



 Universitat de Barcelona



Unitat de RMN

Tema 11


Introducció a los experiments de 2D


 Universitat de Barcelona


Determinación estructural por RMN

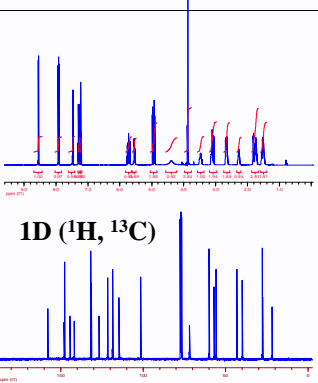
$C_{20}H_{24}N_2O_2$

MW: 324,42



Experimentos RMN



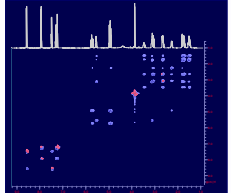


1D (1H , ^{13}C)

2D

1H - 1H

1H - ^{13}C



Unitat de RMN Centres Científics i Tecnològics

Aplicación en Biomacromoléculas

U B Universitat de Barcelona

Muestra
 $^{15}\text{N}/^{13}\text{C}/^2\text{H}$

Estructura 3D

Unitat de RMN Centres Científics i Tecnològics

Exp 1D

U B Universitat de Barcelona


Exp 1D

Tiempo de adquisición FT

B_0 M_z B_1 M_y M_x e^{-t/T_2}

- En función de la intensidad y duración del pulso, el ángulo de la rotación cambia.
- Un pulso de 90° (x) sitúa la magnetización M_z en el eje $-y$

Unitat de RMN Centres Científics i Tecnològics


Información que se puede obtener por RMN 

Parámetros observables

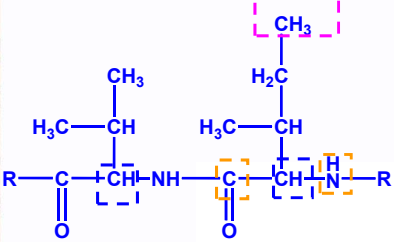
- ❑ Desplazamientos químicos
- ❑ Constantes de acoplamiento
 - Ángulos diedros
 - Transferencia de magnetización en exp de correlación
- *Tiempos de relajación*
- *Noe (relajación cruzada)*
- *Intercambio*
- *Acoplamientos dipolares residuales*
-

DETERMINACIÓN DE ESTRUCTURAS

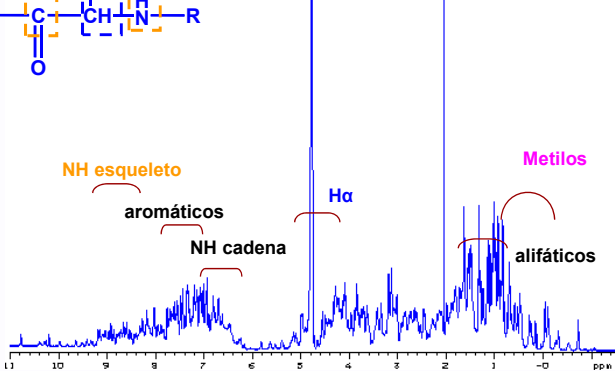
Unitat de RMN Centres Científics i Tecnològics

Espectros 1D 

Desplazamientos Químicos

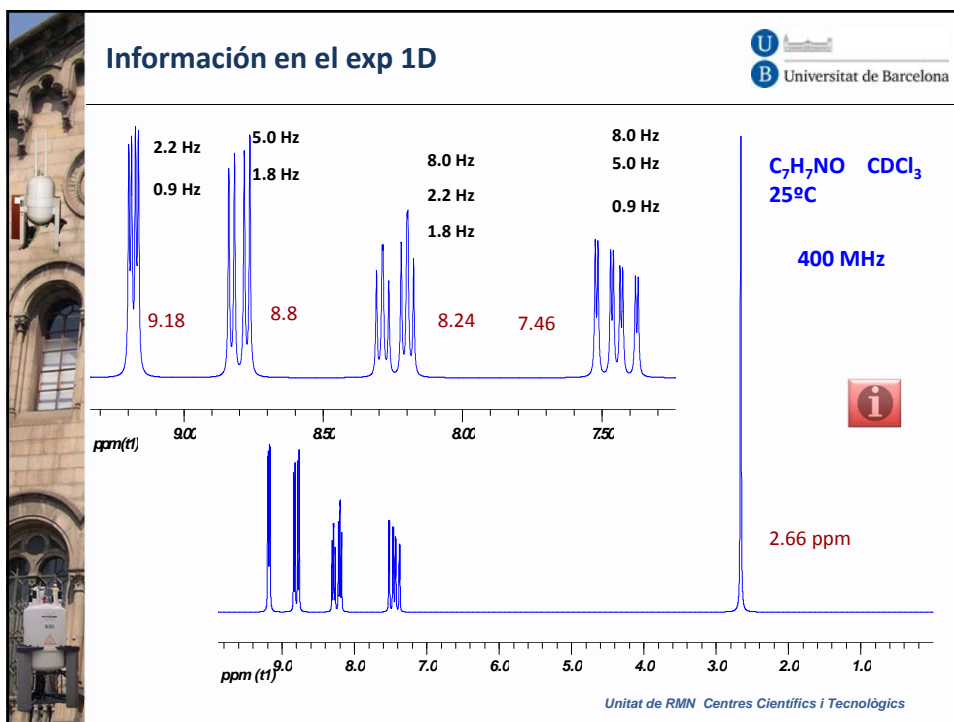
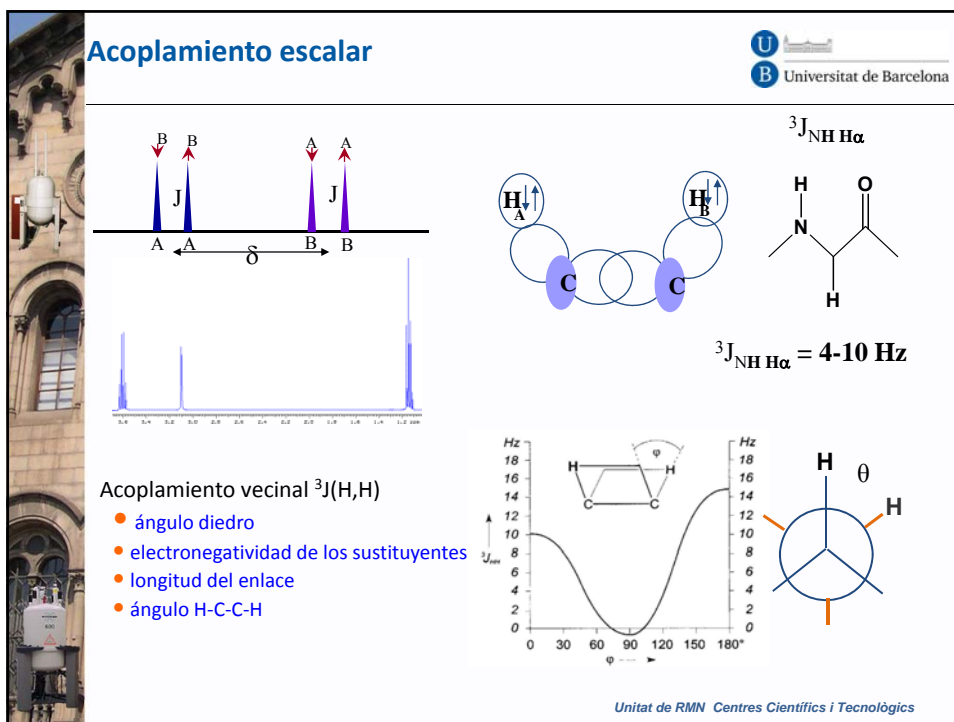


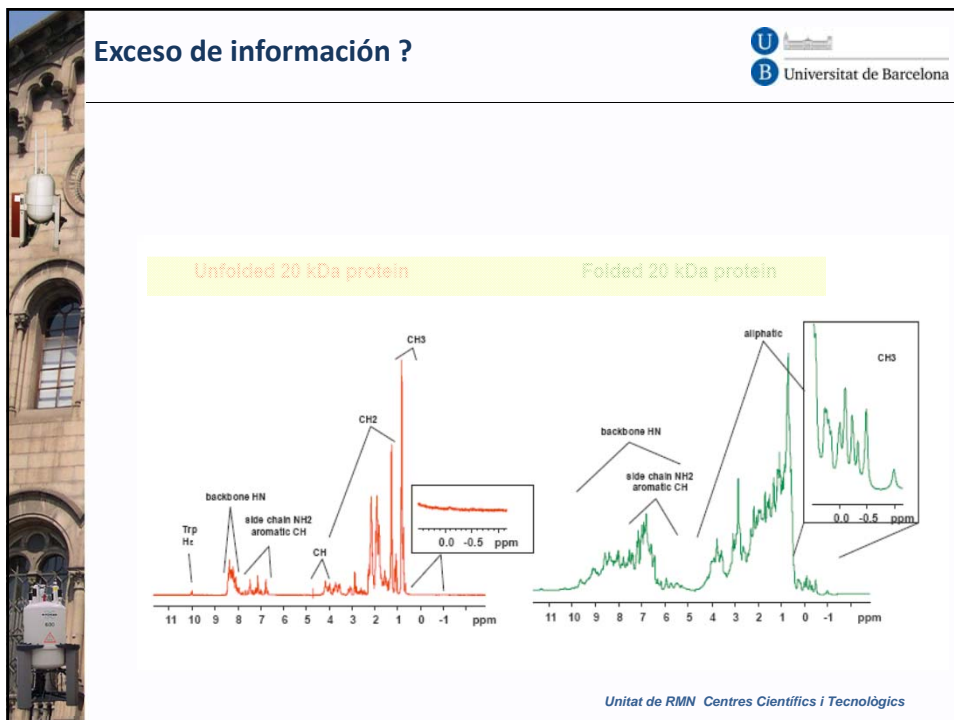
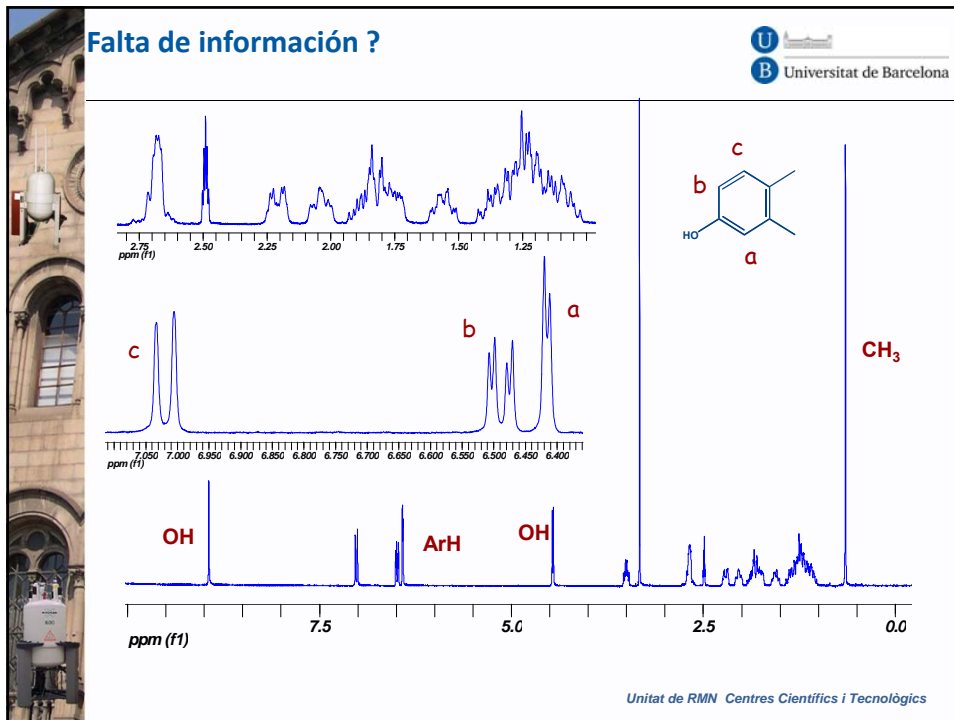
Chemical structure showing a dipeptide backbone with methyl groups (CH₃) highlighted in pink and yellow boxes. The structure is: R-C(=O)-CH(CH₃)-NH-C(=O)-CH(CH₃)-NH-R.

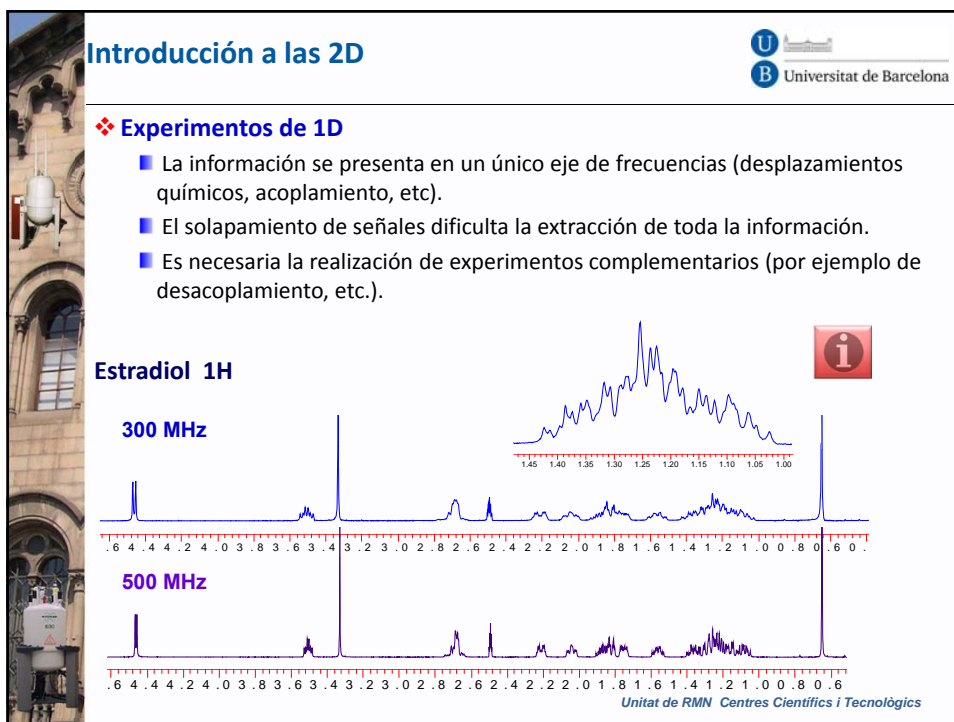
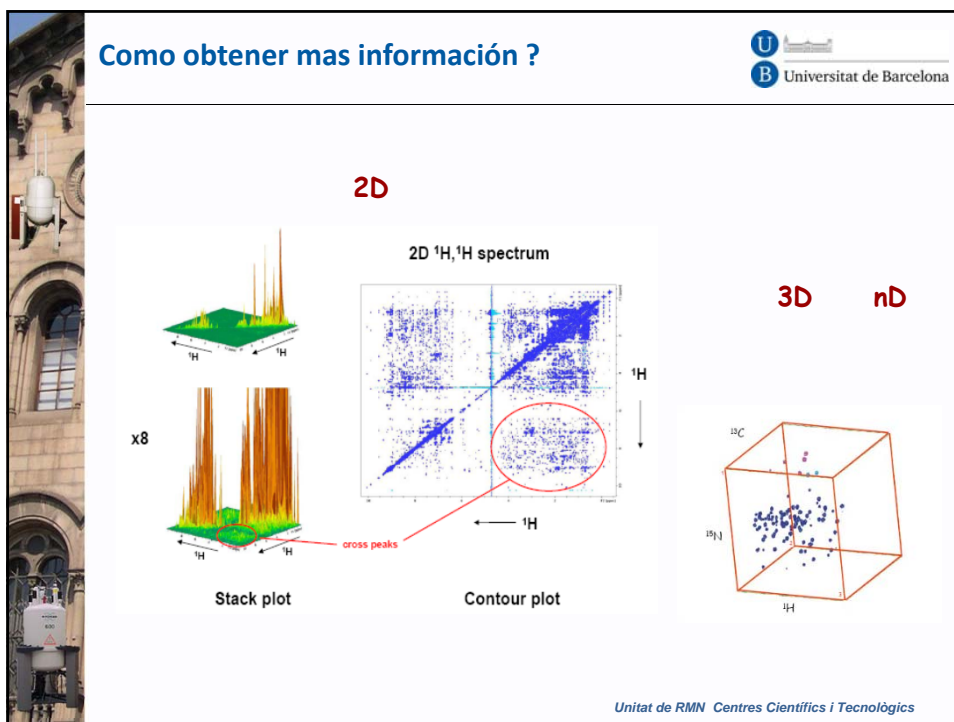


1D NMR spectrum showing chemical shifts (ppm) on the x-axis. Key peaks are labeled: NH esqueleto (around 7-10 ppm), aromáticos (around 7-8 ppm), NH cadena (around 6-7 ppm), H α (around 4-5 ppm), Metilos (around 1-2 ppm), and alifáticos (around 0-1 ppm).


Unitat de RMN Centres Científics i Tecnològics





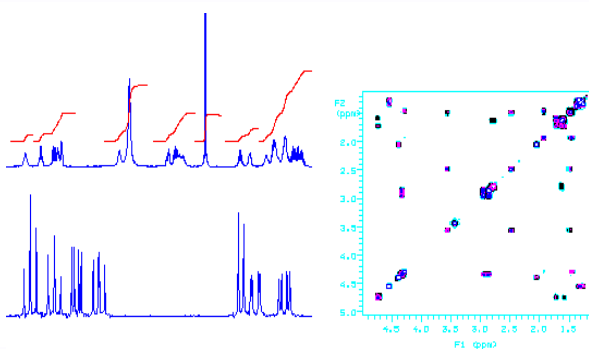


Experimentos de 2D




❖ Experimentos de 2D

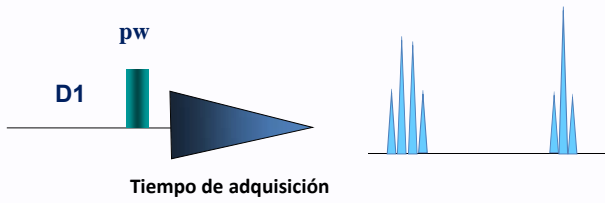
- La información está contenida en dos ejes de frecuencia (F1 y F2).
- Los problemas de solapamiento son menores
- Es posible obtener toda la información de una propiedad en un único experimento (Cosy vs homo-desacoplamiento).



Unitat de RMN Centres Científics i Tecnològics

Esquema de un experimento de 1D





Tiempo de adquisición

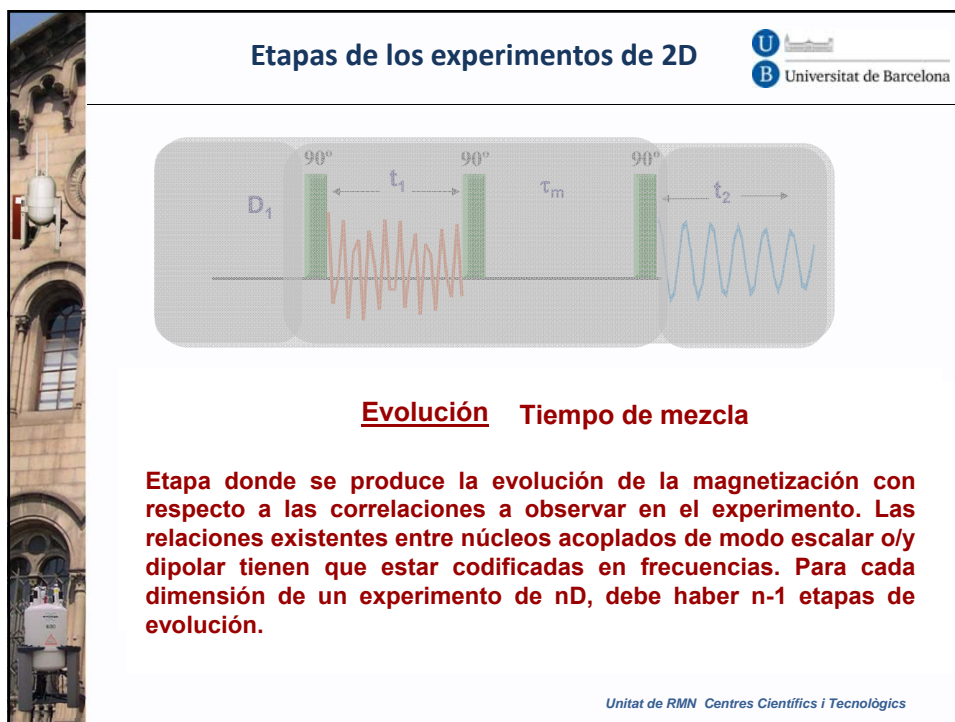
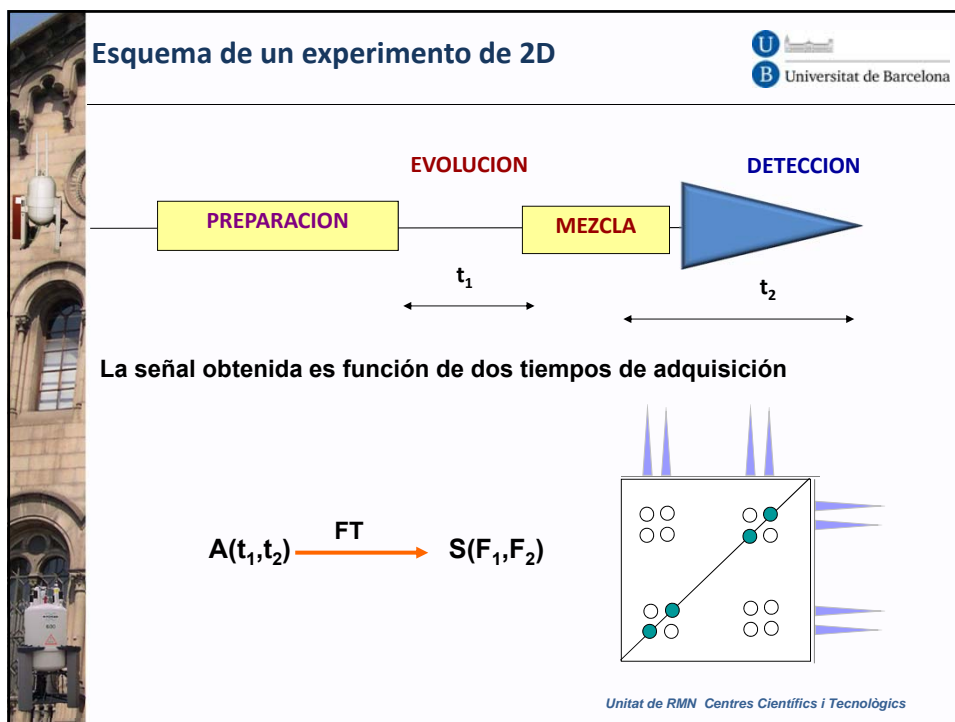
Tiempo de espera D1 → posibilita la relajación

Pulso de RF → excitación de todas las freq.

Tiempo de adquisición: → adquisición de la señal

$S(F_1)$ Contiene información de → **Intensidades
desplazamientos químicos
acoplamientos**

Unitat de RMN Centres Científics i Tecnològics



Secuencia Básica 2D

Universitat de Barcelona

¿Como obtener la información generada durante el tiempo de evolución?

Secuencia SEFT

Evolución de la magnetización

C13 en resonancia

$\tau=1/4J$	$\theta= 90^\circ$
$\tau=1/2J$	$\theta= 180^\circ$
$\tau=3/4J$	$\theta= 270^\circ$
$\tau=1/J$	$\theta= 360^\circ$

Unitat de RMN Centres Científics i Tecnològics

Modulación en J

Universitat de Barcelona

El resultado depende de tau y del acoplamiento H-C.

A pesar de que el espectro se adquiere con el desacoplador de ^1H activo, la señal obtenida está modulada por la constante de acoplamiento J_{CH} .

$\theta=2\pi\tau J$

$\tau=1/4J$

$\tau=1/2J$

$\tau=3/4J$

$\tau=1/J$

En la secuencia SEFT el tiempo tau es fijo y se selecciona en función del valor de J (se realizan dos experimentos $\tau=1/2J$ y $\tau=1/J$).

Muestreo de la evolución de las señales en función de J y tau

El resultado final depende de la constante de acoplamiento y de la duración del tiempo tau

Unitat de RMN Centres Científics i Tecnològics

Tiempo de evolución

U
B Universitat de Barcelona

❖ El SEFT es un experimento de 1D.
Es posible convertirlo en un experimento de 2D mediante:

La realización de una serie de experimentos con diferentes valores del tiempo tau. → la evolución de la señal.

Se obtiene una matriz con ni filas y np columnas

Unitat de RMN Centres Científics i Tecnològics

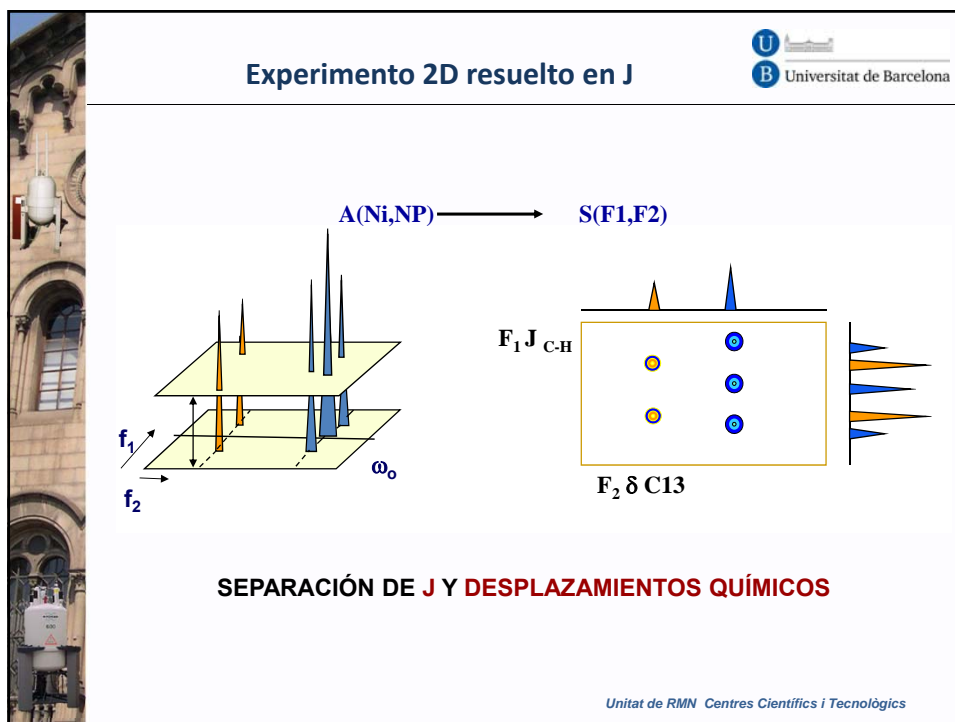
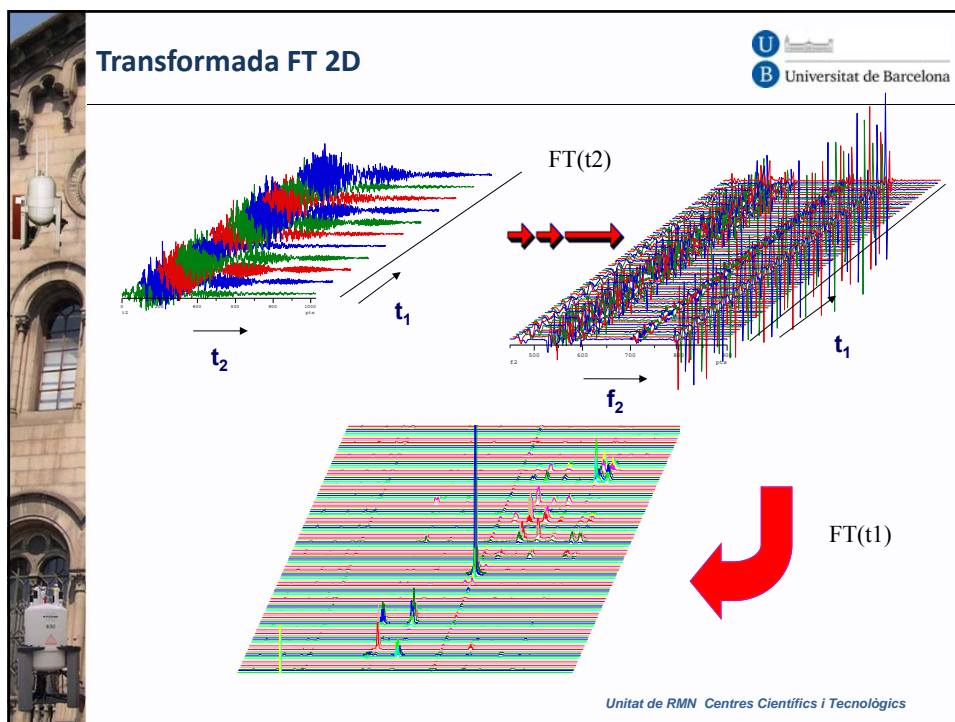
Construcción de interferogramas

U
B Universitat de Barcelona


Seleccionando un mismo punto en cada espectro se obtiene un gráfico de la oscilación de la amplitud (o fase) de la señal

El resultado es equivalente a un FID y contiene la información procedente del tiempo de evolución. La transformada según t_2 proporcionará una señal lorentziana

Unitat de RMN Centres Científics i Tecnològics



Información de los exp 2D




❖ **Los experimentos de 2D pueden proporcionar información sobre:**

- conectividades homo y heteronucleares
- desplazamientos químicos
- multiplicidad de señales, constantes de acoplamiento
- relaciones a través del espacio
- procesos dinámicos, intercambio

Unitat de RMN Centres Científics i Tecnològics

Clasificación de los experimentos de 2D



■ **2D resolv**

- Homo 2D Resolv (J_{H-H}, δ)
- 2D-J heteronuclear

■ **Correlación**

- Homocorrelación
- Heterocorrelación
- Noesy, Roesy
- Intercambio químico

COSY AV
 COSY PH
 DQFCOSY
 TOCSY



HETCOR, HETCOR LR
 HMQC, HMBC
 HSQC



NOESY
 ROESY

Unitat de RMN Centres Científics i Tecnològics

Representación 2D

U
B Universitat de Barcelona

- Mapas 3D staked plot 
- Mapas de contorno Escala de color 

Mapa de contornos 
- Trazas Trazas y proyecciones 
- Proyecciones

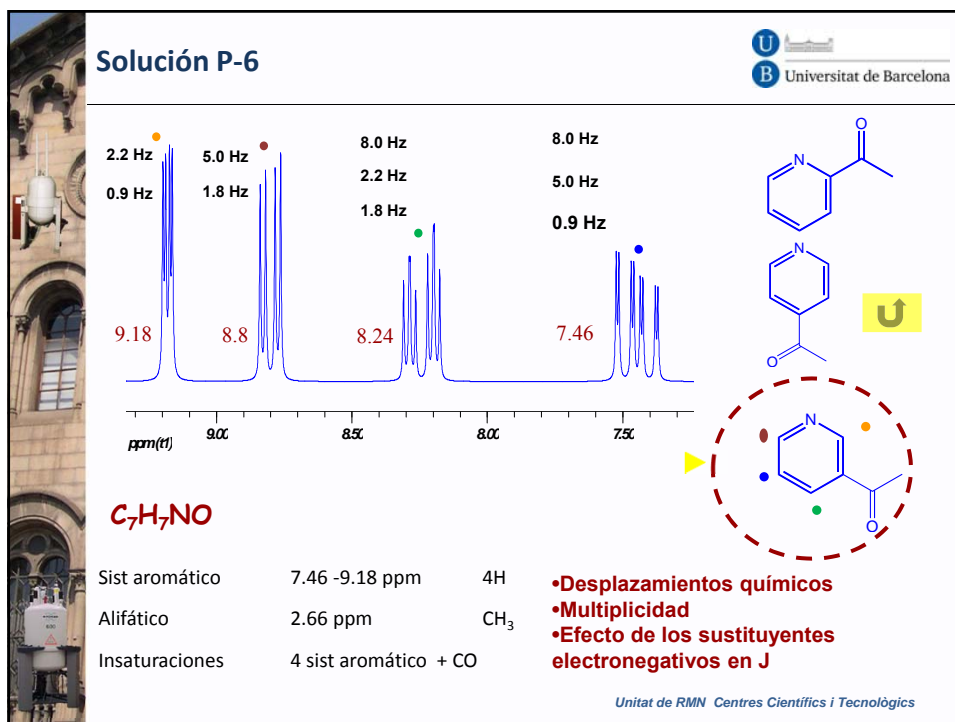
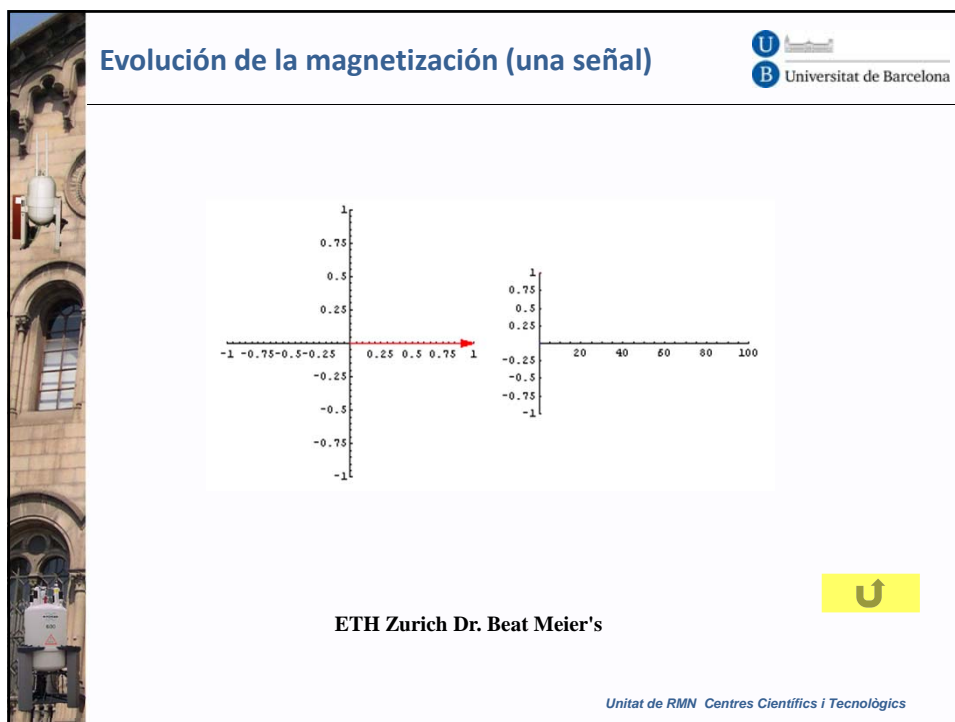
Unitat de RMN Centres Científics i Tecnològics

U
B Universitat de Barcelona

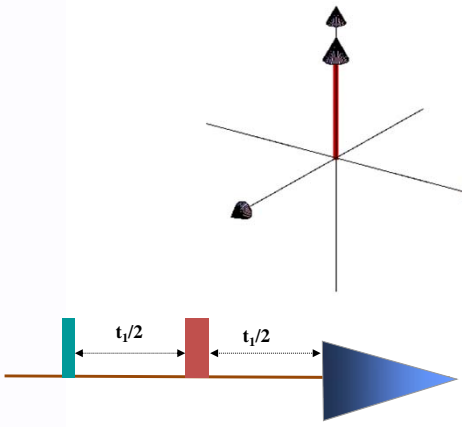


"Why, Igvog! You've invented the wheel!"

Unitat de RMN Centres Científics i Tecnològics



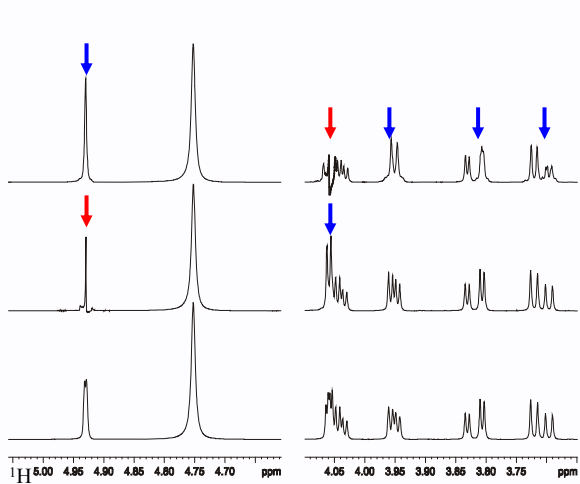
Spin-echo



ETH Zurich Dr. Beat Meier's

Unitat de RMN Centres Científics i Tecnològics

Acoplamiento escalar J y saturación selectiva



Methyl α -D-Arabinofuranoside

Desacoplador 4.05 ppm

Desacoplador 4.93 ppm

Espectro normal

5.00 4.95 4.90 4.85 4.80 4.75 4.70 ppm

4.05 4.00 3.95 3.90 3.85 3.80 3.75 ppm

Irradiación selectiva permite identificar átomos que estén acoplados hasta 3 (a veces más) enlaces covalentes.

Unitat de RMN Centres Científics i Tecnològics

