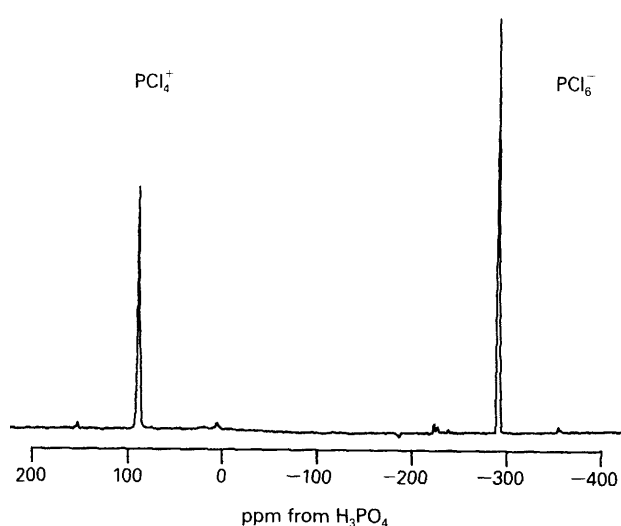


Figura 15.4. Espectro MAS NMR del PCl_5

En la figura adjunta se puede observar dos bandas centradas a 90 ppm y -295 ppm. La primera banda se asocia a fósforo tetraédrico que está presente en la estructura como unidades PCl_4^+ . La segunda banda se debe a fósforo octaédrico que existe como el anión PCl_6^- . Es importante destacar que existen moléculas PCl_5 en estado líquido, con fósforo coordinado en el centro de una bipirámide trigonal, y que la cristalización va acompañada de una reordenación molecular completa.

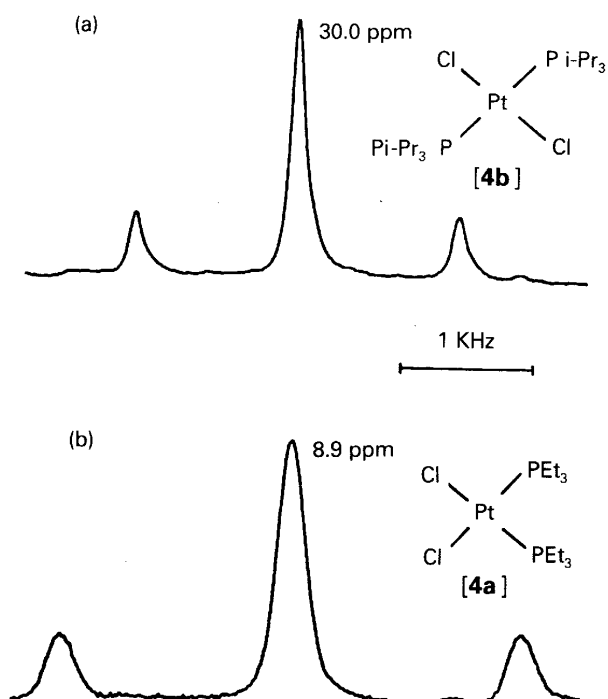


Figura 15.5. Espectro ^{31}P CP-MAS NMR del (a) cis- y (b) trans- $\text{PtCl}_2(\text{PR}_3)_2$

La RMN se está empleado mucho en la caracterización de compuestos de coordinación y organometálicos. Se han encontrado muchas correlaciones para los compuestos disueltos y se ha comprobado que las correlaciones se mantienen en estado sólido al cristalizar los compuestos. Por ejemplo, en la figura 15.5 se muestran los espectros ^{31}P CP-MAS de los isómeros plano cuadrado (a) cis- $\text{PtCl}_2(\text{PR}_3)_2$ y (b) trans- $\text{PtCl}_2(\text{PR}_3)_2$. Como se puede observar, los espectros de los isómeros cis y trans son bastante diferentes por lo que se pueden identificar con facilidad.

Usos en aluminosilicatos. El empleo de MAS NMR de ^{29}Si y ^{27}Al ha sido muy importante en el estudio de aluminosilicatos y de zeolitas. Hay que tener en cuenta que el número de electrones del Si y del Al son casi idénticos por lo que no se pueden distinguir mediante difracción de rayos-X. Para su estudio se necesita difracción de neutrones que es muy cara y poco accesible. Por esto se ha utilizado mucho la técnica de RMN de ángulo mágico. Por ejemplo, en la figura 15.6 se muestra el espectro RMN de ángulo mágico de ^{29}Si de la zeolita ZK-4.

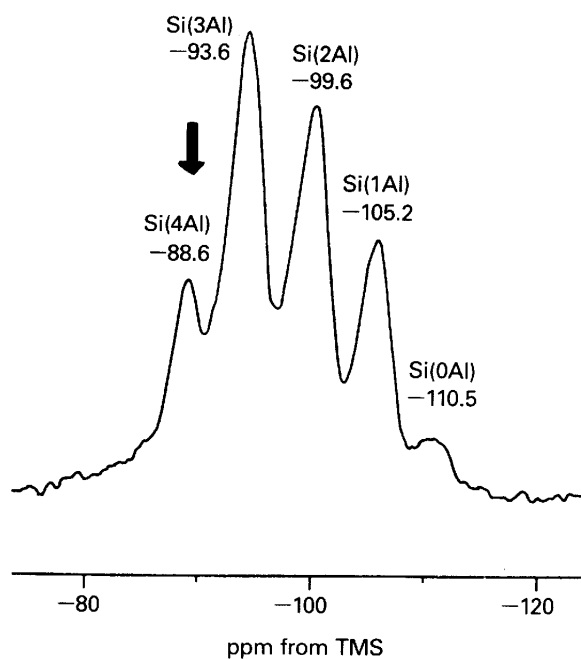


Figura 15.6. Espectro MAS NMR de ^{29}Si de la zeolita ZK-4

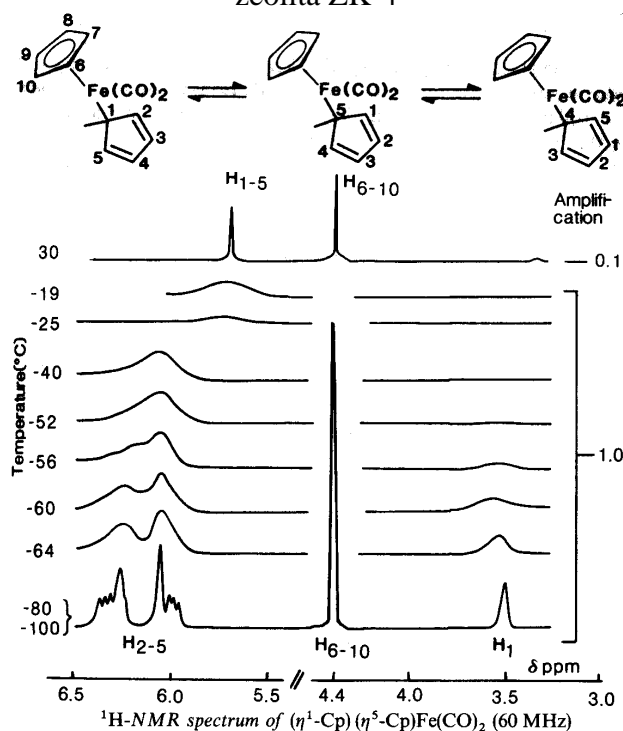


Figura 15.7. RMN de ^1H de un compuesto organometálico fluxional en función de T

Se puede observar un conjunto de 5 bandas que se corresponden a Si en un entorno tetraédrico de oxígenos pero en los que los siguientes vecinos pueden ser 4Al, 3Al 1Si, 2Al 2Si, 1Al 3Si, 4Si. De análisis de las intensidades de estas bandas se puede obtener información sobre la sustitución Si/Al así como del grado de condensación de los tetraedros en otros tipos de silicatos. Se ha confirmado con numerosos estudios la regla de Lowenstein que descarta la existencia de uniones Al-O-Al por ser energéticamente desfavorables. Por tanto, si los Al se pueden diluir en el entramado cristalino sin enlazarse entre ellos será la estructura más estable.

Los estudios de RMN no solo permiten la caracterización estructural, sino que también se puede estudiar la dinámica de procesos y transiciones moleculares, en disolución, y también en estado sólido. Por ejemplo, permite estudiar los compuestos fluxionales (Figura 15.7) en la que se observa que a TA todos los hidrógenos de un grupo ciclopentadienilo son equivalentes pero a baja temperatura no lo son, lo que se explica por el equilibrio de la figura adjunta. Además, los estudios en función de la temperatura permiten entender los procesos activados térmicamente que tienen lugar así como caracterizar las temperaturas de transición e incluso obtener movilidades de especies iónicas.

15.3. Espectroscopía de resonancia de espín electrónico. También conocida como espectroscopía de resonancia paramagnética de electrones es similar en principio a la RMN por lo que se van a ver en el mismo tema. Un electrón tiene espín 1/2 y un momento magnético asociado. Si se aplica un campo magnético los dos estados asociados, $S=1/2$ y $S=-1/2$, tienen energías diferentes. La situación es idéntica que en el caso nuclear aunque los vectores magnéticos son opuestos por lo que

en el caso de la RSE se estabiliza el estado $S=-1/2$. La diferencia de energía entre estos estados cae en la zona de las microondas por lo que las transiciones entre los estados de espín electrónicos tienen lugar cuando se aplican radiación electromagnética de microondas a la muestra en el seno de un campo magnético. Esta técnica se puede emplear solo en compuestos con electrones desapareados.

Por razones técnicas, los espectros ESR se obtienen manteniendo la radiación de microondas fija variando el campo magnético hasta obtener la resonancia. $\Delta E = h\nu = g\mu_B H_0 = g\mu_B B_0 M_S$. Donde μ_B es el magnetón de Bohr (momento magnético de un electrón libre), y g es la constante de proporcionalidad que vale 2.0023 para un electrón libre. Este parámetro cambia en los sólidos lo que da una primera indicación sobre los estados electrónicos del sólido paramagnético que se estudia incluyendo información sobre el estado de oxidación y entornos locales. En este sentido, g determina la posición de la señal de absorción ESR de igual forma que el desplazamiento químico determina la posición de la señal RMN. El factor- g es estrictamente un tensor y el valor que se determine depende de la dirección del monocristal respecto del campo magnético externo aplicado.

Un problema con la espectroscopía ESR de sólidos con alta concentración de iones con electrones desapareados es que las interacciones espín-espín ensanchan los picos de absorción. La técnica se aplica idealmente en sólidos diamagnéticos dopados en bajas concentraciones (0.1 - 1 %) con especies con electrones desapareados.

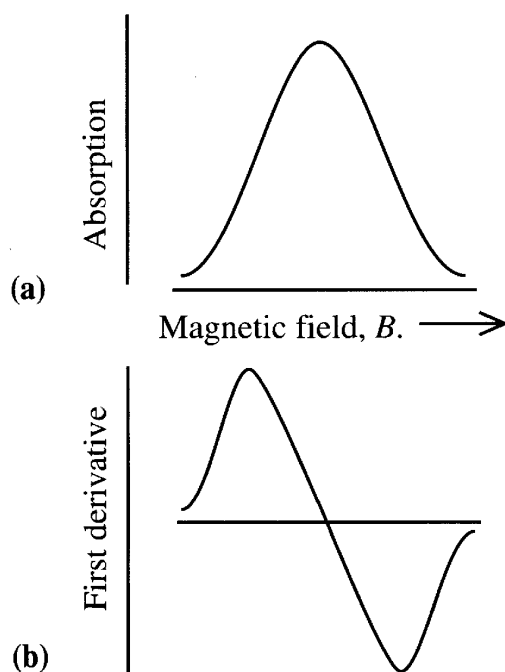


Figura 15.8. Espectro ESR de un e^- desapareado (a) absorción (b) 1ª derivada

Esta técnica es mucho más sensible que la RMN y el límite de detección se acerca a 10^{-11} M de iones paramagnéticos en una matriz diamagnética. El límite de detección aumenta a bajas temperaturas ya que aumenta la diferencia de poblaciones de los diferentes estados energéticos. Los espectros ESR se representan generalmente como la primera derivada de la absorción frente al campo magnético externo aplicado. En la figura 15.8 se representa el espectro ESR de un electrón desapareado. Los espectros ESR que se miden son generalmente más complicados por *los efectos de estructura fina e hiper-fina*. Hasta ahora hemos considerado un electrón desapareado

con dos posibles estados de espín $+1/2$ y $-1/2$. Muchos metales de transición tienen varios electrones desapareados, p. ej. Mn^{2+} tiene $S=5/2$ debido a sus 5 electrones desapareados d^5 o ${}^3t_{2g}{}^2e_g$. En el caso general, $S=n/2$, donde n es el número de electrones desapareados, con $2S+1$ niveles de energía accesible. Aplicando las reglas de selección se pueden dar $2S$ transiciones o lo que es lo mismo, se dan tantas transiciones como electrones desapareados, estructura fina del espectro ESR.

Además del efecto anterior, el espín del electrón desapareado puede sentir el campo magnético asociado con el espín nuclear del elemento que tiene los electrones desapareados. Esta interacción da lugar a otro desdoblamiento de los niveles de energía que se conoce como estructura hiperfina y que solo se da para núcleos con $I>0$ (casi todos). Hay que aplicar reglas de selección para entender este tipo de interacción y las bandas a que dan lugar. En la figura 15.9 se representa el espectro ESR de iones Mn^{2+} en una matriz diamagnética, anfíbol que es un tipo de silicato mineral muy común. En el espectro se pueden ver tanto las cinco bandas formadas por la estructura fina (el catión Mn^{2+} tiene 5 electrones desapareados) como la estructura hiperfina, cada transición está formada por un conjunto de 6 absorciones muy estrechas.

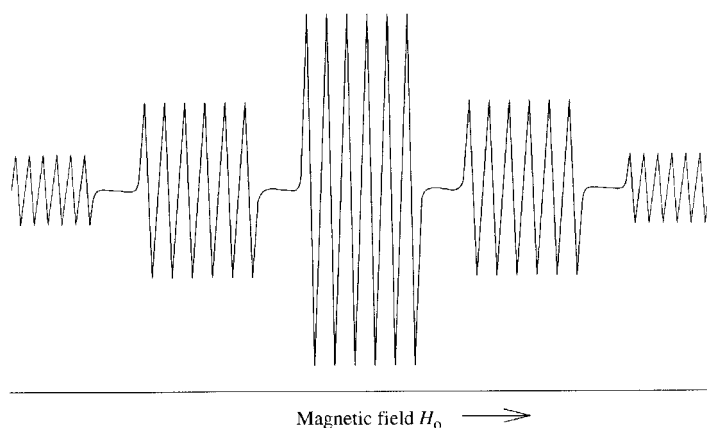


Figura 15.9. Espectro ESR de Mn^{2+} en un anfíbol mostrando el desdoblamiento fino e hiperfino.

Las aplicaciones de la técnica ESR son variadas incluyendo la caracterización estructural (mediante los valores de g se puede tener una buena idea del entorno local). Además se puede estudiar el estado de oxidación así como seguir las consecuencias electrónicas de transiciones de fase por ejemplo estudiando los espectros ESR en función de la temperatura.