

0 Introducción

0.1 Técnicas físicas de determinación estructural

0.2 Técnicas espectroscópicas

0.1 Técnicas físicas de determinación estructural

Preguntas acerca de la estructura. ¿Existe la *huella* de algún producto conocido? ¿Está puro? ¿Qué grupos funcionales contiene? ¿Cuál es su composición y, si corresponde, su peso molecular? ¿Cómo están unidos entre sí los grupos funcionales? ¿Cuál es la simetría molecular? ¿Cuáles son las longitudes y los ángulos de enlace? ¿Qué podemos decir acerca de su estructura electrónica?

La técnica que escogeremos depende de las preguntas a contestar y de la fase (sólida, líquida o gaseosa) de la muestra. Normalmente, la respuesta completa necesita del uso de varias técnicas complementarias.

Técnicas físicas de determinación estructural. a) *Métodos espectroscópicos.* Se basan en la absorción o emisión por parte de una muestra de radiaciones de frecuencias determinadas, debidas a tránsitos entre niveles cuantizados. El nombre de *espectroscopía* está relacionado con el proceso de descomposición de las frecuencias de una onda, en este caso de luz. Las técnicas espectroscópicas se pueden clasificar según el tipo de tránsitos cuánticos que producen (tabla 0.1).

Tabla 0.1. Métodos espectroscópicos

Tipo de transiciones	Técnicas
Nucleares	Mössbauer
Electrónicas	Visible-ultravioleta (V-UV), Fotoelectrónica (UPS, XPS, etc)
Vibracionales	Infrarrojo (IR), Raman
Rotacionales	Microondas
Momentos magnéticos (en presencia de un campo)	Resonancia magnética nuclear (RMN), Resonancia de espín electrónico (RSE), Resonancia nuclear cuadrupolar

b) *Espectrometría de masas.* Se basa en la ionización de una muestra vaporizada y en el análisis de la carga y masa de los iones moleculares y de sus productos de fragmentación. Da información sobre pesos moleculares de los iones. Los productos de fragmentación pueden ayudar en la elucidación de la conectividad de la estructura.

c) *Métodos de difracción.* Dan información sobre la posición de los átomos y las distancias y ángulos entre ellos. Se basan en la difracción que producen sobre ondas cuya longitud es de escala atómica. Estas ondas pueden ser haces de fotones (Rayos X), electrones o neutrones.

d) *Otros métodos.* La tabla 0.2 recoge algunas otras técnicas importantes.

Tabla 0.2. Métodos no espectroscópicos

Técnica	Información
Conductividades eléctricas	Tipo de electrolito
Osmometría	Masa molares (medias)
Momentos dipolares	Polaridad de la molécula
Magnetismo	Momento magnético

No hay que olvidar tampoco, las técnicas químicas de análisis, aunque fuera del objeto de este curso.

0.2 Técnicas espectroscópicas

Rango espectral. La información obtenida a partir de una técnica espectroscópica está en relación con las frecuencias que estudia. Las frecuencias que usan técnicas como el Mössbauer (figura 0.1) están en la escala de las energías nucleares por lo que provocan transiciones en el núcleo atómico. Descendiendo en las frecuencias, entramos en las energías típicas de los cambios químicos, que se corresponden a transiciones electrónicas. Aún de energías más bajas son las radiaciones que ya no son capaces de transformar químicamente las moléculas, pero sí de modificar su rotación y las vibraciones de sus

2 | Determinación estructural de compuestos inorgánicos

enlaces. Finalmente, las energías más bajas se corresponden con los cambios de espín.

Rayos γ	Rayos X	Ultravioleta		Visible	IR cercano	IR medio	IR lejano	microondas	Ondas de radio	
		lejano	cercano	azul rojo						λ
0,1 Å	5 Å	100 Å 10 nm	2000 Å 200 nm	400 nm	0,7 μm 700 nm	2,5 μm 2500 nm	25 μm	1 mm		10 cm
10^9	$2 \cdot 10^7$	10^6	$5 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^4$	4000	400	10		0,1
$12 \cdot 10^9$	$240 \cdot 10^6$	$12 \cdot 10^6$	$600 \cdot 10^3$	$300 \cdot 10^3$	$170 \cdot 10^3$	$48 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^3$	120		1,2
120 000	2 400	120	6	3	1,7	0,5	0,05	0,001		0,00001
$3 \cdot 10^{19}$	$6 \cdot 10^{17}$	$3 \cdot 10^{16}$	$1,5 \cdot 10^{15}$	$7,5 \cdot 10^{14}$	$4 \cdot 10^{14}$	$1,2 \cdot 10^{14}$	$1,2 \cdot 10^{13}$	$3 \cdot 10^{11}$		$3 \cdot 10^9$
										$E (\text{cm}^{-1})$
										$E (\text{J mol}^{-1})$
										$E (\text{eV})$
										$\nu (\text{hz})$

	←	Electrónica	→	←	Rotacional	→
Mössbauer				Vibracional		RSE RMN RNC
Energías nucleares		Cambios químicos		Energías moleculares		Energías de espín

Ecuación de Boltzmann. La distribución de población entre dos estados de energía viene dada por la ecuación de Boltzmann

$$\frac{N_i}{N_j} = e^{-(E_i - E_j)/kT} \quad \text{donde } k = 1,380 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

En espectroscopía electrónica, una diferencia de energía de energía típica entre el estado fundamental y el primer estado excitado de un átomo suele ser del orden de 300 kJ mol^{-1} , lo que equivale a unos $4,98 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ por átomo. En una muestra a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (298 K), kT vale $4,11 \cdot 10^{-21} \text{ J}$, lo que implica que la relación de poblaciones es de $e^{-121} = 4 \cdot 10^{-52}$. Así en condiciones normales, los átomos o moléculas están en su estado fundamental, ya que se necesita incrementar la temperatura hasta $10^4 \text{ }^\circ\text{C}$ para que la población del siguiente estado alcance el 1% de la del estado fundamental.

Conforme las energías implicadas en las transiciones son inferiores, los estados excitados se encuentran más poblados. En espectroscopía vibracional a temperatura ambiente sólo el estado fundamental se encuentra poblado significativamente, aunque la proporción de moléculas en estados excitados ya es de aprox. 1 de cada 60. Los estados excitados se encontrarán significativamente poblados a partir del momento en que la diferencia de sus energías con la del estado fundamental sea similar o menor a kT , es decir $4,11 \cdot 10^{-21} \text{ J}$ por átomo (3 kJ mol^{-1}) a 298 K , lo que corresponde a la energía rotacional.

Ejercicio: En un espectrómetro de RMN, se utiliza una frecuencia de 300 MHz para excitar el espín nuclear del protón. ¿Cuál es la distribución de población entre el estado fundamental y el excitado a $25 \text{ }^\circ\text{C}$?

Solución: $0,99995$, es decir de cada 100.000 moléculas en el estado fundamental sólo hay 5 menos (99995) en el excitado.

Escalas de tiempo. Las conclusiones que se extraigan de una técnica están muy relacionadas con las escalas de tiempo de los procesos implicados. Hay cuatro tipos de tiempos a considerar:

- Tiempo de interacción entre el fotón y la molécula.* Suele ser de entre 10^{-16} y 10^{-19} s (comparar con 10^{13} a 10^{14} hz de las frecuencias de vibración de los enlaces).
- Vida media del estado excitado de la molécula.* Esta vida media, llamada tiempo de relajación, es generalmente corta si el salto de energía es grande y larga si el agujero es pequeño (tabla 0.3). Cuando los tiempos de relajación son cortos, la incertidumbre en la energía es grande ($\tau\Delta E \approx h/2\pi$), por lo que las líneas son anchas. En RMN, donde el proceso de relajación es de varios segundos, es normal que existan cambios químicos durante dicho tiempo.
- Vida media mínima que la especie estudiada debe tener para que pueda ser vista como una especie independiente.* Por ej. en RMN no se diferenciarán dos especies que se intercambien muy rápidamente.
- Tiempo total del experimento en el que se observa la especie.* En un experimento de difracción, cada fotón ve una molécula congelada (ver punto a). Pero el experimento acumula datos de muchos fotones, cada uno de los cuales ve la molécula en un estado vibratorio distinto, obteniéndose una distribución de

longitudes para cada enlace.

Tabla 0.3. Escalas de tiempo asociadas con algunas técnicas espectroscópicas

Técnica	Energía del estado excitado (hz)	Tiempo de relajación típico (s)	Ancho de línea típico (hz)
RMN (disolución)	10^8	10	10^{-1}
RSE (disolución)	10^{10}	10^{-5}	10^5
Espectroscopía rotacional (gas)	10^{11}	10^{-4}	10^4
Espectroscopía vibracional (gas)	10^{14}	10^{-8}	10^8
Espectroscopía electrónica (disolución)	10^{16}	10^{-15}	10^{15}
Mössbauer (sólido)	10^{19}	10^{-8}	10^8

Reglas de selección. No todas las transiciones entre niveles cuánticos son posibles. Las reglas de selección nos indican cuáles están permitidas y cuáles están prohibidas. Por ejemplo, un modo de vibración de una molécula no puede absorber una radiación infrarroja si la vibración no produce oscilaciones en el momento dipolar. Esta es una *regla de selección global*, ya que se refiere a una propiedad global de la molécula y expresa la necesidad de que la molécula tenga algún mecanismo de interacción con el campo electromagnético. Las *reglas de selección específicas* se refieren a los cambios posibles en los números cuánticos que caracterizan el sistema. Por ejemplo, sólo son posibles transiciones electrónicas que conserven la multiplicidad de espín. Muchas de estas reglas se pueden entender en el marco de la conservación del momento angular.