

TÓPICOS EN RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

CARRERA: Licenciatura en Ciencias Químicas

CODIGO:

PUNTAJE: 3 Puntos (Posgrado)

CARÁCTER DE LA MATERIA: Optativa

DURACIÓN: Cuatrimestral

HORAS DE CLASES: Total: 60 horas.

ASIGNATURAS CORRELATIVAS:

PROGRAMA

TRATAMIENTO CUÁNTICO DE LOS EXPERIMENTOS DE PULSOS. Representación matricial de autofunciones de espín y operadores asociados. Operadores de transformación. Operadores de rotación. Descripción de sistemas mediante operadores densidad. Sistema de uno y varios espines. Poblaciones y coherencias. Interacción del sistema de espines con campos electromagnéticos. Operadores de pulso. Pulsos compuestos. Cálculos de matrices densidad y magnetización observable para secuencias de pulsos básicas. SpinLock: Implementación.

PROCESOS DE RELAJACIÓN DE ESPINES NUCLEARES: Relajación longitudinal y transversal. Tiempos de relajación. Mecanismos de relajación. Tratamiento de Redfield. Interacción dipolar. Tiempos de correlación. Influencia del tiempo de correlación sobre T1 y T2. Relación con las características moleculares. Relajación cuadrupolar. Interacción escalar. Medición de T1: método de inversión-recuperación. Medición de T2: ecos de spin. Relajación cruzada: efecto Overhauser nuclear. NOEs positivos y negativos: relación con los mecanismos de relajación predominantes y las características moleculares. Relación del NOE con el tiempo de correlación. Relación entre NOE y distancia interatómica. Cuantificación del NOE. Espectros NOE-difference.

TRANSFERENCIA DE POLARIZACIÓN. Inversión selectiva de poblaciones. Transferencia selectiva de polarización. Transferencia no selectiva: secuencias INEPT e INEPT reenfocado. Secuencia DEPT. Coherencias cuánticas múltiples. Secuencias de pulsos para generar y seleccionar coherencias cuánticas de distinto orden. Espectros de correlación a través de coherencias cuánticas múltiples. Secuencia INADEQUATE.

RESONANCIA MAGNÉTICA BIDIMENSIONAL. Dimensiones F1 y F2. Origen de la dimensión F1. Transformación de Fourier en dos dimensiones. Distinto tipo de señales: señales diagonales, axiales y de correlación. Clasificación de los diferentes tipos de experimentos RMN 2D. Detección de un espectro 2D. Detección en cuadratura en la dimensión F1. Espectros de valor absoluto. Espectros sensibles a la fase. Método de Redfield (TPPI). Ruido en RMN 2D: simetrización de espectros.

EXPERIMENTOS DE RMN BIDIMENSIONAL. Transmisión de la información mediante pulsos. Espectros de correlación heteronuclear con detección directa: secuencias HETCOR y COLOC. Espectros de correlación heteronuclear con detección inversa: secuencias HMQC y HSQC. Ejemplos. BIRDHMQC y COSY X-H para correlación con núcleos X abundantes (³¹P). Correlación heteronuclear a larga distancia mediante detección inversa: secuencia HMBC. Espectros de Correlación

Homonuclear: COSY. Espines activos y pasivos. COSY 45. COSY alarga distancia. COSY Sensible a la fase. Ciclado de fases. Filtros cuánticos. DQ-COSY. Espectros de correlación total: secuencia TOCSY. Espectros de Correlación por NOE: Secuencia NOESY. Influencia del tiempo de mezcla. NOE en el sistema rotante: experimento ROESY. Gradientes de campo en RMN. Implementación. Descripción y propiedades de los gradientes de campo. Giro de fase: dependencia con el orden de coherencia y constante magnetogónica. Reenfoco por gradientes opuestos. Variantes sensibles a la fase.

APLICACIONES DE RMN EN QUÍMICA BIOORGÁNICA. Elucidación estructural de compuestos orgánicos. Asignación de señales en espectros de RMN. Aplicación a problemas estereoquímicos, Adquisición y procesamiento de espectros. Elección de parámetros experimentales.

BIBLIOGRAFÍA

Spin Dynamics. M.H. Levitt. Second Edition. 2008, John Wiley & Sons, Ltd.

NMR Spectroscopy Explained: Simplified Theory, Applications and Examples for Organic Chemistry and Structural Biology. N. E. Jacobsen. 2007, John Wiley & Sons, Ltd.

Essential Practical NMR for Organic Chemistry. S. A. Richards y J. C. Hollerton. 2011, John Wiley & Sons, Ltd.

NMR – From Spectra to Structures: An Experimental Approach. T.N. Mitchell y B. Costisella. 2007, Springer-Verlag.

Organic Structure Determination using 2-D NMR Spectroscopy. J.H. Simpson. 2008, Elsevier Inc.