CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA

Espectroscopia Magnética Multinuclear de Materiales Poliméricos

CASO DE ESTUDIO

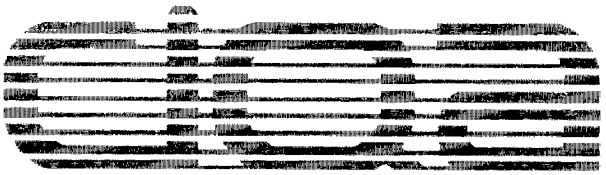
presentado como requisito parcial para obtener el grado de:

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

Geraldina Rodríguez Riojas

Saltillo Coahuila **Septiembre de 2004**

CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA



HACE CONSTAR QUE EL CASO DE ESTUDIO TITULADO:

"Espectroscopia Magnética Multinuclear de Materiales Poliméricos"

Que presenta:

Geraldina Rodríguez Riojas

Como Requisito Parcial para obtener el Grado de:

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

Opción : Química Analítica

Ha sido dirigida por:

Dr. Luis Ernesto Elizalde Herrera

Saltillo, Coahuila

Septiembre 2004

CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA

A TRAVES DEL JURADO EXAMINADOR HACE CONSTAR QUE EL CASO DE ESTUDIO TITULADO:

"Espectroscopia Magnética Multinuclear de Materiales Poliméricos"

Que presenta:

Geraldina Rodríguez Riojas

HA SIDO ACEPTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

Opción : Química Analítica

CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA

Evaluador

Evaluador

Saltillo, Coahuila

Septiembre 2004

Índice de Contenido

Contenido	Página
1. Introducción.	1
1.1. Teoría de la Caracterización de Polímeros.	2
.....1.2. Elementos de la Estructura de un Polímero.	3
2. Bases de La Resonancia Magnética Nuclear.	4
2.1. Núcleos en un Campo Magnético Estático	6
2.2. Uso de la Resonancia Magnética Nuclear para la determinación de la estructura de un polímero.	21
2.3 Caracterización de Macromoléculas en soluciones de RMN.	22
2.4. Conexión entre espectros de RMN y la Microestructura de los Polímeros.	23
3. Revisión Bibliográfica.	24
3.1. Hidrógeno e Isótopos.	24
3.2. Fósforo	31
3.2.1. Desplazamiento Químico de Fósforo.	31
3.3. Azufre.	39
3.4. Fluor.	42
3.4.1. Desplazamiento Químico de ^{19}F.	43
3.4.2. Relajación de ^{19}F.	44
3.5. Cloro, Bromo y Yodo.	50
3.5.1. Desplazamiento Químico.	50
3.5.2. Estudios de Relajación.	50
3.5.3. Sistemas macromoleculares y Biológicos.	51
3.6. Silicio.	53
3.6.1. Compuestos de Silicio y sus Desplazamiento.	54
4. Estado del Arte o Estado Actual del Conocimiento.	57
5. Áreas de Oportunidad.	59
6. Conclusiones.	61
7. Bibliografía.	63

1. Introducción.

Desde el comienzo de la ciencia, la caracterización de materiales ha jugado un papel preponderante en el desarrollo del conocimiento ya que, muchas de las hipótesis, leyes y teorías se basan en la presencia o ausencia de ciertos compuestos. Una mala asignación de un material puede generar teorías erróneas, como en el caso de George Stall que en el siglo XVIII estableció la presencia del flogistón como una parte importante de la materia, después Antoine Lavoisier estableció la ley de la conservación de masas, gracias a la caracterización del dióxido de Carbono generado a partir de la combustión de compuestos orgánicos echando para abajo la teoría de flogistón que perduro durante un siglo.

Así el desarrollo de la ciencia esta íntimamente ligado con la estricta validación de un material, podemos decir también que los polímeros han estado presentes en la humanidad durante milenios, sin embargo la correcta elucidación de su estructura no pasa el medio siglo, por lo que es importante y relevante el establecimiento de la correcta estructura y morfología de los materiales.

En la actualidad la comunidad científica tiene disponible un sin numero de técnicas para poder realizar una asignación de la estructura de muestra que incluso no sobrepasan los miligramos, entre las cuales podemos contar la espectroscopia infrarroja, ultra violeta, rayos X , Espectroscopía de microondas, espectroscopia mosbauer, de resonancia magnética nuclear, etcétera.

Cada una de estas técnicas presenta ventajas y desventajas una sobre otras, sin embargo la técnica de resonancia magnética nuclear ofrece la posibilidad de establecer la naturaleza química del material polimérico, así como establecer la arquitectura molecular del mismo con bastante precisión.

Normalmente la resonancia magnética nuclear observa dos núcleos, el carbono y el hidrógeno, sin embargo existe una gran cantidad de materiales poliméricos que contienen en su estructura otros heteronucleos, por lo que es necesario establecer su naturaleza química así como su arreglo espacial.

1.1. Teoría de la Caracterización de Polímeros.

Una de las grandes motivaciones para la determinación de la estructura en una cadena de polímero, es que están íntimamente relacionadas con diversas propiedades tanto físicas como químicas. Una ves caracterizada la estructura y establecidas sus propiedades, se pueden establecer los parámetros de control en los procesos de polimerización y así lograr producir mejores materiales con mayores propiedades.

De las posibles variables estructurales que pueden ser observadas por resonancia magnética nuclear para un polímero sintético pueden ser las siguientes:

- Defectos químicos: impurezas, isomerización del monómero y reacciones laterales.
- Defectos en la cadena: posiciónales, estereoespecíficos, ramificaciones, e isómeros cíclicos.
- Conformaciones de cadena: Cambios en conformaciones: cadenas rígidas, flexibles y amorfas
- Morfológicos: fase cristalina, región interfacial, y entrecruzamiento.
-

En función del tipo de polímero y del método de polimerización se pueden exhibir un numero de estas variables estructurales simultáneamente. Por lo tanto el numero de posibles estructuras para una sola cadena es muy grande.

Otra complicación estriba en el hecho de que la naturaleza y la distribución de estas estructuras a lo largo de la cadena afecta las propiedades del producto final. La distribución de la estructura a lo largo de la cadena, puede ocurrir como se muestra en la siguiente tabla.

Tabla I. Distribución estructural de los polímeros.

Tipo	Naturaleza del proceso
Al azar	Estadística
En bloque $(A)_n - (B)_m$	Diseñada
alternante $[(A)_1 - (B)_1]n$	Controlada

El orden de la distribución estructural, el tipo de estructura y morfología son determinadas por la naturaleza del proceso de polimerización y los arreglos alternantes pueden ser obtenidos solamente por el diseño del proceso químico y la estructura en bloque por medio del control químico del proceso de polimerización.

Sin embargo una de las estructuras que mas fácilmente pueden ser obtenidas son las que tienen arreglo al azar ya que la estructura de la cadena es altamente variable porque el proceso de polimerización es un proceso estadístico determinado por consideraciones de probabilidad de este modo, la muestra de polímero es siempre un sistema multicomponente de mezclas estructurales complejas.

1.2. Elementos de la estructura de un polímero.

La estructura de un polímero es definida por los siguientes términos básicos.

- La composición química de la molécula, que define la naturaleza y su tipo de enlace independientemente de su arreglo espacial.
- La configuración de los grupos químicos caracteriza el estado químico de una molécula. Diferentes configuraciones constituyen diferentes individualidades químicas y no pueden ser convertidas en otro sin ruptura de enlaces químicos.
- La conformación de los grupos químicos caracterizan el estado geométrico de la molécula. Donde la molécula puede adquirir diferentes conformaciones por rotación de los enlaces químicos sin ruptura de los mismos. Estos cambios dependen de la temperatura, presión o tensión.

Las cadenas de polímeros son secuencia de repeticiones químicas unidas regular e irregularmente sobre la cadena.

- La microestructura química es un arreglo interno de las diferentes secuencias sobre la cadena de polímero.
- La morfología del polímero es el resultado del conjunto de interacciones intermoleculares y puede ser observada como cristales o esferulitas.

2. Bases de la Resonancia Magnética Nuclear.

Todo los núcleos, que forman parte del átomo, poseen un momento angular intrínseco P, se considera que el núcleo tiene un carga formal positiva y es de forma esférica, y al rotar sobre un eje deberá desarrollar un momentum magnético μ, de acuerdo a los postulados de la mecánica quántica podemos decir que el momento angular (P) para un núcleo es cuantificado por:

$$\mathbf{P= [I (I + 1)]^{1/2} \hbar}$$

Donde $\hbar = h/2\pi$, y $\hbar$ es la constante de Planck (6.6256×10^{-34} Js), I = es el numero quántico de momento angular, llamado usualmente spin nuclear . El spin nuclear puede tener valore de 0, *1/2,* 1, 3/2, 2, etcétera, de acuerdo a la tabla II.

El momento angular P y el momentum magnético μ son vectores quánticos y son proporcionales uno al otro de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\mu = \gamma \mathbf{P}$$

Tabla II. Propiedades de algunos Núcleos.

Núcleo	Spin I	Momento cuadrupolo eléctrico[a] [eQ][10^{-28} m^2]	Abundancia natural[a] %	Sensibilidad relativa [b]	Razón [a]giromagnética γ[10^7 rad $T^{-1}s^{-1}$]	Frecuencia[b] RMN [MHz] (B_0=2,3488T)
^{1}H	½	-	99.985	1.00	26.7519	100.00
^{2}H	1	$2.87*10^{-3}$	0.015	$9.65*10^{-3}$	4.1066	15.351
^{3}H	½	-	-	1.21	28.5350	106.664
^{6}Li	1	$-6.4*10^{-4}$	7.42	$8.5*10^{-3}$	3.9371	14.716
^{10}B	3	$8.5*10^{-2}$	19.58	$1.99*10^{-2}$	2.8747	10.746
^{11}B	3/2	$4.1*10^{-2}$	80.42	0.17	8.5847	32.084
^{12}C	0	-	98.9	-	-	-
^{13}C	½	-	1.108	$1.59*10^{-2}$	6.7283	25.144
^{14}N	1	$1.67*10^{-2}$	99.63	$1.01*10^{-3}$	1.9338	7.224
^{16}O	0	-	99.96	-	-	-
^{17}O	5/2	$-2.6*10^{-2}$	0.037	$2.91*10^{-2}$	-3.6280	13.557
^{19}F	½	-	100	0.83	25.1815	94.077
^{23}Na	3/2	0.1	100	$9.25*10^{-2}$	7.0704	26.451
^{25}Mg	5/2	0.22	10.13	$2.67*10^{-3}$	-1.6389	6.1195
^{29}Si	½	-	4.70	$7.84*10^{-3}$	-5.3190	19.865
^{31}P	½	-	100	$6.63*10^{-2}$	10.8394	40.481
^{39}K	3/2	$5.5*10^{-2}$	93.1	$5.08*10^{-4}$	1.2499	4.667
^{43}Ca	7/2	$-5.0*10^{-2}$	0.145	$6.40*10^{-3}$	-1.8028	6.728

a) valores de [1,2].

b) Valores de sensibilidad expresada en ^{1}H (=1) para constantes de campo e igual numero de núcleos.

c) ^{3}H es radioactiva.

Donde γ es el factor de proporcionalidad y característico de cada núcleo (por ejemplo cada isótopo de cada elemento), y es llamado relación giromagnética (también reportada en la tabla II).

De la relación giromagnética, se puede conocer que tan fácil es analizar un núcleo en experimentos de RMN, por lo que la sensibilidad del núcleo dependen de la relación giromagnética; núcleos con un valor grande de γ son sensibles, mientras aquellos con un valor pequeño de γ son llamados insensibles.

Por combinación de las anteriores ecuaciones podemos obtener como función de spin nuclear para el momento magnético la siguiente ecuación.

$$\mu = \gamma\, [I\,(I + 1)]^{1/2}\, \hbar$$

Del valor del momentum magnético podemos conocer si un núcleo es activo en resonancia magnética nuclear. Núcleos con spin I = 0, no presentan momento magnético nuclear y serán inactivos en RMN, los núcleos de ^{12}C y ^{16}O pertenecen a esta clase de núcleos. Sin embargo los isótopos ^{13}C y ^{17}O presentan un valor diferente de cero en la relación giromagnética y serán activos en RMN, a pesar de que tienen una pobre abundancia natural. Esto significa que tendrá una baja sensibilidad para poder ser observados en RMN.

2.1. Núcleos en un Campo Magnético Estático

Si un núcleo con momento angular **P** y momento magnético μ se coloca en un campo magnético externo y estático **Bo,** el momento angular se orienta de tal forma que la componente P_z a lo largo de la dirección del campo aplicado es una integral o media integral múltiplo de $\hbar$:

$$P_z = m\,\hbar$$

Donde m es el numero cuántico magnético o direccional, y puede tomar cualquiera de los valores de m= I, I-1.....-I

y se puede deducir fácilmente ya que son (2I + 1) valores diferentes de m, consecuentemente un igual número de posibles orientaciones del momentum angular, y momento magnético, en el campo magnético. Este comportamiento de los núcleos en un campo magnético externo se conoce como *quantización direccional.*

Para los núcleos de ^{1}H y ^{13}C los cuales tienen un valor de número cuántico igual a I=1/2, existen dos valores de m, (+ 1/2 y -1/2) de tal manera que para núcleos con I=1 tal como ^{2}H y ^{14}N, puede tomar tres valores (m = + 1, O y –1) ver figura 1.

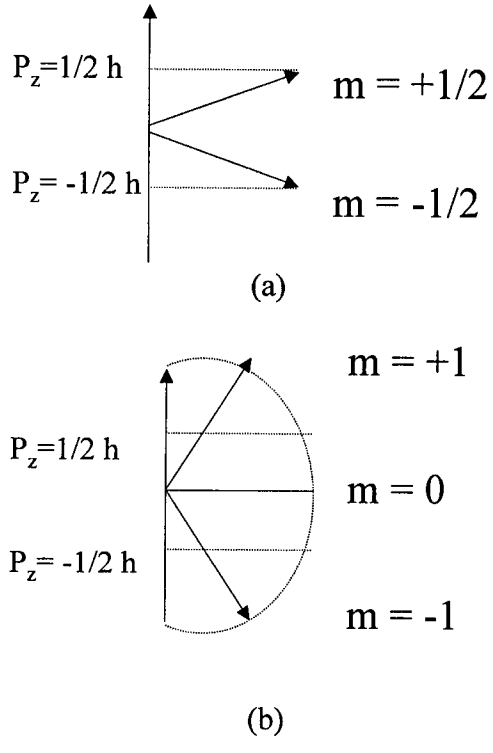


Figura 1. Quantización direccional del momento angular P en el campo magnético con un núcleo de I= ½ (a) y 1 (b).

De acuerdo a las ecuaciones descritas anteriormente, de igual manera el momento magnético de un núcleo sometido a un campo magnético externo deberá tener un valor, a lo largo de el campo en dirección z:

$$\mu z = m\gamma \hbar$$

Una representación clásica de los núcleos es la de dipolos que procesan alrededor del eje z, la cual es la dirección del campo magnético aplicado, pudiéndolo observar en la figura 2.

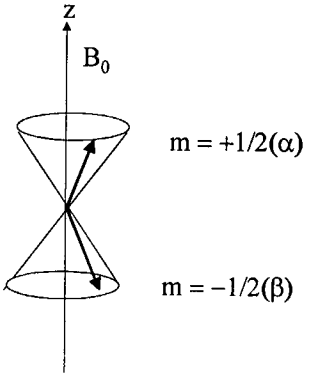


Figura 2. Dipolos nucleares con valor de I=1/2 precesando, en forma de un doble cono con valor de 54° 44′

La frecuencia de precisión es conocida como frecuencia Larmor y es proporcional a la intensidad del campo magnético Bo:

$$\nu_L = (\gamma / 2\pi)\ Bo$$

De igual manera, la energía asociada al dipolo magnético en un campo magnético externo B_0 es:

$$E = -\mu z\ Bo$$

De este modo, para núcleos con (2I + 1) orientaciones los niveles energéticos son llamados niveles nucleares de Zeeman con valores de:

$$E = -\mu\gamma\ \hbar\ Bo$$

Así para el núcleo ^{1}H y ^{13}C, los cuales tienen valores de espín nuclear de I=1/2, se tienen dos valores de energía en un campo magnético correspondiéndoles dos valores de m + 1/2 y -1/2. Si m= + 1/2, μz es paralela a la dirección del campo magnético aplicado, y será la orientación energética preferente. Por otro lado la orientación menos favorecida es para

m= -1/2, μz y es antiparalela. El estado energético con orientación m=1/2 es conocido como estado α y para el estado energético con orientación de m=-1/2 como estado β.

Cuando un átomo presenta un momento angular cualquiera que sea su valor se considera activo en resonancia y por lo tanto en una muestra microscópica la distribución de sus estados energéticos bajo un equilibrio térmico está definida por la distribución estadística de Boltzmann. De acuerdo a Boltzman, para núcleos con spin nuclear de I = 1/2, se representa el número de núcleos en un nivel de energía superior de N_β y los números en un nivel de energía menor de N_α donde:

$$\mathbf{N_\beta / N_\alpha = e^{-\Delta E / k_B T} \approx 1 - \Delta E / k_B T = 1 - \gamma \hbar B_0 / k_B T}$$

donde k_B es la constante de Boltzman (1.3805. 10^{-23}J/K) y T es la temperatura absoluta en Kelvin. Para núcleos de ^{1}H y también para los demás núcleos, la diferencia de energía, ΔE toma un valor mas pequeño comparado con los promedios de energía k_BT de los movimientos térmicos, por tal razón las poblaciones de los niveles de energía son casi iguales. Es necesario aclarar que la diferencia en los estados energéticos Eα y Eβ depende de la intensidad del campo aplicado, por lo tanto la población de núcleos también dependerá de la intensidad del campo magnético, el cual varía de acuerdo a lo mostrado en la figura 3.

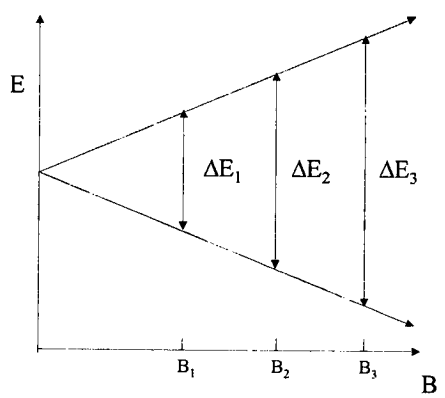


Figura 3. Diferencia en estados energéticos afectado por un campo magnético, para un núcleo con valor de spin nuclear de I=1/2

Un núcleo con I= 1/2 (por ejemplo ^{1}H o ^{13}C) precesan alrededor del eje z sobre la superficie de un doble cono (como se muestra en la figura 4). si sumamos las componentes de todos los momentos magnéticos nucleares en una muestra obtenemos una magnetización microscópica M_0 a lo largo de la dirección del campo, siendo N_α mas grande que N_β. El vector M_0 juega un importante papel en la descripción de todos los tipos de pulsos en experimentos de RMN .

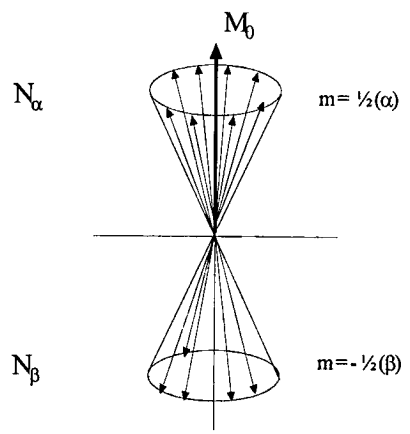


Figura 4. Distribución del proceso de dipolo nuclear (numero total de $N(=N_\alpha + N_\beta)$ alrededor del doble cono. Como $N_\alpha > N_\beta$ siendo este la resultante de magnetización macroscopica M_0.

En los experimentos de resonancia magnética nuclear, las transiciones son inducidas entre diferentes niveles de energía irradiando los núcleos con una sobreposición del campo B_l de la energía quántica correcta por ejemplo con ondas electromagnéticas las frecuencias apropiadas ν_1. Esta condición permite que el componente magnético de la radiación interactue con los dipolos nucleares. Las transiciones entre los niveles de energía se observan cuando las frecuencias ν_1, cumple con la siguiente ecuación.

$$h\nu_1 = \Delta E$$

Las transiciones de los niveles de baja energía a niveles de energía superior corresponden a una absorción de energía y éstas se encuentran en dirección inversa a la emisión de la

energía. Cada transición es asociada a diferentes orientaciones de spin, debido al exceso de población en niveles bajos, la absorción de energía del campo de irradiación es un proceso dominante. Esto es, observado en una señal cuya intensidad es proporcional a la diferencia poblacional $N\alpha$-$N\beta$, y es por lo tanto, proporcional a su concentración y al numero total de spines presentes en la muestra, sin embargo, si la población es igual ($N\alpha=N\beta$) la absorción y procesos de emisión cancelados no se observaran señales, esta condición es llamada *saturación*. La siguiente ecuación expresa la condición de resonancia.

$$\nu_L = \nu_1 = |\gamma / 2\pi| B_0$$

las transiciones son inducidas en la muestra cuando esta condición de resonancia se ha cumplido, existiendo dos métodos diferentes:

- . Cambiando la densidad del flujo magnético B_0, mientras la transmisión de frecuencia ν_1 se mantiene constante, ó
- . Variando la transmisión de frecuencia ν_1 con un valor constante de B_0.

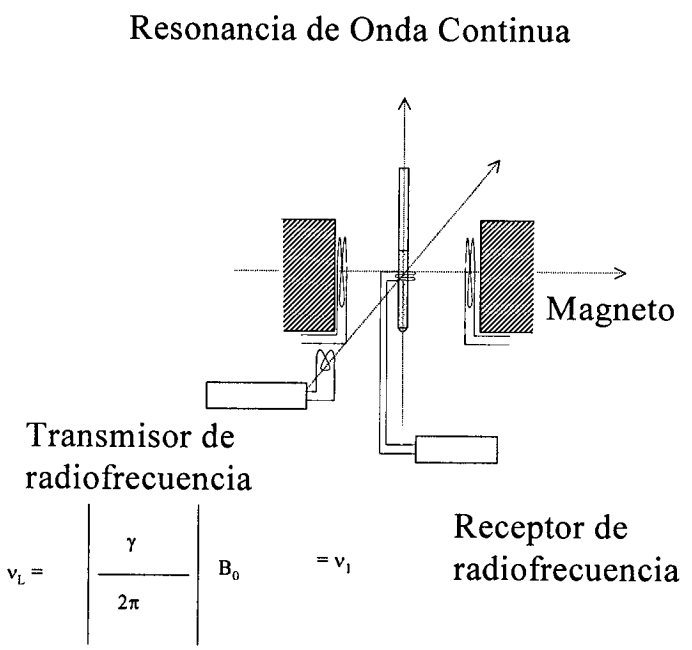


Figura 5. Arreglo esquemático de un espectrómetro de RMN de onda continua.

En un experimento de resonancia, se excitan simultáneamente, todos los núcleos presentes en la muestra, de una misma especie, por ejemplo todos los protones o todos los núcleos de ^{13}C, por medio de un pulso de radiofrecuencia.

Este pulso se produce por medio de un generador de radiofrecuencia, utilizando una frecuencia fija (ν_1) (figura 6). Sin embargo si estos cambian no solo por tiempos cortos τ_p se obtiene un pulso que no contiene la frecuencia ν_1 apropiada, pero si una banda de frecuencias aproximadamente simétricas al centro de frecuencia ν_1. sin embargo solo una parte de la banda de frecuencia es efectiva en transiciones de excitación y esta es aproximadamente proporcional a τ_p^{-1}. En experimentos de RMN la duración del pulso τ_p es del orden de unos pocos μs.

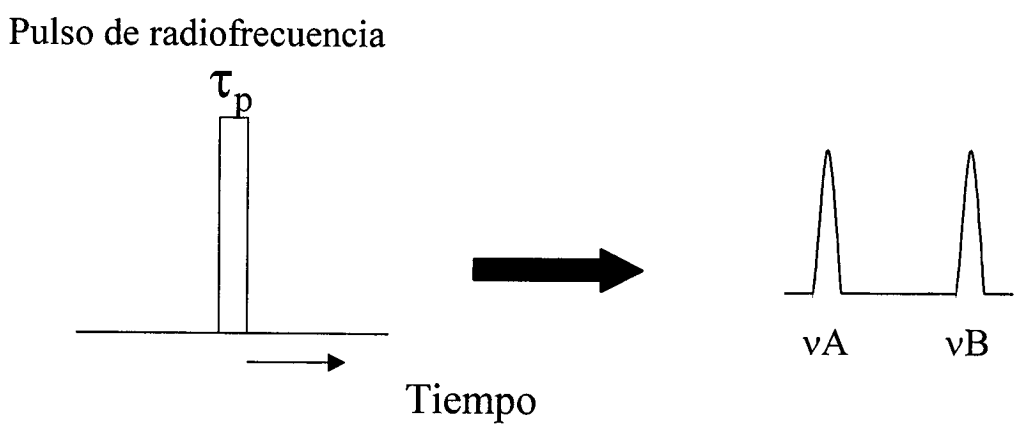


Figura 6. Representación de la generación del pulso de radiofrecuencia, con una duración de tiempo τ_p.

La opción de generador de frecuencia ν_1 es determinada por B_0 y los núcleos son observados, por ejemplo, al observar transiciones de protón a B_0 = 1.41 T, requiere de un generador de frecuencia de 60 MHz y para la observación de ^{13}C es a 15.1 MHz. La duración requerida del pulso para el experimento depende de la anchura del espectro. Por ejemplo, si $\tau_p = 10^{-5}$ s la banda de frecuencia es cerca de 10^5 Hz.

Considerando una muestra que contiene una sola especie de núcleos, éstos precesarán a la frecuencia de Larmor ν_L en la superficie del doble cono, y como resultado de la diferencia de poblaciones existe una magnetización microscópica $\boldsymbol{M}_0$ a lo largo de la dirección del campo.

Para inducir las transiciones de RMN el pulso de radiofrecuencia es aplicado a la muestra a la largo de la dirección del eje X. El vector magnético de esta radiación electromagnética es capaz de interactuar con los dipolos nucleares y después con la $\boldsymbol{M}_0$ así que se puede visualizar mas fácilmente el proceso mecánico quántico.

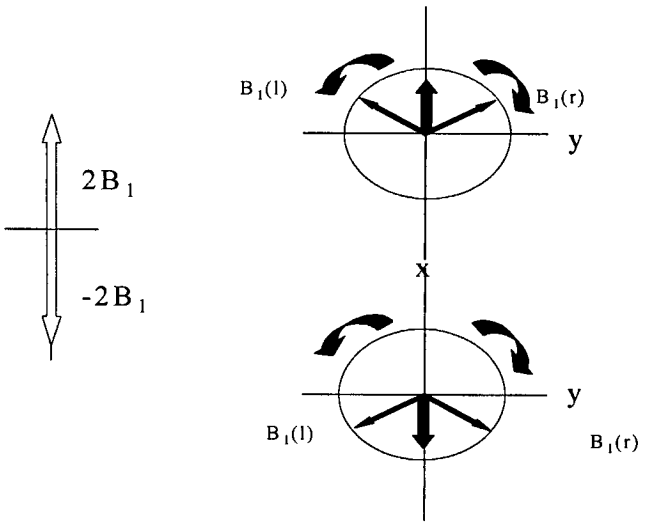


Figura 7. Representación del campo alternante lineal (max. $2B_1$) como la suma de 2 campos girando, B_1 (r) (a favor de las manecillas del reloj) y B_1(l) (en contra de las manecillas del reloj).

La linealidad del campo magnético alternado a lo largo del eje x está representado por dos vectores con la misma magnitud B_1, uno de ellos rotando en el plano X , Y con la misma frecuencia ν_L, uno de los cuales. B_1 (r) gira a favor de las manecillas del reloj mientras que el otro B_1 gira en contra de las manecillas del reloj. Figura 7.

La suma de estos dos vectores dan la alteración del campo magnético a lo largo del eje X. este valor máximo es $2B_1$, de las dos componentes rotantes el campo magnético solo una tiene la misma dirección de rotación como el proceso de dipolos nucleares puede interactuar con ellos.

En el instante cuando el pulso cesa, la magnetización del vector $\boldsymbol{M}_0$, se desvía desde su posición de equilibrio hasta su posición de presesión a través de un ángulo θ . El vector de magnetización $\boldsymbol{M}_0$, como los spines individuales, procesan con respecto al eje z a la frecuencia Larmor ν_L, esta orientación en cualquier instante se especifica en el sistema estacionario de coordenadas para las tres componentes M_x, M_y y M_z que varían con el tiempo t.

El sistema spin regresa a su estado de equilibrio por medio de la relajación, con M_z aumentando el valor original de M_0, y los valores de M_x y M_y se acercan a un valor cero.

Bloch analizó matemáticamente los complicados movimientos del vector de magnetización, durante la aplicación del campo de radiofrecuencia y la subsecuente relajación, y asumió que el proceso de relajación fue de primer orden y puede ser descrito por dos diferentes tiempos de relajación T_1 y T_2. El análisis conduce a una serie de ecuaciones las cuales describen la variación con el tiempo de M_x, M_y y M_z. En lugar del sistema de coordenadas estacionarias X, Y y Z. Sin embargo también se puede emplear el sistema de coordenadas rotantes X',Y' y Z' las cuales rotan en la frecuencia Larmor, la ecuaciones serían mas simples que en un sistema de coordenadas estáticas.

T_1 es conocido como "spin–lattice" o tiempo de relajación longitudinal, mientras que T_2 es conocido como efecto "spin-spin" o tiempo de relajación transversal.
Los recíprocos T_1^{-1} y T_2^{-1} de los tiempos de relajación corresponden a constante de velocidad para los dos procesos de relajación. Después de que el pulso M_0 se encuentra a lo largo del eje Y' a un instante t = 0, consecuentemente M_0 = My'. Desde que el eje Y' rota en la frecuencia Larmor del núcleo, la magnetización transversal en la dirección Y'

permanece constante, o mas exactamente, esta magnitud solo decrece con el tiempo a una velocidad determinada por la perdida a través de la relajación en forma exponencial y la velocidad es determinada por la relajación transversal (T_2).

Generalmente una curva exponencial sencilla no es observada, sino que, por el método de detección utilizado, se obtiene una curva que puede ser obtenida si el generador de frecuencia ν_1 y la frecuencia de resonancia del núcleo accidentalmente coinciden y se puede obtener una curva como la mostrada en la figura 8, que generalmente se llama curva de decaimiento de inducción libre (del ingles Free Induction Decay curve (FID).

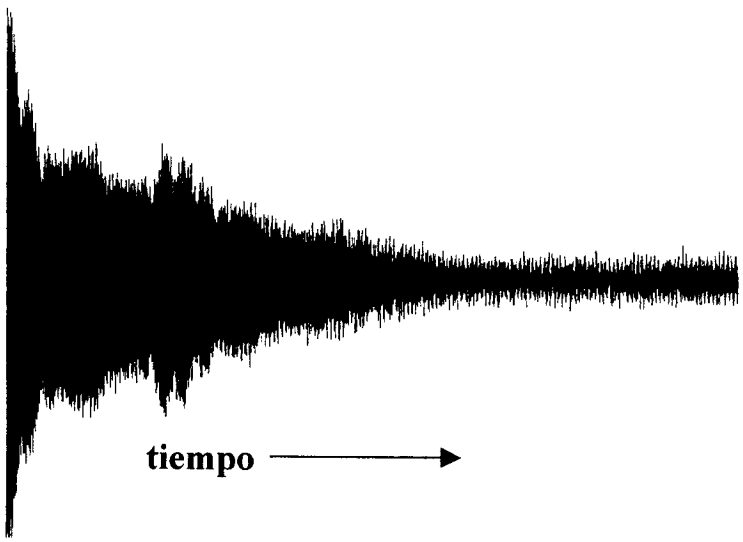


Fig. 8. Curva de decaimiento de inducción libre para el fosfato de metilo por ^{31}P.

De igual manera, si la muestra contiene mas de dos núcleos con diferentes frecuencias de resonancia el espectro puede ser el resultado de acoplamiento spin-spin durante el decaimiento en las diferentes componentes transversales de magnetización así, esta curva de decaimiento contiene toda la información útil en un espectro de resonancia, no obstante, el espectro dominante de frecuencia puede ser derivado por una operación matemática llamada transformada de Fourier.

$$g(\omega)= \quad f(t)\, e^{-i\omega t}dt$$

Aunado a esto, usualmente la intensidad de un FID individual es tan débil que las señales de la transformada de Furrier son mas cortas comparadas con las interferencias, esto es común, especialmente para núcleos con baja sensibilidad y baja abundancia natural por ejemplo ^{13}C o ^{15}N, o muestras muy diluidas. Sin embargo, se puede acumular una cantidad importante de FIDs de muchos pulsos por medio de su expresión matemática y con la ayuda de una computadora, para poder después ser transformados y obtener su espectro dominante de frecuencia.

La acumulación de muchos FIDs cientos y miles, bajo periodos de varios días considerados para la precisión de estabilidad de campos de frecuencia requiere que los datos de cada uno de los FID sean almacenados en la memoria correspondiente en la computadora. Cualquier variación incluyendo algo de temperatura, es motivo de ensanchamiento en la línea espectral y por tanto pérdida de sensibilidad.

Generalmente un espectrómetro de pulso está integrado por un magneto, un transmisor, un receptor y la computadora.

- Magneto: todos los espectrómetros de pulso operan a flujo magnético densidades de B_0 mas grande que 2.35 T empleando un cryomagneto.
- Transmisor: la unidad transmisora consiste de un oscilador el cual genera pulsos con frecuencias ν_1 y duración T_p , los valores de ν_1 y de T_p pueden ser ajustados de acuerdo a las necesidades del experimento y están bajo el control de la computadora.
- Receptor: un voltaje de radiofrecuencia proporcional a la magnetización transversal M_y es inducida en la bobina receptora. La frecuencia corresponde a la transición de RMN y por lo tanto a la región de pocos cientos de MHz. Un interferograma representa el espectro de RMN en la forma de una señal análoga.

- Computadora: Se emplea una estación de trabajo que es capaz de realizar procesos lo suficientemente rápidos como para poder controlar el transmisor y recibir los datos del receptor en forma adecuada.

El esquema de un espectrómetro de resonancia magnética nuclear se muestra en la figura 9.

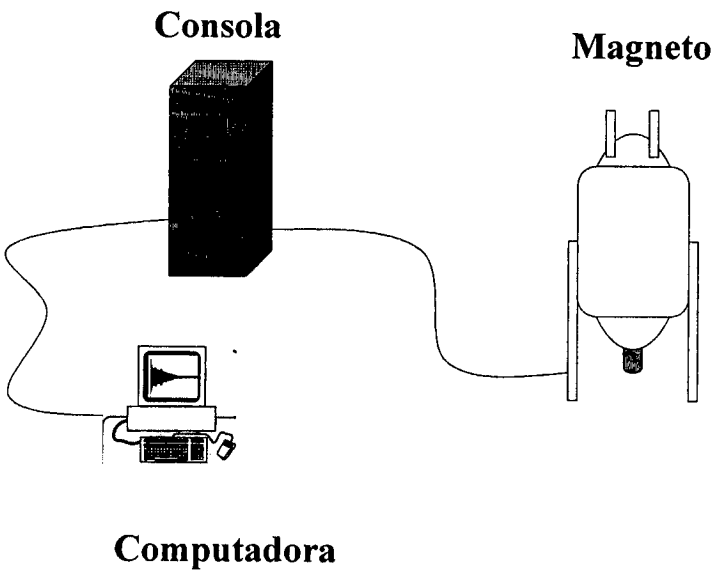


Figura 9. Esquema de un espectro de resonancia magnética nuclear.

Una de las observaciones que requiere la química, son los ambientes magnéticos locales que se generan en las moléculas en las cuales los núcleos están siempre rodeados por pares de electrones. El resultado de esto es que en moléculas diamagnéticas el campo magnético efectivo B_{eff} a los núcleos es menor que el campo aplicado B_0 cuando por ejemplo el núcleo es sobrelapado. El efecto aunque menor es medible. Esta observación es expresada en la siguiente ecuación

$$B_{eff} = Bo - \sigma Bo = (1-\sigma)\, Bo$$

σ es la constante de sobrelapamiento y se incrementa con el numero de electrones. Se puede notar que los valores de σ son constantes moleculares las cuales no dependen del campo magnético. Estas son determinadas únicamente por los electrones y ambiente magnético del núcleo que se observa.

La frecuencia de resonancia ν_1 es proporcional a la intensidad del campo magnético B_0 y mas importante para nuestro propósito, al factor de sobrelapamiento $(1-\sigma)$. Para esta declaración nosotros llegamos a una conclusión importante: núcleos que no son químicamente equivalentes son sobrelapados en diferentes medidas y dan señales separadas en el espectro.

La ecuación, anteriormente discutida, da valores absolutos de densidad de flujo magnético B_0 o frecuencias de resonancia ν_1, y los valores de frecuencia son solo validos para experimentos corridos con $B_0 = 2.11$ Tesla. En espectroscopia de RMN desafortunadamente esta es una escala espectral no absoluta, entonces la frecuencia de resonancia y la densidad de flujo magnético son interdependientes como consecuencia de las condiciones de resonancia.

Para evitar estas complicaciones se desarrollo una escala relativa que es ampliamente utilizada, y es una medida de diferencia de frecuencia $\Delta\nu$ entre las señales de resonancia de la muestra y las del compuesto de referencia. Los espectrómetros modernos son calibrados y en los cuales la dirección de separación entre las señales pueden ser leídas directamente en Hz, Anteriormente a cada medida se le adicionaba el compuesto de referencia a la muestra examinada, y en este caso por lo tanto se le llama estándar interno. En espectroscopia de ^{1}H y ^{13}C el tetrametilxilano es usualmente utilizado para este propósito, en la figura 10 se puede observar una escala de frecuencias en valores de δ.

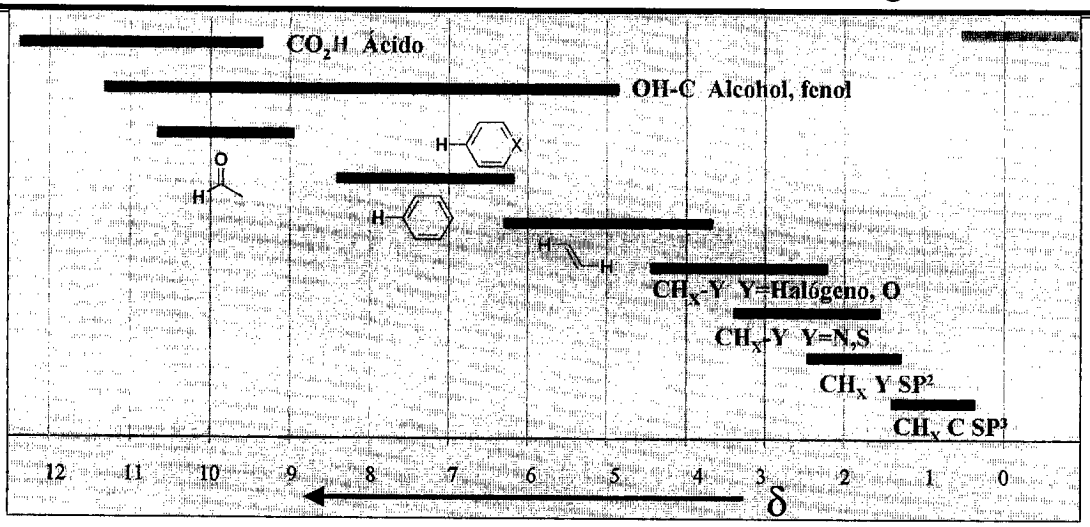


Figura 10. Escala relativa de frecuencias para la absorción de resonancia de diferentes compuestos orgánicos de RMN de ^{1}H.

Los desplazamientos químicos dados para un isótopo son medidos como valores dimensiónales definidos por:

$$\delta = 10^6 \left[(\nu_{\text{muestra}} - \nu_{\text{referencia}}) / \nu_{\text{referencia}}\right]$$

donde $\nu_{\text{referencia}}$ es la frecuencia de resonancia de algún isótopo en un compuesto de referencia. Los desplazamientos químicos son ($\sim 10^{-3}$ - 10^{-6}), estos son usualmente citados en partes por millon (ppm). Para protones, el estándar interno aceptado es el tetrametilsilano (TMS), los desplazamientos químicos de soluciones en espectroscopía de alta resolución son mas pequeños y dependen de B_0, el campo magnético puede ser estabilizado en orden de hacer medidas exactas de los desplazamientos químicos. Estos estabilizadores son dados con un sistema de cerradura que utiliza la resonancia de los núcleos (usualmente deuterio de un solvente deuterado) o continuamente ajustan el campo magnético, así que la resonancia de la sustancia permanece constante. Un numero de diferentes factores pueden modificar los valores de frecuencia usada para medir desplazamientos químicos, incluyendo la susceptibilidad magnética (χ), efectos del solvente, y efectos de temperatura.

Algunos desplazamientos químicos dependen de la naturaleza del solvente utilizado, y por lo tanto el conocimiento del efecto del solvente sobre los materiales de referencia es necesario. La temperatura de las medidas influencia sobre los valores de desplazamientos químicos, aunque estos efectos son totalmente pequeños. Para protones, los efectos de temperatura son aproximadamente 10^{-3} ppm K^{-1}.

El núcleo de ^{13}C tiene un rango mas grande de desplazamiento químico (250 ppm), los cuales ofrecen una excelente oportunidad para caracterización de los diferentes carbonos. Carbonos que difieren solo de un sustituyente, puede ser distinguido cada uno de otro, y carbonos con hibridación tetraédrica sp^3 exhiben desplazamientos químicos en el rango de 0-80 ppm. Carbonos con hibridación trigonal sp^2 aparecen a campo bajo con desplazamientos químicos en el rango de 100-200 ppm; y carbonos con hibridación sp tienen desplazamientos intermediarios y desplazamientos químicos en el rango de 70-130 ppm. Sustituyentes electronegativos sobre carbono tienden a desplazar ese carbono en particular, en la figura 11 se muestra esquemáticamente los diferentes desplazamientos químicos para ^{13}C.

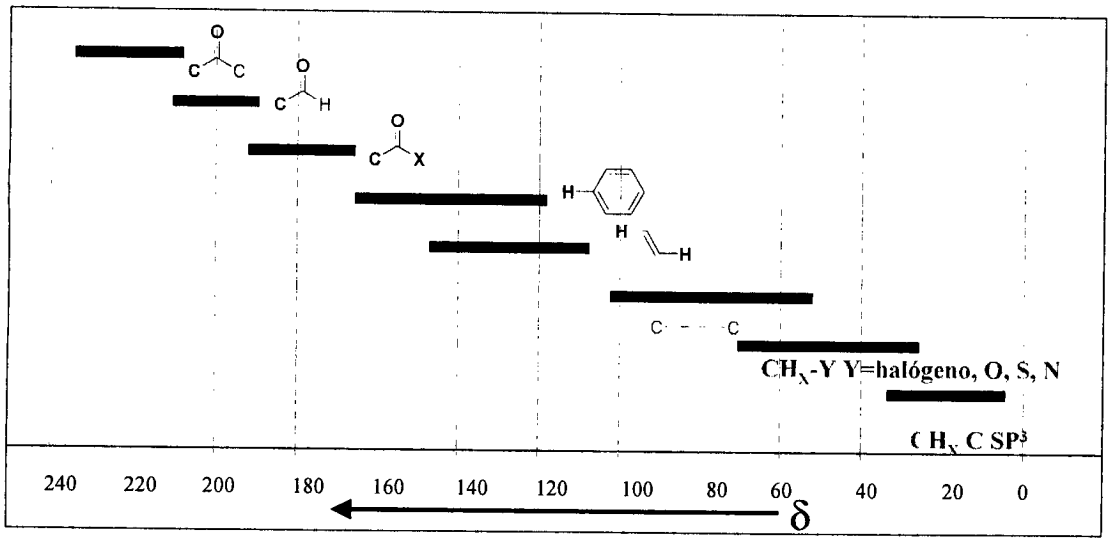


Figura 11. Escala relativa de frecuencias para la absorción de resonancia de diferentes compuestos orgánicos en RMN de ^{13}C.

El espectro de RMN de ^{13}C de compuestos orgánicos puede ser interpretado utilizando dos diferentes acercamientos. En el primero, el espectro de la sustancia desconocida es comparado con esa familia de compuestos, y los acerca a una correlación determinada. En la segunda el acercamiento utiliza las reglas de aditividad para determinación de una estructura. La magnitud de los desplazamientos químicos para un carbono son dados por una estructura molecular que puede ser usualmente estimada. Simples reglas de sustitución de aditivos han sido empíricamente generadas para estimar la dependencia estructural de los desplazamientos químicos [1,2]. Por ejemplo, en hidrocarburos, cada carbono sustituye en la posición α o β desplazando los carbonos observados para producir un desplazamiento a campo bajo de aproximadamente + 10 ppm relativas a un carbón no sustituido. Carbonos sustituidos en la posición γ desplazan el carbono observado, y el resultado es un desplazamiento a campo alto de aproximadamente –2 a –3 ppm.

2.2. Uso de RMN para la determinación de la estructura de un polímero.

El primer paso en un estudio de RMN de un polímero es asignar la características estructurales de RMN de cada polímero. La mayoría de las asignaciones estructurales son hechas utilizando uno de los métodos de la siguiente lista.

- Comparación de los desplazamientos químicos observados con los desplazamientos observados para los compuestos análogos de bajo peso molecular.
- Calculo de los desplazamientos químicos usando relaciones derivadas de la actividad, particularmente para C^{13}.
- Síntesis de polímeros con estructura y composición conocida o características para estabilidad de relaciones resonancia-estructura.
- Síntesis de polímeros con selectividad enriquecida de sitios de C^{13} o protones sustituidos por deuterio.
- Comparación de las intensidades de secuencia estructural con intensidades sobre las bases asumidas de cinética de polimerización y modelos estáticos.
- Técnicas de-dimensión espectral-editada tales como experimentos de acoplamiento-spin-selectivo para la determinación del protón enlazado al carbono.

- Técnicas de dos dimensiones.

Sin embargo, todos estos métodos tienen limitaciones, y generalmente es necesario utilizar una combinación de estos métodos, con otras técnicas físicas y químicas.

La elucidación estructural es dependiente de la estabilidad natural de los enlaces químicos entre varios átomos en un polímero. Algunas veces, los enlaces pueden ser infrarrojo de desplazamientos químicos de ^{1}H y ^{13}C y de acoplamiento spin-spin entre núcleos. Recientemente se desarrollaron técnicas de RMN en dos dimensiones que pueden ser utilizadas para determinar el acoplamiento entre núcleos y revelar los desplazamientos químicos de los núcleos [3,4]. Estas nuevas técnicas remplazan en gran parte una variedad de experimentos selectivos de acoplamiento spin-spin.

2.3. Caracterización de Macromoléculas en solución utilizando RMN.

El método de RMN para estudio de la microestructura de macromoléculas es una nueva rutina empleada para la caracterización de estructuras presentes en los polímeros. Como se ha discutido anteriormente, la técnica de resonancia magnética nuclear, además de poder analizar los núcleos de ^{1}H y ^{13}C se pueden observar otros núcleos como ^{19}F y ^{31}P ^{33}S, ^{80}Br, ^{29}Si y pueden ser utilizados, para asignar además de su estructura química, su arquitectura molecular, al estar presentes en una macromolécula. Una enorme información que ofrece la espectroscopia de RMN de protón se obtiene de la presencia de efectos de acoplamiento entre los espines de los protones, al igual que generalmente, los protones se presentan directamente enlazados a los átomos de carbono. En ciertos casos estos efectos de acoplamiento son valores extremos: como Bovey muestra para poli(metilmetacrilato), [5,6] que la tacticidad del polímero puede ser identificada directamente, y los valores de las constantes de acoplamiento vecinal provee información sobre las propiedades conformacionales de los enlaces. [7,8] Sin embargo, frecuentemente, como por ejemplo con poliolefinas, ellas encubren los efectos de desplazamientos asociados con la microestructura por formación de divisiones de multiplicidad, un factor complicado que

puede ser relevado solo por el uso de una proporción sustancial de deuterio selectivo, como ha sido demostrado para polipropileno.

2.4. Conexión entre el espectro de RMN y la microestructura de los polímeros.

La resonancia o frecuencia de Larmor de un núcleo de spin – ½ es altamente sensible al ambiente molecular local en el cual se encuentra. Cuando son colocados en un fuerte campo magnético B_0 de diferentes intensidades (tesla), la nube de electrones alrededor del núcleo produce la formación de un pequeño campo magnético local, el cual es proporcional a B_0 , pero en dirección opuesta. Este campo magnético inducido local efectivamente apantalla o desplaza los núcleos de B_0 experimentan una red de campo magnético local $B_{loc} = B_0 (1- \sigma)$, donde σ es la constante de apantallamiento. y es altamente sensible a la estructura química por ejemplo, los números, tipos de átomos y grupos de átomos unidos al núcleo observado mas cercano. Esto de la dependencia de σ sobre la estructura molecular es la base de los estudios de RMN para la caracterización de una molécula.

Una característica estructural que altera el ambiente electrónico alrededor de un núcleo fue el efecto de esta constante de apantallamiento σ la cual conduce a una alteración en la frecuencia de resonancia o desplazamiento químico δ. Consecuentemente, predice que el desplazamiento químico del núcleo ^{13}C en un particular ambiente molecular, y la onda de electrones en función de un sistema de un peso molecular en presencia de la fuerza de campo aplicado B_0 pueden ser conocidas.

Todos los núcleos se ven afectados por este apantallamiento de las nubes electrónicas asociadas a sus núcleos, de ahí que podamos asignar la estructura química de acuerdo al desplazamiento químico y al tipo de núcleo de que se trata.

3. Revisión Bibliográfica.

A continuación trataremos algunos ejemplos de la aplicación de la resonancia magnética multinuclear en la identificación de materiales poliméricos, tanto en la asignación de la estructura como en el análisis de la morfología y se muestran de acuerdo al tipo de núcleo.

3.1. Hidrógeno e Isótopos.

El hidrogeno mejor conocido llamado protón en espectroscopia de RMN puede ser conocido como el núcleo central en los estudios de alta resolución. Su contribución a la química orgánica y su uso es muy amplio, debido a que es el núcleo mas sensible y receptivo que se encuentra en forma natural. Hay un numero muy grande de datos que se ocupan de los desplazamientos químicos de los protones unidos al carbón, nitrógeno, u oxigeno. El rango de desplazamiento es corto, de 8 ppm que cubre las mejores resonancias encontradas, los desplazamientos y los átomos vecinos, o los campos eléctricos de grupos polares.

El rango de desplazamiento se prolonga a campo bajo para los protones enlazados a hidrógeno, considerando convencionalmente los mayores efectos uniformes del campo eléctrico, y a campo alto cuando se enlazan los metales mas pesados, implicando los efectos de los orbitales electrónicos en estos elementos.

El isómero mas importante del hidrógeno es el deuterio y puede ser activo en RMN, esta magnitud es comparable con la de ^{133}Cs, y así que es absolutamente pequeño. El deuterio es el único de los tres isómeros del hidrógeno que posee un momento cuadropolo, y al hacer relajación cuadropolo este es su mecanismo principal de relajación, un nuevo descubrimiento utilizado y que es capaz de proporcionar una resonancia completa [9]

Los efectos de las líneas cuadropolares que resultan, no deben afectar en gran medida el espectro de RMN, sin embargo, generalmente ensanchan las bandas de absorción, por lo menos en moléculas pequeñas. El momento magnético de deuterio también implica que las

sustitución del hidrógeno sea la causa de cambios marcados en el comportamiento de la relajación de 1os núcleos, y esto se puede utilizar para distinguir diversas contribuciones a la relajación del protón.

Llegó a estar claro, sin embargo, que los cambios observados eran absolutamente pequeños, poca relación de diámetros internos a las constantes de enlace de la formación, y en algunos casos estaban en dirección opuesta a la requerida por los factores tales como el efecto anisotrópico de un componente del aducto o el campo eléctrico del enlace polar de la aducción. La geometría molecular por 1o tanto será la variable mas importante para determinar las cambios donde diversas aducciones dan cambios distinguibles y es sin embargo, posible determinar lo relativo a las estabilidades de la aducción en un sistema mezclado, y con un alto grado de exactitud.

Es posible observar el deuterio en abundancia natural, aunque es necesario un gran numero de transientes. A causa de que las constantes de acoplamiento de protón - deuterio son pequeñas (1/6.51 de ^{1}H-^{1}H) los espectros de resonancias aparecen como singuletes, aunque la resolución puede ser incrementada por irradiación de banda ancha. Esto quiere decir que a pesar de los bajos desplazamientos químicos por la dispersión de deuterio los espectros son simples y que los desplazamientos químicos pueden ser fácilmente asignados.

Si se observa un acoplamiento, quizás sea asociado a una interacción simple y se puede tomar como una señal falsa. También se puede obtener un valor en el acoplamiento H-D, después de que se calculan los correspondientes valores del acoplamiento, este valor de acoplamiento se puede observar al sustituir el hidrógeno por deuterio, sin embargo, este proceso de sustitución de hidrógeno por deuterio en una molécula es complejo y se puede realizar por medio de reacciones químicas conocidas. Además esta sustitución ocasiona cambios en los desplazamientos químicos de los protones (0.01) o carbonos (0.2- 1.33 ppm) en posiciones cercanas.

Los tiempos de relajación de deuterio no son pequeños y se presentan en el rango de 5.04s en moléculas pequeñas como el tolueno-d_3 y oscila en el rango de 0.05s en moléculas grandes tales como 2-benzamido*4,5-d_2-norborneol.*

Este es sin embargo una tamaño molecular máximo, sobre el cual el deuterio de alta resolución en RMN no tendrá posibilidades debido al incremento de efectividad del mecanismo de relajación de cuadropolo.

Si un núcleo de ^2H reside en una molécula cuyo movimiento es refrenado para ser anisotrópico, y por instancia llegar a ser parcialmente alineado a lo largo del campo magnético o eléctrico, entonces la magnitud de la interacción del momento quadrupolo de un núcleo con el gradiente de campo eléctrico en ese punto en la molécula dependerá del estado cuántico del spin del núcleo, y para I=1, resulta una doble división cuya magnitud depende de la constante de acoplamiento del cuadropolo de el ^2H. Cuando una molécula se coloca en un campo magnético puede tomar cierto tiempo, antes de ordenarse y alcanzar un equilibrio seguido de los cambios que ocurran en el espectro.

Generalmente, la resonancia magnética nuclear de deuterio se emplea con el fin de observar la reactividad de alguna posición reactiva dentro de una molécula, estudiando típicamente, las de cadenas parcialmente o completamente deuteradas, en cada posición por separado indicando en que grado de orden disminuye constantemente mientras que uno observa los grupos de CD_2 mas lejanos de la parte rígida de la molécula o deuteradas.

Los efectos cinéticos de los isótopos de deuterio y Tritio han sido ampliamente usados en el diagnostico de los mecanismos de reacción. Sin embargo, el deuterio presente en cantidades trazas de aproximadamente 0.015% en compuestos conteniendo hidrógenos y el advenimiento de campo alto en instrumentación de RMN. Los estudios de Martín y colaboradores así como Grant y colaboradores muestran que puede haber severas variaciones en la distribución interna de deuterio en compuestos idénticos de diferentes fuentes las cuales pueden reflejar las diferencias de la historia química de las moléculas. La alta sensibilidad de las modernos espectrofotómetros de RMN permite medir los

efectos cinéticos del isótopo de deuterio utilizando solo deuterio de abundancia natural como marca isotópica.

Uno de los estudios mas importantes que se pueden observar por ^2H RMN es el efecto isotópico sobre las constantes cinéticas de velocidad, esto permite identificar los sitios reactivos y poder inferir la etapa determinante de la velocidad de reacción para poder proponer un mecanismo de reacción, ejemplos de ello es el estudio del efecto isotópico de deuterio sobre la reacción fotoquímica del diazomalonato de dimetilo y ciclo hexanona para la formación del éster del 2-ciclohexil malonato de dimetilo [10]

En este tipo de reacción es importante medir la inserción de un carbeno y la generación enlace C-H sobre la ciclohexanona. Aproximadamente el 0.18 % de las moléculas de ciclohexano contienen exactamente un deuterio, y muy poco conteniendo de dos o mas (0.0003%) La reacción de interés es la inserción del carbeno en el monodeuteriociclohexano, el cual envuelve competencia intramolecular entre las diferentes especies isotópicas a diferentes posiciones químicas equivalentes. La concentración de múltiples moléculas es insignificante y las moléculas no deuteradas son invisibles en la RMN de ^2H.

Otro ejemplo es la determinación del exceso enantiomérico en mezclas de aminoácidos quirales [11] por medio de resonancia magnética nuclear de protón, desacoplado con deuterio. El método implica la reacción de esterificación del aminoácido al hacerlo reaccionar con cloruro de tionilo y posterior reacción con metanol-d_4, la proximidad del núcleo de deuterio provoca cambios en los desplazamientos químicos de los núcleos vecinos, en el espectro de RMN es posible identificar el total de núcleos que se encuentran próximos al deuterio, asignando las estructuras R ó S para de ahí, asignar la relación cuantitativa, este método es efectivo para calcular el exceso enantiomérico de un isómero en mezcla de amino ácidos quirales.

Por otro lado la RMN de deuterio también ha tenido aplicación en la investigación de un sistema micelar hecho por fosfatidinclorino de soya (lecitina), D_2O, y ciclohexano. Aquí el

D_2O se dispersa en el centro micelar el cual fue utilizado para probar este estudio, la relajación de un corte inducido de fase nemática regresa al estado líquido isotrópico, después el corte finaliza.[12] Todos los procesos fueron monitoreados aunque el tiempo de resolución del espectro de deuterio fue caracterizado por una continua disminución de las medidas de división cuadropolar, proporcionales al parámetro de orden namático.

Otra aplicación importante es en la investigación de poli(di-n-hexilsilenos) C1-deuterados, por ejemplo, los polisilanos y polisilenos son polímeros híbridos orgánicos [13] y exhiben una inusual deslocalización σ que disminuye la absorción UV como propiedades de fotoconductividad y semiconductividad similares a los polímeros π-conjugados. Estos polisilenos tienen muchas aplicaciones incluyendo su uso como fotoiniciadores para aplicarse en óptica no linear, microlitografía, fabricación, y almacenamiento de datos. Para esto se creo una muestra de poli(di-n-hexilsileno) (PDHS) con C1-deuterado, utilizando un grupo CD_2 vecino a la cadena de polímero como prueba de movilidad local. Además el C1-deuterado de PDHS es comparado a PDHS no deuterado con respecto a su comportamiento general. La resonancia magnética nuclear de deuterio también permite la investigación de la deformación de redes de cis-1,4-poli(butadieno), de los cuales las concentración de la red de cadenas varían por incorporación de cadenas protonadas libres. Los resultados son discutidos de acuerdo al marco teórico introducido por Bereton y Ries [14] los cuales determinaron la anisotropía en el campo principal. La influencia de la concentración de la red de cadena sobre la línea divisoria de RMN y la dependencia del peso molecular de los parámetros de interacción de Flory χ y la posibilidad del uso de la línea divisoria de deuterio en RMN que se utiliza para investigar estos parámetros en un sistema. Además la resonancia magnética nuclear de deuterio (^2H RMN), se ha utilizado ampliamente para hacer una medida directa de la orientación espacial de cadenas poliméricas, su movilidad en la fase de red de un DLC (dimero de cristal líquido) y de un PLC (cristal liquido polimérico), al observar los cambios de desplazamientos debido al momentun cuadrupolar por efecto de la temperatura, en la figura 12 se muestra una serie de espectros de ^2H, para el 1-10 dibromodecano-d_{20} (a), el dímero de cristal líquido (b) y del polímero a la temperatura del punto eutéctico (c).[15]

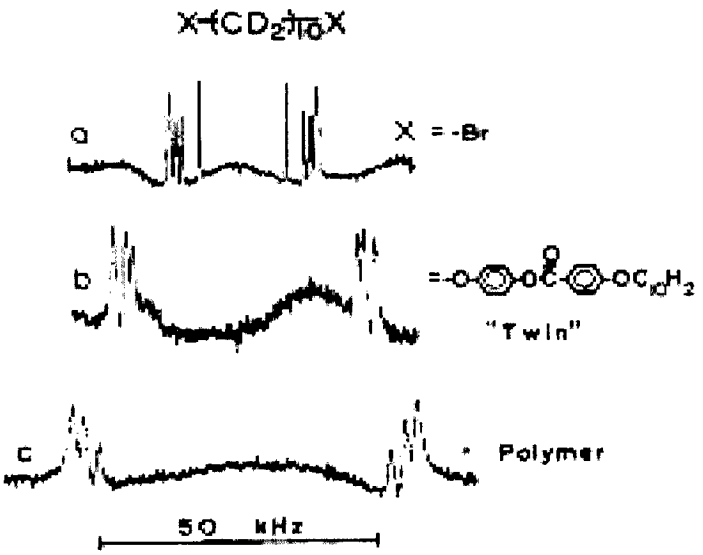


Figura 12. Espectro de 2H a 13.2 Mhz para dímeros y polímeros de decilftalato a 300K.

Una aplicación mas de la resonancia magnética nuclear de deuterio es la determinación de la misibilidad de polímeros [16] la cual ha sido sujeto de numerosos estudios de RMN en estado sólido. Entre algunos de estas se encuentra la polimerización intermolecular cruzada involucrando trasferencia de polimerización de polímeros protonados a polímeros deuterados que prueban la proximidad del polímero sobre distancias cortas y, promete resolver la geometría de interacciones específicas entre cadenas de polímeros que conduce a la misibilidad.

También se ha demostrado que medidas de RMN INEPT $\{^2H\}$-^{13}C con simultaneo acoplamiento ^1H-^2H durante la adquisición de datos pueden ser utilizadas para caracterizar la composición y microestructura de poly(hexadeuterobutadieno)(PB-d_6) [17]. Los polímeros deuterados tales como el butadieno han sido utilizados en estudios de estructura y propiedades de mezclas poliméricas vía dispersión de neutrón a ángulo corto. Previos esfuerzos de la caracterización de este polímero utilizan resonancia de carbón olefínico y dieron una determinación basada sobre la resonancia de carbón alinfático el cual produjo un valor alto de contenido de polímero trans. Estas dificultades fueron encontradas por que el deuterio escalar acoplado a carbono, produce un espectro con un grupo complejo de

multipletes sobrelapados los cuales no pueden ser interpretados. En estudios anteriores se reporto la aplicación de experimentos de RMN INEPT $\{^2H\}$-^{13}C para la caracterización de la estructura de moléculas orgánicas y poliméricas. La ventaja de tales experimentos han sido que permite la resonancia de deuterio sustituido por carbono [17] para examinarlo sin interferencia de los carbono no deuterados. Además la resonancia de carbonos deuterados presenta líneas angostas que son bien definidas y fáciles de medir.

La aplicación de esta técnica de RMN INEPT $\{^2H\}$-^{13}C es utilizada también para la determinación de reactividad de polímeros, así como el seguimiento de reacciones de polimerización, como en el caso de la reacción de transesterificación de metanol d_4 y copolímeros de poly(estireno-alt-metilmetacrilato) donde se hizo un marcaje isotópico en la fracción éster y por medio de la adquisición de espectros de ^2H aplicando la técnica de transferencia de polarización se logró establecer la estructura del polímero gracias a sus espectros de resonancia, los cuales se muestran en la figura 13. [18].

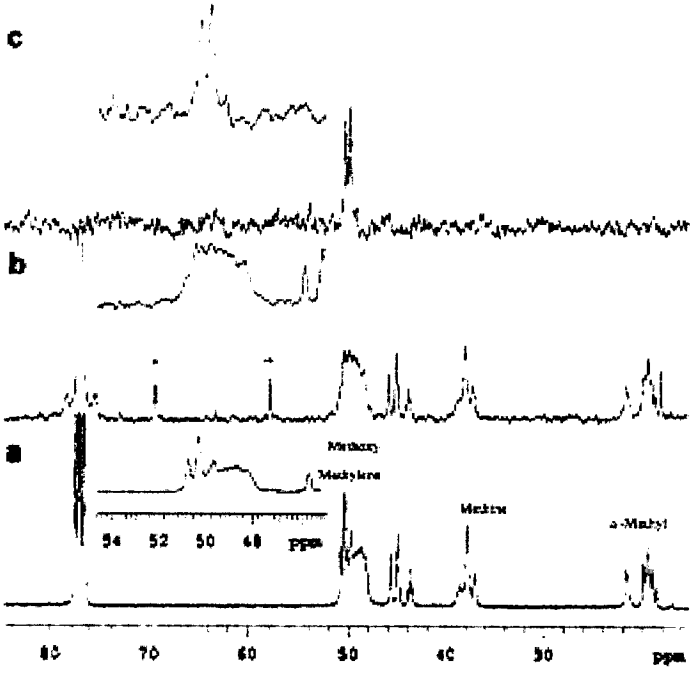


Figura 13. Espectro de carbono del copolímero PS-alt-MMA (a), el espectro (b) muestra un acoplamiento modulado de ^1H-^{13}C y el espectro (c) el espectro de INEPT con el acoplamiento modulado ^2H-^{13}C.

3.2. Fósforo.

El fósforo ^{31}P es un núcleo que no tiene isótopos naturales por lo que tiene un 100 % de abundancia y su núcleo tiene un spin de 1/2 , y tiene una receptividad relativa al protón de 0.0663. En consecuencia este es un núcleo muy fácil de observar.

Valores de desplazamientos químicos anisotrópicos en compuestos de fósforo pueden ser totalmente grandes, en un rango de 1376 ppm en PN, pero un rango de -224 ppm (P_4S_3) a + 326 ppm (P_4O_{10}) generalmente. Este no es un problema para la solución de espectros en campos por arriba de 2.35 T, pero se han encontrado diversos ejemplo de ensanchamiento de líneas en coordinaciones complejas a 5.78 T .

Existe un problema en la elección de referencias de desplazamientos químicos, como la la reactividad de los compuesto de fósforo que es imposibilitada por el uso de estándares internos.

3.2.1. Desplazamiento químico de Fósforo.

En primer lugar, los rangos de desplazamientos químicos son mucho mas grandes para compuestos coordinados de 2 y 3 donde los átomos de fósforo tienen solamente pares de electrones que aquellos que son coordinados de 4, 5 y 6 donde todos los electrones de fósforo son enlazados. En segundo lugar existe una tendencia al incremento en desplazamientos del fósforo como incrementa la coordinación de 2 a 6. para compuestos de no-coordinación de fósforo, por lo cual se concluye que la presencia de sustituyentes generalmente reduce los desplazamientos de fósforo.

Tabla III. Efectos de Carga y Estructura sobre los Desplazamientos Químicos de Fósforo (ppm)

$P(OH)_4^+$ -2.7	$P(OMe)_4^+$ +1.4	$P(OPh)_4^+$ -18	$OP(OMe)_3$ -2.4	$OP(OPH)_3$ -18
$OP(OCH_2)_3C\ Me$ -238	$OP(OMe)_2\ O^-$ +1.8	$OP(OMe)O_2^{2-}$ +4.8	OPO_3^{3-} +4.2	Ciclo-$P_3O_9^{3-}$ -21
PH_3 -238	PMe_3 -62.2	PEt_3 -19.2	PPh_3 -5.4	PBu'_3 +61.9
PH_4^- -101	PMe_3H^+ -3.2	PEt_3H^+ +22.5	PPh_3H^+ +6.8	PBu'_3H^+ +58.3
$PO(SMe)_3$ +66	$POMe_3$ +36.2	$POCl_3$ +1.9	$POClBr_2$ -64.8	$POBr_3$ -103
$PS(SMe)_3$ +98	$PSMe_3$ +59.1	$PSCl_3$ +28.8	$PSClBr_2$ -61.4	$PSBr_3$ -122

Tabla IV. Efecto del Numero de Coordinación de Fósforo en los Desplazamientos Químicos

Y	PY_2^-	PY_3	PY_4^+	PY_5	PY_6^-
Cl	-	+219	+87	-80	-295
F	-	+97	-	-80	-145
OEt	-	+139	-2.7	-71	-
Ph	-25-0[b]	-6	+21	-89	-181[c]
H	-255[b]	-238	-101	-	-

[a] en ppm

[b] numero de coordinación actual de estas especies en solución

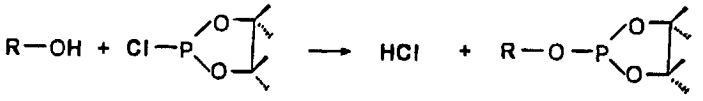
[c] Y_6 = (0,0-bifenil)$_3$

La resonancia magnética de fósforo ha sido ampliamente utilizada en la caracterización de la estructura de un polímero, tanto sintéticos como polímeros y macromoléculas de origen biológico, así como por ejemplo en el análisis espectral del nucleótido dodecamero d(CGCGAATTCGCG), [19] el cuan ha sido asignado por el uso de marca regioespecífica con oxigeno-17, mas perceptiblemente, diferentes desplazamiento químicos que se observan para el fosfato de d(GpC) en la posición 2 y 10 como con d(GpC) en las posiciones 1,3,9, indicando que la posición en un oligonucleotido influye en los desplazamientos químicos. Para la porción central de d(CAATTC) de este dodecamero, una relación de cambio entre el desplazamiento químico del grupo fosfato y la posición en la secuencia de oligonucleotidos existentes muestra, que entre mas fosfatos existan al centro, los desplazamientos aparecerán a campo mas alto. Estas señales de fosfato residual en la posición 3 y 9 sin embargo son encontradas a campo bajo indicando un rompimiento en la conformación en esas dos locaciones.

Por otro lado la naturaleza química de las interacciones entre los materiales poliméricos y moléculas pequeñas ha sido sujeto de estudio. Aquí se utilizo la interacción de polímero solvente en materiales de fosfaceno observados por espectroscopía de RMN en estado sólido-líquido, [20] demostrando la utilidad de la espectroscopia de RMN para examinar sistemas dinámicos. Los fosfacenos son polímeros inorgánicos con un enlace N-P alternado en la cadena que puede ser adaptado por sustitución de diferentes grupos orgánicos, estos asumen una variedad de características químicas y físicas. Además se examinaron dos ejemplos de fosfacenos y se determinó que el solvente que penetra e hincha la molécula,determina que la solvatación en materiales hinchados sucede y puede ser observada por RMN. La variable temperatura en los experimentos de espectroscopia de RMN y fenómenos de relajación nuclear demuestran el movimiento dinámico interno de los polímeros centrales.

Recientemente la resonancia magnético nuclear de ^{31}P ha sido introducida como una herramienta de gran enlace para la elucidación de los diferentes tipos de alcoholes fenólicos y estructuras carboxílicas, al modificar la estructura del compuesto hiroxílico al

hacerlo reaccionar con el 2-cloro-4,4,5,5-tetrametildioxafosfolano de acuerdo al proceso mostrado en la figura 14.



I

Figura 14. Reacción de funcionalización de polihidroxialcanoatos.

El desplazamiento químico de ^{31}P en RMN es muy sensible a la estructura química alrededor del núcleo de ^{31}P y la comparación con compuestos modelo, provee información valiosa con respecto a la estructura altamente compleja de varios tipos de polímeros derivados de polihidroxi alcanoatos como el polihidroxibutirato y copolímeros con lignanos y a los factores que afectan los desplazamiento químicos del ^{31}P. Aquí se utilizó la RMN de ^{31}P para la determinación de numero promedio de peso molecular en poli(hidroxibutirato) y polihidroxivalerato. [21]

Un avance considerable en la elucidación internuclear de distancias entre núcleos de fósforo y fosfatos es la RMN cuántica múltiple de ^{31}P en estado sólido. [22] Las distancias típicas en este tipo de compuestos, son cortas entre los grupos enlazados químicamente permitiendo la determinación de redes químicas. Este método es superior a los experimentos de intercambio de ^{31}P, los cuales principalmente, proveen información similar. La separación de 2 fases cristalinas de $Mg_2P_2O_7$ se puede observar por ambos métodos, pero los experimentos doblemente cuánticos dan mayor información del acoplamiento entre los sitios con igual desplazamiento químico isotrópico.

Dentro del área de modificaciones de superficie, que pueden tener utilidad en la preparación de catalizadores heterogéneos, el desarrollo actual es llevado hacia la síntesis de ligandos soportados en polímeros, alúminas y sílicas, donde la mayoría de los casos las modificaciones con fósforo toman primordial importancia.

Por ejemplo en el estudio por RMN de ^{31}P de fosfinas funcionalizada con polisiloxano, las cuales soportan compuestos organometálicos, [23] este tipo de ligandos ha tomado

recientemente una excepcional aplicación en química de coordinación y catálisis. Utilizándose ampliamente la polimerización cruzada y rotación de ángulo mágico (CP-MAS) y espectroscopia de RMN en estado sólido para la investigación de este tipo de sistemas insolubles.

Esta técnica de RMN de ^{31}P de rotación de ángulo mágico también se utiliza para la caracterización de reacciones de interfase y superficie, [24] además de la investigación de la estructura y morfología dinámica en Tinfluorofosfaceno (TFP) vítreo e híbridos de polietileno. [25] La variación en morfología y estructura local en una serie de estos compuestos fue investigada utilizando RMN MAS, donde el espectro de ^{31}P revela mejor los cambios en la estructura local de componente TFP vítreo, con diferentes especies de fósforo, dando la formación durante la producción del híbrido.

Es tan importante el desarrollo de la química de superficie que se ha empezado con el empleo de la modificación de superficies por fosfinas para la identificación de sitios ácidos, ya que se ha probado que bajo ambientes ácidos las fosfinas pueden formar iones fosfónio que pueden ser asignados correctamente por medio de doble radiación de rotación al ángulo mágico (MAS) -intercambio RMN, como el que se muestra en la figura 15. Aquí se muestra los núcleos que sufren intercambio se encuentran como picos positivos. (Gay.I.D. Hu, B. Sheng T.C. *Langmuir* **1999,** *15,* 6132-6134)

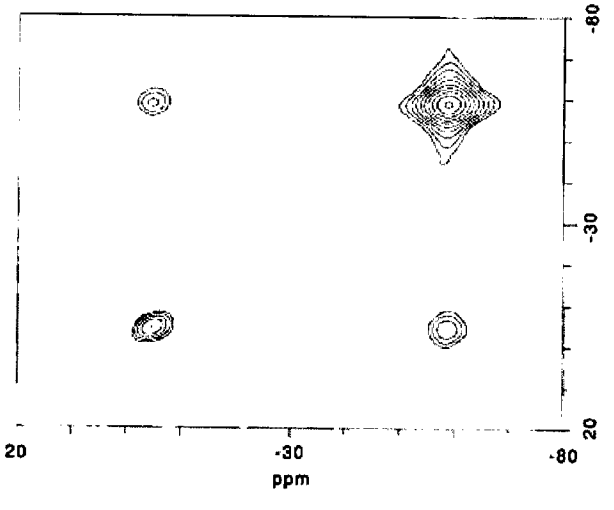


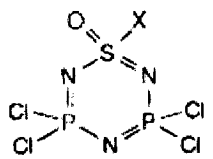
Figura 15. Espectro de intercambio de 2 dimensiones de trimetilfosfina soportada en $SiO_2.Al_2O_3$ a un pulso de 90° y 20 ms de tiempo de agitación a 1.9kHz

Otro tipo de polímeros inorgánicos como los poli(fosfacenos) están basados en los cambios de átomos de nitrógeno y fósforo alternados, estos polímeros son de considerable interés ya que sus propiedades térmicas y mecánicas, resistencia al solvente y potencial proveen materiales biocompatibles. La RMN de alta resolución en estado sólido tales como rotación de ángulo mágico (MAS) puede utilizarse para el estudio de síntesis, estructura, reactividad y dinámica de polifósfacenos. [26] Uno de los problemas mas comunes e importantes con los polifósfacenos es la maximización de productos solubles y minimización de productos insolubles entrecruzados los cuales no pueden ser convertidos hidroliticamente en polímeros estables.

Aunque la RMN es un método de espectroscopía muy poderoso, este es raramente utilizado para el estudio de estructura y organización de películas Langmuir-Blodgett (LB), debido a dos factores, el primero es que las películas LB son por lo general transferidas sobre el plano o área de superficie baja donde el numero de núcleos por monocapa esta por debajo del limite convencional de detección en RMN, y segundo, porque incluso cuando muestras de monocapa son preparadas, el sustrato polimérico sobre el cual la película LB es generalmente transferido por estudios de RMN induciendo señales de background de ^{1}H y ^{13}C interfieren en la interpretación de espectro de esta especie. Sin embargo muchas moléculas de fósforo tales como fosfolípidos, y ácidos organosfosfonicos, [27]que son de interés como películas de LB, demuestran que la RMN de rotación de ángulo mágico de ^{31}P pueden ser utilizadas para el estudio del octadecilfosfonato de monocapa en películas LB, resultando que ambas informaciones cuantitativas y cualitativas acerca de la estructura de la película pueden ser obtenidos, y así caracterizar la estructura de una película de LB.

En estudios posteriores la aplicación de la técnica de RMN heteronuclear fue para analizar una Cobalamina 5 de RMN de ^{31}P de protón acoplado, [28] mostrando que los desplazamiento químicos de ^{31}P de todas las bases de cobalamina son idénticos, al desplazamiento químico de una serie de 10 cobalaminas cuyos valores están en un rango de 4.10 a 2.13 ppm variando de manera regular la fuerza evidente de coordinación axial del ligando benzimidasol.

Una importante aplicación de la resonancia de 31P es la síntesis y caracterización de polímeros, fluoroalcoxido sustituido por politionilfosfaceno. La reacción de compuestos con modelo de ciclación con nucleofilos han sido invaluables en la elucidación de la sustitución de los caminos de polifosfacenos. recientemente se ha reportado que cuando ciclos de tionilfosfacenos 1a y 1b (figura 16) son tratados con alcóxidos de sodio o arilóxidos, la sustitución procedente es regioselectiva, inicialmente sobre fósforo y subsecuentemente a azufre. Estudios previos mostraron que la reacción de poli(tionilfosfaceno) 2a con un exceso de alcóxido de sodio resulta en una degradación de los polímeros.



1a: X = Cl
1b: X = F

figura 16. Estructura de tionilfosfaceno.

En el modelo de síntesis se sugiere la formación del polifosfaceno de acuerdo a la figura 17.

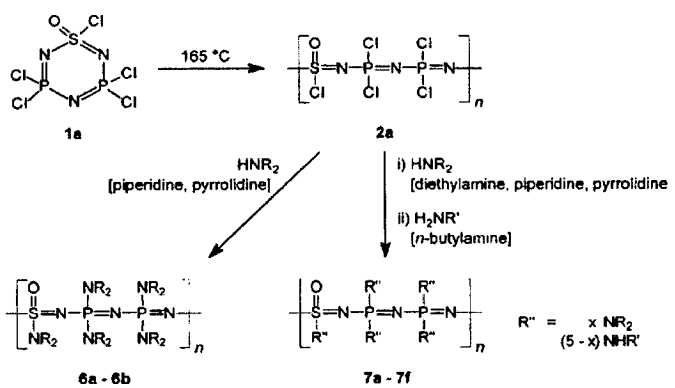


Figura 17. Reacción de polimerización de fosfacenos.

Polymer	x	R	
6a	2	OCH_2CF_3	(51 %)
		NH^nBu	(49 %)
6b	3	OCH_2CF_3	(76 %)
		NH^nBu	(24 %)
6c	4	OCH_2CF_3	(95 %)
		NH^nBu	(5 %)

Este polímero fue sustituido con trifluoroetoxido (6c), que fue elegido como nucleofilo reactivo para la sustitución de los reactivos en este estudio porque la baja basicidad de estas especies conducen a esperar minimización de la hendidura de los S(VI)-N-P polímeros

En el espectro de RMN para 6b se muestra en la figura 18, y la cantidad relativa de cada grupo presente en la estructura del polímero se determinó por integración de la resonancia de (NHBu) a 0.9 ppm, y la resonancia de OCH_2CF_3 a 4.3 ppm. Estos picos son escogidos debido a su buena resolución, ya que otros a menudo se empalman y los resultados son ambiguos y se puede confundir los núcleos equivalentes de $Na[OCH_2CF_3]$ adicionados a 1a.

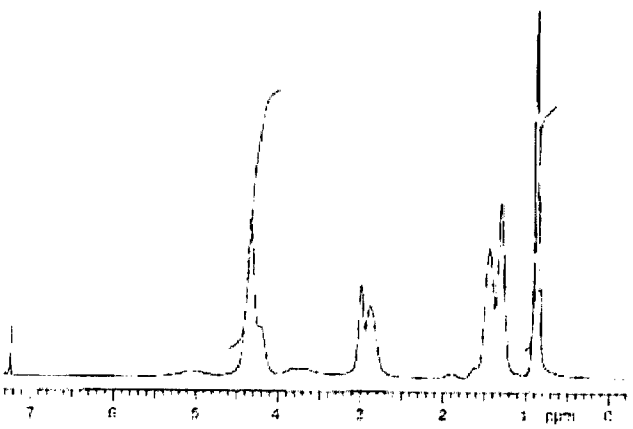


Figura 18. Espectro de RMN de ^1H a 300 MHz en $CDCl_3$ para el polímero 6b.

El espectro de RMN de ^{31}P muestra picos consistentes con $P(OCH_2CF_3)$ a 9.5 ppm, p(OCH2CF3)(NHBu) a 0.2 ppm, P(NHBu) a 1.7 ppm la razón de estos picos consiste con el cargamento esperado.

Para mayor información acerca de la microestructura del polímero en esta mezcla de polímeros sustituidos se ha utilizado la RMN de ^{13}C. El espectro del polímero 6c se muestra en la figura 19, y el alto grado de cargamento de trifluoroetoxi es reflejado claramente por el intenso cuarteto debido a los grupos CH_2(e) y CF_3 a 63.5 y 122 ppm, respectivamente. Solo una resonancia de cada uno es observada, mientras que se espera que ambos enlaces S-P [OCH_2CF_3] sean presentados.

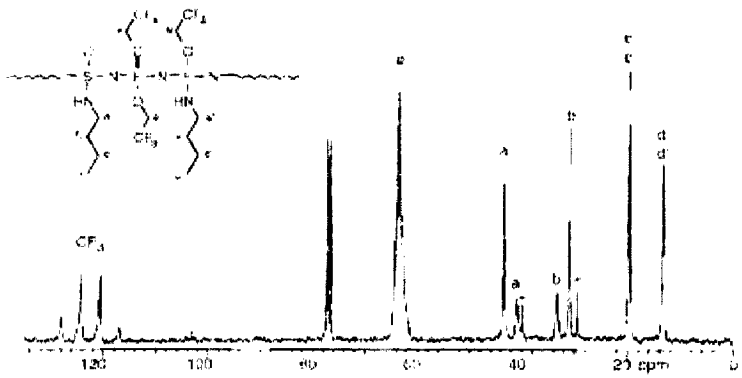


Figura 19. Espectro de RMN de ^{13}C del polímero 6c en $CDCl_3$ a 300 MHz. La estructura no muestra las unidades repetitivas como el grupo P(NHBu)

3.3. Azufre

En el estado natural solo existen isótopos de azufre con un spin nuclear de ^{33}S con propiedades que son ideales para trabajos de RMN, pero sin embargo algunos cientos de compuestos no se han podido examinar. Estos, son usualmente aquellos con alto grado de simetría así como una reducción del gradiente de campo a los núcleos de azufre y por 1o tanto el ensanchamiento cuadropolar.

Experimentalmente este es mas utilizado en espectroscopia cuyo estado sólido tiene capacidades electrónicas desde las necesarias hasta tener 90° de longitud de pulso (típicamente 5-15 μs, las cuales demandan una potencia por encima de 1KW rf) y tan pequeñas para poseer un tiempo de muerte. Aun así la línea base va cambiando e interfiere seriamente con líneas que son de mas de 1KHz cuando solo son utilizados pulso de 90°, pero pulso de secuencia especial son ahora disponibles los cuales pueden eliminar

sustancialmente muchos de estos problemas. Los efectos debido a los acoplamientos spin son normalmente eliminados por relajación cuadropolar , pero en SF_6 $^1j(^{33}S\text{-}^{19}F)$ es 251.8 Hz, para estos espectros de ^{33}S la línea central tiene una T_1 de 10s. En la sulfona I^3j (^{33}S-H) es de 6 Hz y en ausencia de protones desacoplados el espectro de ^{33}S resuelto con un triplete. Por regla general se puede decir que en la resonancia de ^{33}S $T_1=T_2$ y puede obtenerse directamente por la anchura de la banda.

La anchura de las señales de un ión simétrico de SO_4^{2-} depende del pH debido a que la protonación del oxigeno , puede ser mejor a 200 Hz este desplazamiento es dependiente de la temperatura , pero sin embargo el SO_4^{2-} es preferido en la referencia y en este capitulo los desplazamientos químicos son totalmente relativos a soluciones 2M de Cs_2S0_4 a pH 7.5 cuando la línea de anchura es de 6.5 Hz. Esto hace pensar que un desplazamiento de escala absoluta δ para los iones sulfato es 250 ppm que es el compuesto de referencia cuando se emplea resonancia de ^{33}S, la escala de desplazamiento químico relativa al Cs_2S0_4 se muestra en la figura 20.

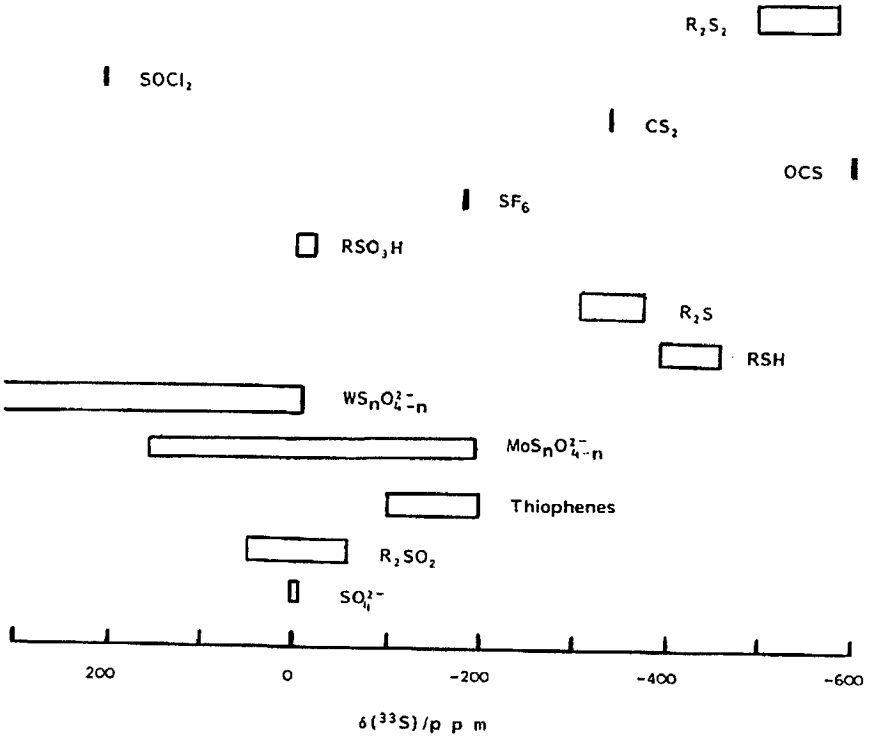


Figura 20. Escala de desplazamiento químico para resonancia de ^{33}S.

Los resultados de sulfonas cíclicas muestran una interesante dependencia al tamaño del anillo, la cual puede probablemente ser atribuida a la distorsión de los ángulos internos de enlace al azufre, desde efectos de longitud de rango geométrico de los sustituyentes que aparecen totalmente cortos. Los datos de anchura de línea aun no son susceptibles a análisis sistemático , aunque puede notarse que aparte de las SO_4^{2-} , las sulfonas y ácidos sulfúrico son la única clase de moléculas que pueden ser llevadas por encima de las líneas razonablemente anchas, y aun así el incremento en el peso molecular puede conducir a problemas. Verdaderamente estas puede ser llevadas en la mente y valores totales de estos parámetros pueden variar por dos factores o mas, primero como resultado de diferentes viscosidades de solventes.

Retcofsky en el año de 1972 [*J.A.C.S. 1972 94(2) 6579-6584*], refirió los desplazamientos químicos de algunos compuestos orgánicos, derivados de azufre, con objeto de demostrar el gran momento cuadropolar, el cual ocasiona un ensanchamiento de bandas, lo que ha restringido su uso generalizado como una herramienta de análisis en la caracterización de compuestos orgánicos de azufre, en los cuales se pueden encontrar con diversos estados de oxidación sobre el átomo de azufre, En la figura 21

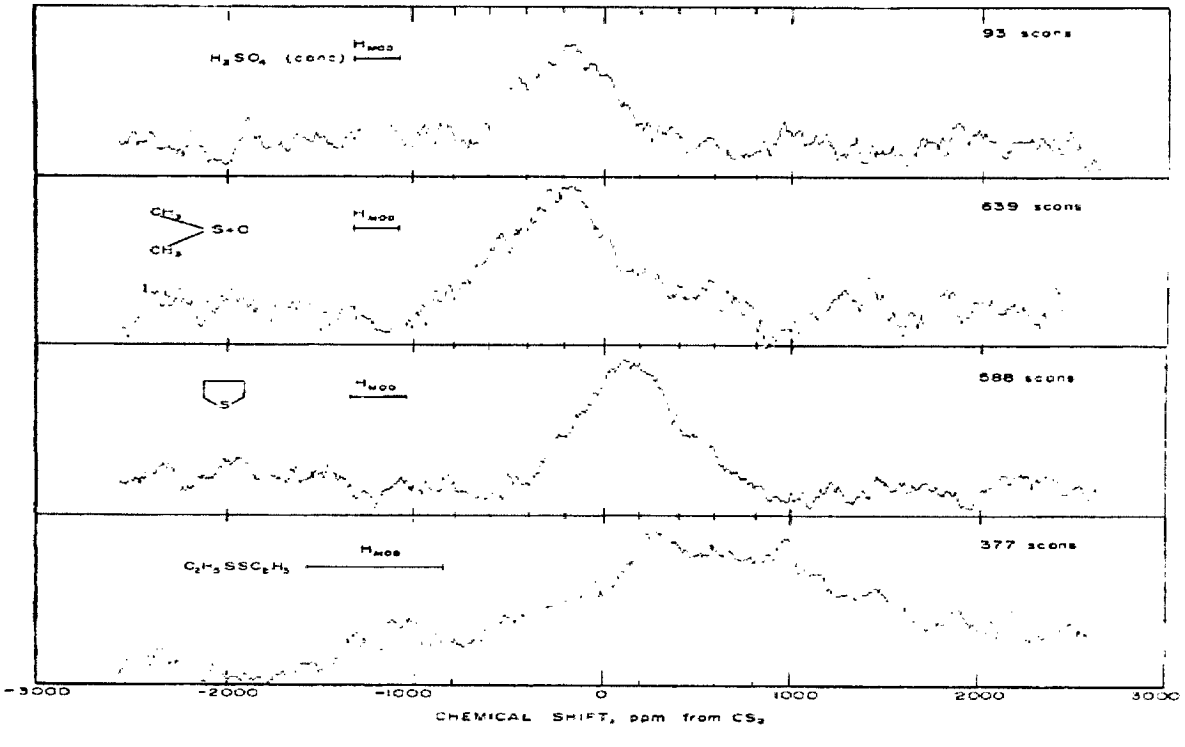


Figura 21. Espectros de resonancia magnética nuclear de ^{33}S

Una de las aplicaciones de la RMN de ^{33}S es caracterizar y cuantificar el contenido de azufre en un polímero, por ejemplo los grupos sulfuro y sulfona son los grupos principales de una cadena de polímero, tales como polisulfona y poly(*p*-fenilensulfuro) [29] los cuales son utilizados para un alto rendimiento en ingeniería de plásticos. Y su identificación es de gran importancia debido a que las propiedades físicas y químicas del polímero dependen de la rigidez y estructura simétrica de la molécula

La aplicación de la RMN de ^{33}S no solo tiene aplicación en la caracterización de polímeros sino también en la búsqueda de una correlación en las constantes de acidez para diversos derivados arensulfonicos, [30] utilizando la determinación de un segundo pKa por medio de una correlación linear entre los desplazamientos químicos de ^{33}S y los pKa's de los ácidos arensulfonicos 1,2 y 8-10, previamente determinados por espectroscopía de UV, por lo que se concluye que la RMN de ^{33}S proporciona un valor de pKa exacto para los diferentes ácidos estudiados.

En si la identificación de compuestos que contengan átomos de azufre se basa en los cambios en desplazamiento de los diferentes protones y carbonos vecinos a un átomo de azufre.

3.4. Fluor

El núcleo de Fluor es otro núcleo que no tiene isótopos naturales, es decir el 100% de los núcleos de fluor tiene masa de 19, además de que tiene una alta sensibilidad relacionada a RMN del núcleo y no tiene dificultad para observarse en un espectro de RMN de ^{19}F. El líquido de referencia el cual es desarrollado como un estándar es el $CFCl_3$, el cual sufre algunos problemas como líquido de referencia externa ya que tiene una importante dependencia a la temperatura. El uso de $CFCl_3$ o C_6F_6 como referencia interna no es recomendado. Ambos solventes tienen bastante importancia en los desplazamientos químicos. En general los efectos del solvente sobre ^{19}F son mas grandes quesobre los de ^{1}H, así que el reporte de los desplazamientos ideales pueden ser incluso bajo condiciones en las cuales la muestra es observada en un liquido ordenado a 298 K.

Contribuciones a la susceptibilidad de los desplazamientos no son distinguibles, esto es cierto debido al hecho de que todos los núcleos en una muestra, sufren en la misma totalidad de contribuciones susceptibles a los desplazamientos, pero debido substancialmente a que los desplazamientos en ^{19}F son 40 veces más grandes comparados con los de ^{1}H, así que se pueden ignorar los errores relativos por correcciones. Sin embargo, otros efectos medios son proporcionalmente grandes para ^{19}F que para ^{1}H. Por ejemplo desplazamientos de gas-líquido para ^{19}F en varias moléculas son generalmente 2-10 ppm (el líquido aparece a frecuencia de resonancia mas alta que el gas), con un valor excepcionalmente mas grande, a 26 ppm, para ClF. Desplazamientos de solvente en ^{19}F están en el rango de 2-16 ppm, el ion F^- en soluciones acuosas desplazamientos por tanto a 30.6 ppm, dependiendo de la identidad y concentración de otros iones presentes.

3.4.1. Desplazamientos químicos de ^{19}F

El líquido de referencia que se utilizó para la recopilación de los desplazamientos químicos y que reduce los datos de desplazamientos químicos de ^{19}F a una escala común es el $CFCl_3$.

^{19}F es el único núcleo del cual con escala de desplazamiento absoluto incluye un gran numero de valores de molécula libre. Los datos para los núcleos de ^{19}F de referencia primaria, sobre la cual se basa la escala de los desplazamientos químicos, tienen buena precisión, y las correcciones debido a efectos térmicos, diamagnéticos y vibracionales se calcularon utilizando funciones de onda.

Se ha encontrado que los desplazamientos isotrópicos se derivan de las constantes de rotación y concuerda con la molécula libre. Los datos de RMN fueron disponibles, dentro de la precisión de medidas de rotación spin-spin. Valores de desplazamientos absolutos de ^{19}F para moléculas libres basados en Hindermann y Cornwell's analizando HF como referencia primaria son dados en la figura 22.

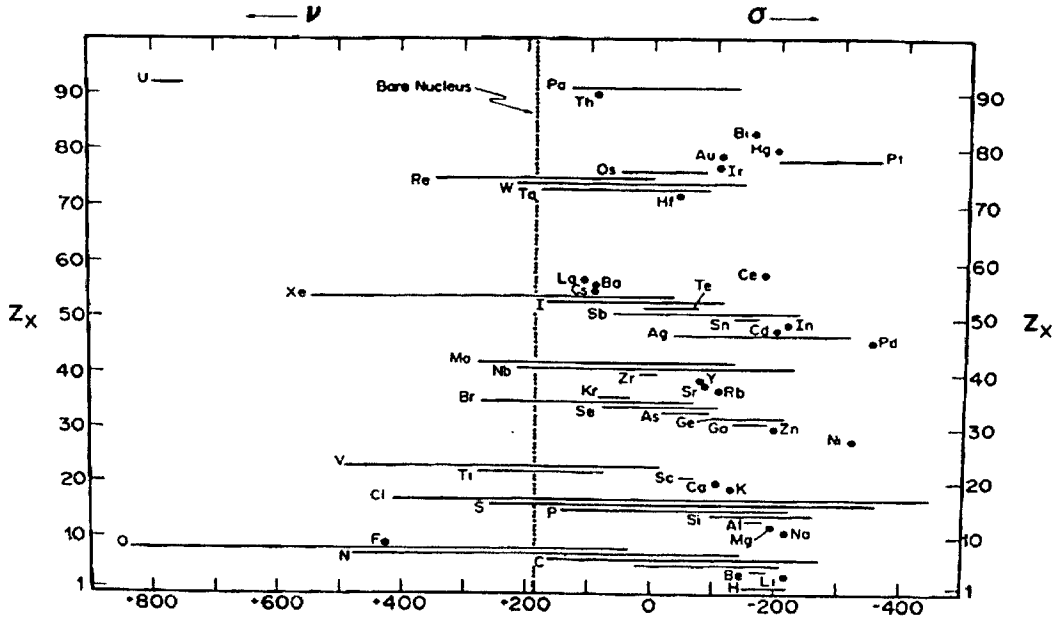


Figura 22 Desplazamientos químicos relativos en $CFCL_3$, ordenados de acuerdo al numero atómico de cada átomo unido al átomo de F. Los deplazamientos absolutos incrementan de derecha a izquierda. [31].

3.4.2. Relajación de ^{19}F

En algunos casos las medidas de relajación del fluor son dependientes de la temperatura en la que se realizan. Esto implica que la relajación sea dominada por el mecanismo de rotación-spin en la fase gaseosa. En la fase liquida, los resultados para varias moléculas indican que el mecanismo de rotación-spin es dominado especialmente a altas temperaturas, y los mecanismos intermoleculares dipolo-dipolo contribuyen a la relajación a temperaturas bajas, por ejemplo debajo de 200K en $FClO_3$. Mecanismos intermoleculares dipolo-dipolo, desplazamientos químicos anisotrópicos y contribuciones de acoplamiento escalar son usualmente encontradas siendo despreciables en la relajación de ^{19}F. Donde mecanismos de dipolo-dipolo intermolecular y rotación-spin han sido utilizados para interpretar resultados empleando la temperatura de Arrhenius dependiente para ambos, la energía de activación que usualmente no es la misma.

La resonancia magnético nuclear de ^{19}F es ampliamente utilizada en la química de polímeros para estudios de la polimerización como por ejemplo en el estudio de la

polimerización de tetrahidrofurano catalizada por el anhídrido trifluorometilsulfónico, realizándose un examen por RMN de ^{19}F de las diferentes especies de fluor presentes en la mezcla de polimerización, el compuesto modelo de fluorosulfato es el anión FSO_3^- disuelto en una solución de ácido sulfónico en éter, el modelo para el éster fluorosulfato fue etilfluorosulfato.[32] En el espectro de ^{19}F (figura 23) estos compuestos fueron disueltos en un solvente de alta polaridad (CH_3NO_2) y uno no polar (CCl_4) sobre una variante de temperaturas de 56/60 , los correspondientes desplazamientos químicos del fluor fueron medidos con una referencia interna de triclorfluorometano.

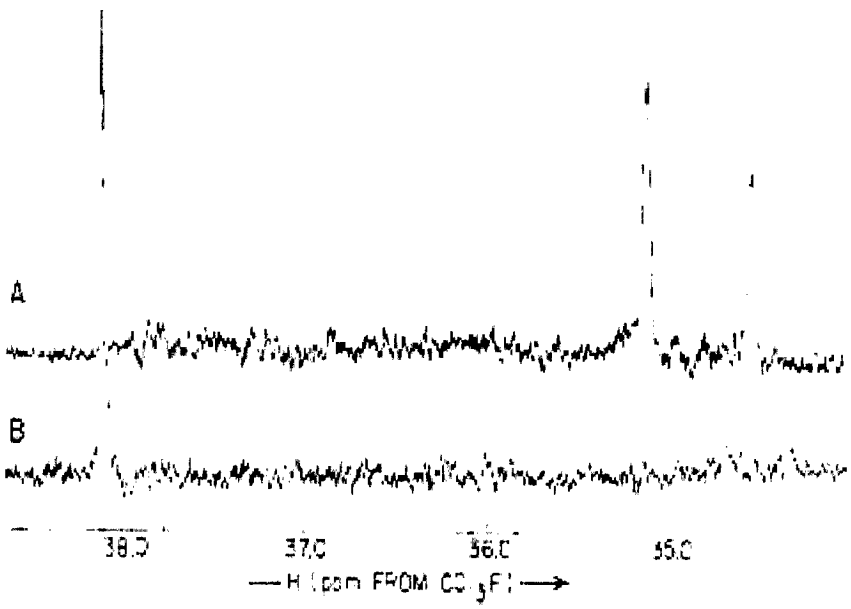


Figura 23. Espectro de 19Fpara la polimerización de tetrahidrofurano catalizada por el anhídrido del ácido trifluorometil sulfónico

Los resultados del desplazamiento químico y las asignaciones de las especies encontradas en la reacción de polimerización del THF se muestran en el tabla V.

Con este estudio se puede concluir que la polimerización del THF es dependiente de la solubilidad del catalizador y estas especies pueden sufrir cambios en su estructura que fue validada por resonancia de ^{19}F.

Species	Solvent	^{19}F chemical shift[a]		
$EtOSO_2F$	(CCl_4)		34.8	
	(CH_3NO_2)		35.0	
$Et_2O^+HSO_3F^-$	(CCl_4)			38.8
	(CH_3NO_2)			38.5
$EtOSO_2F \cdot THF^b$	(CCl_4)	34.5	35.1	
	(CH_3NO_2)			38.0
$EtOSO_2CF_3$	(CCl_4)		−76.0	
	(CH_3NO_2)		−75.8	
$Et_2O^+HCF_3SO_3^-$	(CCl_4)			−79.0
	(CH_3NO_2)			−78.4
$EtOSO_2CF_3 \cdot THF^b$	(CCl_4)	−75.7	−76.0	
	(CH_3NO_2)			−78.7

Tabla V. Asignación de desplazamientos de RMN de ^{19}F.

Otra de las aplicaciones de la RMN de ^{19}F es la caracterización de grupos hidroxilos en poli(oxido de propileno) [33] deseándose describir una nueva información para la elucidación de ciertas características estructurales de alto peso molecular, mezclas racémicas de estos poli(oxidos de propileno) los cuales han sido directamente observados y mostrado ciertas controversias. Obteniéndose buenos resultados por la técnica de RMN de ^{19}F.

Una herramienta valiosa del análisis de una estructura de polímero de fluorocarbon es la espectroscopía de ^{19}F. En esta, los vecinos de un núcleo particular de fluor, pueden ser observados por el efecto en los desplazamiento químico, y así determinar el tipo y cantidad de secuencia de monómero en un polímero de fluorocarbono. [34] La espectroscopia de RMN de ^{19}F en solución son usados extensamente para el análisis rutinario de fluoropolímeros, pero polímero insolubles requieren de análisis en estado sólido.

Aunque la RMN de ^{19}F en estado sólido de polímeros de fluorocarbono es extremadamente difícil debido a la fuerza homonuclear de las interacciones de acoplamiento dipolar de ^{19}F-^{19}F, los cuales dan como resultado un espectro ancho, y sin rangos distintivos.

Una elegante forma de asignar la morfología de un polímero fluorocarbonado es la reportada por Rinaldi y colaboraderes [*macromoleculas 1996*] en donde logró establecer la morfología del poli(1-cloro-1-flouroetileno) por resonancia de 3 dimensiones $^{1}H/^{13}C/^{19}F$, en la figura 24 se muestra la resonancia de ^{1}H (a), ^{19}F (b), y ^{13}C (c) para cuando se encuentran acoplados con hidrógeno.

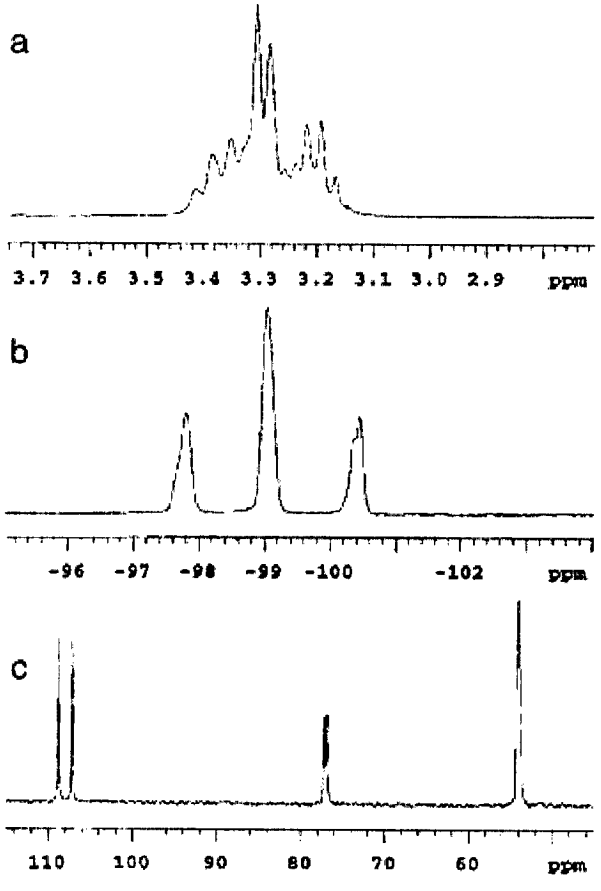


Figura 24. Espectro de $^{1}H/^{13}C/^{19}F$ para el poli(1-cloro-1-fluoroetileno).

La asignación de la morfología se logró establecer cuando se seleccionó una secuencia de pulsos para tener un arreglo tridimensional con los espectros mostrados anteriormente, logrando desplegar el espectro en 3D donde se asigna la estructura del polímero deseado, este espectro se muestra en la figura 25.

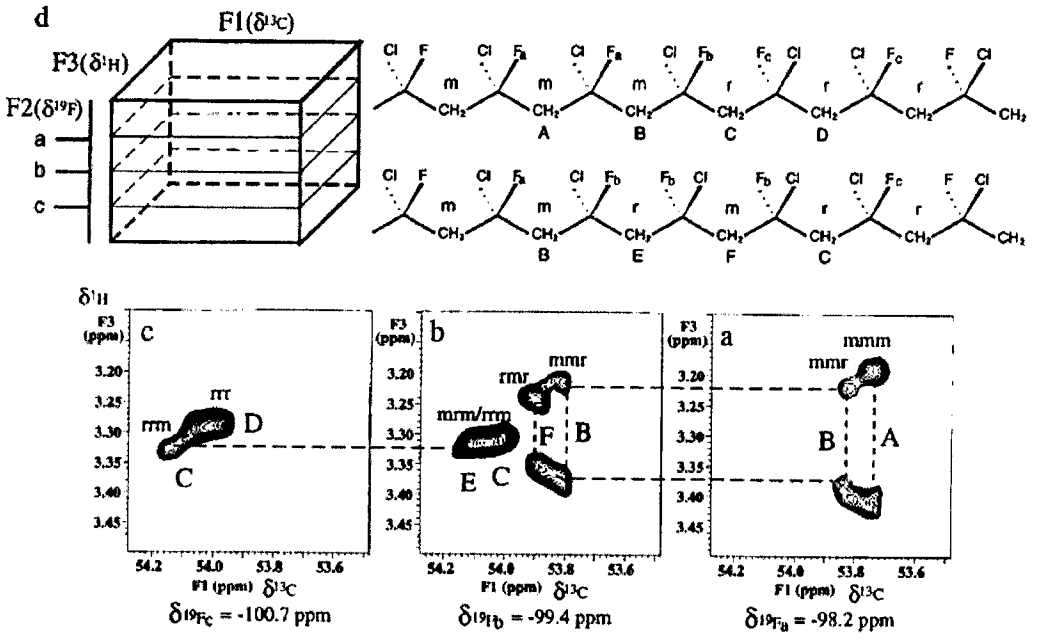


Figura 25. Espectro 3D $^{1}H/^{13}C/^{19}F$ para el poli(1-cloro-1-fluoroetileno

En el estado sólido, las interacciones de acoplamiento dipolar pueden ser mas complicadas por la interacción entre ^{19}F-^{1}H y la anisotropía de los desplazamientos químicos de ^{19}F.

Un espectro convencional de RMN de polímero de spines no orientados son determinados por las interacciones dipolares, estos espectros dipolares son menos sensibles a los detalles de la estructura y movimiento molécular que afectan los desplazamiento químicos en un espectro. Los desplazamientos químicos de un espectro y spines abundantes puede ser obtenidos por movimiento de las interacciones dipolares con una secuencias de pulso múltiple. Previos estudios de poli(tetrafluoroetileno) [35] utilizan RMN de ^{19}F de pulso múltiple para la diferenciación de fracciones cristalinas y amorfas de polímero e identificar el tipo de movimiento macromolecular que se lleva a cabo en estas fracciones.

La RMN de ^{19}F también ha sido utilizada para el análisis de hexafluoropropileno/ vinilideno con ayuda de otras técnicas como onda continua (CW), transformada de Fourier (FT), para llevar a cabo un análisis cuantitativo [36]de la composición de este polímero así

como la cantidad de monómero en el copolímero de hexafluoropropileno / vinilideno [37] para lo cual se creo una curva de calibración utilizando muestras cuya composición fue determinada por esta técnica de RMN de ^{19}F. Así como también esta técnica de RMN de ^{19}F se aplica también en la cuantificación de resina enlazada químicamente en conjunción con un soporte polimérico [38] utilizado también como estándar interno, las ventajas de esta técnica de fase sólida incluye alta sensibilidad, dispersión espectral ancha, espectros simple y además es un análisis no destructivo.

Otra aplicación mas de la RMN es la identificación de compuestos fluoroacrilato copolímero aislados por precipitación utilizando metanol y caracterizado por espectroscopia de IR, RMN de ^{1}H y análisis elemental. [39] El análisis de RMN muestra picos anchos debido a los OCH_2 de fluoroacrilato a 4.5 y a 2.pmm correspondiendo a dos metilenos del grupo NASI.

El espectro de RMN de ^{1}H muestra grandes perdidas de metileno NASI picos con δ a 2.9 y la presencia de picos aromáticos entre δ-7.2 y δ-7.8 de la difenilfosfina. El espectro de RMN de ^{31}P muestra picos a δ-16 de el producto polimérico y picos cortos a δ-35, para oxido de fósforo. La cantidad de ligando de fosfina oxidado varia generalmente a < de 10%. La conversión completa del grupo NASI a amida es confirmada por comparación de la integral de los protones aromáticos del ligando fosfinas con la integral del fluoroacrilato grupo–OCH_2 con δ de 4.5 el cual muestra que cuenta con 10% mol de cargamento de fosfina. El compuesto de rodio fue preparado por la reacción de la fosfina contenida en el polímero 4 con μ-diclorotetraetileno rodio, ($[RhCl(CH_2CH_2)_2]_2$). El resultado es una fase de fluoruro soluble la catálisis polímero-rodio formada en esta reacción fue encontrada por espectroscopia de RMN de ^{31}P que tiene una sola señal ancha centrada en δ-32.8. esta señal ancha presume el resultado del intercambio de fósforo-rodio y la secuencia y estereoquímica en la estructura del polímero y es generalmente vista esta señal ancha con otros polímeros solubles.

3.5. Cloro, Bromo y Yodo.

3.5.1. Desplazamientos químicos

Los desplazamientos en MCl_4 son debido en parte a los cambios en electronegatividad del átomo central aunque los cambios observados con cambios en tamaño de sustituto en el cloro metano muestra que otros importantes efectos son los que operan. Forma y por 1o tanto medida, además del número de enlaces halogenados a uno de los átomos son los efectos que generalmente importan

Los desplazamientos químicos del cloro y fluor correlacionan cuando es solo uno o dos sustituyentes halogenados pero no por la alta sustitución.

Si los cambios en desplazamientos químicos fueran debidos al sobrelapamiento de halógenos o tipo de orbitales traería distorsión por los efectos intermoleculares entonces la relajación del cloro puede ser afectada, y los tiempos de relajaciones cortos de desplazamientos paramagnéticos son asociados.

En otros casos los acoplamientos has sido medidos indirectamente vía relajación escalar de acoplamiento núcleo spin-l/2.

3.5.2. Estudios de relajación

La secuencia en la cual los cationes tienen un efectos de incremento sobre la diferentes relajaciones de aniones y algunos cambios de viscosidad siendo tomadas en cuenta como generalización, se puede decir que los cationes cerca del centro de los respectivos núcleos ($K^{+,}$ Ca^{+}) tienen efectos mínimos , aunque la separación entre ellos no es grande. En mezclas de solventes, la velocidad de relajación depende de la concentración y los diagramas de relajación contra la composición del solvente

Los iones haluros acomplejados, muchos cationes, la cinética y el grado de interacción han sido estudiados extensamente por RMN de halógenos, y las líneas anchas observadas se pueden también utilizar para supervisar si el cloro presente en un sistema es una forma iónica simple o no.

Los aniones perclorato son una fuente potencial de información sobre las interacciones en solución desde que estas es muy angosta y cambios pequeños pueden ser monitoreados con ayuda de la resonancia de ^{35}Cl. Además, los núcleos de cloro están protegidos por el ambiente y los cambios en líneas anchas deben resultar de una restricción en la rotación de los iones, o destrucción de estos tetrahedros simétricos, o ambos.
La disociación de ácido perclórico es provechosamente estudiada y los cationes paramagnéticos se muestra en el complejo ClO_4^-, la relajación de ^{35}Cl está dominada por las interacciones spin electrón en presencia de Mn^{2+}. La línea ancha puede incrementar o disminuir, cualquiera de las dos por la concentración, y al adicionar agua se reduce la línea espectral ancha.

Los desplazamientos químicos de la resonancia de halógeno están en función de la concentración de la sal, moviéndose constantemente a campo bajo con el incremento en la concentración excepto para LiCl y NaCI. Efectos de desplazamiento son causados por los aniones y son bastante grandes para medirlos fácilmente. Hay también un efecto de los solventes los cuales incrementan en el orden CI<Br< I. Los desplazamientos químicos son sensibles al solvente, aunque relativamente pocas mediciones han sido realizadas. Esto sugiere que los desplazamientos sean relacionados con efectos carga-transferencia-a solvente, cuyos mecanismos pueden tener influencia en la relajación. Grandes desplazamientos son vistos en presencia de cationes paramagnéticos y los aniones perclorato tienen desplazamiento dependientes del solvente.

3.5.3. Sistemas Macromoleculares y Biológicos.

Los aniones haluros son en general absorbidos débilmente por grandes electrolitos y existe en ambos enlaces y en forma libre la cual puede sufrir rápidos intercambios. Los estudios de dependencia a la temperatura o concentración de las líneas anchas de 1os aniones libres pueden de este modo dar información sobre el estado en que se encuentra.

Recientes desarrollo sobre la resonancia magnético nuclear de ^{127}I se ha utilizado para el estudio de la interacción de iones con polímeros solubles en agua, [40] dando información

detallada de los parámetros termodinámicos los cuales incluyen las constante de equilibrio requeridas para unir el anión de yodo con el polímero en solución acuosa siendo determinada por un aumento en la línea ancha de RMN de ^{127}I en soluciones de poli(vinilpirrolidina), polímero isotáctico poli(2-hidroxietilmetacrilato) y poli(crilamida).

En ausencia de cantidad suficiente de polímero unido a yodo la hidratación es asimétrica lo que causa el ensanchamiento de la línea espectral, este estudio de RMN de ^{127}I solo puede ser utilizado para el estudio de sistemas macromoleculares por los pobres limites de detección causados por el ensanchamiento de la línea espectral mencionado anteriormente.

Por otro lado los desplazamientos químicos de un estudio de RMN de ^{35}Cl han sido utilizado para el análisis de sistemas anfotéricos de copolímeros hidrogeles [41]en función al contenido de agua en una solución de 1 N de NaCl mostrando una rápida disminución de la línea espectral y desplazamientos a campo bajo. Utilizándose específicamente la velocidad de relajación del sistema MAANa-*co*-DMAMA.HCl y MAAK-*co*-DMAMA.HCl en una solución 1N de NaCl para un estudio de RMN de ^{35}Cl siendo marcadamente la disminución cuando las moléculas de agua se producen, estos resultados muestran que las relajación del ^{35}Cl es fuertemente afectada por la movilidad de moléculas de agua en este sistema.

Además de lo mencionado anteriormente los estudio de RMN de ^{35}Cl se aplican también al estudio de las fases cristalinas de soluciones de poli-γ-bencil-$_L$-glutamato [42] en diclorometano y en 1,2-diclorometano y sus análogos deuterados, como resultados se obtiene que cuando la muestra es girada a lo largo del eje perpendicular al campo magnético, y todos las interacciones dipolo-dipolo del protón en 1,2-diclorometano son reducidas a ¼ de su valor original. El espectro de RMN de ^{35}Cl fue analizado de acuerdo a la teoría de relajación de Radfield y la correlación del tiempo se encontró que fué de $6*10^{-12}$ a $8*10^{-12}$ segundos.

Otra de las aplicaciones de la RMN de ^{35}Cl es en el estudio de la línea ancha en polipéptidos [43] medidos en función al peso molecular y a las conformaciones α-helical.

La línea ancha del enlace polimérico en ^{35}Cl, muestra que son controlados por movimientos rotacionales y no por intercambio químico, siendo también independiente del peso molecular con excepción de cadenas muy pequeñas. La línea ancha de ^{35}Cl puede ser considerada por los movimientos internos de una unidad monomérica, y la rotación interna, encontrando que estas líneas anchas son también independientes del estado conformacional del polímero. Concluyendo que el rápido movimiento interno del halógeno es independiente de los movimiento bajos.

3.6. Silicio

El principio directo de observación de ^{29}Si provee la mas grande sensibilidad de las medidas de acoplamiento al carbono, pero esta a menudo tiene problemas de rango dinámico debido a la baja abundancia de ^{13}C y puede dificultar la asignación de la desintegración de las moléculas de algún complejo.

La espectroscopía de RMN se ha utilizado para el análisis y caracterización de moléculas de polisilanos heterosustituidos [44] Los polisilanos son la clase de polímeros que contiene un arreglo linear de Si-Si en la cadena principal con dos sustituyentes orgánicos en cada silicón o electrones en la cadena principal de polisilanos, los cuales son altamente deslocalizados. A pesar del esfuerzo por encontrar una ruta alternativa de síntesis para polisilanos, el acoplamiento de Wurtz,[45] reacción de diclorosilanos es la única mas empleada. Las difíciles condiciones de reacción permite solo una simple alquilación o arilación para sustituyentes de la cadena. El único grupo funcional que puede ser introducido en una cadena de polisilano hasta ahora es un átomo de oxigeno de un éter.

Otra de las aplicaciones de la RMN de ^{29}Si es el estudio teórico y las propiedades espectrales de una moléculas de silicón,[46] así como la existencia local de la unidades estructurales una molécula de silicio. Los derivados de silicio de metales alcalinos han sido identificados por comparación de sus desplazamientos en sus espectros de RMN de ^{29}Si, y las diferencias que se presentan por la protección o desprotección de los átomos de Si, debido a si se comparten o no las aristas del tetrahedro del silicato.

3.6.1. Compuestos de Silicio y sus Desplazamientos.

A continuación se muestran algunos de los derivados de silicio usados en la síntesis de siliconas mas comunes y sus respectivos desplazamientos en experimentos de RMN de ^{1}H, ^{13}C, y ^{29}Si.

PhPrSiCl2. ^{1}H NMR: 0.98 ppm (3H, $^{3}J_{HH}$) 7.2 Hz), 1.29ppm (Si-CH2, 3JHH) 8.2 Hz), 1.56 ppm (2H), 7.37-7.43 ppm(3H, meta + para), 7.69 (2H, ortho, 3JHH) 7.8 Hz). ^{13}C NMR:16.2 ppm, 17.15 ppm, 23.05 ppm ($^{1}J_{SiC}$) 71 Hz), 128.3 ppm(ortho), 131.5 ppm (para), 132.7 ppm (ipso), 133.3 ppm (meta).^{29}Si NMR: 18.9 ppm.

PhHexSiCl2. ^{1}H NMR: 0.85 ppm (3H, $^{3}J_{HH}$) 6.6 Hz), 1.22-1.36 ppm (8 H), 1.54 ppm (2 H), 7.32-7.40 (3 H, meta + para),7.68 ppm (2 H, orto, 3JHH) 7.8 Hz). ^{13}C NMR: 14.05 ppm(CH3), 20.8 ppm (Cα, $^{1}J_{SiC}$) 71 Hz), 22.46 ppm (Cβ), 22.49 ppm (C_), 31.3 ppm (Cδ), 32.1 ppm (Cγ), 128.3 ppm (orto), 131.5ppm (para), 132.8 ppm (ipso), 133.3 ppm (meta). ^{29}Si NMR:19.3 ppm.

PhOctSiCl2. ^{1}H NMR: 0.85 ppm (3H, $^{3}J_{HH}$) 6.6 Hz), 1.22-1.36 ppm (8 H), 1.54 ppm (2 H), 7.32-7.40 (3 H, meta + para),7.68 ppm (2 H, orto, 3JHH) 7.8 Hz). ^{13}C NMR: 14.1 ppm(CH3), 20.75 ppm (Cα, $^{1}J_{SiC}$) 71 Hz), 22.5 ppm, 22.7 ppm, 29.1ppm, 29.15 ppm, 31.9 ppm, 32.45 ppm, 128.3 ppm, 131.5 ppm,132.8 ppm, 133.3 ppm. ^{29}Si NMR: 19.2 ppm.

***p*-MeOC6H4SiHexCl2** fue sintetizado con una solución de Grignard hecha de 50 g (0.267 mol) of *p*-MeO-C6H4-Br y 7.3 g (0.3 mol) of Mg en dietil eter y 76 g (0.35 mol) de hexyltrichlorosilane. Destilación fraccionada cono vacío y un rendimiento de 32 g of *p*-MeOC6H4SiHexCl2, bp (0.5 Torr): 125-130 °C. ^{1}HNMR: 0.87 ppm (3H, $^{3}J_{HH}$) 6.7 Hz), 1.25-1.35 ppm (8 H),1.52 ppm (2 H), 3.77 ppm (CH3O-), 6.94 ppm (2H, $^{3}J_{HH}$) 8.7 Hz), 7.63 ppm (2H). ^{13}C NMR: 14.1 ppm (CH3), 20.95 ppm ($^{1}J_{SiC}$) 71 Hz), 22.5 ppm (Cβ + C_), 31.3 ppm (Cδ), 32.1 ppm (Cγ), 55.1 ppm (MeO), 114.0 ppm, 123.7 ppm (C-Si), 135.2ppm, 162.3 ppm (C-O). ^{29}Si NMR: 19.3 ppm.

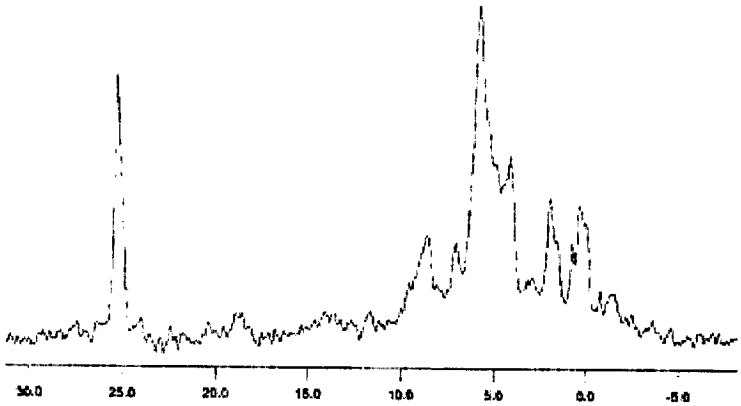


Figura 26. Espectro de RMN de ^{29}Si de $SiCl_2Me$-(SiClMe)n-$SiCl_2$-Me en $CDCl_3$

polymer	δ_{Si} (ppm) middle units –SiArR–	δ_{Si} (ppm) terminal units –SiArR(OMe)	av chain length (^{29}Si NMR)	M_n (^{29}Si NMR) (g/mol)
$(PhSiMe)_n$	−39.4, −40.1, −41.4	8.3	40	4900
$(PhSi^nPr)_n$	−30.2, −32.4, −39.2	8.5	19	2900
$(PhSi^nHex)_n$	−32.0, −35.0, −38.9	8.7	16	3100
$(PhSi^nOct)_n$	−32.0, −34.8, −38.8	8.7	17	3800
$(p\text{-}MeO\text{-}C_6H_4Si^nHex)_n$	−29.8, −32.4, −35.6	8.3	20	4400

Tabla VI. Datos de RMN de ^{29}Si del polimero (ArSiR)n: Ar= Ph, p-$MeOC_6H_4$: R= Me, ^{n}Propil, ^{n}Hexil, ^{n}Octil.

Los polímeros obtenidos (3a,b) fueron caracterizados por espectros de RMN de ^1H, ^{11}B, ^{29}Si. En el espectro de RMN de ^1H para 3a, un pico asignado al protón imino fue observado a 7.99-8.13 ppm, indicando formación de ciclodiboraceno. [48] El espectro de RMN de ^{11}B de 3 a ($CDCl_3$) muestra que estos picos principales a 4.35 ppm, son típicos de los desplazamientos químicos de la estructura de cicloboraceno. Un pequeño pico a 32 ppm es atribuido al iminoborano monomérico y al anillo de boraceno. En el espectro de RMN de ^{29}Si de 3 a ($CDCl_3$), el pico principal debido a la estructura de disilano, fue observada a -21.1 ppm, indicando que las condiciones de polimerizaición no tienen efecto sobre la unidad de disilano.(figura 27)

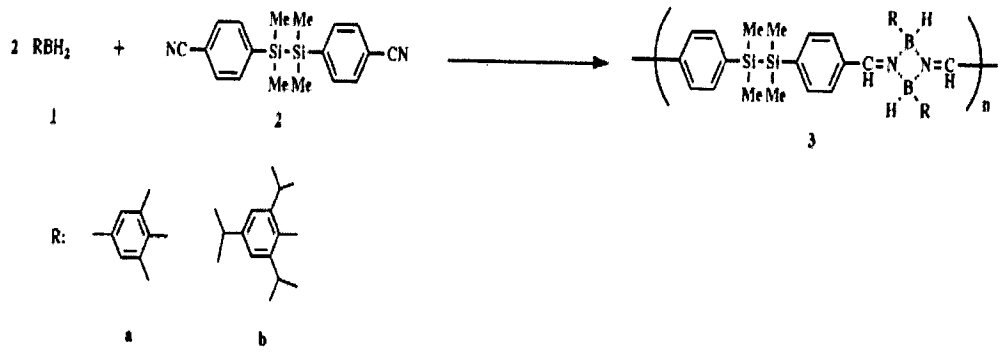


Figura 27 Estructura de los Poli(ciclodiboraceno), que poseen un Disilano caracterizados por RMN.

4. Estado del arte o estado actual del conocimiento.

Los polímeros sintéticos pertenecen a muy distintas clases de compuestos químicos: hidrocarburos, ésteres, amidas, dienos, éteres, etc. Son producto de una reacción controlada en cadena de pequeñas moléculas llamadas monómeros. Aparte de la clasificación química y el peso molecular, la estructura molecular afecta a las propiedades de los materiales. Controlando detalles como la estereoquímica o el grado de ramificación, las propiedades de los materiales pueden adecuarse para una aplicación determinada. Muchos polímeros están formados por varios comonómeros. En estos copolímeros la estructura resultante puede ser: bloque, alternada, al azar o de injerto.

La mezcla física de dos o más resinas o de éstas con cargas minerales, es una forma de conseguir propiedades de polímeros a medida. En unos casos se trata de abaratar los productos y en otros de mejorar las propiedades.

La RMN de polímeros es una herramienta muy útil si se requiere la identificación estructural simple de los polímeros, pero es una técnica extremadamente poderosa para determinar detalles microestructurales que, en último término, son los responsables de las propiedades que adecúan el material para un uso específico.

En las poliolefinas (polietileno, polipropileno, copolímeros EVA), las principales determinaciones que se realizan por RMN son: Identificación de la clase de polímero, identificación y cuantificación de comonómeros en copolímeros etileno-α-olefina, secuencia de distribución de monómeros: díadas, tríadas, longitud media de bloque, cuantificación de grupos terminales saturados e insaturados, modos de copolimerización (bloque, azar) y tacticidad en polímeros vinílicos.

En RMN de elastómeros o cauchos sintéticos, se realiza la identificación y cuantificación de comonómeros en copolímeros, la secuencia de distribución de monómeros, el modo de copolimerización, bloque o al azar y el grado de hidrogenación en cauchos hidrogenados.

Por último, en polioléteres, que son polímeros formados por la reacción entre un poliol como glicerina, sorbitol, sacarosa o trimetilolpropano, y óxido de propileno y óxido de etileno, además de la identificación y cuantificación de comonómeros, la distribución en

tríadas y la forma de copolímerización, es importante la determinación de la funcionalidad, la cuantificación de grupos hidroxilo primarios y la identificación y cuantificación de iniciadores.

La resonancia magnética nuclear de hidrogeno y carbono se encuentra ampliamente estudiada, dentro de este tipo de estudios se puede localizar una basta cantidad de referencias relacionadas con la elucidación tanto de la estructura química como de la morfología de los polímeros comunes, es decir que contiene núcleos de hidrógeno y carbono en su estructura, sin embargo con la explosión científica en la caracterización de estructuras como proteínas, secuenciación de oligopéptidos y algunas otras moléculas biológicas, así como del empleo de polímeros con funcionalidades un poco complejas ya que contienen núcleos de Fósforo, Fluor, Azufre, Boro, Nitrógeno, y Silicio, etcétera se generan problemas de análisis lo suficientemente importantes como para desarrollar nuevos métodos de análisis dentro de la RMN, actualmente la resonancia de Fluor es una de las tecnología de análisis mas maduras dentro de este rango, logrando identificar, espectroscopia de doble radiación de hidrógeno-fluor, fluor-fluor, fluor-carbono para la asignación de estructuras de polímeros.

De igual manera la resonancia de fósforo, ya no solo se usa en la identificación de polímeros que contengan fósforo en su estructura, si no en el análisis o medición de alguna propiedad como puede ser el observar la cantidad de hidroxilos totales, determinar la constante de acidez y en algunos análisis relacionados con el control ambiental.

En polímeros que contienen azufre en su estructura el número de artículos es limitado debido principalmente al momento cuadropolar alto para el azufre, centrando sus análisis en resonancia de ^{1}H y ^{13}C, solo se ha empleado RMN de ^{33}S cuando se tiene alguna duda en el estado de oxidación del átomo de azufre, por ultimo con respecto a la resonancia de ^{35}Cl y ^{127}I solo se lograron identificar artículos, no tan recientes (hasta 1996) de RMN de ^{35}Cl, centrando sus análisis en el ión cloruro, la resonancia de Cl orgánico es limitada, la misma situación guardan los análisis de ^{127}I.

5. Áreas de oportunidad.

El diseño y preparación de materiales poliméricos con un comportamiento macroscópico específico requiere un conocimiento preciso de la relación entre las propiedades de interés (mecánicas, térmicas, etc.) y su composición química y estructura molecular. Es conocido que la espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) permite estudiar detalladamente la química y dinámica moleculares en polímeros. Estas características moleculares se reflejan en el espectro del desplazamiento químico y en los tiempos de relajación (por ejemplo, T1, T2, T1ρ). Por otra parte, es necesario tener en cuenta que los resultados dependen de la técnica de muestreo y representan un promedio sobre el volumen de muestra analizado.

Los procesos de fabricación dan lugar frecuentemente a muestras heterogéneas. Así, la mezcla mecánica de agentes de refuerzo con polímeros termoplásticos y cauchos puede formar aglomerados y generar una distribución no uniforme de los componentes en el material compuesto. También, los gradientes de temperatura, presión y concentración de iniciador, entre otros, en los procesos de inyección, compresión y vulcanización dan lugar a muestras heterogéneas.

RMN permite obtener imágenes con intensidad modulada por la composición química de la muestra y la dinámica molecular. Así, siempre que sea posible la correlación del parámetro de RMN con la propiedad o propiedades del material polimérico, la imagen de RMN representará la distribución espacial de esa propiedad en la muestra.

La resonancia magnética nuclear ha jugado un importante papel en la identificación cualitativa y cuantitativa de productos de oxidación medioambiental de sulfuros por diferentes experimentos de RMN. Esta metodología de análisis hace posible calcular el rendimiento por resonancia magnética nuclear, en cada uno de los compuestos de oxidación formados así como su extrapolación a otras reacciones, sin necesidad de separar los productos en los crudos de reacción.

Así como también la resonancia magnética nuclear se está convirtiendo en una herramienta importante en la identificación y optimización de moléculas activas que interaccionan con receptores de interés en la identificación de nuevos inhibidores mediante RMN de ^{19}F.

Por otro lado la RMN de ^{19}F ha sido utilizada con éxito en estudios estructurales, de plegamiento de proteínas, así como en la identificación de moléculas activas. Mediante RMN de flúor se monitorizan las señales correspondientes al substrato original y al substrato modificado, obteniendo un espectro con dos señales únicamente. La utilización de RMN de ^{19}F presenta diversas ventajas como son: la elevada sensibilidad (83% respecto ^{1}H), no aparecen solapamientos de señales ni interferencias la sensibilidad del desplazamiento químico de ^{19}F a las perturbaciones estructurales permite la identificación de las señales correspondientes al substrato original y al modificado.

Por último la espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) es una técnica no destructiva que permite el análisis de compuestos orgánicos y algunos inorgánicos. Y es posible deducir la identidad de la gran mayoría de compuestos orgánicos conocidos y desconocidos, con la ventaja de que se necesitan tan sólo unos cuantos miligramos de sustancia para realizar un análisis.

A diferencia de otras técnicas de análisis, como espectroscopía infrarroja o cromatografía, la resonancia magnética nuclear no permite ambigüedad en la identificación. de compuestos.

Por su versatilidad y la riqueza de la información que produce, es la técnica más usada en la identificación de nuevos compuestos orgánicos. Encontrando un amplio rango de aplicaciones entre las cuales se incluyen

- Verificación del grado de pureza de materias primas.
- Análisis de drogas y fármacos.
- Desarrollo de productos químicos.
- Control de calidad de productos químicos.
- Investigación de reacciones químicas.
- Identificación de sustancias desconocidas.
- Análisis de polímeros.

6. CONCLUSIONES

La técnica de RMN juega un papel importante en la caracterización, cuantificación e identificación de moléculas poliméricas. Debido al gran tamaño de una cadena polimérica con respecto al de una molécula orgánica típica, el procedimiento de preparación de la muestra y los parámetros utilizados para adquirir espectros de polímeros son ligeramente diferentes a los empleados con moléculas pequeñas. Estos aspectos son particularmente importantes en el análisis cuantitativo. La información que se obtiene de los espectros de RMN de alta resolución depende de los siguientes parámetros, los cuales se pueden medir:

a) Desplazamientos químicos. Indican el tipo o los tipos de grupos funcionales presentes.

b) Constante de acoplamiento espín-espín. Indica que grupos funcionales son contiguos, número de protones contiguos y ángulo de los enlaces.

c) Integración de las intensidades (Curva de integración): Mide la concentración relativa de los átomos en la muestra.

d) Anchura y cambios de la línea: En función de parámetros como la Temperatura y la Concentración. Indica el proceso (reacción) que ocurre en la muestra y permite medir las constantes de equilibrio, las barreras de rotación, intercambios, etc.

De acuerdo a lo anterior y con la revisión bibliográfica podemos decir que la Resonancia Magnética Multinuclear seguirá jugando un papel muy importante en el área de caracterización y síntesis de materiales, no sol en estado liquido si no también en observar las interacciones en el estado sólido como pueden ser relaciones interfaciales, difusión de monómeros, reacciones en el estado sólido, así como observar algunos parámetros termodinámicos relacionados con estos procesos.

Bibliografía.

1. D.M. Grant, E.G. Paul, E.G.J. Am. Chem. Soc., **1964**, 86, 2884.
2. Lindeman, L.P. Adams, J.G. Anal. Chem.,**1971**, 43, 1245.
3. A. Bax. *Two Dimensional Nuclear Magnetic Resonance in Liquids*; Reidel Boston, 1992.
4. R.R. Ernest, Bodenhausen, A. Wokaun. *Principles of Nuclear Magmetic Resonance in One and Two Dimensions*; Oxford; New York, 1987.
5. J.A. Pople, W.G. Schneider, H.J. Bernestein, *High Resolutio Nuclear Magnetic Resonance*; McGraw-Hill; New York, 1959.
6. D. Shaw. *Fourier-Transform NMR Spectroscopy; Elsevier: Amsterdam*, 1976.
7. R.K. Harris, B.E. Mann. NMR and the Periodic Table; Academic: London 1978.
8. E.R. Adrew, Philos. Trans. R. Soc. London, A: Matematical and Physical Sciences **1981**, 299, 505.
9. J. L. Garnett, M.A. Long, A.L. Odell. Chem. Aust., **1980**, 47, 215.
10. R. A. Pascal, M. W. Baum, C. K. Wangner, L. R. Rodgers, J. Am. Chem. Soc., **1984**, 106, 5377-5378.
11. Canet, A. Meddour, J. Courtieu, J. Am. Chem. Soc., **1994**, 116, 2155-2156.
12. R. Angelico, D. Burgemeister, A. Ceglie, U. Olsson, G. Palazzo, C. Schmidt J. Phys. Chem. B., **2003**, 107 (38), 10325-10328.
13. C. Müller, C. Schmidt, H. Frey, Macromolecules., **1996,** 29, 3320-3322.
14. P. Ekanayake, H. Menge, M.E. Ries, M.G. Brereton, Macromolecules., **2002**, 35, 4343-4346.
15. A.C. Griffin, E.T. Samulski, J.Am.Chem.Soc., **1985**, 107, 2975-2976.
16. N. Zumbulyadis, Christine J.T. Landry, T.E. Long. Macromolecules., **1993**, 26, 2647-2648.
17. L. Li, D.R. Hensley, H.J. Harwood, L.J. Fetters, P.L. Rinaldi. Macromolecules., **1993**, 26, 6679-6680.
18. P.L. Rinaldi, D.R. Hensley, M. Tokles, G.S. Hatvany, H.j. Harwood. Macromolecules., **1992**, 25, 7398-7399.
19. J. Ott, F. Eckstein. Biochemistry., **1985**, 24, 2530-2535.

20. F.F Stewart, E.S. Peterson, S.C. Busse, C.J. Orme. Chem Mater.,**1997**, 9 (1), 155-163.
21. A.Spyros, D.S. Argyropoulos, R.H. Marchessault, Macromolecules., **1997**, 30, 327-329.
22. M.Feike, R. Graf, I. Schnell, C. Jäger, H.W. Spiess. J. Am. Chem. Soc.,**1996**, 118(40), 9631-9634.
23. E.Lindner, A. Bader, H.A. Mayer. Inorg. Chem., **1991**, 30, 3783-3785.
24. P. Kohli, G.J. Blanchard. Langmuir., **2000**, 16(2), 695-701.
25. B.C. Tischendorf, D.J. Harris, J.U. Otaigbe, T.M. Alam. Chem. Mater., **2002**, 14(1), 341-437.
26. C.Ye, T.J. Marks, J. Yang, G.K. Wong. Macromolecules.,**1987**, 20, 2324-2326.
27. G.E. Fanucci, C.R. Bowers, D.R. Talham. J. Am. Chem. Soc., **1999**, 121, 1088-1089.
28. K.L. Brown, J.M. Hakimi, D.M. Nuss, Y.D. Montegano, D.W. Jacobson. Inorg. Chem., **1984**, 23, 1463-1471.
29. T:K. WU, G. Pruckmayr,. Macromolecules.,**1975**, 8(1), 77-78.
30. D.C. French, D.S. Crumine. J.Org.Chem.,**1990**, 55 5494-5496.
31. G.J. Schrobilgen, In NMR *and the Periodic Table*; R.K. Harris, B.E. Mann, Academic London., 1978, pp. 439-454.
32. T:K. WU, G. Pruckmayr,. Macromolecules.,**1975**, 8(1), 77-78.
33. A.D. Cross, P.W. Landis. Anal.Chem.,**1996**, 38(8), 1063-1065.
34. P.K. Isbester, T.A. Kestner, E.J. Munson. Macromolecules., **1997**, 30, 2800-2801.
35. J.Schaefer, E.O. Stejskal, R. Bruchdal. Macromolecules., **1975**, 8, 353-354.
36. E.G. Brame, F.W. Yeager. Anal.Chem., **1976**, 48(4), 709.711.
37. J.T. Blackwell. Anal.Chem., **1976**, 48(13), 1883-1885.
38. M. Drew, E. Orton, P. Krolikowski, J.M. Salvino, N.V. Kumar. J.Comb.Chem.,**2000**, 2, 8-9.
39. D.E. Bergbreiter, J,G. Franchina, B.L. Case. Organic.Letters.,**2000** ,2(3), 393-395.
40. S.H. Oh, R. Ryoo, M.S. Jhon. Macromolecules., **1990**, 23, 1671-1675.
41. S.K. Kang, M.S. Jhon. Macromolecules., **1993**, 26, 171-176.
42. B.M. Fung, M.J. Gerace, L.S. Gerace. J.Phys.Chem.,**1970**, 74(1), 83-87.

43. D.E. Caristrom, W.G. Miller, R.G. Bryant. J.Phys.Chem., **1973**, 77(23), 2759-2760.
44. U. Herzog, R. West. Macromolecules., **1990**, 32, 2210-2214.
45. C.T. Aitken, J.F. Harrod, E.J. Samuel. Organomet.Chem., **1985**, 279, C11.
46. J.A. Tossell. Chem.Mater, **1994**, 6, 239-248.
47. M.N. Nobis, R.A. Mc Williams, O. Nuyken, I. Manners. Macromolecules., **2000**, 33, 7707-7712.
48. N. Matsumi, T.Umeyama, Y. Chujo. Macromolecules.,**2001**, 34, 3510-3511.
49. N. Matsumi, Y. Chujo. Organometallics., **2001**, 20(12), 2425-2427.
50. N. Matsumi, K. Kotera, Y. Chujo. Macromolecules.,**2000**, 33, 2801-2806.