

RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR APLICADA AL ESTADO SÓLIDO

1. INTRODUCCIÓN HISTÓRICA

En 1946, dos grupos de investigadores dirigidos por F. Bloch y E.M. Purcell observaron, por primera vez e independientemente, una señal de resonancia magnética nuclear. Bloch y Purcell fueron galardonados poco después, en 1952, con el Premio Nobel de Física por su descubrimiento. Desde entonces, la resonancia magnética nuclear (RMN) se ha convertido en una herramienta indispensable para químicos, físicos, bioquímicos y, más recientemente, médicos. Durante las tres primeras décadas de la espectroscopía de RMN, todas las medidas se hacían en "una dimensión". Es lo que conocemos genéricamente como espectro de RMN, donde se representan intensidades frente a frecuencias (desplazamiento químico). El desarrollo de las técnicas de dos dimensiones durante los años 70 supuso el comienzo de una nueva era en la espectroscopía de RMN. Los espectros adquiridos con estos métodos tienen dos ejes de frecuencias, y las intensidades se representan en una tercera dimensión. Este tipo de métodos informa principalmente sobre los acoplamientos entre los núcleos. Más recientemente, ha sido incluso posible realizar experimentos en tres o más dimensiones, aunque aún distan de ser técnicas de rutina. La importancia de la posición de la RMN en la Química actual se ha visto recompensada con la concesión de varios Premios Nobeles a distintos espectroscopistas, el de Química en 1991 a R. R. Ernst y en el 2002 a Kurt Wüthrich. El pasado año, 2003, Paul C. Lauterbur y Sir Peter Mansfield fueron galardonados con el Premio Nobel de Medicina por sus trabajos en Resonancia Magnética de Imagen.

El principal campo de aplicación de la espectroscopía de RMN es la determinación de estructuras. En los inicios de esta técnica, los principales estudios se referían a muestras en estado líquido, ya que la RMN aplicada a sólidos resultaba mucho más compleja y prácticamente era imposible obtener información de ella. Se llegó a pensar que el estudio por RMN de los sólidos era imposible, si bien actualmente se considera que los sólidos son prácticamente tan accesibles como las disoluciones o líquidos.



Alberto Escudero Belmonte
Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla
Centro de Investigaciones Científicas
Isla de La Cartuja
Universidad de Sevilla - Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Avda. Américo Vespucio s/n
41092 Sevilla
aescudero@icmse.csic.es

Grandes avances técnicos, como los imanes superconductores, las técnicas basadas en la transformada de Fourier, el gran número de métodos de desacoplamiento, y otros, han propiciado, durante la segunda mitad del siglo pasado, el espectacular desarrollo de esta técnica.

2. CONCEPTOS BÁSICOS GENERALES

La RMN es el método espectroscópico más poderoso y utilizado en la determinación de la estructura

molecular en disolución, en líquidos puros y en gases, y es una técnica cada vez más usada en la Química del Estado Sólido. En muchos casos informa sobre la forma y simetría con un grado de precisión mayor de lo que es posible con otras técnicas espectroscópicas, como la espectroscopía Infrarroja o Raman. Sin embargo, a diferencia de la Difracción de rayos X, los estudios de RMN de las moléculas en disolución no informan en general sobre las distancias y ángulos de enlace. La RMN informa también sobre la velocidad y naturaleza de los cambios de ligandos en las moléculas fluxionales.

El fenómeno de la Resonancia Magnética Nuclear se puede observar únicamente en compuestos que contengan elementos con núcleos magnéticamente activos, aquellos cuyo espín nuclear sea distinto de cero. La sensibilidad depende de varios parámetros, entre ellos la abundancia del isótopo y la magnitud de su momento magnético nuclear. Con la técnica moderna de RMN multinuclear es fácil observar espectros de aproximadamente 20 núcleos diferentes, incluidos muchos elementos que son importantes en Química Inorgánica, como ^1H , ^7Li , ^{11}B , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{23}Na , ^{27}Al , ^{29}Si , ^{31}P , ^{195}Pt y ^{199}Hg . Con algo más de esfuerzo se pueden obtener también espectros valiosos de muchos otros núcleos, como el ^{89}Y .

Algunos núcleos atómicos poseen un *momento angular* \vec{P} (espín nuclear) y con ello, un momento magnético $\vec{\mu} = \gamma \cdot \vec{P}$. La relación giromagnética es una constante característica de los diferentes tipos de núcleos. Según

la teoría cuántica se cumple que:

$$\vec{p} = \sqrt{I(I+1)} \frac{\hbar}{2\pi} \quad \mu = \gamma \sqrt{I(I+1)} \frac{\hbar}{2\pi}$$

I es el número cuántico angular nuclear o de espín nuclear del núcleo atómico correspondiente, y puede tomar valores enteros o semienteros: 0, $\frac{1}{2}$, 1, $\frac{3}{2}$, 2 etc.

En un campo magnético estático y homogéneo \vec{B}_0 , el vector momento angular \vec{p} adopta un ángulo determinado respecto al vector \vec{B}_0 , lo que supone una cuantificación de la dirección. Para estas disposiciones, la componente de \vec{p} en la dirección del campo es:

$$p_B = m \frac{\hbar}{2\pi}$$

Para el número cuántico magnético o de orientación m se cumple:

$$m = +I, I-1, I-2, \dots, 0, \dots, -I+1, -I$$

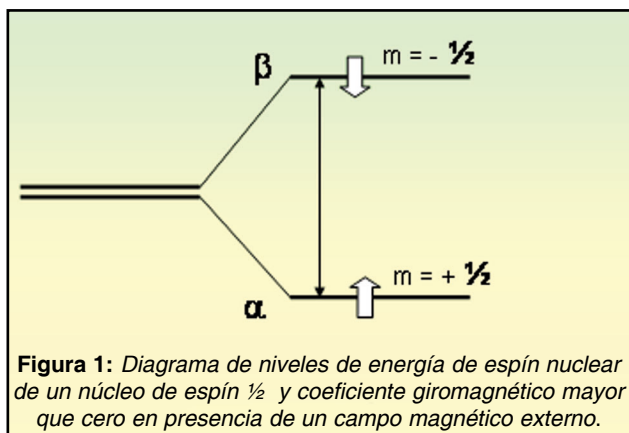
Los $2I+1$ estados propios totales se encuentran energéticamente desdoblados bajo la presencia de un campo magnético. Estos niveles, denominados niveles nucleares de Zeeman, tienen por energía:

$$E_m = -\mu_B \cdot B_0 = -\gamma \cdot p_B \cdot B_0 = -\gamma \cdot m \cdot \frac{\hbar}{2\pi} \cdot B_0$$

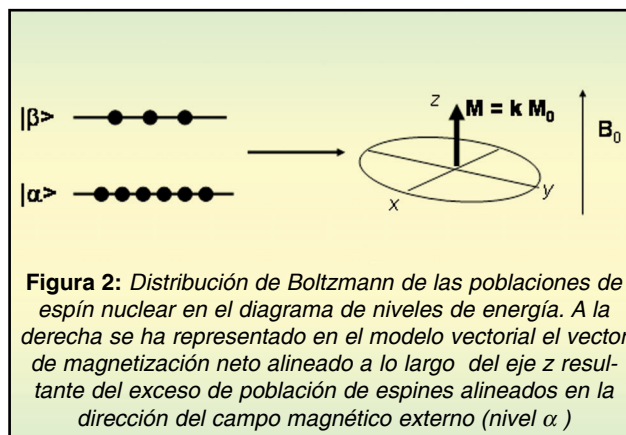
$$(m = +I, \dots, -I)$$

Para el núcleo de hidrógeno, el protón, se tiene que $I = \frac{1}{2}$ y, por lo tanto $m = \pm \frac{1}{2}$. En este caso, ya que el coeficiente giromagnético γ es positivo, bajo la presencia de un campo magnético los espines se pueden alinear a favor del campo (situación más favorable) o en contra (más energética), como se observa en la **figura 1**.

Esta diferencia de energías entre los niveles es muy pequeña, por lo que los tránsitos se producen en la región de radiofrecuencia del espectro. Como consecuencia de esto, la diferencia de poblaciones entre los



dos niveles es muy baja, determinada por la Ley de distribución de Boltzmann (**figura 2**):



$$\Delta E = \gamma \cdot \frac{\hbar}{2\pi} \cdot B_0 \quad \frac{N_{m=-1/2}}{N_{m=+1/2}} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

Otra consecuencia de la poca diferencia de energía entre ambos niveles es que el nivel superior está poblado, ya que es térmicamente accesible. Como puede verse, la diferencia de energía, y por lo tanto la frecuencia de la radiación que produce el tránsito energético, depende del campo magnético, siendo magnitudes directamente proporcionales. La radiación con una energía cuantizada de valor igual a ΔE conduce a la inversión del espín, obteniéndose la siguiente condición de resonancia:

$$\hbar \nu = \Delta E = \gamma \cdot \frac{\hbar}{2\pi} \cdot B_0$$

Para un campo magnético de 1.4 Teslas, la frecuencia de los protones es de 60 MHz, correspondiente, como antes se apuntó, a la región de radiofrecuencia. Al aplicarse el campo magnético y desdoblarse los niveles de energía, se produce una reorganización de los espines nucleares de la muestra que hace que se llegue al equilibrio (en ausencia de campo, las dos orientaciones del espín son equiprobables). Algunos núcleos cambian la orientación de su espín de $m = -1/2$ a $m = +1/2$ (situación favorecida energéticamente). Este proceso se llama relajación. Esta también se produce cuando se irradia la muestra con la radiación correspondiente y se puebla el nivel superior. Para alcanzar el equilibrio impuesto por la ley de Boltzmann algunos núcleos excitados deben volver a su estado fundamental. Si la relajación no es eficiente, se corre el riesgo de perder sensibilidad ya que el estado superior se sobresatura. Se describen dos formas de producirse esa relajación. La energía liberada en la transición de un núcleo desde un nivel superior a uno inferior puede ser cedida en forma de calor, situación conocida como **relajación espín-red**. Este proceso tiene lugar con una constante de velocidad de valor $1/T_1$, siendo T_1 el tiempo de relajación longitudinal, ya que la magnetización de los núcleos varía en la dirección del campo (dirección z).

Existe otro proceso de relajación, conocido como **relajación espín-espín**, donde la magnetización transversal (ejes x e y) disminuye debido a la interacción mutua de los momentos nucleares con una cierta variación temporal. Para este proceso se define un tiempo de relajación transversal T_2 .

Para finalizar esta presentación, es necesario apuntar dos hechos más. Uno es que la regla de selección para los tránsitos energéticos es $\Delta m = \pm 1$. Otra es que no debe haber paramagnetismo (de origen electrónico) en la muestra, ya que este no nos dejaría ver las propiedades magnéticas de los núcleos, obteniéndose espectros de difícil interpretación.

Son cuatro las características esenciales de las señales de RMN: su posición, su estructura fina, su anchura de línea y su intensidad. Pasaremos a comentarlas brevemente.

Posición de la señal

En una primera aproximación, podría parecer que todos los núcleos del mismo elemento resuenan a la misma frecuencia. Sin embargo, el campo magnético que *siente* cada núcleo es ligeramente diferente según su situación y entorno. Se define una constante de apantallamiento σ para cada núcleo de la muestra, que expresa el papel desempeñado por el entorno químico local, de tal forma que:

$$B_{\text{efectivo}} = (1 - \sigma)B_{\text{aplicado}} \quad \nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_o (1 - \sigma)$$

En la constante de apantallamiento intervienen efectos tanto diamagnéticos como paramagnéticos. En la práctica, una señal de RMN se expresa como un desplazamiento químico δ . Se define este como la diferencia entre la frecuencia de resonancia de los núcleos de la muestra y la de un compuesto de referencia:

$$\delta = \frac{\nu_{\text{muestra}} - \nu_{\text{referencia}}}{\nu_{\text{referencia}}} \cdot 10^6 \quad \text{ppm}$$

El patrón ordinario en los espectros de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{29}Si es el tetrametilsilano, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, conocido como TMS.

Cuando δ es negativo, se dice que el núcleo implicado está apantallado con respecto al patrón. Igualmente, un valor positivo de δ corresponde a un núcleo que está desapantallado con respecto al patrón. Núcleos químicamente equivalentes, con el mismo entorno, resuenan a un mismo δ .

Estructura Fina

Las señales a un δ determinado pueden desdoblarse a su vez en multipletes, por un efecto llamado acoplamiento con otros núcleos. Básicamente lo podemos interpretar considerando los núcleos con sus momentos magnéticos como pequeños imanes. Al poder encontrar sus espines en distintas orientaciones, el campo magnético cambia ligeramente sobre el núcleo observado y las señales de cada núcleo se pueden desdoblar. La intensidad de cada señal desdoblada depende del número y tipo de núcleo con el que se produce el acoplamiento. Los acoplamientos pueden ser escalares, si se producen a través de los enlaces, disminuyendo rápidamente con el número de estos, o dipolares, a través del espacio, lo cual es muy importante en la RMN de sólidos. Estos últimos tienen una magnitud mucho mayor que los primeros. Igualmente, pueden ser homo o heteronucleares, si se acoplan con núcleos del mismo elemento o con distinto. El acoplamiento escalar se mide a través de J, el dipolar, por D, ambas constantes de acoplamiento con unidades de Hz. Este fenómeno es independiente del campo magnético aplicado. Existen reglas para determinar el número de picos de cada señal. En espectros de núcleos con espín $\frac{1}{2}$ y de primer orden, las intensidades de los multipletes siguen un modelo binómico, según el triángulo de Pascal, ilustrado en la **tabla 1**.

Tabla 1. Intensidades de las señales de los multipletes para acoplamientos entre núcleos con $I = \frac{1}{2}$

1	3 núcleos de espín $\frac{1}{2}$
1	4 núcleos de espín $\frac{1}{2}$

Anchura de línea

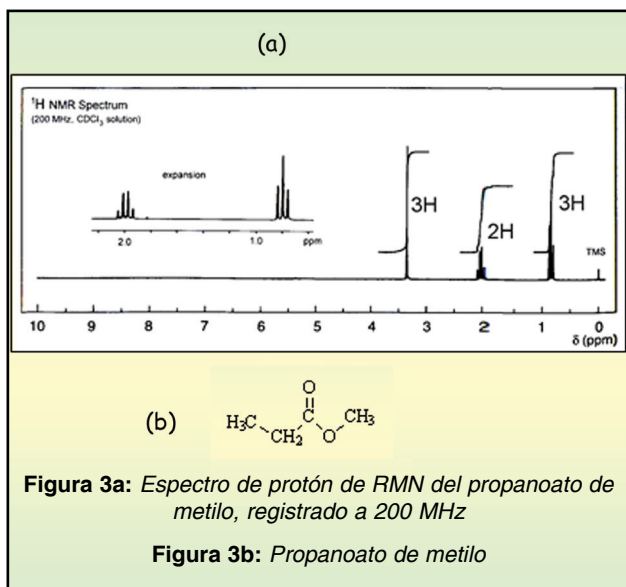
La anchura de línea depende de los tiempos de relajación. Si estos son cortos, el estado superior de energía no está bien definido, según el principio de indeterminación de Heisenberg. Esto sucede en núcleos que presenten momento cuadrupolar, como ^{14}N o en muestras bajo la presencia de compuestos paramagnéticos, que provocan una disminución de los tiempos de relajación espín-red (T_1) y con ello ensanchan la señal de resonancia. Otra causa es la existencia de fenómenos de intercambio, lo que es muy común en grupos -OH, por ejemplo.

Intensidad

En este apartado es necesario hablar, por un lado de las intensidades de los multipletes y de la intensidad

global. Cada señal de un multiplete, en el caso de núcleos con $m = \frac{1}{2}$, sigue la secuencia del conocido triángulo de Pascal, siendo en número de picos observados $n+1$, siendo n el número de núcleos equivalentes con el que se produce el acoplamiento. Hay casos menos simples, de núcleos con otros valores de m o con varios acoplamientos. En cada caso existen reglas para estimar el número e intensidad de picos, aunque muchas veces la resolución de los espectros impide ver todo lo predicho. La intensidad de una señal (singlete o multiplete) es directamente proporcional al número de átomos equivalentes que la produce. Se suele obtener una integral que representa el área del pico, y de esta manera se pueden estimar los diferentes tipos de átomos equivalentes de una molécula. Esto es muy útil en ^1H RMN, pero en otras la correlación no es válida, sobre todo si se llevan a cabo experimentos de desacoplamiento, ya que la intensidad de las señales empieza a depender de más factores.

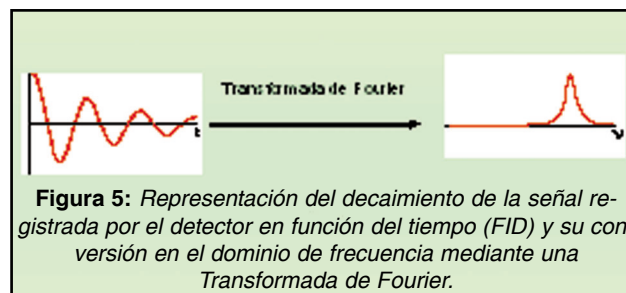
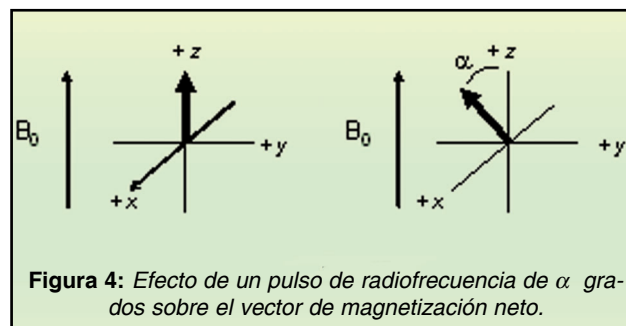
En la **figura 3a** se puede ver el espectro de RMN de ^1H del propanoato de metilo (**figura 3b**) registrado a 200 MHz. Se observan tres señales principales correspondientes a los tres tipos de ^1H distintos. Hacia 1 ppm se ve una señal correspondiente a tres ^1H , un grupo CH_3 que aparece como triplete porque se acopla con dos ^1H vecinos equivalentes. La señal en torno a 2 ppm corresponde a dos ^1H , un grupo CH_2 que es un cuartete ya que se acopla con tres ^1H vecinos equivalentes. Finalmente, hacia 3.5 ppm aparece una señal correspondiente a tres ^1H que aparece como singlete, por lo que no tiene ^1H vecinos. En general, a partir de la forma de las señales y de su posición es sencillo determinar estructuras de moléculas no muy complicadas.



Adquisición general de espectros

Actualmente para adquirir un espectro se hace uso de técnicas de pulsos. Básicamente se hacen llegar a la muestra pulsos de radiofrecuencia de un determinado tiempo de duración. Al ser una de las orientaciones

posibles del espín nuclear preferente frente a las demás, existe una magnetización neta de la muestra en la dirección del campo magnético externo aplicado. Los pulsos de radiofrecuencia producen cambios en la dirección de dicho vector de magnetización (**figura 4**), al provocar tránsitos energéticos a los niveles energéticos superiores. Analizando el proceso de relajación (vuelta a la situación de equilibrio), se puede medir la variación de esta magnetización con el tiempo, en el proceso en el que los núcleos vuelven al estado fundamental. Se obtiene una función llamada FID (Free Induction Decay) en el dominio del tiempo. Es ahora cuando se hace uso de la Transformada de Fourier para tener una función en el dominio de frecuencias, obteniéndose de esta manera el espectro convencional, como se ilustra en la **figura 5**.



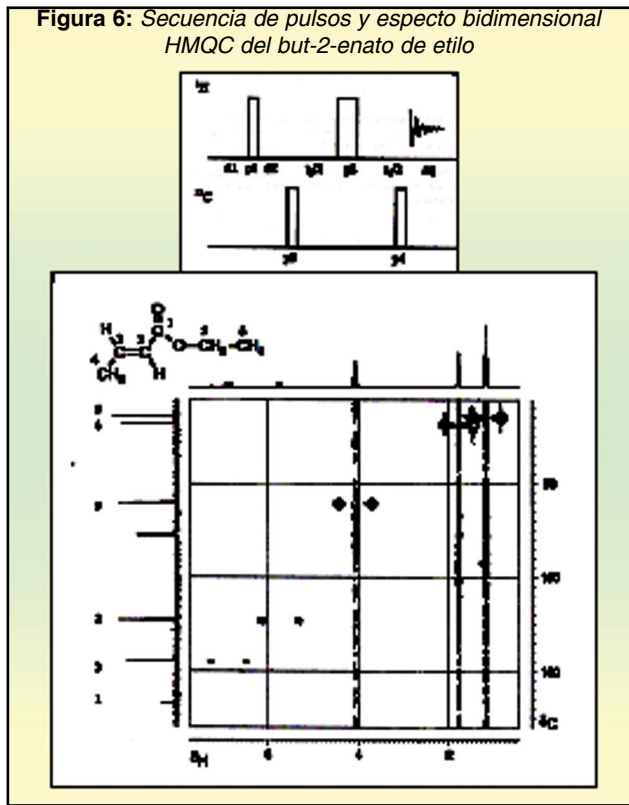
Espectros bidimensionales

La RMN en dos dimensiones facilita la resolución de los espectros. A partir de diversos programas de pulsos es posible identificar los núcleos que se acoplan entre sí, lo que ayuda a la determinación estructural de las moléculas. Un ejemplo de esto lo constituye el experimento HMQC (Heteronuclear Multiple Quantum Coherente), observándose un ejemplo en la **figura 6**. Esta experiencia se basa en dos pulsos sucesivos en el canal de ^1H , y otros dos por el canal de otro núcleo, por ejemplo, ^{13}C , pero no simultáneos. Durante el tiempo de adquisición de la señal, se aplica desacoplamiento de banda ancha en el canal de ^{13}C .

3. APLICACIÓN A SÓLIDOS

La RMN se empezó a aplicar a muestras en estado sólido mucho después que a muestras líquidas o gaseosas. Aun así, esta técnica se ha convertido en una valiosísima arma de determinación estructural en sólidos. Mientras en líquidos y disoluciones se obtienen

Figura 6: Secuencia de pulsos y espectro bidimensional HMQC del but-2-enato de etilo



casi sin ningún problema espectros de alta resolución, con picos estrechos, donde se observan fácilmente los acoplamientos, y donde, por lo tanto, no es excesivamente complicado determinar los átomos que se unen, los entornos de coordinación y otros datos de relevancia, en estado sólido aparecen bandas anchas, poco definidas de las que apenas se puede sacar información. La principal causa de este problema se debe a que las diferentes interacciones entre los momentos magnéticos nucleares y el campo magnético dependen de la orientación de estos, y en una muestra sólida no es posible promediar estos efectos, como sucede en líquidos.

En este apartado se analizarán las diferentes interacciones, las características y problemas de estas y sus soluciones, finalizando con una descripción de las principales aplicaciones experimentales de la técnica.

3.1 TIPOS DE INTERACCIONES

Todas las interacciones que se dan en RMN poseen un componente isotrópico que no depende de la orientación del campo magnético, y otro anisotrópico, que sí. En la **tabla 2** se presenta un resumen de estas interacciones y de su dependencia con la dirección y la magnitud del campo. Muchas de las partes anisotrópicas de las interacciones dependen de la expresión matemática $3\cos^2 \theta - 1$. La interacción del campo magnético con las moléculas en las distintas orientaciones en estado sólido se mide por el ángulo θ . Consideraciones geométricas simples permiten concluir que el giro de una muestra policristalina dispuesta con un cierto ángulo θ respecto a \vec{B}_0 conduce a un prome-

diado de la función $\langle 3\cos^2 \theta - 1 \rangle$. Por tanto, si el ángulo θ se elige de tal modo que $3\cos^2 \theta - 1 = 0 \Rightarrow \theta = 54^\circ 44'$, todas las interacciones que dependan de la expresión $3\cos^2 \theta - 1$ se anulan. Este ángulo es conocido como ángulo mágico (**figura 7**), y es el que da nombre a este tipo de experiencias, MAS-NMR (Resonancia magnética nuclear bajo giro en ángulo mágico). Sin embargo, no siempre se pueden eliminar estas interacciones, bien porque no siempre dependen sólo de ese término, bien por su magnitud, lo que obliga a usar elevadas velocidades de giro, encontrándonos con una limitación técnica.

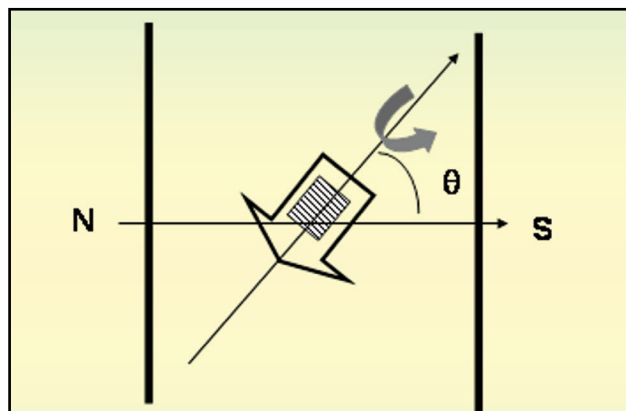


Figura 7: Representación esquemática de la disposición experimental para el giro de la muestra. En MAS, $\theta = 54^\circ 44'$.

Desplazamiento Químico: Prácticamente toda la parte anisotrópica de esta interacción se elimina con el giro bajo el ángulo mágico, ya que no es una interacción muy intensa. La resolución del espectro depende de la velocidad de giro, como se ilustra en la **figura 8**.

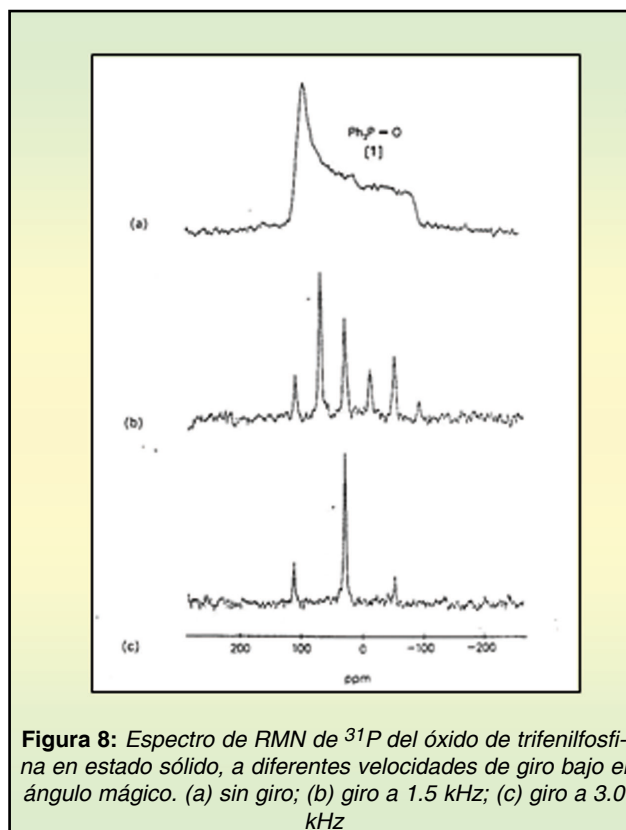


Figura 8: Espectro de RMN de ^{31}P del óxido de trifenilfosfina en estado sólido, a diferentes velocidades de giro bajo el ángulo mágico. (a) sin giro; (b) giro a 1.5 kHz; (c) giro a 3.0 kHz

Tabla 2: Resumen de los principales tipos de interacciones en RMN en estado sólido

INTERACCIÓN	CAUSAS	TIPOS DE INTERACCIÓN	DEPENDENCIA DE LA INTERACCIÓN CON:	
			CAMPO MAGNETICO	ORIENTACIÓN RESPECTO A B ₀
Interacción de Zeeman	Interacción del momento magnético del núcleo con el campo magnético aplicado	<i>Inhomogénea:</i> Responsable de la separación de los niveles de energía	E ₀	...
Desplazamiento Químico	Apantallamiento del campo magnético externo por los electrones del núcleo	<i>Inhomogénea:</i> Cambio en la frecuencia de resonancia del núcleo	E ₀	$\delta_{\text{iso}}(3\cos^2\theta - 1) + \delta_{\text{aniso}}\eta_{\text{CS}}\sin^2\theta\cos 2\phi$
Acoplamiento dipolo-dipolo	Interacción a través del espacio de los momentos magnéticos de dos espines nucleares	<i>Homonuclear:</i> Ensancha la señal	...	$1-3\cos^2\theta$

Acoplamiento escalar: Son los acoplamientos a través de los enlaces. En estado sólido son despreciables frente a los acoplamientos dipolares.

Acoplamiento dipolar: Son acoplamientos entre núcleos activos en RMN a través del espacio. No tienen parte isotrópica, por lo que son inexistentes en estado líquido. Son interacciones fuertes y generalmente no basta con girar la muestra bajo el ángulo *mágico*, usándose secuencias de pulsos para eliminarlos.

Interacciones cuadrupolares: Se dan entre núcleos con valores de I mayor de 1/2. Como las anteriores, sólo se ven en estado sólido. Suelen ser una fuente de problemas y su resolución es difícil.

3.2 NÚCLEOS CON ESPÍN NUCLEAR 1/2 ABUNDANTES: ¹H-MAS-NMR

El protón constituye el mejor ejemplo dentro de este grupo. El principal problema en este caso lo supone el acoplamiento dipolar homonuclear con otros protones. Este acoplamiento dipolar es muy fuerte, y no se puede eliminar completamente bajo el ángulo *mágico*, ya que no es posible alcanzar elevadas velocidades de giro.

Para el estudio de estos núcleos se suelen usar bien pulsos simples, consistentes en la aplicación de un único pulso de radiofrecuencia antes de la toma de datos, bien secuencia programada de pulsos, donde se aplican distintos pulsos, pudiendo establecer un determinado programa donde es posible variar el número y potencia de los mismos, la diferencia de tiempo entre

ellos y otros parámetros. Usando determinados programas de pulsos es posible eliminar la influencia anisotrópica de los acoplamientos dipolares, y, por lo tanto, anularlos, ya que la parte isotrópica de este efecto también es nula. Un ejemplo de esto lo supone el programa de pulsos **WAhUHA**.

El programa **CRAMPS** se utiliza cuando hay núcleos abundantes en un sólido (en la práctica ¹H o ¹⁹F), para eliminar los acoplamientos dipolares homonucleares. Este se basa en una secuencia de pulsos especial que implica pulsos de 90° con fases que varían cíclicamente, lo que se conoce como "Combined Rotation And Multiple Pulse Spectroscopy"

El programa de pulsos **Doble Quantum** se usa en sistemas de espines fuertemente acoplados, generalmente homonucleares. Gracias a esa fuerte interacción y usando una secuencia de pulsos adecuada, se puede estimar la constante de acoplamiento dipolar al mismo tiempo que virtualmente se obtiene un campo *doble*, provocando una transición conjunta de espín en los dos núcleos estudiados, lo que supone un Δm total de 2.

Sin embargo, el protón no da tanta información en estado sólido en RMN como otros núcleos, debido principalmente a la anchura de la ventana espectral, que es pequeña, es decir, que las señales de protón aparecen en un pequeño rango de frecuencia. De todas formas, la RMN de ¹H en estado sólido proporciona valiosa información sobre entornos químicos, distribución de

los protones, acidez de Brønsted, difusión intercrystalina, adsorción de las moléculas y catálisis.⁽¹⁾

3.3 NÚCLEOS CON ESPÍN ½ POCO ABUNDANTES

Ejemplos de este tipo lo suponen el ¹³C y el ²⁹Si. El principal problema en este tipo de núcleos lo suponen los acoplamiento dipolares heteronucleares con núcleos como el protón, por ejemplo, así como la baja sensibilidad, bien por la baja abundancia natural de estos núcleos, bien por tener elevados tiempos de relajación. Parte de los acoplamiento dipolares se puede eliminar con la técnica MAS, pero como antes, las velocidades de giro no pueden ser tan elevadas por impedimentos técnicos. Se usan también otras técnicas:

Desacoplamiento de alta potencia, basado en experiencias de doble resonancia, irradiando la muestra por un segundo canal con radiaciones de la frecuencia en la que resuenan los protones, de tal forma que se provoque que las transiciones de espín en los protones sean tan rápidas que los demás núcleos vean un promedio de estas, desapareciendo el acoplamiento. Su fundamento es similar al usado en líquidos, salvo que la potencia de estos desacoplamiento es mucho mayor en estado sólido (por eso se llaman de alta potencia). Un ejemplo lo supondría el HPPD (High Power Proton Decoupling)

Polarización Cruzada (CP), que consiste en aplicar una secuencia de pulsos de microondas, para que en condiciones adecuadas se provoque un *traspase* de magnetización del núcleo más sensible (generalmente el protón) al otro núcleo magnéticamente activo, con lo que se soluciona el problema de la baja sensibilidad de núcleos poco abundantes. También permite disminuir el tiempo de medida de los espectros cuando el tiempo de relajación del núcleo es elevado.

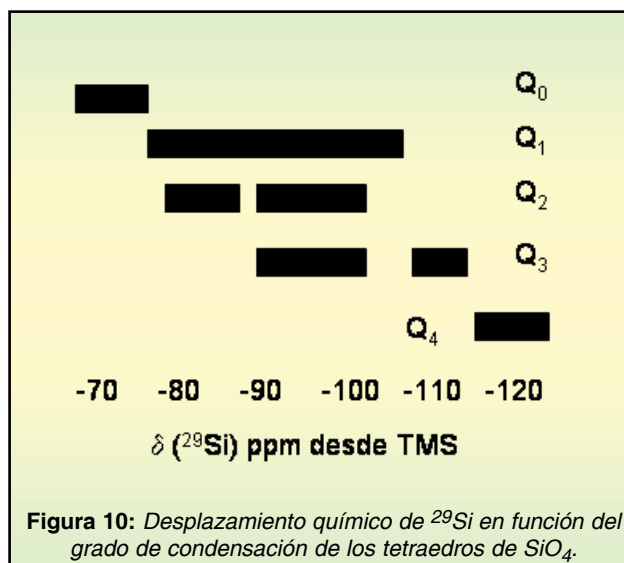
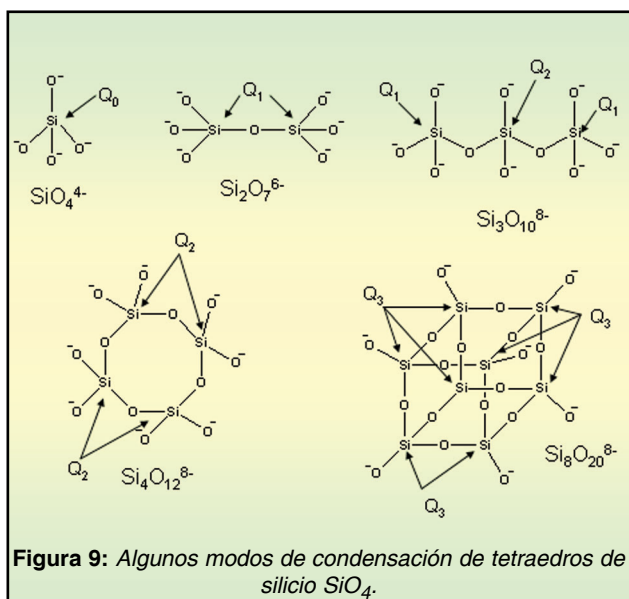
Hay que señalar que las técnicas MAS, HPPD y CP son

conocidas desde la década de 1950, pero han sido ignoradas por los químicos durante décadas hasta que en 1976 fueron combinadas por primera vez, impulsando el estudio de los sólidos por RMN a partir de la década de 1980.

MAS-NMR DE ²⁹Si

La aplicación de la RMN a los compuestos de silicio ha supuesto un gran avance a la hora de determinar la estructura de estos, los más abundantes y variados de la corteza terrestre. El principal problema es la baja abundancia natural del núcleo magnéticamente activo, ²⁹Si con un 4.7 %.

Una señal individual de ²⁹Si en un espectro de MAS - NMR queda perfectamente caracterizada por tres parámetros: posición anchura e intensidad. El **desplazamiento químico** viene determinado por la posición de la señal en el espectro de dominio de frecuencia. Este parámetro es el que proporciona mayor información en el estudio estructural de aluminosilicatos, porque refleja sensiblemente el entorno inmediato del núcleo de silicio. Las unidades de silicio hexacoordinado SiO₆ producen señales que suelen aparecer entre -180 y -221 ppm, pero los mayores estudios se han realizado sobre silicios de coordinación tetraédrica. Las estructuras de silicatos se pueden explicar a partir de tetraedros que comparten desde ninguno hasta cuatro vértices. "Qⁿ" es la nomenclatura que se suele usar para describir el grado de condensación de las unidades de silicatos. La notación Q es estándar para un átomo de silicio enlazado a cuatro átomos de oxígeno, formando tetraedros de SiO₄. El superíndice *n* indica el grado de condensación del tetraedro, es decir, el número de tetraedros al cual se une, a través de vértices que comparten. Se describen así unidades Q⁰, en el caso de tetraedros aislados, Q¹ para aquellos que comparten un vértice con otro tetraedro, Q² si la unión es a otros dos tetraedros, Q³ para tres y Q⁴, para cuatro. Una ilustración de estas posibles estructuras se encuentra en la **figura 9**.



Debe apuntarse que las regiones de silicios no son exclusivas para cada tipo de condensación de tetraedros. Generalmente solapan unas con otras, aunque la tendencia es que a mayor condensación de tetraedros (es decir, cuando se pasa de Q¹ a Q², Q³ y Q⁴) la señal se desplace a campos más altos, esto es, a ppm más negativas, tal como puede verse en las **figuras 10 y 11**.

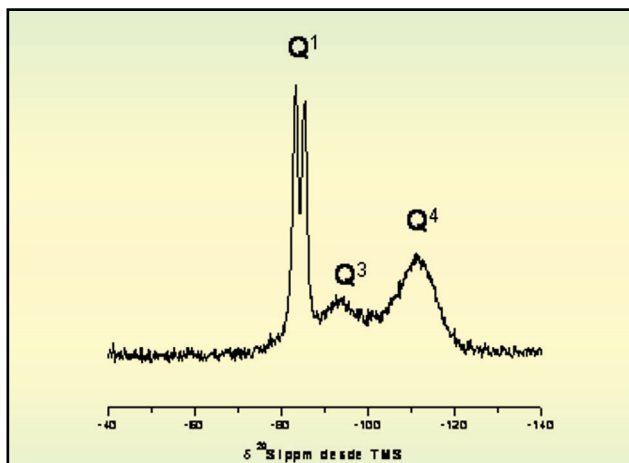


Figura 11: Espectro de ²⁹Si MAS-NMR del resultado de un tratamiento hidrotérmico de una arcilla en una disolución de nitrato de ytrio, donde se pueden distinguir los diferentes tipos de tetraedros de SiO₄.

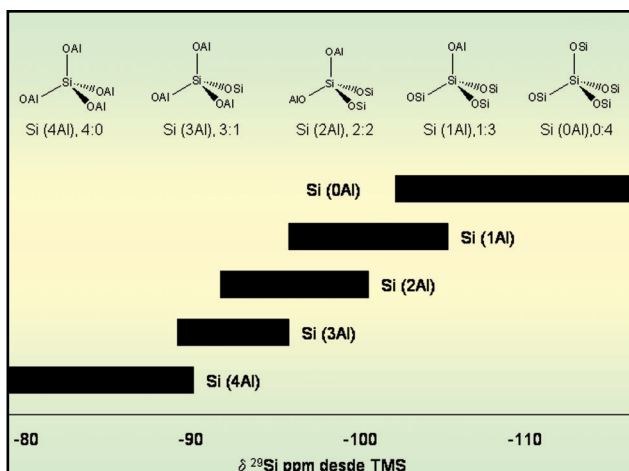


Figura 12: Desplazamientos químicos de ²⁹Si MAS-NMR en aluminosilicatos en función del número de Al contiguos.

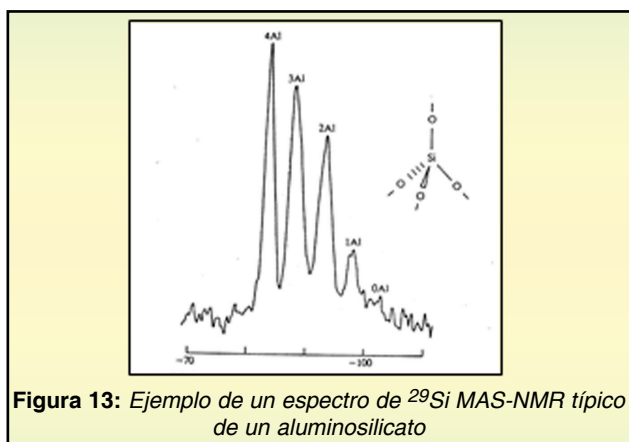


Figura 13: Ejemplo de un espectro de ²⁹Si MAS-NMR típico de un aluminosilicato

Otra aplicación importante se refiere al estudio de los aluminosilicatos, cuando se producen sustituciones isomórficas de silicio por aluminio. Loewenstein⁽²⁾ indicó, a partir de las reglas electrostáticas de valencia de Pauling, que por estabilidad electrostática estas sustituciones no son totalmente aleatorias, sino que dos aluminios no pueden estar contiguos para un número de coordinación cuatro.

Para una unidad determinada Qⁿ se observa un desplazamiento hacia campos más bajos al aumentar el número de átomos de aluminio que rodean a un tetraedro de silicio. En el caso de los aluminosilicatos laminares Q³, los posibles entornos de silicio, siguiendo la misma nomenclatura, se denominan Q³(1Al) cuando se habla de un silicio rodeado por un aluminio y dos silicios, Q³(2Al) en el caso de un silicio rodeado por dos aluminios y un silicio, y Q³(3Al) cuando hay un silicio rodeado por tres aluminios.

Se puede obtener información sobre la estructura de estos aluminosilicatos a partir del desplazamiento químico de las bandas de silicio, como se ve en las **figuras 12 y 13**.

La **intensidad de la señal** recogida en MAS-NMR para núcleos con I=1/2 en experimento de pulso simple está relacionada directamente con el número de átomos de silicio presentes en un determinado entorno químico.

3.4 NÚCLEOS CUADRUPOLARES

Son aquellos núcleos con espín mayor de 1/2. Presentan una distribución asimétrica de carga nuclear lo que produce interacciones con gradientes de campo eléctrico (EGF). Los núcleos con espines enteros presentan **efecto cuadrupolar de primer orden**, y generalmente con MAS se eliminan estas interacciones. Los que tienen espín nuclear semientero tienen **efecto cuadrupolar de segundo orden**. La eliminación de esta interacción es difícil y sólo se puede minimizar usando campos magnéticos altos, alcanzados bien *físicamente*, bien *virtualmente*, haciendo que el tránsito de espín suponga un Δm de 3 ó 5, triple *quantum* o quintuple *quantum*, respectivamente, lo que supone un campo magnético triple o quintuple.

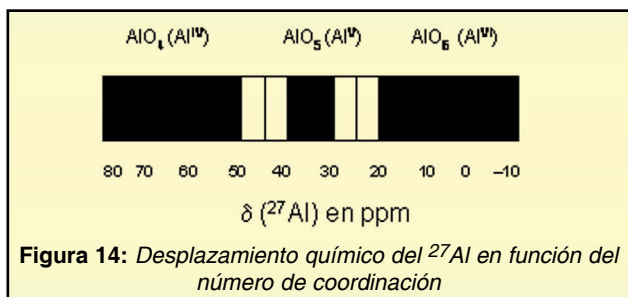
MAS-NMR DE ²⁷Al

Este núcleo posee un número cuántico de espín igual a 5/2 pero, a pesar de las desventajas que conlleva ser un núcleo cuadrupolar, posee dos características que lo hacen un núcleo muy favorable para su estudio por MAS-NMR: su tiempo de relajación es muy corto y su abundancia natural es del 100%. Los espectros de ²⁷Al proporcionan la siguiente información estructural de las especies de aluminosilicatos cristalinos:

El **desplazamiento químico** en el ²⁷Al viene determinado por los siguientes factores estructurales:

Número de coordinación del aluminio en poliedros

AlO_n , desplazándose a campos más altos la señal conforme aumenta el número de coordinación del poliedro (figura 14).



La diferencia significativa entre los desplazamientos químicos hace posible determinar con gran precisión el número de coordinación de los poliedros AlO_n en aluminosilicatos, incluso con señales poco resueltas.

Grado de polimerización del aluminio en entornos tetraédricos. Por analogía con los silicios, las unidades estructurales del aluminio en coordinación tetraédrica se designan como q^n (m Si). El superíndice n representa el grado de polimerización de las unidades AlO_4 , y m , el número de tetraedros vecinos ocupados por silicio. Las unidades q^4 (4 Si) y q^3 (3 Si) son las principales unidades estructurales que aparecen en estructuras tipo zeolitas y silicatos laminares, respectivamente. Lippman y otros concluyeron que el desplazamiento químico de los grupos q^3 (3 Si) en silicatos laminares es aproximadamente de 10 ppm hacia campo más alto (δ más bajo) que el desplazamiento químico encontrado para estructuras con unidades q^4 (4 Si).

De la **intensidad de la señal** no se puede obtener información sobre el número de núcleos en cada entorno, debido a dificultades experimentales, ya que parte de los aluminios no son visibles por RMN.

MAS-NMR DE ^7Li

El ^7Li posee un número cuántico de espín $3/2$. Si el núcleo no está localizado en una simetría cúbica ($\text{EGF} > 0$), el máximo observado de la transición central $-1/2 \rightarrow 1/2$ no corresponde al desplazamiento químico isotrópico, porque, en este caso, el ángulo *mágico* no es capaz de promediar a cero las interacciones cuadrupolares de segundo orden. Para el ^7Li las interacciones dipolares homonucleares producen ensanchamientos de las señales del orden de 2 ó 3 kHz en los sólidos rígidos. Aunque el giro bajo el *ángulo mágico* a frecuencias comparables a la fuerza de las interacciones produce una disminución del ancho residual de la línea ^7Li , esta es aún del orden de 500 Hz y la resolución obtenida es insuficiente para resolver las diferencias de desplazamiento químico y, consecuentemente, no se ha facilitado una escala comprensible de desplazamientos químicos de RMN de ^7Li en estado sólido. De las bandas laterales provenientes de las transiciones satélite

cuadrupolar de primer orden ($-3/2 \rightarrow -1/2$ y $+1/2 \rightarrow +3/2$) se puede obtener información complementaria acerca de la magnitud del tensor de gradiente de campo eléctrico, relacionado este con la simetría de coordinación.⁽³⁾

Igualmente, se pueden usar las bandas laterales de rotación para estudios de migración iónica, ya que al existir esta, las bandas tienen a ser más estrechas ya que hay más movilidad y se puede asemejar más al estado líquido. Así se ha explicado y caracterizado la conductividad iónica del Li_3N .

3.5 MAS-NMR DE OTROS NÚCLEOS

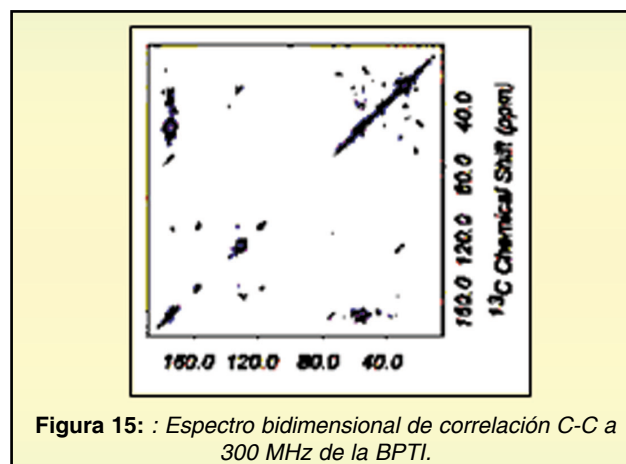
La Resonancia Magnética Nuclear se puede aplicar al estudio de otros núcleos:

^{31}P : Tiene la ventaja de tener un espín de $1/2$ y una abundancia natural del 100%, lo que le hace ser fácil de observar. Se suele aplicar a fosfatos y ortofosfatos naturales.

^{11}B : Suele ser un núcleo difícil de analizar por medios químicos, pero fácil por RMN. Se pueden distinguir los entornos tricoordinados BO_3 (12 á 19 ppm) y los tetra-coordinados BO_4 (2 á - 4 ppm).

3.6 RMN EN ESTADO SÓLIDO EN QUÍMICA ORGÁNICA

La espectroscopía de RMN de sólidos también tiene aplicación en Química Orgánica, en especial cuando las estructuras a analizar no son solubles, caso de polímeros y biopolímeros, o bien cuando la solvatación de la molécula tiene una importancia apreciable en la estructura. Existen programas de pulsos en RMN en dos dimensiones, como el HETCOR que, al igual que el HMQC en líquidos, dan información sobre acoplamientos de núcleos cercanos a través de los enlaces, y además en estado sólido, a través del espacio, debido a las interacciones dipolares.⁽⁴⁾ La Polarización Cruzada y los desacoplamientos son también en Química Orgánica técnicas comunes en RMN. Con programas de pulsos que incluyen a ambas, se pueden obtener espectros bidimensionales de los que, al igual



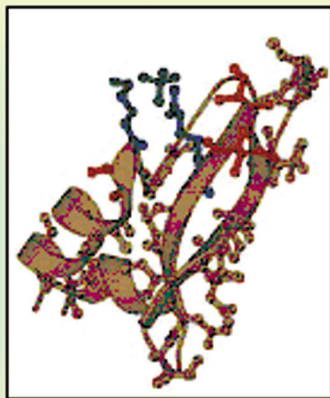


Figura 16: Estructura de la BPTI obtenida a partir de RMN en estado sólido

que antes, se obtiene información sobre los núcleos que se acoplan. Esto es importante en el estudio de las estructuras de moléculas orgánicas como las proteínas. En la **figura 15** se puede ver un espectro de correlación homonuclear de ^{13}C realizado a la BPTI (Basic

Pancreatic Trypsin Inhibitor) enriquecida en ^{13}C y ^{15}N . Gracias a esta información se puede determinar la estructura de esta proteína⁽⁵⁾ (**figura 16**).

AGRADECIMIENTOS

A la Doctora María Dolores Alba, responsable del servicio de RMN de Sólidos del Centro de Investigaciones Científicas Isla de La Cartuja, por sus continuas enseñanzas y correcciones.

Al grupo de investigación "Química del Estado Sólido" de la Universidad de Sevilla y del Instituto de Ciencia de Materiales, por haberme acogido tan amablemente en su seno y haberme dado todas las posibilidades para iniciarme en la investigación científica.

Al Consejo Superior de Investigaciones Científicas y al Ministerio de Educación, Cultura y Deporte, por haberme concedido durante mis dos últimos años de la Licenciatura en Química tres becas de introducción a la investigación que me han permitido adentrarme en el fascinante mundo de la Química.

BIBLIOGRAFÍA

Libros y artículos de referencia

1. Horst Friebolin: Basic One and two-dimensional NMR Spectroscopy, second edition, Ed VCH, 1993
2. M. Hesse, H. Maier, B. Zeeh: Métodos espectroscópicos en Química Orgánica, Ed Síntesis, 1995.
3. D.F. Shriver, P.W. Atkins, C.H. Langford: Química Inorgánica, Ed Reverté, 1997.
4. A. R. West: Solid State Chemistry and its Applications, Ed. John Wiley & Sons, 1987.
5. A.K. Cheetham, P. Day: Solid State Chemistry Techniques, Oxford Science Publications, 1995
6. Engelhardt and D. Michel: High-resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites, Ed Wiley, 1987.
7. Melinda J. Duer: Solid State NMR Spectroscopy, Principles and applications. Ed Blackwell Science, 2002.
8. Braun, Kalinowski, Berger: 100 and More Basic NMR Experiments. Ed VCH, 1996.
9. Field, Sternhell, Kalman: Organic Structures from Spectra, 3rd ed. Ed. Wiley, 2002.
10. Reviews in Mineralogy, volumen 18: Spectroscopic methods in Mineralogy and Geology. G Calas, F. C. Hawthorne. 1988 1-9.

REFERENCIAS

1. M.D Alba, A.I. Becerro, M.A. Castro, A.C. Perdígón J.M. Trillo: Inherent Acidity of Aqua Metal Ions in Solids, an Assay in Layered Aluminosilicates. J. Phys Chem B **2003**, 107, 3996-4001.
2. Loewestein et al: The distribution of aluminium in the tetrahedra of silicates and aluminosilicates, American Mineralogy **39**, **1954**.
3. R. Alvero, M.D. Alba, M.A. Castro, J.M. Trillo: Reversible migration of Lithium in montmorillonites, J. Phys. Chem **1994**, 98.
4. Laws et al: Solid-State NMR Spectroscopic Methods in Chemistry. Angew. Chem., **2002**, 41, 3096-3129.
5. Mc Dermott et al: Partial NMR assignments for uniformly (^{13}C , ^{15}N)-enriched BTPI in the solid state. J Biomol NMR, 16, 209, **2000**.