Resonancia Magnética Nuclear en Química Orgánica. Teoría y Aplicaciones

PROGRAMA

Interacción del spin nuclear con un campo magnético

Aspectos básicos de la descripción mecano-cuántica del fenómeno de RMN. El modelo vectorial y sus limitaciones. Precesión y frecuencia de Larmor. Magnetización macroscópica y microscópica. Relajación de un sistema de spins. La señal de RMN.

Técnicas operativas y procesamiento

Componentes básicos de un espectrómetro de RMN. Dominios de tiempo y frecuencia. Excitación con pulsos de RF. Detección de la señal: condición de Nyquist, sobremuestreo y filtrado digital. Procesamiento de datos: Transformación de Fourier, métodos “no-Fourier” de reconstrucción, predicción lineal, funciones de pesado y apodización. Corrección de fase.

Técnicas de RMN en una dimensión

El experimento de un pulso: optimización de la sensibilidad, mediciones cuantitativas. Desacoplamiento de spins: sistemas homonucleares y heteronucleares. Efecto Overhauser Nuclear (NOE), medición mediante espectros NOE-diferencia. Secuencias de pulsos simples: inversión-recuperación y ecos de spin. Ecos modulados por J, experimento APT. Gradientes de campo pulsados. Relajación en el sistema de coordenadas rotante, ROE, “Spin-lock”.

Transferencia de polarización

Niveles de energía y poblaciones en sistemas heteronucleares. Transferencias de polarización selectiva y no selectiva: INEPT, INEPT reenfocado, DEPT. Coherencias cuánticas: órdenes de coherencia, coherencias observables, efecto de pulsos de RF y gradientes pulsados en las coherencias, selección de coherencias. Caminos de transferencia de coherencia.

Técnicas de RMN en dos o más dimensiones

Separación de información en varias dimensiones de frecuencia. Codificación de información en la señal de RMN. Experimentos 2D J-resueltos. Etapas de un experimento de RMN 2D. Transformación de Fourier en 2 dimensiones. Métodos de procesamiento “no-Fourier”: entropía máxima, covarianza. Detección de la señal, cuadratura en la dimensión indirecta (F1). Espectros en modo magnitud y con información de fase. Procesamiento de datos: funciones de pesado, predicción lineal en la dimensión F1, corrección de fase, eliminación de “ruido t1”. Experimentos de RMN con 3 dimensiones de frecuencia (RMN 3D). Muestreo no uniforme (NUS).

Correlación a través de enlaces

Correlación en sistemas homonucleares. El experimento COSY, coherencias y transferencia de coherencia. Selección por ciclos de fase y por gradientes de campo pulsados. Variantes de COSY: COSY- β , COSY-Relay, intensificación de correlaciones por J pequeños. Incorporación de filtros cuánticos: DQF-COSY, TQF COSY, aplicación al análisis de multipletes complejos. Secuencia TOCSY. Correlación homonuclear de núcleos poco abundantes (^{13}C - ^{13}C), secuencias INADQUATE y ADEQUATE. Aplicaciones.

Correlación en sistemas heteronucleares. Detección directa e inversa. Correlación H-X a través de un enlace: secuencias HSQC y HMQC. Correlación H-X a través de varios enlaces: HMBC. Correlación entre núcleos distintos de H (X-Y), detección directa o a través de ^1H . Aplicaciones.

Secuencias combinadas: HSQC-COSY, HSQC-TOCSY, HSQC-NOESY, HSQC-HMBC. Métodos de covarianza indirecta. Aplicaciones.

Correlaciones a través del espacio

Efecto Overhauser Nuclear transiente. Relación con las distancias internucleares. Espectros NOESY y ROESY. Correlación por intercambio químico, espectros EXSY. Interferencias y falsas correlaciones. Supresión de coherencias de orden cero. Aplicaciones.

Difusión molecular en solución y RMN

Medición de coeficientes de difusión por RMN. Filtros de difusión en RMN, aplicaciones. Espectros DOSY. Aspectos prácticos. Aplicación en sistemas supramoleculares y en el análisis de mezclas complejas.

Métodos experimentales

Pulsos compuestos. Pulsos adiabáticos. Pulsos suaves y excitación selectiva. Supresión de líneas de solvente: presaturación, secuencias de pulsos binomiales, métodos basados en gradientes de campo pulsados, secuencia WATERGATE. Desacoplamiento de banda ancha, secuencias WALTZ y GARP.

Bibliografía

- Spin Dynamics. Basics of Nuclear Magnetic Resonance. 2nd Ed., M. H. Levitt. J. Wiley & Sons, 2008
- High Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry. 3ra Ed., T. D. W. Claridge Ed.. Elsevier, 2016
- Understanding NMR Spectroscopy. 2nd Ed., J. Keeler, J. Wiley & Sons, 2010
- Nuclear Magnetic Resonance. An Introduction to Principles, Applications and Experimental Methods. J. B. Lambert, E. P. Mazzola. Pearson, Prentice Hall, 2004