

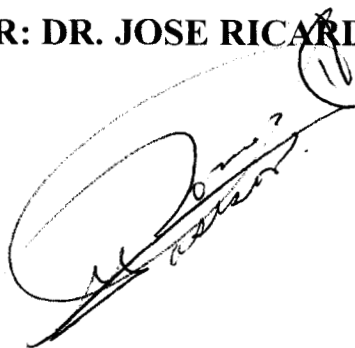
**ESTUDIO POR RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR
(RMN-SÓLIDOS) DE ^{29}Si EN OXIDOS MIXTOS $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$**

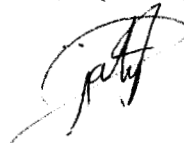
**TESIS QUE PRESENTA
LA QUÍMICA PATRICIA RAYO MAYORAL**

**PARA LA OBTENCIÓN DEL GRADO DE
MAESTRO EN QUÍMICA**

MARZO - 1999

ASESOR: DR. JOSE RICARDO GÓMEZ ROMERO



Patricia Rayo Mayoral
 7/7/99.
96100302

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA
DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA**

AGRADECIMIENTOS

Quiero dedicar esta tesis a la memoria de mi padre Mauro Rayo Salgado que con su cariño, dedicación y ejemplo supo fomentar en mí el concepto de superación.

También quiero dedicar esta Tesis a mi hijo Carlos por motivarme a seguir adelante.

Agradezco muy particularmente al Dr. Ricardo Gómez Romero por su valiosa asesoría.

Igualmente Agradezco al Instituto Mexicano del Petróleo, en particular al Q. Lino Conroy Paz, Gerente del Laboratorio Central, por las facilidades concedidas para llevar a cabo esta Tesis de Maestría que ahora culmina, de igual forma agradezco a la Q. Emma Garcíafigueroa, al Dr. Juan Navarrete y al Dr. Esteban López por su gran apoyo.

A la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, División de CBI por las facilidades otorgadas, en especial al M.C Atilano Gutiérrez Carrillo Jefe del Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear y a la Ing. Patricia Castillo por su gran amistad y apoyo.

Agradezco a los revisores y sinodales por su tiempo, dedicación e interesantes comentarios: Dr. Ricardo Gómez Romero, M.C Atilano Gutiérrez Carrillo y el Dr Juan Navarrete Bolaños.

Mi agradecimiento a mi madre y hermanos por su apoyo y cariño.

Doy las gracias a todas aquellas personas que de alguna manera participaron con su apoyo y cariño en la realización de este trabajo.

Y finalmente y no por ello menos importante agradezco a mi muy querido esposo Carlos por toda su paciencia, apoyo, dedicación y sobre todo su gran amor para conmigo, de no ser así no hubiera sido posible la terminación de este trabajo de Tesis.

CONTENIDO

RESUMEN	1
ANTECEDENTES	2
OBJETIVOS	5
CAPITULO 1. INTRODUCCION	6
1.1.- ÓXIDOS MIXTOS	6
1.2.- ACIDEZ	10
1.3.- SÓLIDOS ACIDOS	16
BIBLIOGRAFÍA	22
CAPÍTULO 2. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)	24
2.1 INTRODUCCIÓN	24
2.2 HISTORIA	24
2.3 PRINCIPIOS BÁSICOS DE RMN	25
2.3.1 DESCRIPCIÓN CUANTICA DE RMN	25
2.3.2 PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE LOS NÚCLEOS ELEMENTALES	25
2.3.3 NIVELES DE ENERGÍA EN UN CAMPO MAGNÉTICO	29
2.3.4 DISTRIBUCIÓN DE LOS NÚCLEOS ENTRE LOS ESTADOS CUÁNTICOS MAGNETICOS	32
2.4 DESCRIPCIÓN CLÁSICA DE RMN	33
2.4.1 PRECESIÓN DE LOS NÚCLEOS EN UN CAMPO	33
2.5 PROCESOS DE ABSORCIÓN	36
2.6 PROCESOS DE RELAJACIÓN	37
2.6.1 RELAJACIÓN ESPÍN-RED	38
2.6.2 RELAJACIÓN ESPÍN-ESPÍN Y ENSANCHAMIENTO DE LAS LÍNEAS	39
2.6.3 ECUACIONES DE BLOCH	40

2.7 ESPECTRÓMETRO DE RMN DE PULSOS CON TRANSFORMADA DE FOURIER	41
2.8 DESPLAZAMIENTO QUÍMICO	42
2.9 UNIDADES DE DESPLAZAMIENTO QUÍMICO (δ)	43
2.10 INTERACCIONES DE RESONANCIA MAGNÉTICA NÚCLEAR EN SÓLIDOS	
2.11 TECNICAS PARA DISMINUIR EL ANCHO DE LA SEÑAL EN SÓLIDOS	45
2.12 ANGULO MÁGICO EN ROTACIÓN (MAS)	45
2.13 DESACOPLAMIENTO	
2.14 POLARIZACIÓN CRUZADA (CP)	47
2.15 RMN DE ^{29}Si EN SÓLIDOS	48
2.15.1 ^{29}Si	48
BIBLIOGRAFÍA	51
CAPÍTULO 3. PREPARACIÓN E IDENTIFICACIÓN DE CATALIZADORES	51
3.1 PREPARACIÓN	51
3.1.1 MUESTRAS $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, pH3	52
3.1.2 MUESTRAS $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, pH9	52
3.1.3 MUESTRAS SULFATADAS INSITU $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, pH3	52
3.1.4 MUESTRAS SULFATADAS $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, pH3	52
3.2 ESPECTRO CARACTERÍSTICO DE ^{29}Si EN UN CATALIZADOR $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	54
3.3 EFECTO DEL pH DE HIDRÓLISIS EN LA FORMACIÓN DEL ÓXIDO MIXTO $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	55
3.4 EFECTO DE LA SULFATACIÓN EN ÓXIDOS MIXTOS $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	61
3.5 EFECTO DE LA TEMPERATURA EN ÓXIDOS MIXTOS $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	63
3.6 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE TiO_2 EN LOS ÓXIDOS MIXTOS $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	64
BIBLIOGRAFÍA	66
CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES	67

RESUMEN

Este trabajo de Tesis consta de cuatro capítulos además de antecedentes y objetivos.

En los antecedentes se realza la importancia del fenómeno de superacidez en los óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ cuando son sulfatados ya sea con H_2SO_4 (insitu) o con $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. La técnica de RMN de sólidos en la caracterización de catalizadores heterogeneos es una herramienta poderosa para el estudio de la estructura de estos solidos. Relaciones entre estructura y propiedades de superacidez son el objetivo del presente estudio llevado a cabo en óxidos mixtos sulfatados.

En el capítulo 1, se expone un breve análisis de óxidos sólidos y de los factores que hay que tener en cuenta para su preparación y los efectos en la acidez. Los tipos y los modelos de acidez en sólidos son discutidos.

En el capítulo 2 se habla extensamente sobre los conceptos básicos de la técnica de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) para de esta manera estar familiarizados con los términos comunes que esta técnica utiliza y poder interpretar los resultados obtenidos en un espectro, así como analizar los datos, desplazamiento químico (δ), ancho de señal y porcentajes relativos.

La preparación e identificación de los óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ se realiza en el capítulo 3, donde se analizan las diferentes variables de preparación como son: pH de hidrólisis, sulfatación, temperatura de calcinación y contenido de óxido de titanio.

Por último el capítulo 4 se refiere a las conclusiones obtenidas del presente estudio.

ANTECEDENTES

Durante la última década, el número de estudios sobre los sólidos ácidos y su aplicación a la catálisis han ido en aumento pero su uso está todavía limitado. Sin embargo, diversas reacciones con aplicación en los procesos de refinación del petróleo, como: cracking, isomerización, alquilación, acilación, esterificación, polimerización, oligomerización y oxidación han sido estudiadas en innumerables investigaciones (Tabla A.1). Se espera que el uso de catalizadores ácidos sólidos reemplacen a los catalizadores homogéneos líquidos, lográndose una mejor separación de la mezcla de reacción, regeneración del material catalítico, evitar las descargas de los ácidos líquidos productos de los catalizadores de deshecho y así disminuir en gran medida los problemas ambientales.

Los ácidos y bases en estado sólido son ampliamente utilizados como catalizadores o bien participando en sistemas catalíticos como soportes en una gran variedad de reacciones en las interfaces sólido-gas y líquido-sólido. Con el fin de entender los mecanismos de la actividad y selectividad catalítica es necesario un mejor conocimiento del origen de su acidez, de las interacciones que se generan entre los sólidos con los agentes dopantes y de estos con los metales soportados.

Los óxidos metálicos cuando son sulfatados SO_4^{2-} generan materiales con propiedades ácidas extraordinarias. Entre ellos los que muestran una alta acidez por la presencia de SO_4^{2-} , son los óxidos SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 y Fe_2O_3 .⁽¹⁻³⁾

En especial los óxidos mixtos $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ⁽⁴⁻⁶⁾ han atraído la atención para utilizarse como catalizadores o soportes, sin embargo, los problemas relacionados con sus propiedades morfológicas y texturales así como la estabilidad de las diferentes fases cristalinas son problemas aun no resueltos totalmente.

En años recientes la técnica RMN del estado sólido⁽⁷⁻⁹⁾ ha surgido como una herramienta atractivamente poderosa en la investigación para estudiar la estructura de compuestos tales como: los silicoaluminatos (zeolitas), silicatos, metalosilicatos, óxidos mixtos etc. En el presente trabajo se realiza una caracterización exhaustiva de óxidos mixtos $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$.

Tabla A.1 Algunas reacciones importantes en la industria del petróleo

Proceso	Reactivos	Producto
Cracking	Propano	C - C ₂
	Pentano	Isobutano
	Ciclopentano	Isobutano
Isomerización	Butano	Isobutano
	Pentano	Isopentano
Alquilación	Isobutano + olefinas	Prod. Alquilados
	Metano + etileno	Hidrocarburos C ₃ -C ₇
Acilación	Tolueno con diferentes reactivos de una gran variedad de productos	O,m,p-metilbenzofenona Metilcetofenonas Cloruros de o-cl- benzoilo
	Alcoholes + ácidos	Ésteres
	Ac. Ftálico y tereftálico	Tereftalatos
Esterificación	Etanol + ac. Acrílico	Acrilatos
	Polimerización	Etil, metil, vinileteres
Oligomerización	1-octeno, pineno	Dímeros, trímeros
Oxidación	Etileno + agua	Acetaldehído + acetona
	Ciclohexanol	Ciclohexanona

BIBLIOGRAFIA

- 1-) T.K. Cheung and B.C. Gates., J. Engelhard and F. Mizukami., *Journal of Catalysis* 168, 522-531 (1997).
- 2-) F. Lónyi, J. Valyon, J. Engelhard and F. Mizukami., *Journal of Catalysis* 160, 279-289 (1996)
- 3-) F.E. Massoth and P. Zeuthen., *Journal of Catalysis* 145, 216-222 (1994).
- 4-) J. Navarrete., T. López, and R. Gómez., *Langmuir* 12, 18, 4385-4390 (1996).
- 5-) M. Schram-Marth, K.L. Walter and A. Nokaum., *Journal of Non-Crystalline Solid*, 143, 93-111 (1992).
- 6-) M. Aizawa, Y. Nasaka and N. Fujii., *J. of Non-Crystalline Solid* 128, 77-85 (1995).
- 7-) Boris Imelik and Jaques C. Vadrine., *Catalysts Characterization, Physical Techniques for Solid Materials.*, Plenum Press. New York and London (1992).
- 8-) Alexis T. Bell and Alexander Pines. *NMR Techniques in Catalysis*, Marcel Dekker Inc. New York, Basel, Hong Kon. (1994).
- 9-) J. V. Smith, *Zeolite Chemistry and Catalysis* (J.A. Rabo ed), ACS Monograph 171, 1976; R.M. Barrer, *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*, Academic Press, London, 1978.

CAPITULO 1

INTRODUCCION

1.1 Óxidos Mixtos

Actualmente se han realizado estudios de óxidos mixtos diluidos, con el fin de ver los efectos en los cambios de simetría de los óxidos metálicos y su relación con la actividad catalítica y las propiedades adsorptivas de la mezcla.

Una mezcla homogénea a nivel molecular de diversos óxidos da lugar a la formación de soluciones sólidas. Es de importancia sin embargo, el estudio de la segregación de los óxidos o bien el de su distribución ordenada en el volumen másico total del sólido.

Si un material cristaliza en la presencia de átomos extraños, estos pueden ser segregados si se incrementa la energía interna de la fase huésped, pero por el contrario si ayudan a disminuirla, estos serán distribuidos en la red cristalina formando una nueva fase.

En casos intermedios, los átomos extraños serán distribuidos aleatoriamente en la red del sólido en formación: ^(1.1)

- i) Solución sólida sustitucional, los átomos extraños ocupan espacios normalmente ocupados por los átomos del óxido huésped.

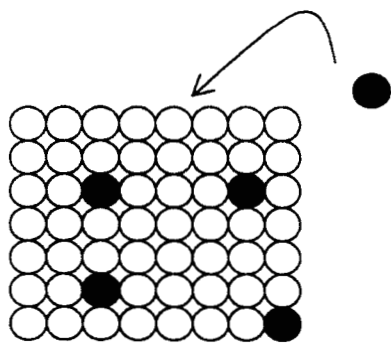


Fig. 1.1 Solución sólida sustitucional

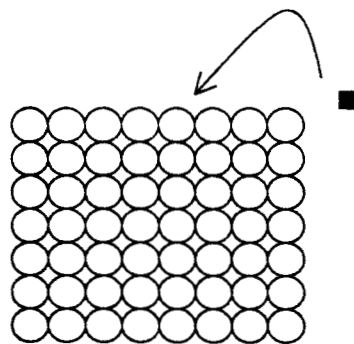


Fig. 1.2 Solución sólida intersticial

- ii) Solución sólida intersticial, los átomos ajenos ocupan los lugares vacíos (vacancias) formadas por los intersticios de la red del óxido principal.

Para determinar el grado de sustitución que se espera cuando se prepara una solución sólida, se deben de tomar en cuenta los siguientes factores:

- a) Volumen de los átomos involucrados. Puede afectar la solubilidad en los sólidos estableciéndose que si la relación de sus radios iónicos es mayor del 15%, esta será fuertemente impedida de manera que los iones más grandes se ven a menudo restringidos a colocarse en la superficie, asumir diferentes estados de oxidación o bien formar compuestos químicos segregados.
- b) Afinidad electrónica y valencia de enlace.
- c) Las estructuras de las fases cristalinas de los materiales individuales deben ser isomórficas, pues de otra manera en las nuevas fases formadas se elevarían las tensiones en la red del sólido hasta el colapso de la estructura provocando la segregación de fases energéticamente más estables.

Los iones más grandes en una solución en ocasiones son obligados a colocarse en las capas superficiales sufriendo fuertes distorsiones en la simetría sobre todo en las aristas cristalinas. Una disminución en la simetría debido a la disminución del número de coordinación es acompañado de una disminución de la energía de estabilización del campo cristalino (CFSE). Como consecuencia de esto, los átomos que se encuentran en la superficie intentan un descenso dentro de la red estructural del material, buscando un relajamiento energético. Seguidamente se espera que estos iones superficiales traten de elevar su número de coordinación a la primera oportunidad, dando lugar a la existencia de sitios activos durante los diversos fenómenos de adsorción-desorción así como a la activación de moléculas.

La adición y copolimerización de pequeñas cantidades de TiO_2 (dopante), en una red del SiO_2 confiere a estos óxidos mixtos una alta estabilidad, bajo coeficiente de expansión térmica en un amplio rango de temperatura^(1.2, 1.3), así como alteraciones en propiedades tales como el índice de refracción, viscosidad y densidad^(1.4, 1.5), esta última resulta menor que la del SiO_2 no dopada a pesar de que el peso molecular del Ti es mayor, lo que sugiere una estructura más abierta aumentando el ángulo promedio de los enlaces silixano Si-O-Si, en función de la cantidad de Ti presente.

Los átomos de silicio en el SiO_2 presentan coordinación tetraédrica tanto en su forma cristalina como amorfa, donde cada oxígeno se encuentra unido a dos átomos de silicio en una red continua tridimensional con una separación promedio de 1.62 Å y una distribución angular entre 120-180° con una media alrededor de 144°. (Fig. 1.3).

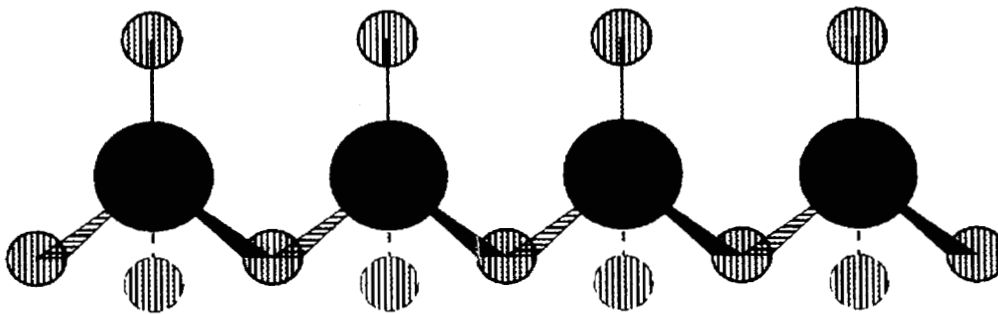


Fig.1.3 Estructura de la sílice, coordinación tetraédrica, cada oxígeno se encuentra unido a dos átomos de silicio.

En su forma cristalina, el TiO_2 presenta los átomos de oxígeno y titanio tetra y hexacoordinados^(1.6, 1.7). Composiciones de 10 y 12 % de TiO_2 se encuentran muy cerca del punto eutéctico del diagrama de fases del sistema $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ aunque estadísticamente en la red de sílice los tetraedros más grandes de titanio (radio iónico Ti^{4+} es 0.689 Å, Si^{4+} es 0.41 Å) sólo se pueden acomodar alrededor del 15-16%, esto es el límite superior de la región metaestable, mientras que la región estable se encuentra en el rango de 0-11%^(1.8).

La probabilidad de encontrar átomos de titanio como vecinos inmediatos en una solución sólida es muy pequeña (regla de Dempsey), por lo que los átomos de O y Ti adoptan coordinaciones de 2 y 4 respectivamente. (Fig. 1.4).

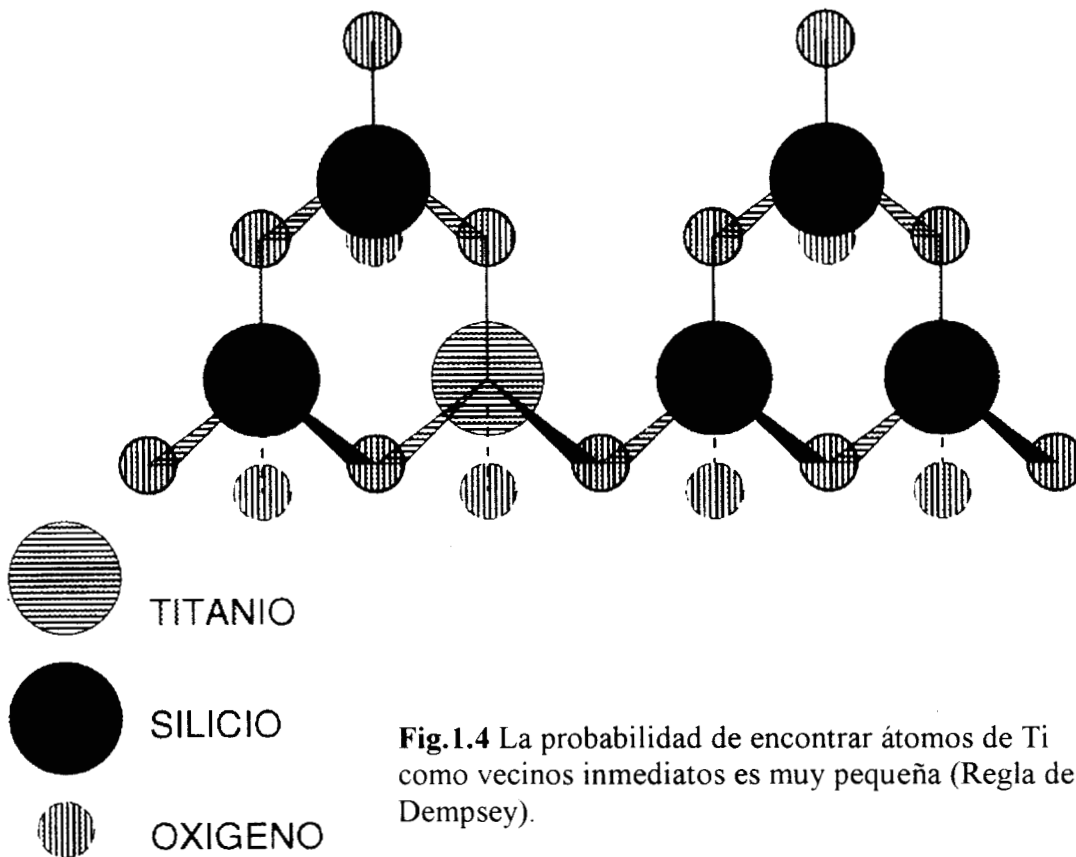


Fig.1.4 La probabilidad de encontrar átomos de Ti como vecinos inmediatos es muy pequeña (Regla de Dempsey).

Esto asume una dispersión homogénea del TiO_2 en la red del SiO_2 , sin embargo efectos de segregación y formación de microcristales alteran drásticamente este esquema.

Muestras obtenidas por el método sol-gel ^(1.9), altamente homogéneas con tamaños de cristal pequeños sólo presentan iones Ti^{4+} tetracoordinados a cualquier concentración, confirmando completa disolución de TiO_2 en la red del SiO_2 dentro de las regiones estables y metaestables.

Melpoder et al, ^(1.10) analizan el comportamiento y estabilidad de las transformaciones de fase en películas de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ preparadas por el método sol-gel encontrando que son más resistentes a los cambios de fase durante los tratamientos térmicos. Muestras de SiO_2 preparadas por el mismo método resultan amorfas aun cuando han sido tratadas hasta los 1050°C . Los óxidos de silicio con un alto contenido de Ti (60 a 80 %) presentan la transición de la fase amorfa

a la fase cristalina a 500° C mientras que los óxidos de silicio con un bajo contenido de Ti por debajo de 40 % son estables a la transición de la fase cristalina hasta los 900 ° C manteniendo la estructura amorfa en un amplio rango de temperatura.

Se han realizado novedosos intentos ^(1.11) en la síntesis de óxidos con especies tetraédricas y octaédricas interconectadas, originando nuevas estructuras. En sistemas MO₂-SiO₂ donde M puede ser Ti o cualquier otro metal, se logra obtener tamices moleculares con características cristalinas tridimensionales y microporosas que puedan dar origen a nuevas y diversas composiciones con un fuerte potencial en la ciencia catalítica. Sin embargo, es generalizada la opinión de que éstos óxidos mixtos sufren sinterización durante la cristalización y que el sistema binario con 8 a 12 % de TiO₂ muestra una segunda fase amorfa en forma de gotas con tamaños entre 10 a 20 nm, la cual cristaliza hacia rutilo en un intervalo de temperatura de 1200 a 1400 ° C mientras que sistemas binarios preparados por hidrólisis a la flama presentan zonas ricas en TiO₂ en fases separadas aún en los rangos de concentración arriba señalados.

1.2 ACIDEZ

Los conceptos de acidez se desarrollaron en un principio para la química en solución y son generalmente relacionados con la química de los sistemas acuosos. Los ácidos minerales fuertes tales como: H₂SO₄, HCl, HNO₃, etc. han sido desde siempre considerados los ácidos por excelencia aunque sólo cubren un rango limitado de acidez. Se ha asumido que los estudios en fase gaseosa sobre el protón libre (H⁺) y sus reacciones tienen poco que ofrecer sobre la química de las fases condensadas.

Desde la década de los 60's el desarrollo de sólidos superácidos abrió nuevos horizontes en el campo de la química del estado sólido.

La descripción detallada de las propiedades ácidas y básicas en las superficies de los óxidos mixtos requiere de la determinación de la fuerza y de la naturaleza de los sitios. Las soluciones sólidas dan lugar a sitios ácidos cuyo número y fuerza es mayor que en aquellos materiales formados por óxidos individuales.

Varios modelos intentan explicar los mecanismos de la generación de sitios ácidos en las soluciones sólidas de óxidos mixtos. Por ejemplo, cuando en una solución sólida de dos óxidos

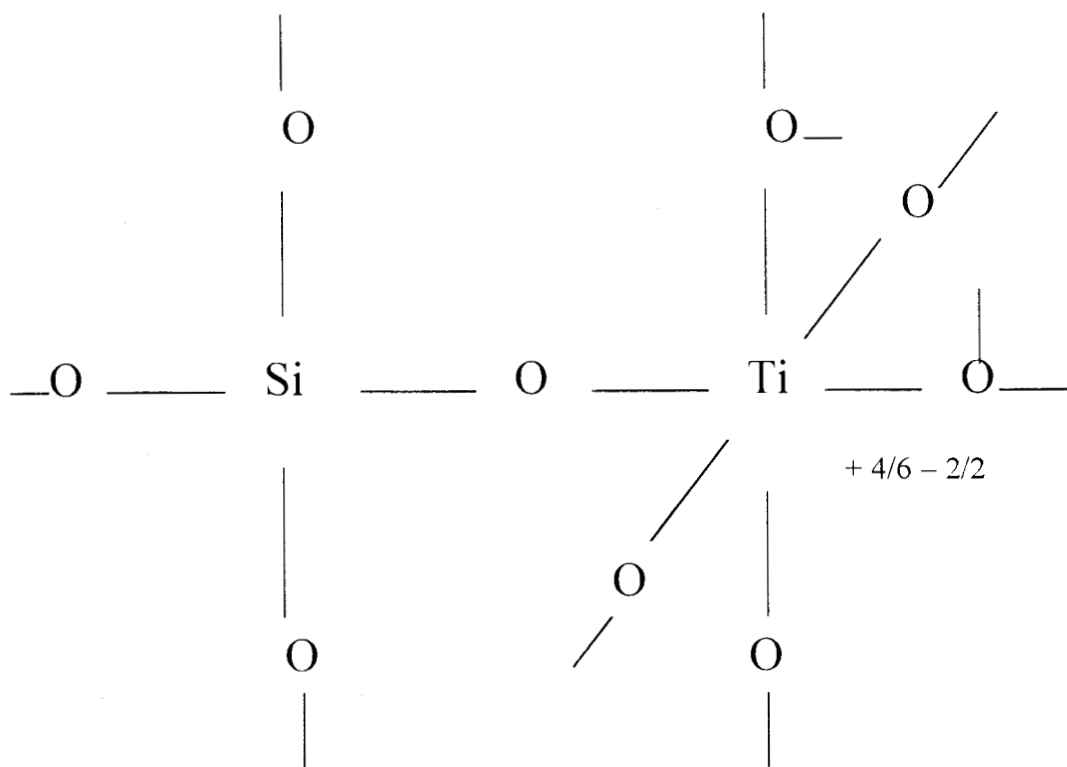
donde uno de los cationes es un metal de transición (Ti,Zr, etc.) y el otro no lo es (Si, Al, etc), el incremento de la acidez puede visualizarse a través de los rearrreglos de la estructura superficial que provoca cambios en la CFSE del metal de transición.

En este modelo el principio de neutralidad electrónica requiere que el mismo número de cationes se encuentren cubiertos y no cubiertos por aniones O^{2-} , estando los primeros distribuidos al azar. Debido a la CFSE los iones metálicos se reareglan de tal manera que quedan más protegidos por los iones oxígeno, disminuyendo al mismo tiempo la protección de los iones no metálicos. Si la relación carga/radio de los cationes de transición es grande, los iones adquieren la habilidad de coordinarse en moléculas donadoras de electrones, es decir, se incrementa la acidez tipo Lewis.

De acuerdo con Tanabe et al. ^(1,12) la acidez es generada por exceso de carga positiva o negativa en la estructura del óxido binario TiO_2/SiO_2 de acuerdo a dos postulados:

- i) El número de coordinación de los elementos generadores de los óxidos se mantiene aún en la solución.
- ii) El número de coordinación del elemento negativo del óxido (en este caso oxígeno) que se encuentra en mayor cantidad se mantiene para todos los oxígenos del óxido binario.

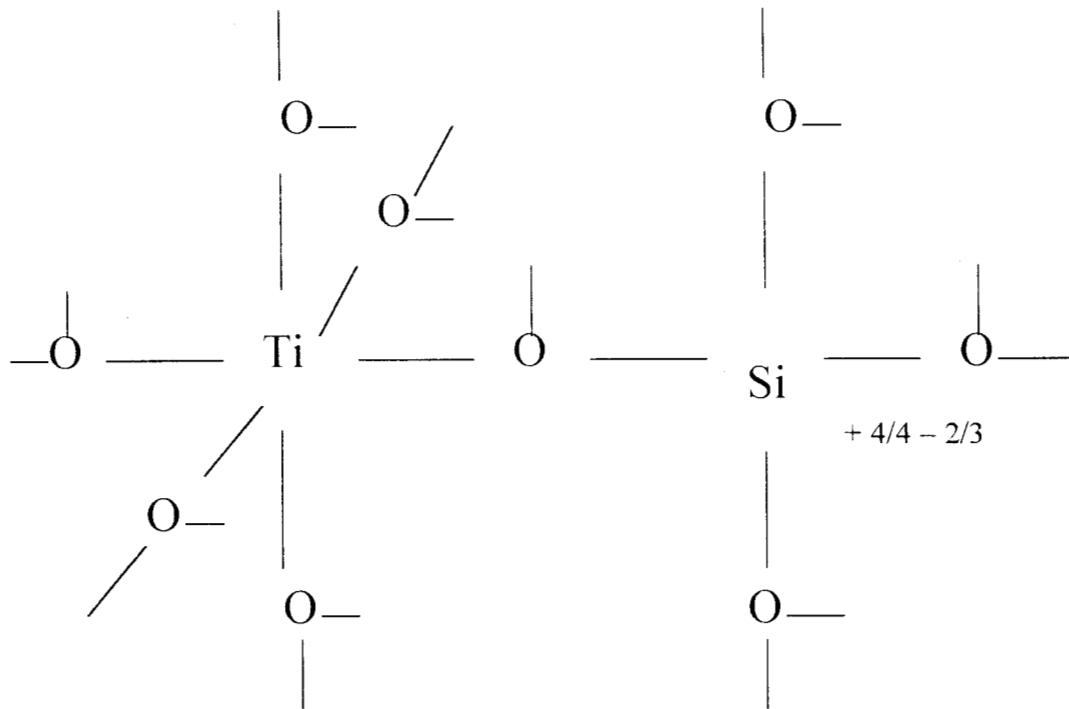
Por lo anterior cuando se tiene una solución sólida donde el óxido presente en mayor cantidad es SiO_2 con simetría tetraédrica (T_h) para el silicio y octaédrica (O_h) para el titanio, la diferencia de cargas es $-1/3$ por enlace, que multiplicado por 6 (número de coordinación del Ti) da un exceso de carga igual a -2 . En este caso se predice la aparición de sitios Brønsted pues deben de considerarse dos protones asociados con dos oxígenos para mantener la neutralidad electrónica del material (Fig. 1.5).



Diferencia de carga: $(+4/6 - 2/2) \times 6 = -2$

Fig. 1.5 Modelo estructural del $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ de acuerdo a los postulados i) y ii) cuando el TiO_2 está en mayor contenido.

En el caso contrario, cuando la especie presente en mayor cantidad es el TiO_2 entonces se tiene un exceso de carga de $+1/3$ que multiplicado por 4 (número de coordinación 4 de silicio) es igual a $+4/3$ sugiriendo la existencia de sitios Lewis (sitios electroceptores). Fig. 1.6.



Diferencia de carga: $(+4/4 - 2/3) \times 4 = +4/3$

Fig. 1.6 Modelo estructural del $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ de acuerdo a los postulados i) y ii) cuando el SiO_2 está en mayor contenido

Por otro lado, Seiyama et al. ^(1.13) han propuesto un modelo para explicar y predecir la generación de sitios ácidos en óxidos metálicos binarios. asumiendo que la acidez se genera en las fronteras de contacto entre las diferentes clases de óxidos. En los puntos de contacto de las diferentes especies que conforman el todo del sólido, se provoca un desequilibrio de carga. El tipo y la magnitud de la densidad de carga generado da lugar a la formación de sitios Brönsted o Lewis, tomando para esto el mismo criterio que la hipótesis de Tanabe. El argumento anterior depende fuertemente de los métodos de preparación de manera que este sólo puede ser aplicado a sistemas de óxidos cuya mezcla no es adecuada, es decir sólidos que presentan segregación de fases.

La fuerza del ácido sólido puede ser definida como la habilidad de la superficie para convertir una base neutra adsorbida en su ácido conjugado. Esta definición es indistinta si la reacción se lleva a cabo por la transferencia de protones (acidez tipo Brønsted) de la superficie al adsorbato, o bien por la coordinación de pares de electrones de la base hacia el sólido (sitios tipo Lewis). La acidez en estos casos es una medida de la fuerza y se expresa como la función de acidez de HAMMETT (H_o). Este método permite determinar la fuerza ácida superficial de materiales sólidos utilizando bases débiles como indicadores (Tablas 1.1 y 1.2), cuyo vire de color relaciona el pK_a de los mismos con la función H_o de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$H_o = pK_a + \log \frac{[B]}{[B H^+]} \quad (1.1)$$

donde el cociente representa las concentraciones de la base neutra (indicador B) y su ácido conjugado (BH^+).

La ecuación (1.1) es válida para aquellas muestras que presentan sitios tipo Brønsted y una transferencia protónica. Pero cuando en la reacción intervienen pares electrónicos (sitios Lewis) y se lleva a cabo un ataque nucleofílico desde el adsorbato hacia la superficie del material, entonces se tiene la siguiente relación:

$$H_o = pK_a + \log \frac{[B]}{[BA]} \quad (1.2)$$

Tabla 1.1 Acidez Hammett de líquidos superácidos

Ácido	Ho
HF	-10.2
H ₂ SO ₄	-11.94
CF ₃ SO ₃ H	-13.0
Hf-NbO ₅ (1:0.008)	-13.50
HSO ₃ Cl	-13.80
H ₂ S ₂ O ₇	-14.44
FSO ₃ H	-15.07
HF-SbF ₅ (1:0.14)	-15.2
FSO ₃ H-SO ₃ (1:0.1)	-15.52
FSO ₃ H-AsF ₅ (1:0.05)	-16.61
FSO ₃ H-TaF ₅ (1:0.2)	-16.7
FSO ₃ H-SbF ₅ (1:0.12)	-18.99
FSO ₃ H-SbF ₅ (1:0.2)	-20.0
HF-SbF ₅ (1:1)	< -20.0
FSO ₃ H-SbF ₅ (1:1)	< -20.0

Tabla 1.2 pKa de indicadores orgánicos

indicador	pKa
2,4,6-trinitroanilina	-10.10
p-nitrotolueno	-11.35
m-nitrotolueno	-11.99
p-nitrofluorobenceno	-12.44
p-nitroclorobenceno	-12.70
m-nitroclorobenceno	-13.16
2,4-dinitrotolueno	-13.75
2,4-dinitrofluorobenceno	-14.52
1,3,5,-trinitrobenceno	-16.04
2,4-dinitrofluorobenceno H ⁺	-17.35
2,4,6-trinitrotolueno H ⁺	-18.36
p-metoxibenzaldeido H ⁺ (1:1)	-19.50

1.3.- SÓLIDOS ÁCIDOS

Los sólidos superácidos se definen arbitrariamente como aquellos ácidos más fuertes que el ácido sulfúrico al 100% en el caso de la acidez tipo Brönsted^(1.14) o AlCl_3 en el caso de la acidez tipo Lewis^(1.15) y la escala logarítmica de acidez Hammett (H_0) fue establecida de -12 (H_2SO_4 , al 100%) a -25 en el caso de algunos ácidos llamados "mágicos". La cantidad de sitios ácidos en un sólido es comúnmente expresada como el número de milimoles de sitios ácidos por unidad de peso o unidad de área superficial del sólido y es obtenida por la cantidad de base que reacciona con el sólido ácido.

Para lograr catalizadores fuertemente ácidos es necesario primero la obtención de soportes adecuados. Hasta ahora existen tres tipos de sólidos:

- a) Ácidos impregnados^(1.16), donde diversas especies ácidas tratan de ser estabilizadas en soportes de óxidos inorgánicos. Por ejemplo, sistemas a base de BF_3 con o sin HF son difíciles de fijar debido a su alta volatilidad. Sin embargo sustancias compuestas como los pentafluoruros de antimonio, vanadio y talio con menor presión de vapor fueron adsorbidas con cierto éxito.

Se han reportado resultados satisfactorios de mezclas extremadamente reactivas de HF- SbF_5 y $\text{H}_2\text{SO}_3\text{F-SbF}_5$ unidas a alúmina fluorada, grafito, zeolitas, silicoaluminatos, carbón activado y algunos polímeros orgánicos puesto que han logrado isomerizar alcanos lineales tales como n-hexano y n-heptano a temperaturas bajas (70°C) mientras que sistemas similares han sido efectivos como catalizadores de alquilación donde los alcanos y los alquenos producen gasolinas de alto número de octano.

- b) Ácidos combinados, fueron obtenidos cuando se combinaron haluros metálicos con sales metálicas. En general esta categoría incluye principalmente los sistemas combinados de haluros de aluminio con sales metálicas tales como cloruros de cobre y sulfatos de cobre^(1.17, 1.18), además resinas de ácido sulfónico^(1.19, 1.20) generalmente usados para la isomerización de alcanos.
- c) Óxidos metálicos promovidos por el dopaje superficial con diversos aniones, entre ellos sobresalen la adición de grupos sulfatos. Recientemente un nuevo tipo de sólidos ácidos han sido preparados utilizando iones sulfato como promotores de la acidez en óxidos

metálicos, tales como $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ etc, y han sido probados en reacciones catalizadas por ácidos, como la isomerización de butano a isobutano y la acilación de derivados del benceno por cloruros de acilo. El ión sulfato puede ser introducido al sistema como H_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y SO_2 .

Los sistemas anteriores han alcanzado la categoría de superácidos con valores de H_0 entre -13.16 a -12.70 . Los análisis de Difracción de Rayos X mostraron que los óxidos anteriores (ZrO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3) calcinados a 625 y 725 ° C están constituidos por mezclas de óxidos cristalinos y fases sulfatadas ^(1.21).

Es conocido que la presencia de compuestos de azufre cambia las propiedades de algunos catalizadores ^(1.22), por ejemplo la adición de ácido sulfhídrico se usa en la obtención de ácido acético, en la hidrogenación de algunos destilados pesados ^(1.23) y en la desalquilación de cumeno sobre zeolita Y. La acción promotora del SO_2 fue estudiada en zeolitas intercambiadas con cationes durante la isomerización del doble enlace en olefinas y la deshidratación de 2 propanol ^(1.24), mientras que la adición del ión sulfato mejoró la conversión de reacciones de NO_x con amoníaco o hidrógeno demostrando que el efecto positivo en la actividad de esta reacción se debió al aumento en la acidez superficial del material.

Tanabe et al ^(1.12) estudiaron en detalle una gran variedad de sulfatos metálicos, mostrando la mayoría de estos el máximo de actividad cuando son calcinados por debajo de los 500°C ^(1.25, 1.26).

Se han realizado estudios en compuestos de azufre (SO_2 , SO_3 y H_2S) ^(1.27) demostrándose que se requiere del azufre en su máximo estado de oxidación S^{6-} para generar acidez.

Si bien Morrow y colaboradores sugieren estructuras tipo sulfito ^(1.28) análisis espectrales de óxidos promovidos con grupos sulfato a varias condiciones revelan que los enlaces $\text{S}=\text{O}$ son las especies catalíticamente activas, donde la interacción del sulfato tipo orgánico con los cationes metálicos actúan como sitios Lewis, pero en presencia de agua o un exceso de grupos OH en la superficie aumenta la acidez Brønsted.

Diversos modelos han sido propuestos para explicar la interacción del ión sulfato con la superficie de los soportes con el fin de entender los mecanismos que generan el incremento de la acidez en sistemas modificados por esta especie.

Estudios ab-initio Hartree-Fock sobre circonia sulfatada realizadas por Babou et al, ^(1.29) llevan a la conclusión de que el ión sulfato genera alta acidez primordialmente del tipo Brønsted para lo cual es necesaria la presencia de moléculas de agua residuales en el sistema químico, encontrándose además, que las especies generadas por ácido sulfúrico son más estables y están fuertemente enlazadas a los átomos de oxígeno de la red del sólido.

Los estudios por FTIR sobre TiO_2 y ZrO sulfatadas ^(1.27) indican la existencia de dobles enlaces con diferentes ordenes entre oxígeno y azufre llegando a la formación de enlaces covalentes formales cuando las moléculas de agua presentes o cualquier otra base, son evacuadas del sistema. (Fig.1.7).

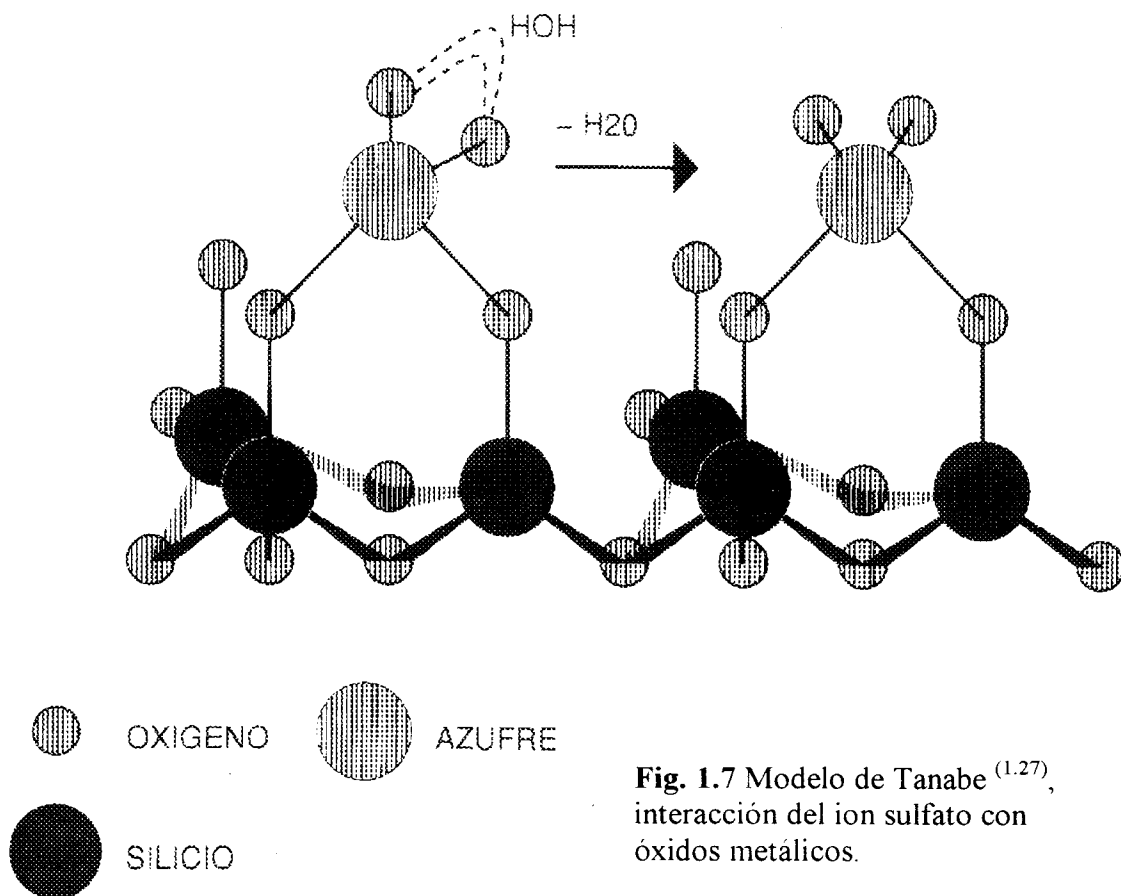


Fig. 1.7 Modelo de Tanabe ^(1.27), interacción del ion sulfato con óxidos metálicos.

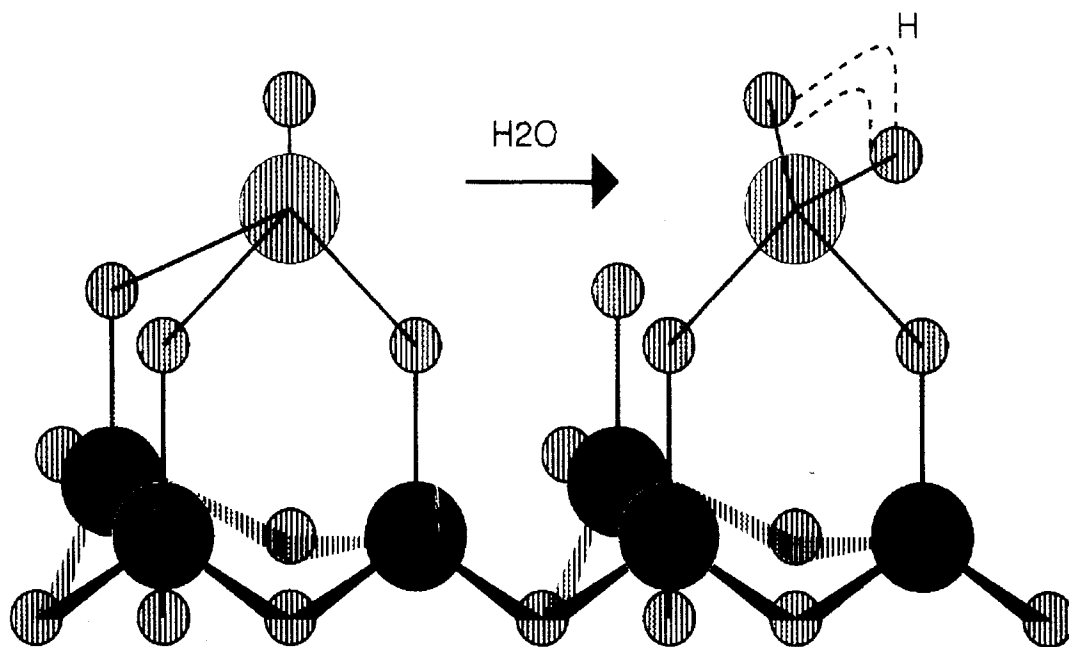


Fig. 1.8 Modelo de Kuztov ^(1.30) interacción de los iones sulfato con óxidos metálicos.

Kuztov et al, ^(1.30) encuentran que las propiedades ácidas del dióxido de circonio modificado con sulfatos estan relacionados con la formación de una especie de ión bisulfito HSO_4^- formado por la sustitución de los grupos Zr-OH terminales y el ión sulfato.

Los sitios Brønsted se generan por los hidrógenos enlazados a los oxígenos del ión sulfato o a los oxígenos de la red del óxido, provocandola aparición de señales asignadas a la vibración $\text{—O} \leftrightarrow \text{H}$ en el espectro de infrarrojo. (Fig.1.8).

A.Corma y sus colaboradores ^(1.31) proponen que es necesaria la presencia del ión sulfato con enlaces covalentes S=O anclado en cationes vecinos de la red del sólido, generándose la acidez por el efecto inductivo de la especie dopante sobre moléculas de agua que hidratan estos cationes, provocando la aparición de sitios Brönsted y Lewis, responsables de la actividad catalítica del catalizador. Estos sitios Brönsted pueden ser fácilmente convertidos a sitios Lewis evacuando las moléculas de agua a temperaturas por debajo de 150°C. (Fig. 1.9).

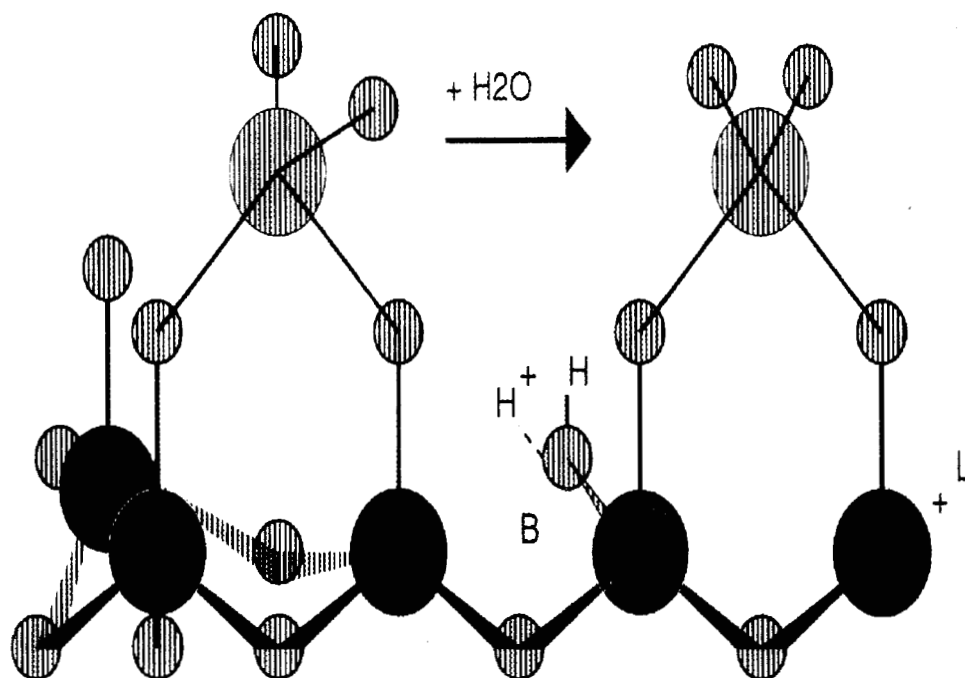
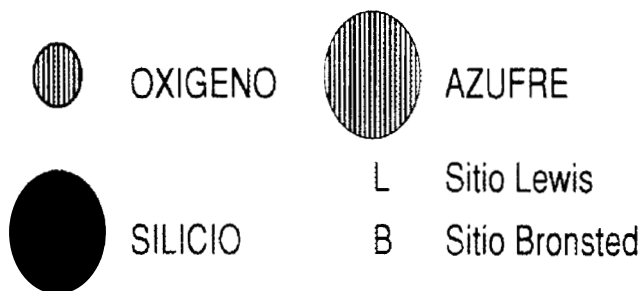


Fig. 1.9 Modelo de Corma ^(1.31), interacción de los iones sulfato con óxidos metálicos.



De esta manera el precursor necesario en la sulfatación realmente no juega un papel importante en las propiedades ácidas finales puesto que durante los procedimientos térmicos en presencia de aire, el azufre adquirirá una estructura definida ^(1.30) (Fgs.1.7-1.9), sugiriendo además que se coloca en las aristas y esquinas de los óxidos metálicos.

La investigación de óxidos metálicos promovidos por grupos sulfato es un tema de interés en nuestros días.

BIBLIOGRAFIA

- 1.1-) T. Yamaguchi., *Applied Catalysis*, 61 1-25 (1990).
- 1.2-) V.R. Jose and S. Urnes., *Phys. Glasses* 13, 122 (1972).
- 1.3-) M. Mizuno, M. Mizono and H. Fujii. *Chem.* 2197 (1987).
- 1.4-) L.A. Bruce. *Appl. Catal.* 4 353 (1982).
- 1.5-) K.E. Smith. *Mater Res.* 22 1125 (1987).
- 1.6-) H.R. Chandrasekhar and M. Chandrasekhar., *J. Non-Cryst. Solid* 40, 567 (1980).
- 1.7-) F.A. Grant. *Rev. Mod. Phys.* 32, 656 (1959).
- 1.8-) D.L. Evans. *J. of Non-Cryst. Solid* 52, 115 (1982).
- 1.9-) M. Emili, L. Incoccia and S. Mobilio. *J. of Non-Cryst. Solid*, 41, 201 (1980).
- 1.10-) S.M. Melpoder, A.W West, C.L. Barnes and T.N. Blanton, *J. of Materials Sci.* 26, 3585 (1991).
- 1.11-) D.M. Chapman and A.L. Roe. 10 (1990).
- 1.12-) K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono and H. Hattori, NEW SOLID ACIDS AND BASES Their Catalytic Prproperties. Elsevier-Kodansha, Tokio (1989)
- 1.13-) T. Seiyama. Metal Oxides and Their Catalytic Actions., Ed. Kodansha Tokio (1978)
- 1.14-) R.J. Gillespie. *Acts. Chem. Res.* 1 202 (1968).
- 1.15-) G.A. Olah., G.K. Surya Prakash and J. Sommer., Superacids, Willey and Sons, New York (1985).
- 1.16-) G.A. Olah, G.K. Surya Prakash and J. Sommer. *J. Science* 206 13 (1979).
- 1.17-) Y. Ono, S. Sakama, T. Tanabe and N. Kitajima. *Chem. Lett* 1061 (1976).
- 1.18-) Y. Ono, S. Sakama and J. Sommer, T. Tanabe and N. Kitajima., *J. Catal.* 56, 47 (1979).
- 1.19-) V.L. Magnotta, B.C. Gates and G.C.A. Schuit. *J. Chem. Soc Chem. Com.* 342 (1979).
- 1.20-) J.R. Sohn and H.J. Jang. *J. of Catal.* 136 267 (1992).
- 1.21-) K. Arakata, M. Hino and M. Yamagata. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 63 294 (1990).
- 1.22-) R.J. Madori and H. Shaw. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 15 69 (1977).
- 1.23-) M. Ymada, T. Obara, T. Shindo, J. Yan and A. Amano. *Fuel* 67 298 (1988)
- 1.24-) Y. Ishinaga, K. Oztuka and A. Morikawa. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 63 294 (1990).
- 1.25-) K. Tanabe and T. Takeshita. *Adv. Catal.* 17 315 (1967).
- 1.26-) T. Takeshita, M. Ohnishi and K. Tanabe, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 8 29 (1973).

- 1.27-) T. Yamagushi, T. Jin and K. Tanabe. *J. Phys. Chem.* 90 3148 (1986).
- 1.28-) O. Saur, M. Bensitel, A.B.M. Saad, J.C. Lavaller and B.A. Morrow., *J. of Catal.* 99 104 (1986).
- 1.29-) F. Babou, B. Bigot and P. Sautet. *J. Phys. Chem.* 97 11501 (1993).
- 1.30-) L.M. Kuztov, V.B. Kazansky, F. Figueras and D. Tichit. *J. of Catal.* 143 150 (1994).
- 1.31-) A. Corma, A. Martínez and C. Martínez. *J. of Catal.* 149, 52 (1994).

CAPÍTULO 2

RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

2.1 INTRODUCCION ^(2.1)

En la espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) la absorción de energía se lleva a cabo en un campo magnético intenso cuando los núcleos son irradiados por un segundo campo más débil y perpendicular al primero, permitiendo la elucidación estructural de las moléculas. La absorción se verifica cuando estos núcleos producen transiciones de una orientación en el campo aplicado a la orientación opuesta. La cantidad de energía que se requiere para provocar la reorientación de un cierto núcleo depende de factores tales como intensidad del campo, configuración electrónica alrededor del núcleo considerado, anisotropía, tipo de molécula e interacciones intermoleculares. Los espectros obtenidos contestan muchas preguntas de tipo de: ¿Qué núcleo es? ¿Dónde está localizado en la molécula? ¿Cuántos núcleos hay? ¿Cuáles y cuántos son los vecinos? ¿Cuál es la relación con dichos vecinos?. El resultado puede ser una descripción de las secuencias completas de grupos o de la distribución de los átomos en la molécula. Por consiguiente, los químicos consideran a la espectroscopia RMN como una de las técnicas más importantes para caracterización estructural.

La sensibilidad de RMN en comparación con otros métodos tales como la cromatografía de gases y líquidos y la espectrometría de masas, era inferior en varios órdenes de magnitud y generalmente impedía su uso como técnica de análisis de trazas. Además, el costo y la complejidad de la obtención de condiciones de operación estables, casi siempre inclinaban la balanza a favor de otros métodos. Sin embargo, en la actualidad, una nueva familia de instrumentos de RMN, llamados RMN de transformada de Fourier, que se construyen acoplados a una computadora digital de alta velocidad, han revolucionado la práctica de la RMN en la química, y al mismo tiempo, las técnicas de RMN han adquirido gran importancia en la química analítica.

2.2 HISTORIA ^(2.1)

En 1924, Wolfgang Pauli (1900-1958) sugirió que ciertos núcleos atómicos podrían tener espín y momento magnético, y que, en consecuencia, la exposición a un campo magnético provocaría la división de sus niveles de energía. Durante el siguiente decenio se

obtuvo la verificación experimental de estos postulados. Pero no fue sino hasta 1946, cuando dos grupos de físicos: Bloch, Hansen y Packard en la Universidad de Stanford y Purcell, Torrey y Pound en la Universidad de Harvard trabajando en forma independiente, pudieron demostrar que los núcleos adsorbían radiación electromagnética cuando se colocaban en un campo magnético intenso, debido a la división de los niveles de energía inducida por dicho campo.

En 1952 los físicos Bloch y Purcell fueron galardonados con el premio Nobel por su trabajo. En los cinco primeros años después del descubrimiento de la RMN los químicos se dieron cuenta de que el medio ambiente molecular influye en la absorción de un núcleo en un campo magnético y que este efecto puede correlacionarse con la estructura molecular. Desde entonces, el crecimiento de la espectroscopia de resonancia magnética nuclear ha sido explosivo, y la técnica ha ejercido un profundo efecto en el desarrollo de la química orgánica, la química inorgánica y la bioquímica.

Al igual que en la espectroscopia óptica, tanto la mecánica clásica como la cuántica son útiles para explicar el fenómeno de la resonancia magnética nuclear, y ambos tratamientos permiten obtener expresiones idénticas. Sin embargo, la mecánica cuántica resulta más útil para establecer una relación entre las frecuencias de absorción y los estados energéticos de las moléculas, mientras que la mecánica clásica facilita obtener una imagen física del proceso de absorción y de la forma como se mide.

2.3 PRINCIPIOS BÁSICOS DE RMN ^(2.1-2.3)

2.3.1 Descripción cuántica de RMN

Para explicar algunas propiedades de las partículas elementales, como el electrón o un núcleo, es necesario suponer que giran alrededor de un eje y tienen así la propiedad de espín. Además, es necesario postular que el momento angular asociado con el espín de la partícula debe ser un múltiplo de $h/2\pi$, donde h es la constante de Planck. El eje magnético del núcleo puede asumir orientaciones $2I+1$ con respecto al campo magnético externo, y cada orientación corresponde a un nivel energético definido, el rango de valores permisibles en términos del número cuántico de espín es: $I, I - 1, I - 2, \dots, -I$. En ausencia de un campo externo los distintos estados tienen energías idénticas.

El número de espín del protón es $\frac{1}{2}$ así, cada uno tiene dos estados de espín, que corresponden a $I = +\frac{1}{2}$ e $I = -\frac{1}{2}$. Los núcleos más pesados, al ser conjunto de varias partículas elementales, tienen números de espín que varían de cero (sin componente espín neto) a por lo menos $\frac{9}{2}$. El valor del espín de un núcleo dado depende del número de carga y del número de masa. Como se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 2.1 Número cuántico de espín para varios núcleos

Número de carga	Número de masa	Número cuántico de espín (I)	Núcleos
Par	par	0	^{12}C , ^{16}O , ^{32}S
Impar	impar	$\frac{1}{2}$	^1H , ^{19}F , ^{31}P
Impar	impar	$\frac{3}{2}$	^{11}B , ^{79}Br
Par	impar	$\frac{1}{2}$	^{13}C
Impar	impar	$\frac{3}{2}$	^{127}I
Impar	par	1,2,3...	^2H , ^{14}N

2.3.2 Propiedades magnéticas de los núcleos elementales

Puesto que un núcleo posee una carga, su espín origina un campo magnético análogo al campo producido cuando pasa una corriente eléctrica por una bobina de alambre.

El dipolo magnético resultante μ se orienta a lo largo del eje de giro y tiene un valor característico para cada núcleo. La relación mutua entre el espín del núcleo y el momento magnético conduce a un conjunto de estados cuánticos magnéticos observables m , dados por:

$$m = I, I - 1, I - 2, \dots, -I \quad (2.1)$$

En la tabla 2.2 se muestran los datos espectrales para diferentes núcleos.

Tabla 2.2 Propiedades Magnéticas de algunos Núcleos

Naturaleza			Sensibilidad	Frecuencia de	Naturaleza			Sensibilidad	Frecuencia de
			Rel. ¹³ C	RMN (MHz)				Rel. ¹³ C	RMN (MHz)
isotopo	espin	abundancia			isotopo	espin	abundancia		
¹ H	½	99.98	5.68E+3	500.130000	⁷⁷ Se	½	7.58	2.98	95.363318
² H	1	1.5E-2	8.21E-3	76.773000	⁷⁹ Se	7/2		2.98	26.095393
³ H	½	0	1.00E-9	533.455632	⁷⁹ Br	3/2	50.54	2.26E+2	125.300530
³ He	½	1.3E-4	3.26E-3	380.987641	⁸¹ Br	3/2	49.46	2.77E+2	135.066693
⁶ Li	1	7.42	3.58	73.597200	⁸³ Kr	9/2	11.55	1.23	19.243792
⁷ Li	3/2	92.58	1.54E+3	194.368048	⁸⁵ Rb	5/2	72.15	4.34E+1	48.288762
⁹ Be	3/2	100	7.88E+1	70.285299	⁸⁷ Rb	3/2	27.85	2.77E+2	163.648823
¹⁰ B	3	19.58	2.21E+1	53.746706	⁸⁷ Sr	9/2	7.02	1.07	21.675379
¹¹ B	3/2	80.42	7.54E+2	160.461089	⁸⁹ Y	½	100	6.68E-1	24.502554
¹³ C	½	1.108	1.00	125.757739	⁹¹ Zr	5/2	11.23	6.04	46.664090
¹⁴ N	1	99.63	5.69	36.127921	⁹³ Nb	9/2	100	2.74E+3	122.246121
¹⁵ N	½	0.37	2.19E-2	50.677748	⁹⁵ Mo	5/2	15.72	2.88	32.582914
¹⁷ O	5/2	3.7E-2	6.11E-2	67.801974	⁹⁷ Mo	5/2	9.46	1.84	33.270603
¹⁹ F	½	100	4.73E+3	470.592587	⁹⁹ Tc	9/2		2.31E+3	112.569505
²¹ Ne	3/2	0.257	3.59E-2	39.482503	⁹⁹ Ru	5/2	12.42	8.30E-1	23.030466
²³ Na	3/2	100	5.25E+2	132.290857	¹⁰¹ Ru	5/2	17.07	1.56	25.813465
²⁵ Mg	5/2	10.13	1.54	30.605445	¹⁰³ Rh	½	100	1.77E-1	15.741662
²⁷ Al	5/2	100	1.17E+3	130.320910	¹⁰⁵ Pd	5/2	22.03	1.41	22.887194
²⁹ Si	½	4.7	2.09	99.361737	¹⁰⁷ Ag	½	51.82	1.95E-1	20.238516
³¹ P	½	100	3.77E+2	202.456085	¹⁰⁹ Ag	½	48.18	2.76E-1	23.266858
³³ S	3/2	0.76	9.73E-2	38.358441	¹¹¹ Cd	½	12.75	6.93	106.054752
³⁵ Cl	3/2	75.53	2.02E+1	49.004508	¹¹³ Cd	½	12.26	7.59	110.943803
³⁷ Cl	3/2	24.47	3.77	40.789833	¹¹³ In	9/2	4.28	8.38E+1	109.361877
³⁹ K	3/2	93.1	2.69	23.339092	¹¹⁵ In	9/2	95.72	1.89E+3	109.598668
⁴¹ K	3/2	6.88	3.28E-2	12.810025	¹¹⁵ Sn	½	0.35	1.95E+1	163.541370
⁴³ Ca	7/2	0.145	5.27E-2	6.728	¹¹⁷ Sn	½	7.61	1.95E+1	178.172703
⁴⁵ Sc	7/2	100	1.71E+3	24.290	¹¹⁹ Sn	½	8.58	2.52E+1	186.501728
⁴⁷ Ti	5/2	7.28	8.64E-1	5.637	¹²¹ Sb	5/2	57.25	5.20E+2	119.683200
⁴⁹ Ti	7/2	5.51	1.18	5.638	¹²³ Sb	7/2	42.75	1.11E+2	64.813797
⁵⁰ V	6	0.24	7.55E-1	9.970	¹²³ Te	½	0.87	8.90E-1	131.073070
⁵¹ V	7/2	99.76	2.16E+3	26.289	¹²⁵ Te	½	6.99	1.25E+1	158.025521
⁵³ Cr	3/2	9.55	4.90E-1	5.652	¹²⁷ I	5/2	100	5.30E+2	100.062534
⁵⁵ Mn	5/2	100	9.94E+2	24.664	¹²⁹ Xe	½	26.44	3.18E+1	138.338594
⁵⁷ Fe	½	2.19	4.19E-3	3.231	¹³¹ Xe	3/2	21.18	3.31	41.008915
⁵⁹ Co	7/2	100	1.57E+3	23.614	¹³³ Cs	7/2	100	2.69E+2	65.602287
⁶¹ Ni	3/2	1.19	2.41E-1	8.936	¹³⁵ Ba	3/2	6.59	1.83	49.683839
⁶³ Cu	3/2	69.09	3.65E+2	26.505	¹³⁷ Ba	3/2	11.32	4.41	55.580547
⁶⁵ Cu	3/2	30.91	2.01E+2	28.394	¹³⁸ La	5	0.089	4.30E-1	65.982461
⁶⁷ Zn	5/2	4.11	6.65E-1	6.254	¹³⁹ La	7/2	99.91	3.36E+2	70.649444
⁶⁹ Ga	3/2	60.4	2.37E+2	24.003	¹⁴¹ Pr	5/2	100	1.65E+3	146.492378
⁷¹ Ga	3/2	39.6	3.19E+2	30.495	¹⁴³ Nd	7/2	12.17	2.34	27.195494
⁷³ Ge	9/2	7.76	6.17E-1	3.488	¹⁴⁵ Nd	7/2	8.3	3.70E-1	16.731754
⁷⁵ As	3/2	100	1.43E+2	17.126	¹⁴⁷ Sm	7/2	14.97	1.26	20.646062

Tabla 2.2 Propiedades Magnéticas de algunos Núcleos

Naturaleza			Sensibilidad	Frecuencia de
			Rel. ^{13}C	RMN (MHz)
isotopo	espin	abundancia		
^{149}Sm	7/2	13.83	0.59	16.450331
^{151}Eu	5/2	47.82	4.83E+2	124.034991
^{153}Eu	5/2	52.18	4.53E+1	54.771672
^{155}Gd	3/2	14.73	2.33E-1	19.102510
^{157}Gd	3/2	15.68	4.84E-1	23.878137
^{159}Tb	3/2	100	3.31E+2	113.421157
^{161}Dy	5/2	18.88	4.47E-1	16.475918
^{163}Dy	5/2	24.97	1.58	22.923013
^{165}Ho	7/2	100	1.02E+3	102.590717
^{167}Er	7/2	22.94	6.59E-1	14.454802
^{169}Tm	1/2	100	3.21	41.368873
^{171}Yb	1/2	14.31	4.44	88.0888842
^{173}Yb	5/2	16.31	1.22	24.267948
^{175}Lu	7/2	97.41	1.72E+2	57.051695
^{176}Lu	7	2.59	5.47	39.654768
^{177}Hf	7/2	18.5	6.70E-1	15.606072
^{179}Hf	9/2	13.75	1.69E-1	9.352271
^{181}Ta	7/2	99.98	2.04E+2	59.865906
^{183}W	1/2	14.4	5.89E-2	20.810694
^{185}Re	5/2	37.07	2.80E+2	112.598558
^{187}Re	5/2	62.93	4.90E+2	113.751873
^{187}Os	1/2	1.64	1.14E-3	11.518814
^{189}Os	3/2	16.1	2.13	38.804362
^{191}Ir	3/2	37.3	5.36E-2	8.596129
^{193}Ir	3/2	62.7	1.16E-1	9.360228
^{195}Pt	1/2	33.8	1.91E+1	107.523259
^{197}Au	3/2	100	1.43E-1	8.565626
^{199}Hg	1/2	16.84	5.42	89.159595
^{201}Hg	3/2	13.22	1.08	33.007350
^{203}Tl	1/2	29.5	2.89E+2	285.821319
^{205}Tl	1/2	70.5	7.69E+2	288.615060
^{207}Pb	1/2	22.6	1.18E+1	104.637109
^{209}Bi	9/2	100	7.77E+2	80.369041
^{235}U	7/2	0.72	4.95E-3	8.954303

2.3.3 Niveles de energía en un campo magnético.

Cuando se somete a la influencia de un campo magnético externo, un núcleo que posee un momento magnético tiende a orientarse de tal modo que su dipolo magnético, y por consiguiente su eje de giro, es paralelo al campo. El comportamiento del núcleo es algo semejante al de una pequeña barra magnética cuando es introducida en dicho campo, dependiendo entonces su energía potencial de la orientación del dipolo con respecto al campo.

Puede suponerse que en el caso de la barra magnética esta energía adquiere un número infinito de valores que dependen de su alineación; pero, en contraste, la energía del núcleo atómico se limita a $2I + 1$ valores discretos (es decir, la alineación se limita a $2I + 1$ posiciones). Esté o no cuantizada, la energía potencial de un imán en un campo está dada por la relación

$$E = -\mu_z \mathbf{B}_0 \quad (2.2)$$

Donde μ_z es la componente del momento magnético en la dirección del campo externo, de intensidad \mathbf{B}_0 .

El carácter cuántico de los núcleos limita a unos pocos el número de posibles niveles de energía. Así, para una partícula con un número de espín de I y un nivel cuántico está dada por:

$$E = -\frac{m\mu}{I} \beta B_0 \quad (2.3)$$

donde \mathbf{B}_0 es la intensidad del campo externo expresada en gauss (G) y β es la constante denominada magnetón de Bohr (5.051×10^{-24} erg G⁻¹); expresada en unidades de magnetones nucleares. El valor de μ para el protón es 2.7927 magnetones nucleares.

Volviendo ahora al protón, para el cual $I = 1/2$, la ecuación 2.1 permite ver que este núcleo tiene números cuánticos magnéticos de $+1/2$ y $-1/2$. Las energías de estos estados en un campo magnético ecuación 2.3, adopta los siguientes valores.

$$m = +\frac{1}{2}, E = -\frac{\frac{1}{2}(\mu\beta B_0)}{\frac{1}{2}} \quad (2.4)$$

$$= -\mu\beta B_0 \quad (2.5)$$

$$m = -\frac{1}{2}, E = -\frac{-\frac{1}{2}(\mu\beta B_0)}{\frac{1}{2}} \quad (2.6)$$

$$= +\mu\beta B_0 \quad (2.7)$$

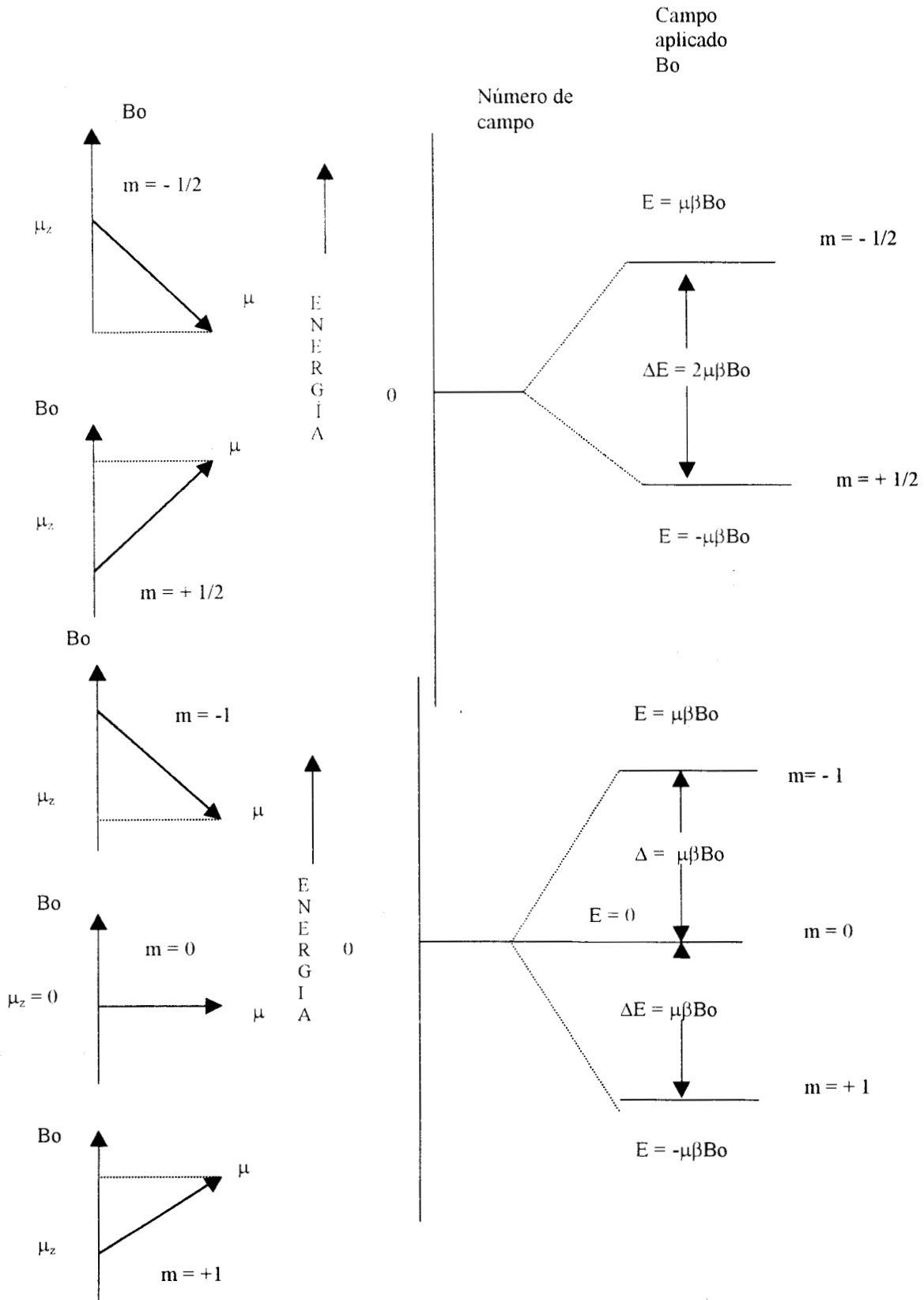


Fig. 2.1 orientaciones de los momentos magnéticos y los niveles de energía de núcleos situados en un campo magnético B_0 .

Estos dos niveles cuánticos corresponden a las dos posibles orientaciones del eje de giro respecto al campo magnético; como se ve en la figura 2.1, para el estado inferior de energía ($m = \frac{1}{2}$) el vector del momento magnético se alinea con el campo (\uparrow) y para el estado de energía superior ($m = -\frac{1}{2}$) (\downarrow) se invierte la alineación. La diferencia de energía entre los dos niveles está dada por:

$$\Delta E = 2\mu\beta B_0 \quad (2.8)$$

Se representa también en la figura 3.1 las orientaciones y los niveles de energía de un núcleo como el ^{14}N , que tiene un número de espín de 1. Se hallan aquí tres niveles de energía ($m = 1, 0$ y -1), y la diferencia en energía entre cada uno es $\lambda\beta B_0$. En general, las diferencias de energía están dadas por:

$$\Delta E = \mu\beta \frac{B_0}{I} \quad (2.9)$$

Al igual que con otros tipos de estados cuánticos, la excitación a un nivel cuántico magnético nuclear más elevado puede efectuarse por adsorción de un fotón con energía $h\nu$ que iguala exactamente a ΔE . Así la ecuación 3.9 puede escribirse:

$$h\nu = \mu\beta \frac{B_0}{I} \quad (2.10)$$

2.3.4 Distribución de los núcleos entre los estados cuánticos magnéticos.

En ausencia de un campo magnético, las energías de los estados cuánticos magnéticos son idénticas. En consecuencia, en estas circunstancias un conjunto grande de protones contiene un número idéntico de núcleos con $m = +\frac{1}{2}$ y $m = -\frac{1}{2}$. Pero cuando se colocan en un campo, los núcleos tienden a orientarse de modo que predomina el estado de menor energía ($m = +\frac{1}{2}$). Puesto que las energías térmicas a las temperaturas ambientales son varios órdenes de magnitud mayores que las diferencias de energía magnética, la agitación térmica tiende a contrarrestar los efectos magnéticos y solamente persiste un

pequeño exceso de núcleos (< 10 ppm) en el estado de menor energía. El éxito de la resonancia magnética nuclear depende sin embargo de este ligero exceso.

Si el número de protones en los dos estados fuera idéntico, la probabilidad de absorber radiación sería igual que la probabilidad de partículas que pasan del estado de energía superior al inferior. En estas circunstancias la absorción neta sería nula.

2.4 DESCRIPCION CLASICA DE RMN ^(2.1-2.5)

Para comprender el proceso de absorción y en particular la medición de la absorción, resulta más útil un enfoque clásico del comportamiento de una partícula cargada en un campo magnético.

2.4.1 Precesión de los núcleos en un campo. Considérese primero el comportamiento de un cuerpo magnético no rotatorio, como una aguja de brújula, en un campo magnético externo. Si la aguja se desplaza momentáneamente desde su alineación con respecto al campo, oscilará en un plano alrededor de su eje como consecuencia de la fuerza ejercida por el campo sobre dos extremos; en ausencia de fricción los extremos de la aguja oscilarán hacia atrás y hacia delante en forma idéntica sobre el eje del campo. Sin embargo, se produce un movimiento muy diferente si el imán gira rápidamente alrededor de su eje norte-sur. Debido al efecto giroscópico, la fuerza aplicada por el campo al eje de rotación, produce movimientos no en el plano de la fuerza sino en forma perpendicular a éste; sin embargo, el eje de una partícula rotatoria se mueve en una trayectoria circular (*precesión*) alrededor del campo magnético. Este movimiento, que se ilustra en la figura 3.2, es similar al movimiento de un giroscopio cuando se desplaza de la vertical por la aplicación de una fuerza.

Se sabe, basándose en la mecánica clásica, que la velocidad angular de precesión es directamente proporcional a la fuerza aplicada e inversamente proporcional al momento angular del cuerpo giratorio al que se aplica la fuerza.

La fuerza aplicada a un núcleo giratorio de un campo magnético es el producto de la intensidad del campo \mathbf{B}_0 y el momento magnético de la partícula $\mu\beta$ o $\mu\beta\mathbf{B}_0$; como se

indico anteriormente, el momento angular esta dado por $I(\hbar/2\pi)$. Por consiguiente, la velocidad de precesión es:

$$\omega_0 = \frac{2\pi\mu\beta}{\hbar} \cdot B_0 = \gamma B_0 \quad (2.11)$$

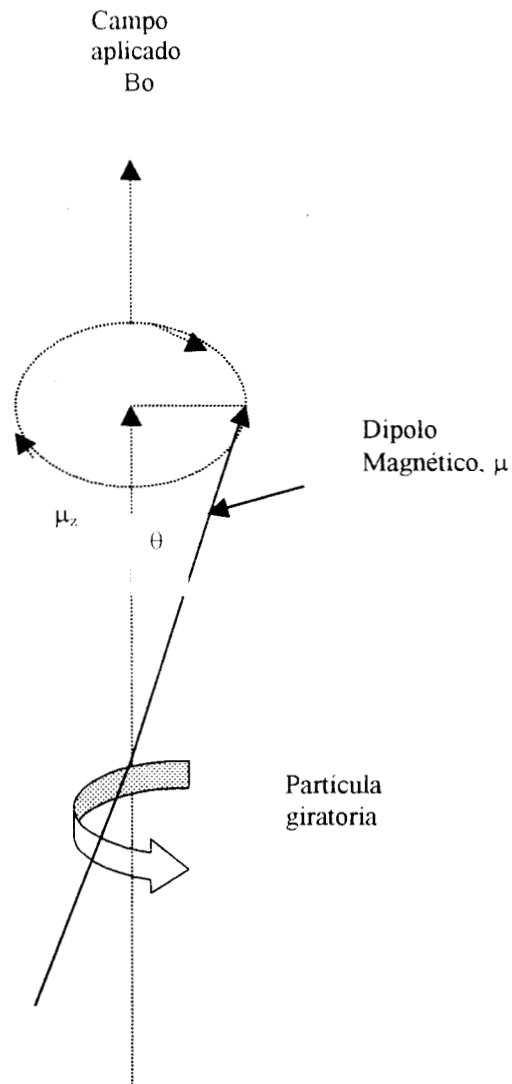


Fig. 2.2 Precesión de una partícula rotatoria en un campo magnético.

Donde γ es una constante llamada relación giromagnética. La relación giromagnética expresa la relación entre el momento magnético y el momento angular de una partícula rotatoria, es decir:

$$\gamma = \frac{\mu\beta}{I\left(\frac{h}{2\pi}\right)} \quad (2.12)$$

La relación giromagnética tiene un valor característico para cada tipo de núcleo. La ecuación (2.11) puede convertirse en una frecuencia de precesión ν_0 (frecuencia de Larmor) dividiendo por 2π . Así,

$$\nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (2.13)$$

Las ecuaciones (2.13) y (2.12) pueden combinarse también, dando

$$h \nu_0 = \frac{\mu\beta}{I} B_0 \quad (2.14)$$

Una comparación de las ecuaciones (2.14) y (2.10) sugiere que la frecuencia precesional del núcleo, derivada de la mecánica cuántica de energía radiante requerida para producir la transición de una partícula rotatoria de un estado de espín a otro: $\nu_0 = \nu$. Sustituyendo esta igualdad en la ecuación (2.13) da una relación útil entre la frecuencia de radiación absorbida y la intensidad del campo magnético:

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (2.15)$$

2.5 PROCESOS DE ABSORCIÓN. ^(2.1-2.5)

La energía potencial E de la partícula que sufre precesión y que se muestra en la figura 2.2, está dada por:

$$E = \mu_z B_0 = -\mu B_0 \cos \theta \quad (2.16)$$

Por tanto, cuando un núcleo absorbe energía como radiofrecuencia, su ángulo de precesión puede cambiar. Considérese ahora el proceso de absorción como un movimiento brusco del momento magnético orientado en la dirección del campo, hacia un estado en el que el momento se encuentre en la dirección opuesta. El proceso se representa en la figura 3.3. Para que el dipolo realice el movimiento brusco, debe haber una fuerza magnética perpendicular al campo fijo y una que tenga una componente circular que pueda moverse en fase con el dipolo de precesión. La radiación polarizada circularmente de una frecuencia apropiada posee estas propiedades necesarias; es decir, su vector magnético tiene una componente circular representada por la línea de trazos de la figura 2.3. Si la frecuencia de rotación del vector magnético de la radiación es igual a la frecuencia de precesión, puede producirse absorción y movimiento brusco.

El proceso es reversible, y el núcleo excitado vuelve al estado fundamental por una nueva emisión de radiación.

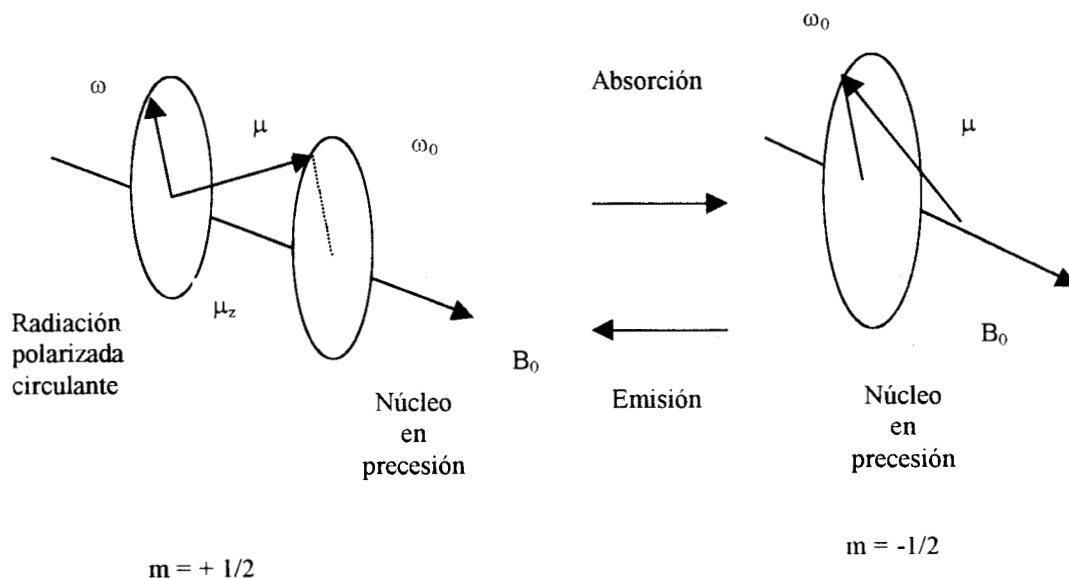


Fig. 2.3. Modelo de absorción de radiación por un núcleo en

2.6 PROCESOS DE RELAJACIÓN

Debemos considerar ahora los mecanismos por los cuales un núcleo de un estado de espín excitado o de energía superior puede volver a su estado de energía inferior. Una trayectoria obvia requeriría la emisión de radiación de una frecuencia correspondiente a la diferencia de energía entre los estados. Pero la teoría de la radiación predice una baja probabilidad para este proceso; por consiguiente, es necesario postular trayectorias sin radiación por las cuales puede perderse energía por los núcleos de los estados de espín superiores. Los distintos mecanismos de transferencia de energía sin radiación se denominan *procesos nucleares de relajación*.

Las velocidades con que se producen los procesos de relajación afectan a la naturaleza y a la calidad de una señal de RMN. En cierto modo, estas velocidades se hallan sujetas a control experimental, porque dependen del estado físico de la muestra. Se ve claro que los procesos de relajación son necesarios para observar una señal de absorción constante de RMN. Recuérdese que dicha señal depende del exceso de pocas partes por

millón de núcleos de energía inferior que existen en un campo magnético fuerte. Como la absorción agota este exceso, la señal bajaría rápidamente a cero si no se produjeran más partículas de baja energía a una velocidad suficiente por algunos procesos de transferencia de energía sin radiación. Estos procesos deben ser también la causa de la creación del ligero exceso de núcleos de energía inferior cuando la muestra se introduce por primera vez en el campo magnético.

Entonces, para producir una señal de absorción fácilmente detectable, el proceso de relajación debe ser lo más rápido posible; es decir, la vida del estado excitado debe ser breve. Así, cuando las velocidades de relajamiento son altas o las vidas breves, se observa ensanchamiento de la línea que impide mediciones de alta resolución. Como consecuencia de estos dos factores opuestos, la vida media óptima de una especie excitada varía de quizá 0.1 a 1 segundo.

Se reconocen dos tipos de relajación nuclear. El primero se denomina *relajación longitudinal o de espín-red*, el segundo es la *relajación transversal o de espín-espín*.

2.6.1 Relajación espín-red.

Los núcleos absorbentes en un experimento RMN son parte de un conjunto mayor de átomos que constituyen la muestra. La totalidad del conjunto se denomina red, tanto si la muestra es un sólido, un líquido o un gas. En los últimos estados particularmente, los distintos núcleos que constituyen la red se encuentran en violento movimiento vibratorio y rotatorio que crea un campo magnético complejo en cada núcleo magnético. El campo de la red resultante contiene así un número infinito de componentes magnéticas, algunas de las cuales por lo menos deben corresponder en frecuencia y fase a la frecuencia precesional de los núcleos magnéticos de interés. Estas componentes creadas en forma rotatoria y vibratoria pueden interactuar con los núcleos y llevarlos de un estado de espín superior a uno inferior; la energía absorbida aumenta simplemente la amplitud de la vibración térmica o de rotación. Este cambio corresponde a una minúscula elevación de la temperatura de la muestra.

La relajación espín-red es un proceso de primer orden y puede caracterizarse por un tiempo T_1 , que es una medida de la vida media de los núcleos del estado de energía superior.

Además de depender de la relación giromagnética de los núcleos absorbentes, T_1 es afectado fuertemente por la movilidad de la red. En los sólidos cristalinos y los líquidos viscosos en los que las movilidades son bajas, T_1 es grande. Al aumentar la movilidad (a temperaturas más altas, por ejemplo) aumentan las frecuencias vibratoria y rotatoria, y también la probabilidad de existencia de una fluctuación magnética de la magnitud apropiada para una transición de relajación; así T_1 se acorta. Por otra parte, a movilidades muy altas las frecuencias de fluctuación aumentan aún más y se extienden tanto que la probabilidad de una frecuencia apropiada para una transición espín-red disminuye nuevamente. Así, hay un mínimo en la relación entre T_1 y la movilidad de la red.

2.6.2 Relajación espín-espín y ensanchamiento de las líneas.

Cuando dos núcleos vecinos de la misma clase tienen idénticas velocidades de precesión, pero se encuentran en diferentes estados cuánticos magnéticos, los campos magnéticos de cada uno pueden interactuar, causando un intercambio de estados. Es decir, un núcleo que se encuentra en el estado de espín inferior puede ser excitado mientras el núcleo excitado se relaja al estado de energía inferior. Sin duda, no se produce cambio neto en la población del estado espín relativo, pero la vida media de un núcleo excitado particular se acorta. El resultado es el ensanchamiento de las líneas.

El tiempo de relajación espín-red se acorta considerablemente en presencia de un elemento con un electrón no apareado que, debido a su giro, crea fuertes campos magnéticos fluctuantes. Un efecto similar es causado por los núcleos que tienen números de espín mayores que $1/2$. Estos núcleos se caracterizan por una distribución de carga no simétrica y su rotación produce también un fuerte campo fluctuante que proporciona otra trayectoria para que un núcleo excitado ceda su energía a la red. El notable acortamiento de T_2 produce el ensanchamiento de la línea en presencia de estas especies. Se encuentra un ejemplo en RMN de un protón unido a un átomo de nitrógeno.

2.6.3 Ecuaciones de Bloch

Desde el punto de vista macroscópico, como la población de espines en los niveles de menor energía es ligeramente mayor que los niveles de mayor energía, hay una magnetización neta alineada con el campo magnético externo. El efecto del campo de RF es el de inclinar al vector de magnetización fuera de la dirección de z . T_1 es el periodo de tiempo necesario para que el vector de magnetización retorne a sus estados iniciales después del pulso de rf. Esto se expresa por las ecuaciones de Bloch, las cuales describen los procesos de relajación de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}dM_z/dt &= (M_0 - M_z)/T_1 \\dM_y/dt &= M_x/T_2 \\dM_x/dt &= -M_y/T_2\end{aligned}\tag{2.17}$$

Donde M_x , M_y y M_z son las componentes de magnetización en un instante t a lo largo de los ejes x , y y z respectivamente.

Las ecuaciones de Bloch son importantes no simplemente porque ellas describen la dependencia del tiempo, la conducta de un sistema de espín, dan información del medio ambiente y además porque aparecen como bases matemáticas para la instrumentación en RMN y técnicas de detección.

2.7 ESPECTRÓMETRO RMN DE PULSOS CON TRANSFORMADA DE FOURIER.^(2.1)

Un espectrómetro capaz de realizar mediciones a base de pulsos con transformada de Fourier, es una combinación de un circuito de onda continua como el de los espectrómetros RMN convencionales, un generador de pulsos de cd controlable con una computadora, y una computadora digital. En la figura 2.4 se muestra el diagrama de bloques simplificado de una unidad de pulsos con transformada de Fourier. Por ejemplo para la resonancia de ^{13}C , la señal de salida de un oscilador de rf, se alimenta a un

controlador de rf y se envía a las unidades amplificadoras de energía esto sucede solamente cuando el puerto está abierto. El programador de pulsos digitales controla el puerto en posición de abierto y/o cerrado y determina la anchura de los pulsos, el intervalo y la velocidad de repetición. La función de tiempo del tren de pulsaciones se controla con la sincronía de un oscilador, que opera por medio de las vibraciones de cristales con una estabilidad muy alta para garantizar reajustes precisos. La anchura de las pulsos de rf resultantes se pueden ajustar en etapas de $\lambda/4$ para fases de 90 o 180°. Además, se pueden programar diversas secuencias de pulsos. Después de amplificar un pulso de rf la alta intensidad de éste excita a la muestra que se está investigando. La señal decadente de inducción libre se filtra, se amplifica y se detecta por medio del detector sensible a la fase tras lo cual se digitaliza.

Esta señal puede irse acumulando mientras se van desacoplando simultáneamente todos los protones. Para experimentos de RMN se usa la señal ^2H del disolvente deuterado para la fijación interna del campo magnético. Esta señal se observa adecuadamente para ajustar la homogeneidad magnética durante la acumulación de las señales. También se monitorea la señal decadente de inducción libre para poner de manifiesto con gran rapidez la acumulación de señales y para determinar si la relación señal-ruido es satisfactoria. El resto de la operación queda bajo el control de la computadora. El operador puede seleccionar los valores de anchura espectral, tiempos de adquisición de datos y anchura de los pulsos, etc. Después de la primera observación de la muestra se procede a la optimización de las condiciones de adquisición. Para los análisis de rutina o repetitivos los parámetros óptimos pueden almacenarse y el experimento puede iniciarse simplemente alimentando estos parámetros a la computadora. La adquisición de datos es automática y termina cuando se ha completado un número suficiente de las señales transitorias requeridas para un registro permanente. Se puede obtener una impresión del conjunto de parámetros y el número de señales transitorias para contar con un registro permanente. El hecho de que los datos se almacenen en forma digital en la computadora, hace posible lograr una integración numérica de las áreas bajo cada una de las líneas. Esto resulta en valores muy exactos, libres de fluctuaciones, y disminuye de manera notable los requerimientos de habilidad del operador. Los espectros y las integrales de los valores se grafican simplemente accionando la señal de ejecución del programa.

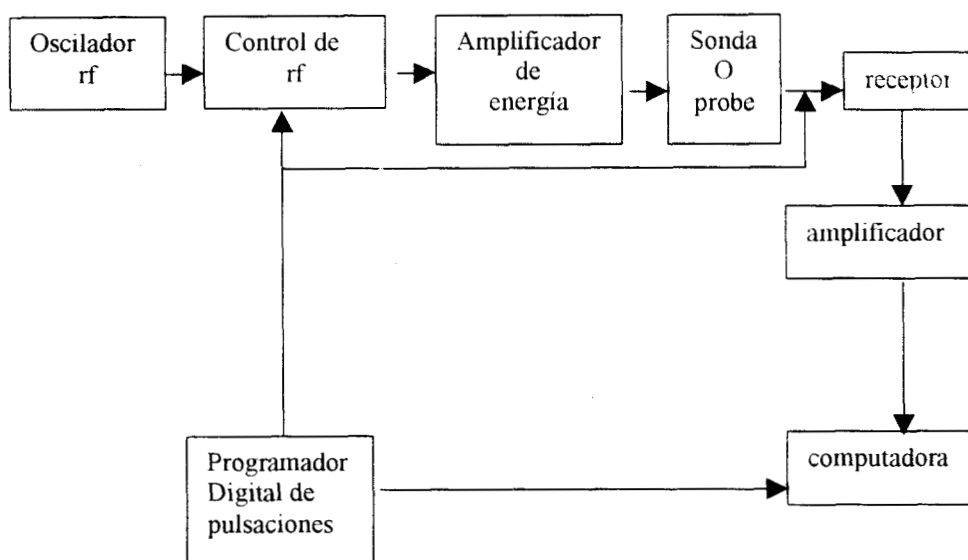


Fig. 2.4 Diagrama de bloques de un espectrómetro RMN de pulsos con transformada de Fourier.

2.8 DESPLAZAMIENTO QUÍMICO (δ) ^(2.1-2.5)

La espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear es una poderosa herramienta para los químicos porque aporta una precisa información acerca de los diferentes núcleos en una molécula. Cada núcleo siente un campo magnético externo diferente, dependiendo del medio ambiente. Los núcleos tienen asociado un campo magnético local inducido por los electrones que se encuentran girando a su alrededor. Esta densidad electrónica es el resultado de diferentes contribuciones como pueden ser: Hibridación del átomo, ángulo de enlace, fuerza de enlace, interacciones espaciales, efectos inductivos, efectos de conjugación, etc. Este campo inducido puede estar alineado a favor u opuesto al campo magnético principal, produciendo lo que se conoce como protección o desprotección respectivamente.

La suma de varias interacciones puede ser representada como resultado de un campo magnético local adicionado o restado del campo externo aplicado. Como es fácilmente comprensible, este campo local es direccional y por lo tanto es anisotrópico, además esta

magnitud es directamente proporcional al campo magnético externo. El campo magnético efectivo puede ser descrito como:

$$B_{\text{local}} = (1-\sigma)B_0 = B_N \quad (2.18)$$

Como el campo local es esencialmente anisotrópico, σ tiene que ser un tensor 3 X 3. Esto es usualmente reducido a una forma diagonal y los términos de la diagonal son los componentes principales que se conocen como tensores de protección (σ_{11} , σ_{22} , σ_{33}).

2.9 UNIDADES DE DESPLAZAMIENTO QUÍMICO (δ)

Para una fuerza de campo magnético principal (B_0) hay un cierto valor de frecuencia de resonancia de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$E = \frac{\gamma h B_0}{2\pi} = h \omega_0 \quad (2.19)$$

Esta ecuación también demuestra que el valor de B_0 se ve afectado cuando cambia ω_0 . Para $B_0 = 7.0463$ tesla (7,046.3 gauss), la frecuencia de resonancia de un núcleo de $^1\text{H}_1$ es $\omega_0 = 300$ MHz; para $B_0 = 11.74$, $\omega_0 = 500$ Mhz. En Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear es común referirse a la intensidad de un campo magnético no en unidades de intensidad (Tesla o gauss) sino en términos que corresponden a la frecuencia de los núcleos más sensibles como: $^1\text{H}_1$.

La frecuencia de resonancia de un núcleo es conocida como desplazamiento químico (δ). Esta es expresada en términos de frecuencia (MHz) pero el número resultante puede ser muy grande e impracticable, por lo que se utilizan otras unidades como son las partes por millón (ppm). Esto viene dado por la siguiente ecuación:

$$\delta \text{ (ppm)} = (\text{frecuencia de resonancia} - \omega_0) / \omega_0 \quad (2.20)$$

El uso de un patrón interno es también ventajoso porque los desplazamientos químicos pueden expresarse en términos independientes de la frecuencia del oscilador.

Se emplea una gran variedad de patrones internos que para el caso de RMN de ^1H , se usa el tetrametilsilano TMS, $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ del que $\delta = 0$, de igual forma se emplea para referir a los desplazamientos químicos de ^{29}Si .

2.10 INTERACCIONES DE RESONANCIA MAGNÉTICA NÚCLEAR EN SÓLIDOS.

Un núcleo puede experimentar un gran número de interacciones, las cuales producen valiosa información acerca de sus alrededores. En un líquido esta información es promediada. Las interacciones experimentadas por un núcleo se pueden resumir por el Hamiltoniano nuclear (operador de energía)

$$H = H_z + H_{\text{rf}} + H_D + H_s + H_Q + H_j + \dots \quad (2.21)$$

Externos internos

Donde:

H_z , Hamiltoniano del efecto Zeeman

H_{rf} , Hamiltoniano de radiofrecuencia

H_D , Hamiltoniano dipolar

H_s , Hamiltoniano de protección

H_Q , Hamiltoniano del efecto de cuadrupolo

H_j , Hamiltoniano del acoplamiento escalar

Considerando estas interacciones los núcleos pueden ser clasificados dentro de cuatro categorías.

1. Espines concentrados con $\mathbf{I} = \frac{1}{2}$ (^1H , ^{19}F), generan acoplamientos nucleares dipolo-dipolo homonucleares. El espectro tiene señales muy anchas, usualmente se utiliza la técnica de multipulsos para disminuir este ancho.
2. Espines diluidos con $\mathbf{I} = \frac{1}{2}$ (^{13}C , ^{29}Si) generan acoplamientos nucleares dipolo-dipolo heteronucleares, aquí puede desacoplarse utilizando la técnica de

desacoplamiento y con el fin de aumentar la sensibilidad la de polarización cruzada (CP).

3. Interacciones cudrupolares de núcleos con $I > \frac{1}{2}$ (^{47}Ti , ^{49}Ti , ^{33}S).

2.11 TECNICAS PARA DISMINUIR EL ANCHO DE LA SEÑAL EN SÓLIDOS

En sólidos es común obtener señales anchas debidas a las diferentes interacciones, mencionadas en párrafos anteriores, pero existen técnicas que nos ayudaran a eliminar estas interacciones como son:

1. Angulo Mágico y rotación (MAS).
2. Desacoplamiento.
3. Pulsos Multiples (CRAMPS),

2.12 ANGULO MÁGICO EN ROTACIÓN (MAS)

La primera técnica utilizada para reducir las interacciones dipolares fue propuesta independientemente por Lowe ^(2.9) y por Adrew et al ^(2.10). En solución los movimientos rápidos isotrópicos promedian los acoplamiento dipolares, generando señales angostas y definidas, pero en sólidos estas señales son anchas debido a que el Hamiltoniano dipolar (H_D) es diferente de cero.

$$H_D = \left(\frac{M_0}{4\pi} \right) \left(\frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{r_{12}} \right) (1 - 3 \cos^2 \theta) I_{1z} S_{2z} \quad (2.22)$$

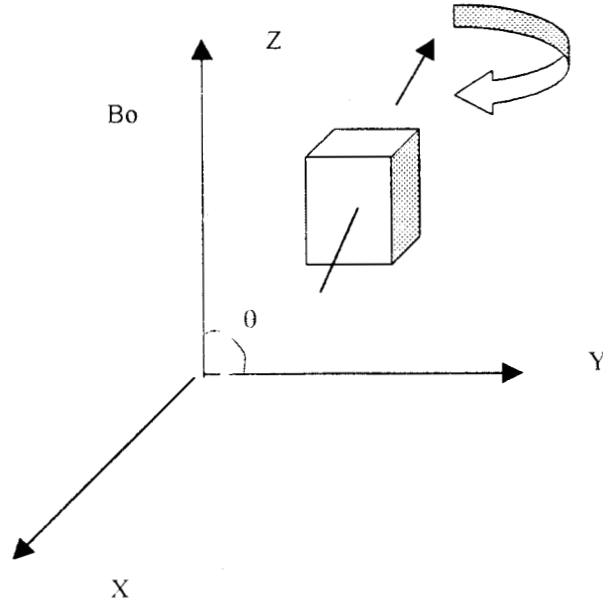


Fig. 2.7 $\theta = 54.44'8''$ con respecto al campo magnético aplicado B_0 , el cual se conoce como ángulo mágico.

Estas interacciones dipolares pueden ser removidas si el término que forma parte de la ecuación 2.22 $(1-3\cos^2\theta)$ se vuelve cero, esto se logra físicamente rotando la muestra alrededor del eje que se encuentra aproximadamente a un ángulo θ de $54^\circ.44'8''$ con respecto al campo estático aplicado B_0 , lo que se conoce como *ángulo mágico*. Fig. 3.7.

2.13 DESACOPLAMIENTO

Para un par de núcleos I y S acoplados dipolarmente existen acoplamientos proporcionales a $V_D I_z S_z$.

Para observar el espín S el espín I es continuamente irradiado, lo que hace que el espín I varíe rápidamente entre $\pm I_z$, promediando $\langle I_z \rangle$ a cero.

2.14 POLARIZACIÓN CRUZADA (CP) ^(2.6-2.8)

En sólidos donde coexisten núcleos concentrados (I) y diluidos (S), la técnica de polarización cruzada puede disminuir este problema, el objeto de esta técnica es transferir polarización de la especie concentrada I, la cual en el lenguaje termodinámico tiene gran capacidad calorífica al sistema diluido S, el cual tiene una capacidad calorífica pequeña. (Fig. 2.5).

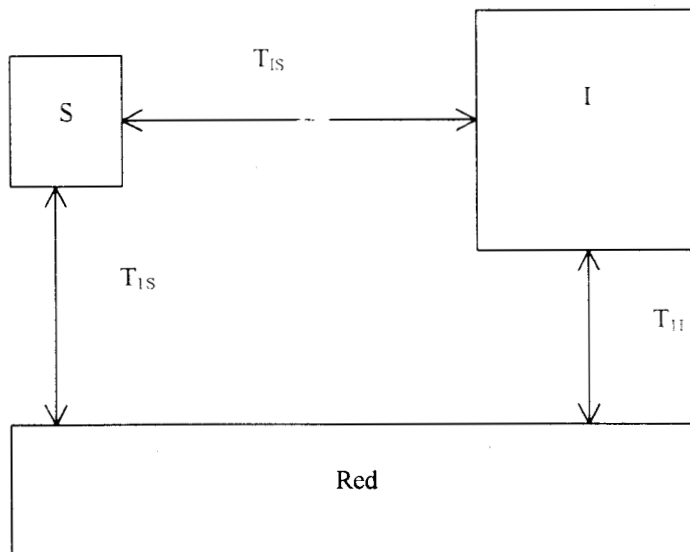


Fig.2.5 Esquema termodinámico del sistema I y S.

Un experimento de transferencia de polarización tiene 3 etapas:

1. Enfriamiento del sistema de espines abundantes
2. Contacto entre los espines I y S siguiendo una transferencia de polarización
3. Observación de los espines diluidos

Estas etapas pueden lograrse siguiendo la siguiente secuencia de pulsos, los núcleos de ^1H se encuentran en equilibrio térmico se les aplica un pulso de 90° y enseguida un pulso de CP al mismo tiempo a los núcleos de ^{29}Si que no están necesariamente en equilibrio térmico se aplica también un pulso de CP en este momento se produce la transferencia de polarización del ^1H al ^{29}Si obteniéndose el FID (Free Induction Decay) correspondiente a la señal. (Fig. 2.6)

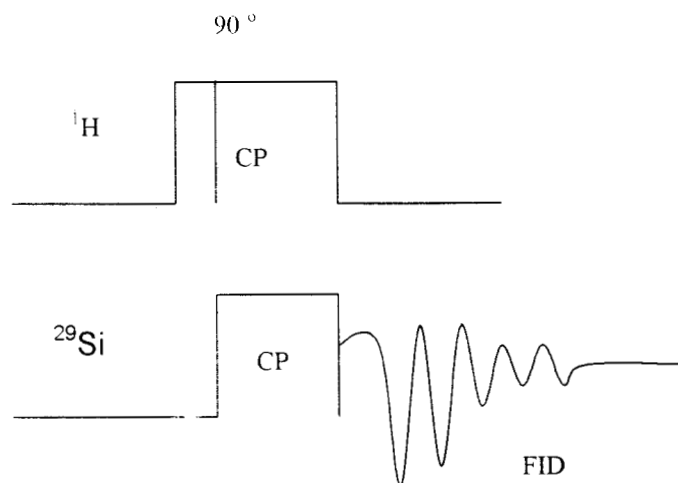


Fig. 2.6 Secuencia de pulsos.

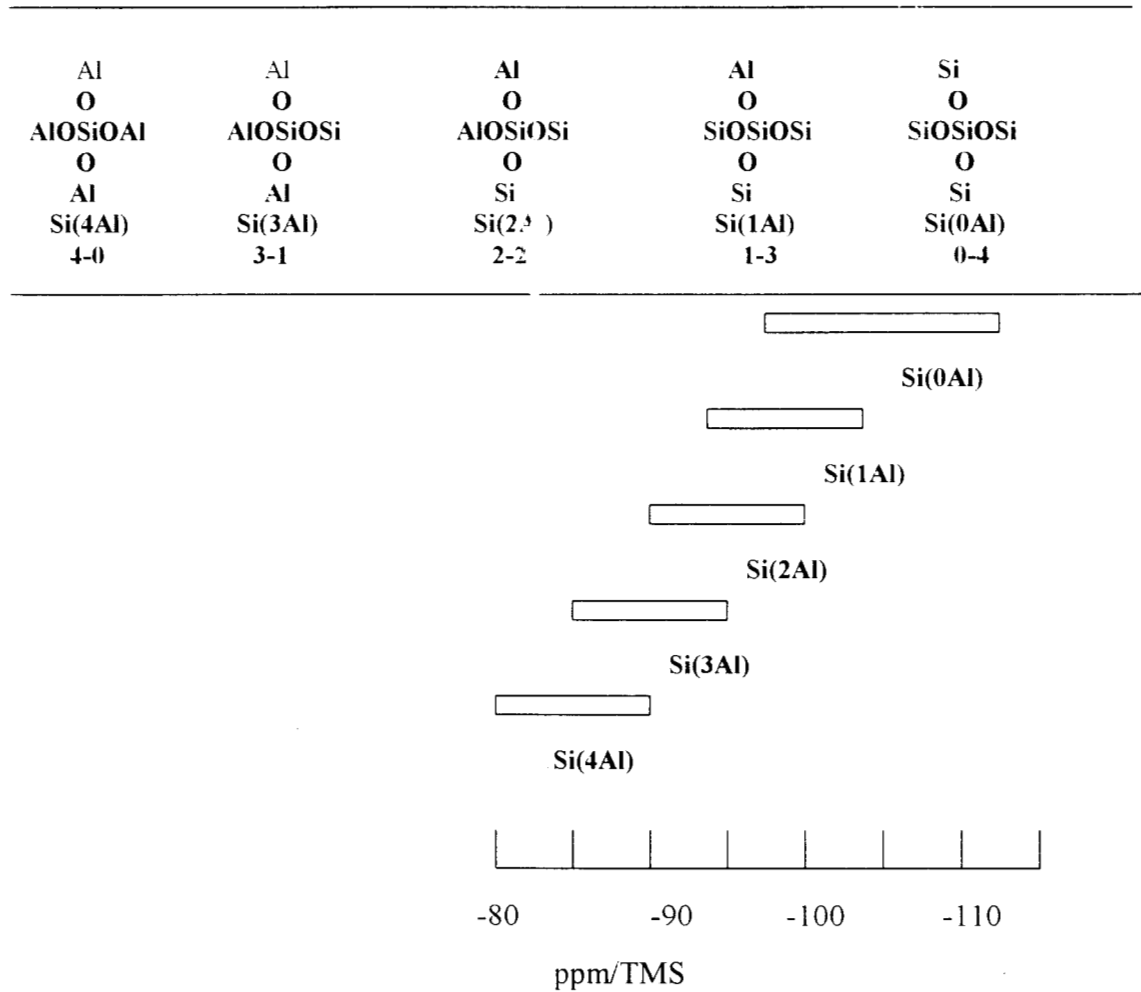
2.15 RMN DE ^{29}Si EN SÓLIDOS ^(2.11-2.13)

El ^{29}Si tiene una abundancia natural de 4.7 % (Tabla 2.2) y un momento magnético aproximadamente del 20 % al del protón. Aunque el ^{29}Si tiene una sensibilidad 2:1 la del ^{13}C los tiempos de relajación son muy grandes. Por otro lado la relajación dipolo-dipolo (^{29}Si - ^1H) particularmente ineficiente porque la separación Si-H es muy grande. Es lo que ocasiona que los tiempos de repetición de pulsos con el fin de incrementar la relación señal a ruido, sean grandes, lo que trae como consecuencia que el tiempo total de adquisición se incremente considerablemente. Una alternativa para resolver este problema es usar la técnica CP-MAS donde ahora se depende de $T_{1\rho}$ de ^1H y ^{13}C y no de los respectivos T_1 y por lo tanto se puede pulsar más rápidamente. Por otro lado se aumenta la sensibilidad del núcleo por la transferencia de polarización del hidrógeno al mencionado núcleo.

2.15.1 ^{29}Si

Los silicatos se caracterizan por contener unidades tetraédricas de $(\text{SiO}_4)^{4-}$, llamadas unidades Q, con varios grados de condensación, como son: Q^0 , Q^1 , Q^2 , Q^3 y Q^4 , el superíndice indica el número de unidades Q unidas al átomo central $(\text{SiO}_4)^{4-}$. El rango de desplazamientos químicos del átomo central ^{29}Si en estas unidades Q varía desde -60 hasta -120 ppm tomando como referencia al tetrametilsilano (TMS). Tabla 2.3.

Tabla 2.3 Desplazamiento Químico de ^{29}Si en unidades de $\text{Si}(n \text{ Al})$ en una red de aluminosilicatos



BIBLIOGRAFÍA

- 2.1-) G. Engelhardt and D. Michel, High-Resolution Solid-State NMR of Zeolites and Related Systems, John Wiley and Sons, London, 1987.
- 2.2-) D.A. Skoog, D.M. West, Análisis Instrumental. Seg. Ed. Mc. Graw Hill. (1984).
- 2.3-) R.J. Abraham, J. Fisher and P. Loftus. *Introduction To NMR Spectroscopy*. John Wiley & Sons. (1993).
- 2.4-) J.W. Akitt. *NMR and Chemistry, and introduction to modern NMR Spectroscopy*. Third Edition, Chapman & Hall. (1992).
- 2.5-) R.K. Harris. *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. A Physicochemical View*. Longman Scientific & Technical (1994).
- 2.6-) Boris Imelik and Jacques C. Vadrine.. *Catalysts Characterization. Physical Techniques for Solid Materials.*, Plenum Press. New York and London (1992).
- 2.7-) Alexis T. Bell and Alexander Pines. *NMR Techniques in Catalysis*, Marcel Dekker Inc. New York, Basel, Hong Kon. (1994).
- 2.8-) J. V. Smith, *Zeolite Chemistry and Catalysis* (J.A. Rabo ed), ACS Monograph 171, 1976; R.M. Barrer, *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*, Academic Press, London, 1978.
- 2.9-) I.J. Lowe, *Phys. Rev. Lett.*, 2 285 (1959).
- 2.10-) E.R. Andrew, A. Bradbury and R.G. Eades, *Nature* 182 1659 (1958).
- 2.11-) E. Lippmaa, M. Mägi, A. Samoson, G. Engelhardt and A.-R. Grimer, *J. Am. Chem. Soc.* 102 4889-4893 (1980).
- 2.12-) M. Mägi, E. Lippmaa, , A. Samoson, G. Engelhardt and A.-R. Grimer, *J. Phys. Chem.* 86 3061-3064 (1984).
- 2.13-) J.M. Thomas, C.A. Fyfe, S. Ramdas, J. Klinowski and G.C. Gobbi, *J. Phys. Chem.* 86 3061-3064 (1989).

CAPÍTULO 3 PREPARACIÓN E IDENTIFICACIÓN DE CATALIZADORES

3.1.- PREPARACIÓN ^(3.1, 3.2)

El procedimiento usado en la preparación de los catalizadores se muestra en la fig. 3.1.

Dos series de sólidos con 4 y 1.7% en peso de TiO_2 en SiO_2 fueron preparados en diferentes medios de reacción, dependiendo del catalizador utilizado para la hidrólisis de los alcóxidos. La primera serie corresponde a materiales sintetizados en medio ácido a pH 3 (HCl) la segunda serie a una preparación en medio alcalina pH 9 (NH_4OH). La tercera serie se preparó utilizando H_2SO_4 concentrado como agente sulfatante y catalizador de hidrólisis. A estos últimos se les llamaron catalizadores in situ.

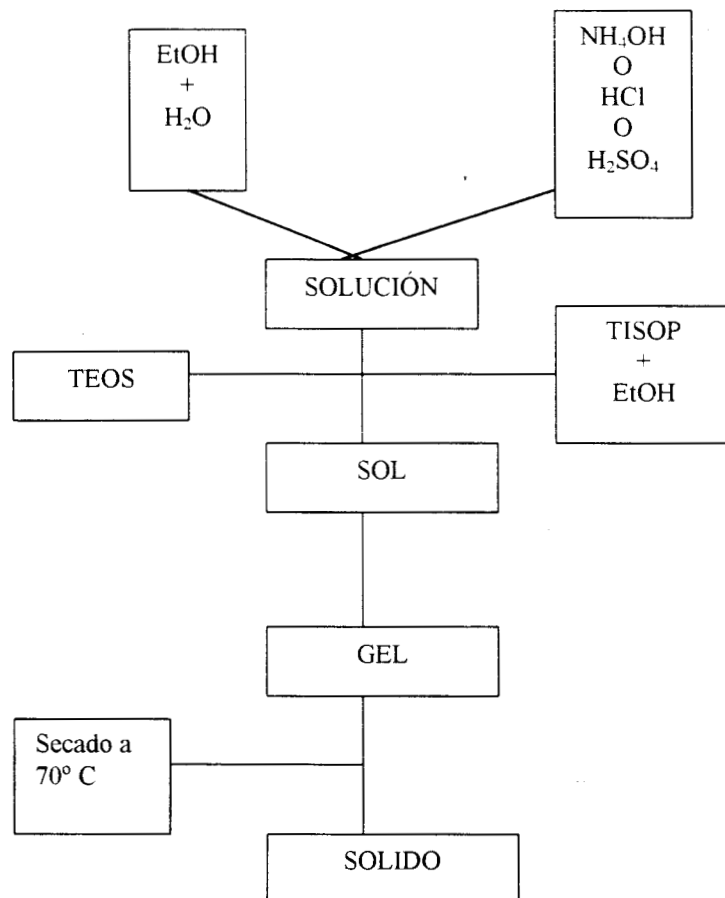


Fig. 3.1 Esquema de la preparación de los óxidos mixtos TiO_2 - SiO_2 por sol-gel.

3.1.1 Muestras $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, pH3.

Al tetraetilortosilicato (TEOS, Aldrich, 98 %) se le agrega una mezcla de etanol - agua 8/1 y HCl, este ultimo para ajustar el pH a 3. Se deja la mezcla durante 4 horas a reflujo a 70° C con agitación mecánica hasta prehidrolizar el tetraetilortosilicato. La temperatura se baja a menos de 20° C iniciándose la adición del tetraisopropóxido de titanio (TISOP , Aldrich 98 %) para alcanzar un contenido de TiO_2 del 4 % en peso diluido en etanol (relación 1:10 v/v) con agitación mecánica continúa, durante la adición del TISOP se observa que la mezcla de reacción toma coloración de transparente a amarilla y finalmente a naranja muy homogénea, permaneciendo así hasta que termina la adición del alcóxido de titanio, formándose una suspensión fina homogénea lechosa. (TS-pH3-X), donde (X) es el contenido de TiO_2 en peso.

3.1.2 Muestras $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, pH9.

El procedimiento es similar al descrito anteriormente excepto que el tiempo de prehidrólisis de TEOS fue de 1 h. Se empleo NH_4OH para ajustar el pH de la solución inicial a 9.

La cantidad de TISOP requerido fue para obtener sólidos con un contenido de Ti de 4%. Todas las muestras preparadas a pH3 y pH9 fueron secadas a 70° C por 24 h (muestras frescas) y después calcinadas con flujo de aire a 400°C (muestras calcinadas). TS-pH9-X, donde (X) es el contenido de TiO_2 en peso.

3.1.3 Muestras Sulfatadas in situ $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, pH3.

El procedimiento de preparación es similar a las muestras $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, pH3 excepto que en lugar de utilizar HCl se utiliza H_2SO_4 . TS-pH3-X-S.

3.1.4 Sulfatación de las muestras $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$.

Las muestras preparadas a pH 3 y secadas a 70°C (muestras frescas) fueron impregnadas con una solución acuosa 1 N de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ usando 5 ml de solución por gramo de muestra. Las muestras fueron secadas a 70°C y calcinadas con flujo de aire a 400°C por 4 h y se denominaron TS-pH3-X- SO_4 .

Los geles obtenidos a pH 9 (muestras frescas) fueron impregnadas con una solución acuosa 1 N de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, obteniéndose las muestras denominadas TS-pH9-X- SO_4 , las muestras fueron secadas a 70° C por 24 h y posteriormente calcinadas a 400° C por 4 h. La identificación de las muestras se da en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Identificación de los catalizadores

pH	contenido		sulfatación	descripción
	de TiO_2	(% peso)		
9	-----	-----	-----	SiO_2 -pH9(400°C)
9	4	-----	-----	TS-pH9-4%(400°C)
9	4	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	-----	TS-pH9-4%- SO_4 (400°C)
9	1.7	-----	-----	TS-pH9-1.7%(400°C)
9	1.7	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	-----	TS-pH9-1.7%- SO_4 (400°C)
3	-----	-----	-----	SiO_2 -pH3(400°C)
3	4	-----	-----	TS-pH3-4%(400°C)
3	4	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	-----	TS-pH3-4%- SO_4 (400°C)
3	4	H_2SO_4	-----	TS-pH3-4%-S(400°C)
3	4	-----	-----	TS-pH3-4%-(600°C)
3	4	H_2SO_4	-----	TS-pH3-4%-S(600°C)

3.2- ESPECTRO CATACTERÍSTICO DE ^{29}Si EN UN CATALIZADOR $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$.

Las muestras fueron analizadas en un espectrómetro de RMN marca Bruker modelo ASX300 a una frecuencia de 59.63 MHz (^{29}Si), utilizando un probe CP-MAS de 4mm, a una velocidad de rotación de 3.5 KHz.

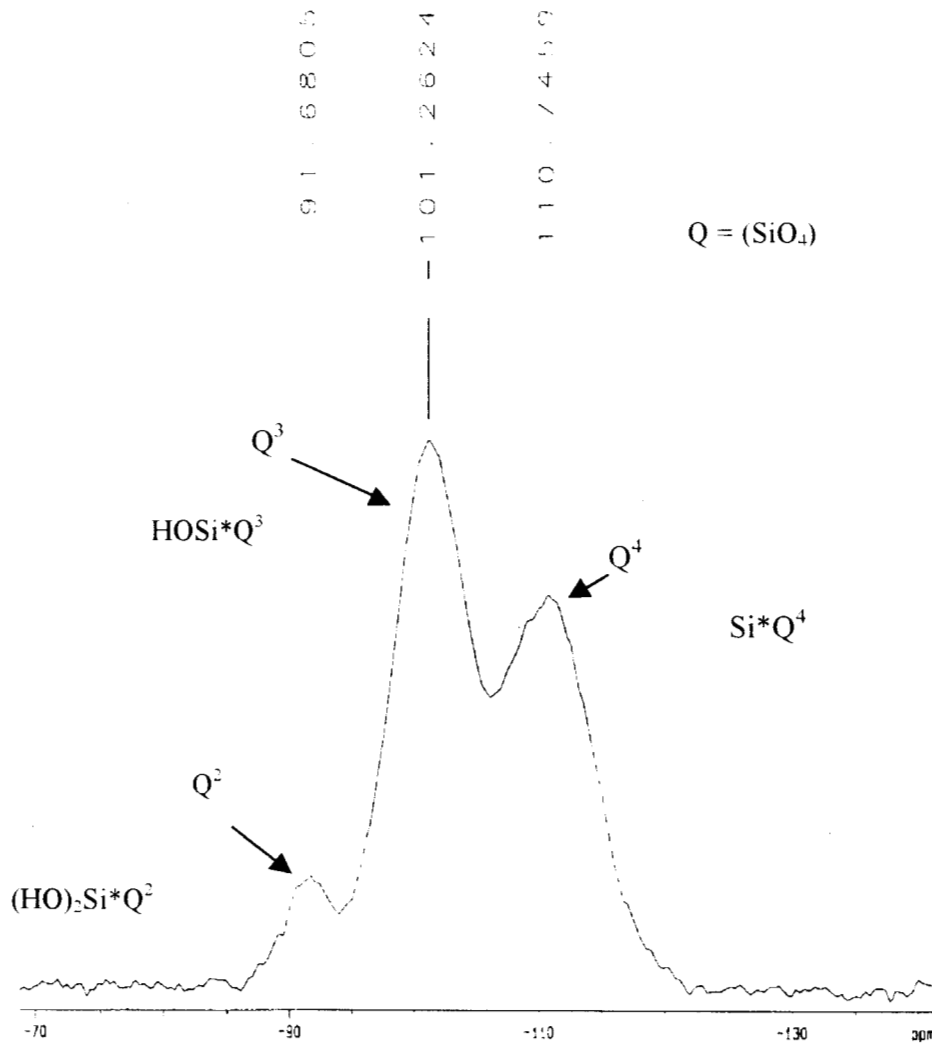


Fig. 3.2 Señales características del núcleo ^{29}Si en $\text{SiO}_2\text{-pH9-4\%}(400^\circ)$

El espectro de la figura 3.2, muestra tres señales etiquetadas como Q², Q³ y Q⁴ asignadas a las siguientes especies químicas: (HO)₂Si*Q², HOSi*Q³ y Si*Q⁴ con desplazamientos químicos de δ = -91.68, -101.26 y -110.75 respectivamente. ^(3.3-3.8)

3.3 EFECTO DEL pH DE HIDRÓLISIS EN LA FORMACIÓN DEL ÓXIDO MIXTO TiO₂-SiO₂.

Tabla 3.2 Efecto del pH de hidrólisis al incorporar TiO₂ (4%)

Descripción	Desplazamiento		
	químico (δ) (ppm)		
pH 9	Q²	Q³	Q⁴
SiO ₂ -pH9(400°C)	-91.81	-101.59	-111.27
TS-pH9-4%(400°C)	-91.36	-101.17	-110.96
pH 3			
SiO ₂ -pH3(400°C)	-91.90	-101.53	-110.94
TS-pH3-4%(400°C)	-91.24	-101.61	-109.94

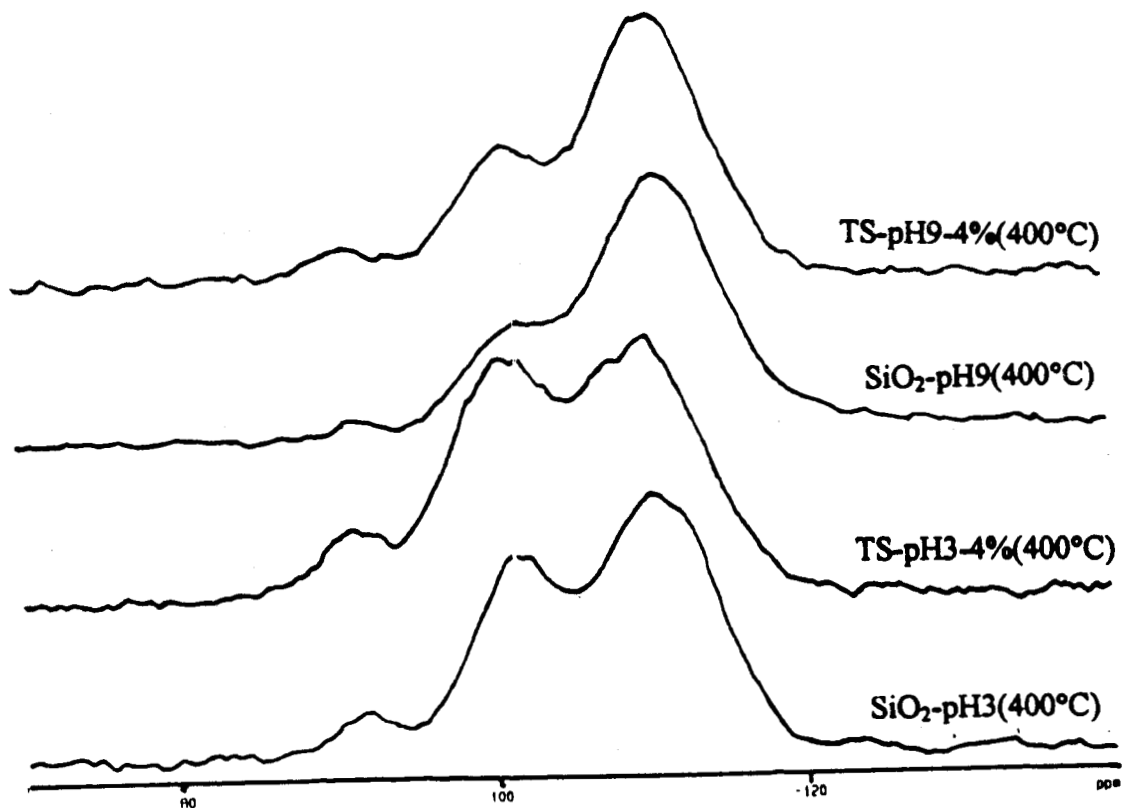


Fig. 3.3 Espectros de ^{29}Si a pH 9 y pH 3, no se observan cambios en el desplazamiento químico por la incorporación de TiO_2 .

No hay un cambio notable en los valores de desplazamiento químico por la adición del TiO_2 en la sustitución de SiO_2 . Esto es debido a que el desplazamiento químico de ^{29}Si es prácticamente el mismo cuando tiene por vecinos a los oxígenos a hidrógenos o a titanio. (Tabla 3.2 y Fig. 3.3).

Por deconvolución del espectro es posible establecer los porcentajes relativos de cada una de las señales así como el ancho de la señal a la mitad de su altura. (Fig. 3.4).

^{29}Si MAS a 3.5 KHz
Temperatura ambiente
ASX300

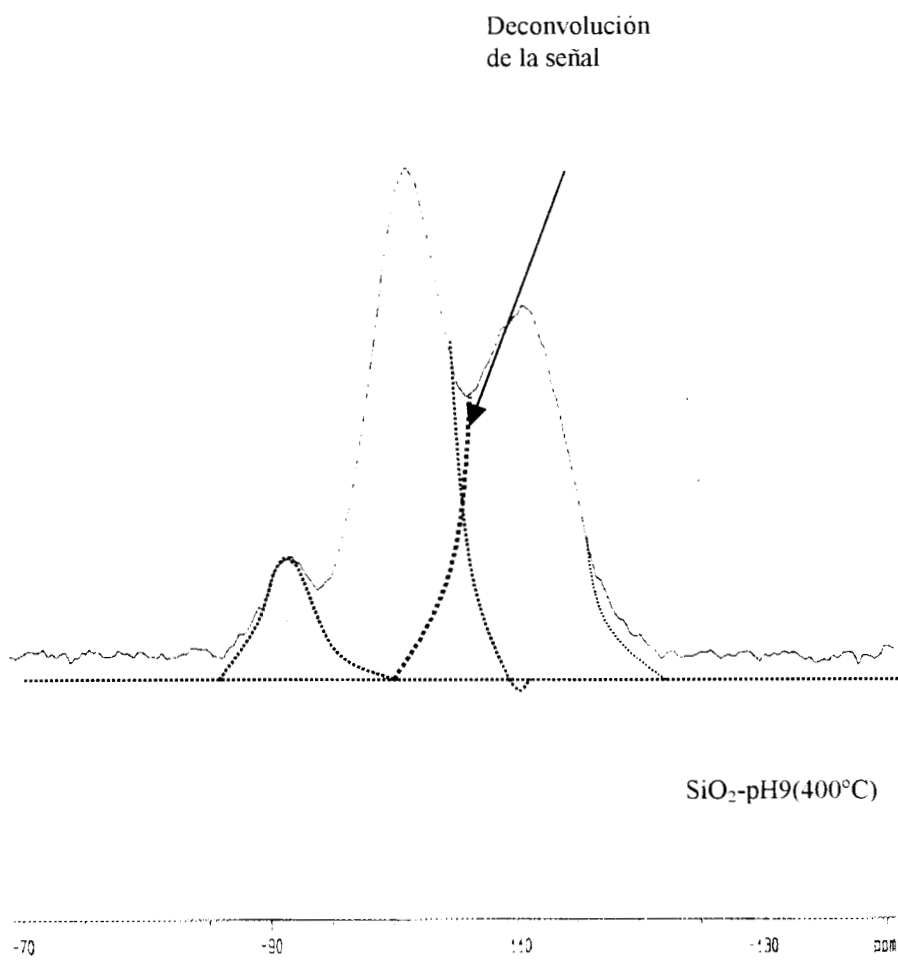


Fig. 3.4 Espectro de ^{29}Si , deconvolución de señales (obtención de porcentajes relativos y anchos de señal).

Sin embargo la perturbación que presenta el espín del núcleo de ^{29}Si será diferente cuando tiene por vecino a un ión OH (Si-OH) que cuando se tiene a la unidad (Si-O-Ti) debido al efecto cuadrupolar del titanio ($I > 1/2$) ya sea como ^{47}Ti o ^{49}Ti por este efecto se puede esperar un ensanchamiento por la señal ^{29}Si . Esto concuerda con los datos presentados en la tabla 3.3 y al espectro correspondiente a los catalizadores sintetizados a pH 9 y pH 3. (Fig. 3.3).

Analizando el ancho de señal podemos deducir en que muestra habrá una mayor sustitución de TiO_2 en SiO_2 ya sea como Q^2 , Q^3 o Q^4 . (Fig. 3.3). Esto se puede entender más claramente analizando el esquema 1 de la F g. 3.5.

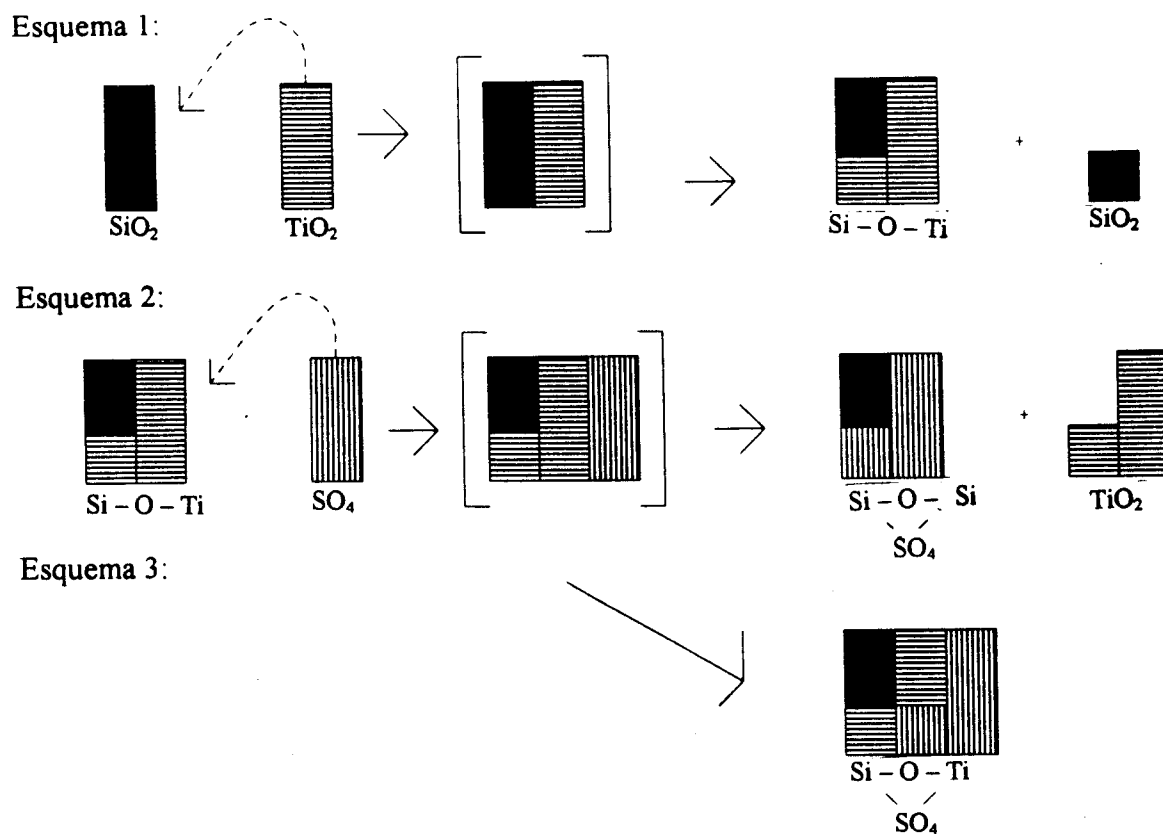


Fig.3.5 Efecto de los núcleos Titanio (^{47}Ti , ^{49}Ti) y azufre (^{33}S) en el ancho de la señal de las especies Q^2 y Q^3 .

Analizando los datos de la tabla 3.3 para preparaciones a pH9 la señal Q^2 en la muestra TS-pH9-4%(400°C) aumenta 235.69 Hz. Si se compara con la muestra SiO_2 -pH9(400°C)

Tabla 3.3. Efecto del pH de hidrólisis al incorporar TiO_2 (4%)

Descripción	Ancho de Señal (Hz)			Porcentaje (%)		
	Q^2	Q^3	Q^4	Q^2	Q^3	Q^4
pH 9						
SiO_2 -pH9(400°C)	124.10	378.53	552.31	0.46	14.10	85.43
TS-pH9-4%(400°C)	359.79	396.48	513.49	5.25	24.56	70.19
pH 3						
SiO_2 -pH3(400°C)	300.73	419.24	508.63	5.71	35.52	58.77
TS-pH3-4%(400°C)	363.97	445.93	561.54	8.60	37.36	54.04

Esto quiere decir que la mayor sustitución ocurre en la especie $(HO)_2Si*Q^2$ que se modificará sustancialmente en la muestra TS-pH9-4%(400°C) la mayor sustitución de Si en la especie Si-O-Si por titanios se dará en mayor porcentaje en la especie química $(TiO)_2Si*Q^2$.

Los porcentajes de cada una de las especies formadas son alterados y con aumento en Q^2 y Q^3 va acompañado con un aumento del ancho de la señal de las especies $(TiO)_2Si*Q^2$, $TiOSi*Q^3$.

Para las muestras preparadas a pH3 el desplazamiento químico es similar al observado en las muestras preparadas a pH9 (tabla 3.2), sin embargo las abundancias relativas de Q^3 y Q^4 se notan modificadas. Como se mencionó anteriormente si bien el desplazamiento químico no es modificado, el ancho de la señal por el contrario presenta pequeñas modificaciones en Q^2 , Q^3 y Q^4 . Un aumento en el ancho de la señal es observado. En este caso se infiere que el titanio se encuentra como sustituyente $(TiO)_2Si*Q^2$, $TiOSi*Q^3$. Al aumentar Q^2 y Q^3 hay una mayor perturbación del ^{29}Si por los titanios cercanos provocando un aumento en el ancho de la señal Q^4 . (Fig. 3.6). Los porcentajes relativos de Q^2 , Q^3 y Q^4 son desde luego modificados.

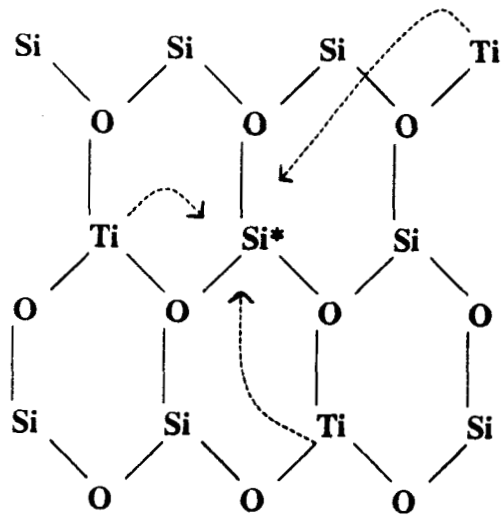


Fig. 3.6 El eQ del ^{47}Ti o ^{49}Ti generan un cambio en el relajamiento transversal del ^{29}Si provocando el ensanchamiento de la señal Q^4

Comparando la preparación a pH9 con la preparación a pH 3 puede notarse un aumento en el ancho de la señal Q^3 de 378.53(pH9) a 419.24 (pH3) para la muestra SiO_2 .

3.4 EFECTO DE LA SULFATACION EN ÓXIDOS MIXTOS TiO₂-SiO₂

Tabla 3.4 Efectos de la sulfatación

Descripción	Desplazamiento químico (ppm)			
	pH 3	Q ²	Q ³	Q ⁴
TS-pH3-4%(400°C)		-91.24	-101.61	-109.94
TS-pH3-4%-SO ₄ (400°C)		-91.31	-101.47	-110.78
TS-pH3-4%-S(400°C)		-89.79	-101.05	-110.14
TS-pH3-4%-S(600°C)		-89.68	-100.17	-109.86

No se observa ningún efecto en el desplazamiento químico comparando la muestra TS-pH3-4% con las muestras sulfatadas insitu (H₂SO₄) o con sulfato de amonio. Realizando una comparación con la muestra TS-pH3-4% la muestra sulfatada con (NH₄)₂SO₄ produce efectos de perturbación adicionales que al parecer son de mayor importancia en Q³ ya que para esta señal se nota un ensanchamiento notable más que en Q², Este aumento se debe a que el sulfato se incorpora tanto al titanio como al silicio vecinos entre si, provocando que el ²⁹Si se perturbe en una forma mayor debido a la sumatoria de los efectos cuadrupolares tanto del titanio como del azufre, dando como resultado el ensanchamiento de esta banda. (Fig. 3.5, esquema 3).

Tabla 3.5 Efecto de la sulfatación en el ancho de las señales

Descripción	Ancho de señal (Hz)			Porcentaje (%)		
	Q ²	Q ³	Q ⁴	Q ²	Q ³	Q ⁴
TS-pH3-4%(400°C)	363.97	445.93	561.54	8.60	37.36	54.04
TS-pH3-4%-SO ₄ (400°C)	351.19	483.94	528.46	2.67	34.66	62.67
TS-pH3-4%-S(400°C)	271.22	559.31	552.22	2.75	48.49	48.76

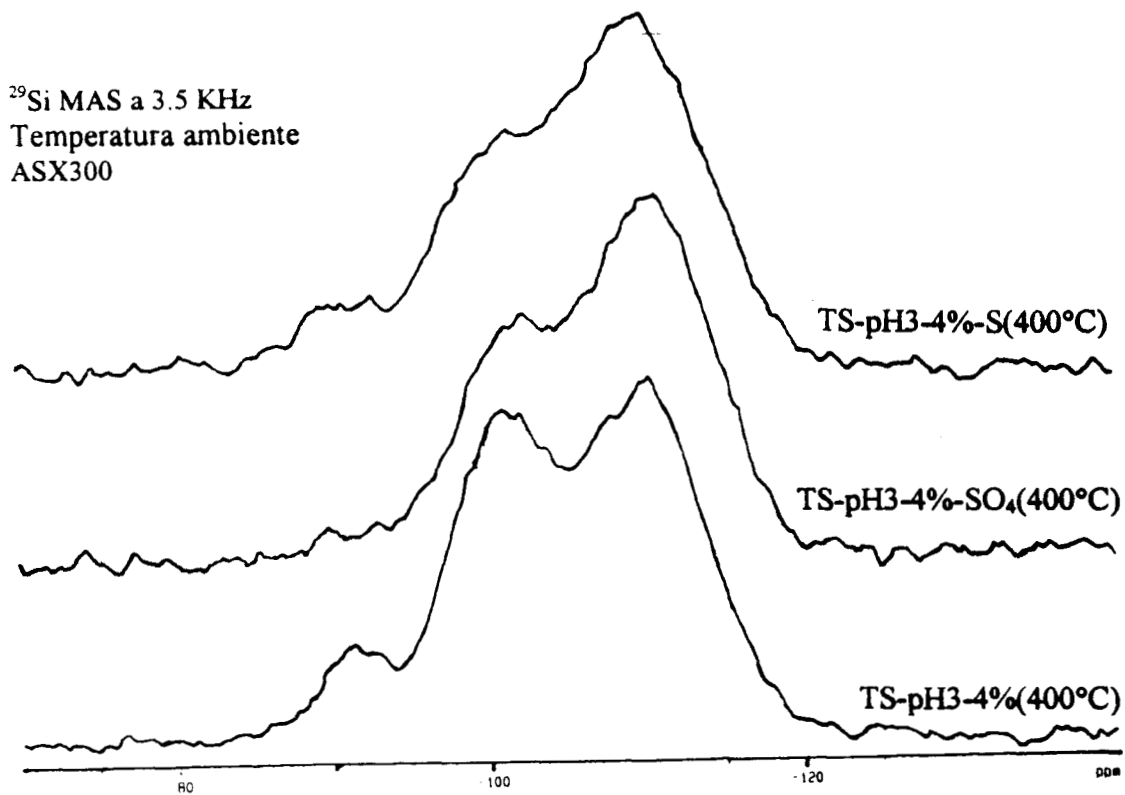


Fig. 3.7 Sulfatación de los óxidos mixtos TiO₂-SiO₂, cambios notables en el ancho de las señales

Por otro lado en las muestras sulfatadas insitu el ancho de la señal Q^2 disminuye en forma notable lo cual sugiere una segregación de TiO₂ proveniente de la sustitución (TiO)₂Si* Q^2 . (Fig. 3.5, esquema 2).

Los efectos en Q^3 de ensanchamiento de señal son un efecto de la perturbación del ⁴⁷Ti, ⁴⁹Ti sobre el ²⁹Si.(Fig. 3.7)

Al quedar el sulfato incorporado a la red del óxido mixto se observa una disminución en el ancho de la señal debido al espín del azufre ($I = 3/2$) es menor al espín del ⁴⁷Ti(5/2) y al ⁴⁹Ti(7/2) por lo tanto el efecto cuadrupolar del ³³S sobre el ²⁹Si es menor, provocando una disminución en el ancho de la señal .

3.5 EFECTO DE LA TEMPERATURA EN ÓXIDOS MIXTOS TiO₂-SiO₂

Cuando las muestras son calcinadas a 600°C el ancho de la señal Q^2 para TS-pH3-4%-(600°C) muestra una disminución de 363.97 a 245.09 Hz, se induce una menor sustitución de Ti en SiO₂ para formar la especie (TIO)₂Si* Q^2 , la segregación de TiO₂ por efecto de la temperatura puede ser la responsable de la disminución de esta señal. (Fig. 3.8)

Tabla 3.6 Efecto de la temperatur

Descripción	Ancho de señal (Hz)			Porcentaje (%)		
	Q^2	Q^3	Q^4	Q^2	Q^3	Q^4
pH 3						
TS-pH3-4%(400°C)	363.97	445.93	561.54	8.60	37.36	54.04
TS-pH3-4%-SO ₄ (400°C)	351.19	483.94	528.46	2.67	34.66	62.67
TS-pH3-4%S(400°C)	271.22	559.31	552.22	2.75	48.49	48.76
TS-pH3-4%(600°C)	245.09	443.57	514.38	6.82	43.85	49.33
TS-pH3-4%S(600°C)	332.49	486.26	623.28	7.10	39.47	53.43

Si comparamos las muestras TS-pH3-4%S(400°C) y TS-pH3-4%S(600°C) se observa, en la muestra calcinada a 600°C un incremento notable en Q^4 , esto es debido a la remoción del ión sulfato. (Fig. 3.8)

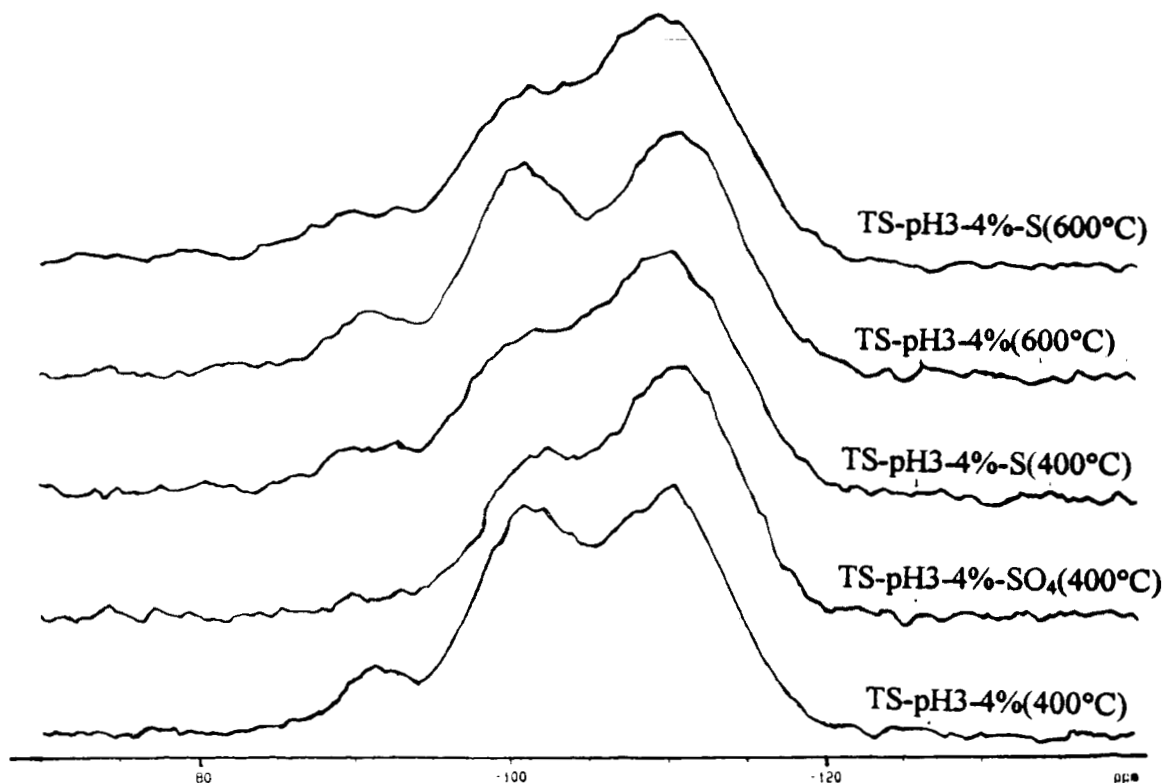


Fig. 3.8 Diferencias en el ancho de las señales a causa del incremento en la temperatura.

3.6 EFECTO DE LA CONCENTRACION DE TiO_2 EN LOS ÓXIDOS MIXTOS $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

En los desplazamientos químicos como en los casos anteriores no hay cambios aparentes, pero en el ancho de señal si los hay. (Fig. 3.9)

Tabla 3.7 Efecto de la concentración de TiO_2 .

Descripción	Ancho de señal (Hz)			Porcentaje (%)		
	Q^2	Q^3	Q^4	Q^2	Q^3	Q^4
pH 9						
SiO ₂ -pH9(400°C)	124.10	378.53	552.31	0.46	14.10	85.43
TS-pH9-4%(400°C)	259.79	396.48	513.49	5.25	24.56	70.10
TS-pH9-4%-SO ₄ (400°C)	229.27	432.39	519.09	1.69	26.28	71.74
TS-pH9-1.7%(400°C)	187.08	453.21	543.77	3.12	46.67	50.20
TS-pH9-1.7%-SO ₄ (400°C)	346.92	427.13	556.39	6.19	31.01	62.79

Al comparar la muestra TS-pH9-4%(400°C) con la muestra TS-pH9-1.7%(400°C) se observa una disminución de Q^2 en la muestra con un contenido de titanio de 1.7 %, pero un aumento en Q^3 , esto quiere decir que la mayor parte del contenido de titanio se incorporo a la especie química $OHSi*Q^3$ y muy poca a Q^2 . Al haber mayor contenido de titanio como $TiOHSi*Q^2$, aumenta Q^4 por la cercanía de los titanios con el núcleo de ^{29}Si , provocando la perturbación sobre el tiempo de relajamiento transversal en el ^{29}Si . (Fig. 3.9).

Ahora si se comparan las muestras sulfatadas con un contenido de TiO_2 de 4 y 1.7% , se observa una mayor sustitución del sulfato a las especies $(TiO)_2Si*Q^2$ y $TiOSiQ^3$ en la muestra TS-pH9-1.7%- SO_4 (400°C), reflejandose en un aumento en el ancho de estas señales (Fig. 3.5, esquema 3). En el espectro de la Fig. 3.9 se pueden observar estos cambios.

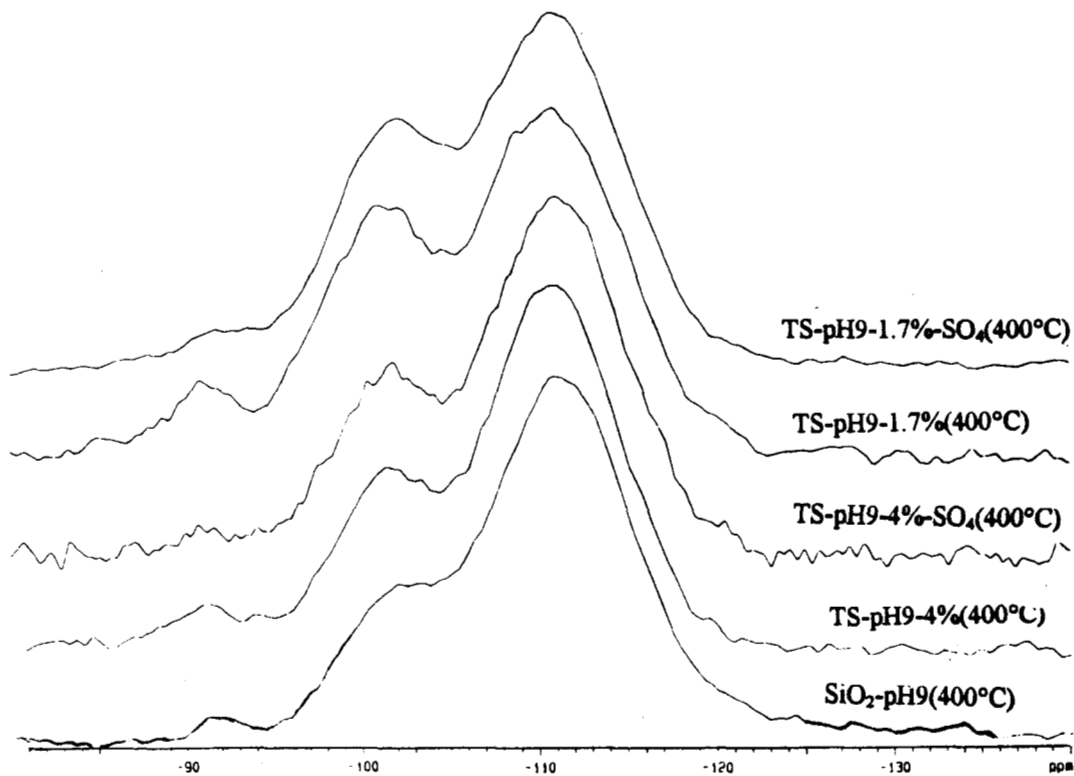


Fig. 3.9 Efecto de la concentración de TiO_2 en las señales espectrales del núcleo de ^{29}Si

BIBLIOGRAFIA

- 3.1-) J. Navarrete, T. López, and R. Gómez, *Langmuir* 12, 4385-4390 (1996).
- 3.2-) J. Navarrete, Propiedades Acidas de Oxidos Mixtos TiO₂-SiO₂ Y ZrO/TiO₂ Preparados por el Método Sol-Gel. *Tesis Doctoral*. Noviembre de 1996.
- 3.3-) Boris Imelik and Jacques C. Vedrine, Catalyst Characterization: Physical Techniques for Solid Materials. Plenum Press, New York (1994).
- 3.4-) M. Schraml-Mart, K.L. Walter and A. Wokaun, B.E. handy and A. Baiker, *Journal of Non-Crystalline Solids* 143 93-111 (1992).
- 3.5-) J.M. Thomas, C. A. Fyfe, S. Ramdas and J. Klinowski and G.C. Gobbi. *J. Phys. Chem.* 86 3061-3064 (1982).
- 3.6-) S.-P. Szu, L.C. Klein and M. Greenblatt, *Journal of Non-Crystalline Solids* 143 21-30 (1992).
- 3.7-) M. Mägi, E. Lippmaa, A. Samoson, G. Engelhardt and A.-R. Grimmer, *J. Phys. Chem.* 88 1518-1522 (1984).
- 3.8-) E. Lippmaa, M. Mägi, , A. Samoson, G. Engelhardt and A.-R. Grimmer, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 4889-4893 (1980).

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

- La sulfatación in situ proporciona materiales altamente ácidos, tanto en fuerza como en número de sitios, predominantemente sitios Brønsted. Estos catalizadores se consideran dentro del rango de materiales superácidos con una constante de Hammett (H_o) de -14.3.
- En las muestras en donde se incorporo el TiO_2 4% y se realizo la sulfatación ya sea con H_2SO_4 ó $(NH_4)_2SO_4$, se observa que no hay un cambio notable en el desplazamiento químico de las especies Q^2 , Q^3 y Q^4 .
-
- El ancho de las señales se incrementa debido a que el tiempo de relajación transversal del núcleo del ^{29}Si disminuye por efectos cuadrupolares tanto del ^{49}Ti como del ^{47}Ti y además del efecto cuadrupolar correspondiente del ^{33}S .
- Por RMN de sólidos de ^{29}Si se observa que en los óxidos mixtos TiO_2-SiO_2 hay un intercambio de silicios (-O-Si-O-Si) por titanios (-O-Si-O-Ti), concluyendo indirectamente que los OH's responsables del incremento de acidez pertenecen al titanio de las especies $(TiO)_2Si*Q^2$ y $TiOSi*Q^3$ con lo que se incrementa la señal ya sea Q^2 o Q^3 o ambas.
- Por RMN se pudo comprobar que a preparaciones alcalinas pH 9 se tiene una mayor sustitución de titanios en la red del SiO_2 , esto es, hay un aumento notable en las señales.
- Se puede distinguir de acuerdo a los datos espectrales de ancho, cuando el sulfato forma parte de O - Si - O y cuando de O - Si - O- Ti - O.