


 Universitat de Barcelona



Unitat de RMN

Tema 11

Introducción a los experimentos de 2D


 Universitat de Barcelona

Determinación estructural por RMN

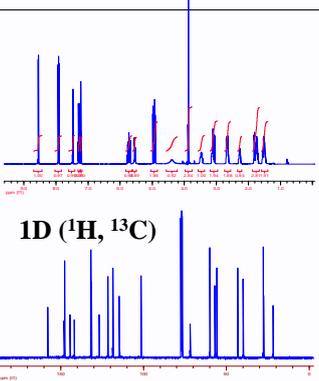
$C_{20}H_{24}N_2O_2$

MW: 324,42



Experimentos RMN



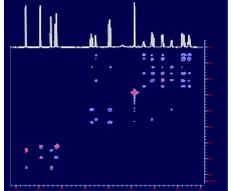


1D (1H , ^{13}C)

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

Tiempo de adquisición **FT**

B_0 M_z B_1 M_y M_x $\cos\theta$ $\sin\theta$ 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

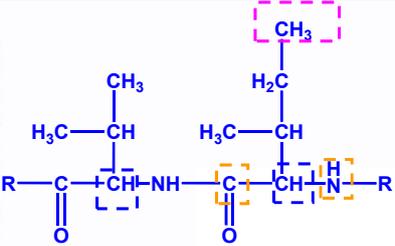
- *Tiempos de relajación*
- *Noe (relajación cruzada)*
- *Intercambio*
- *Acoplamientos dipolares residuales*
-

DETERMINACIÓN DE ESTRUCTURAS

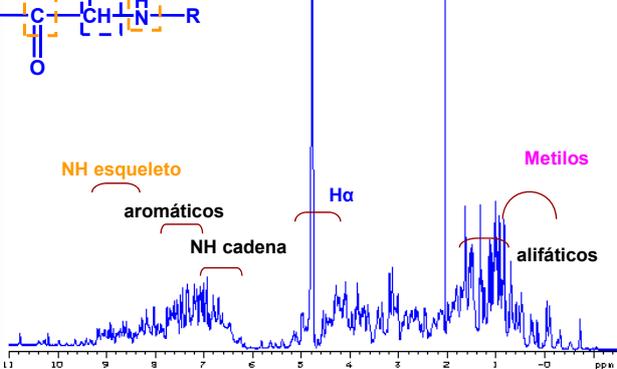
Unitat de RMN Centres Científics i Tecnològics

Espectros 1D 

Desplazamientos Químicos

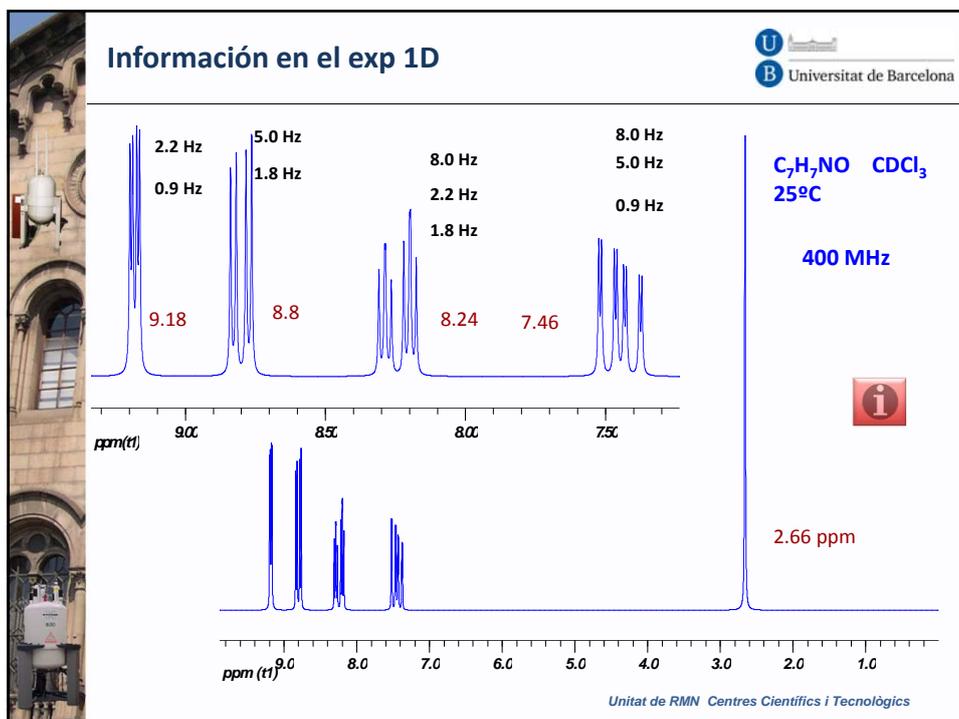
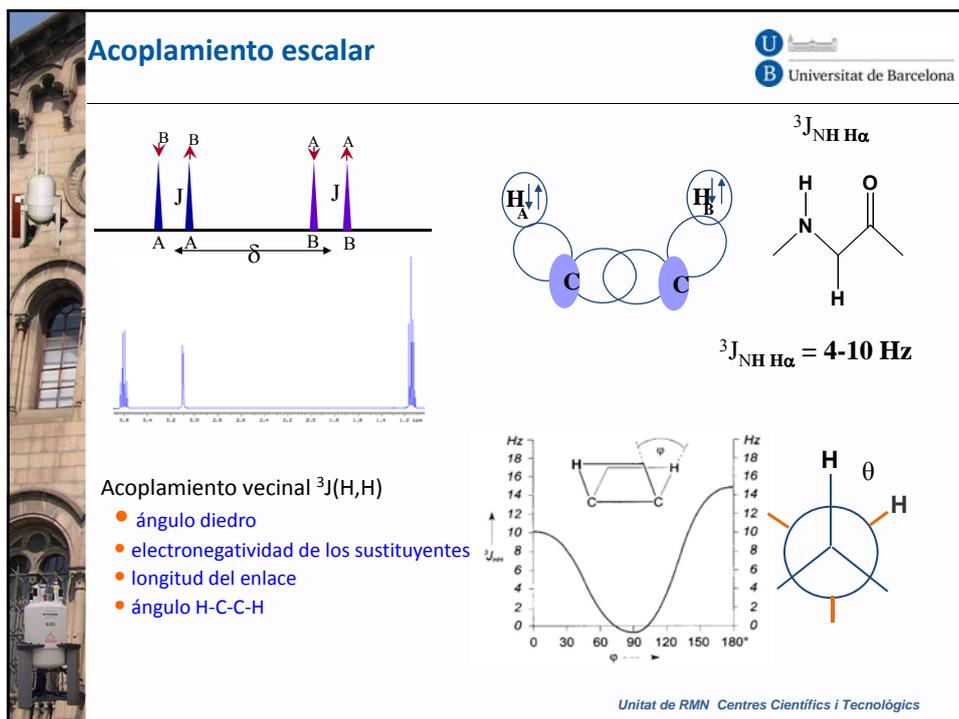


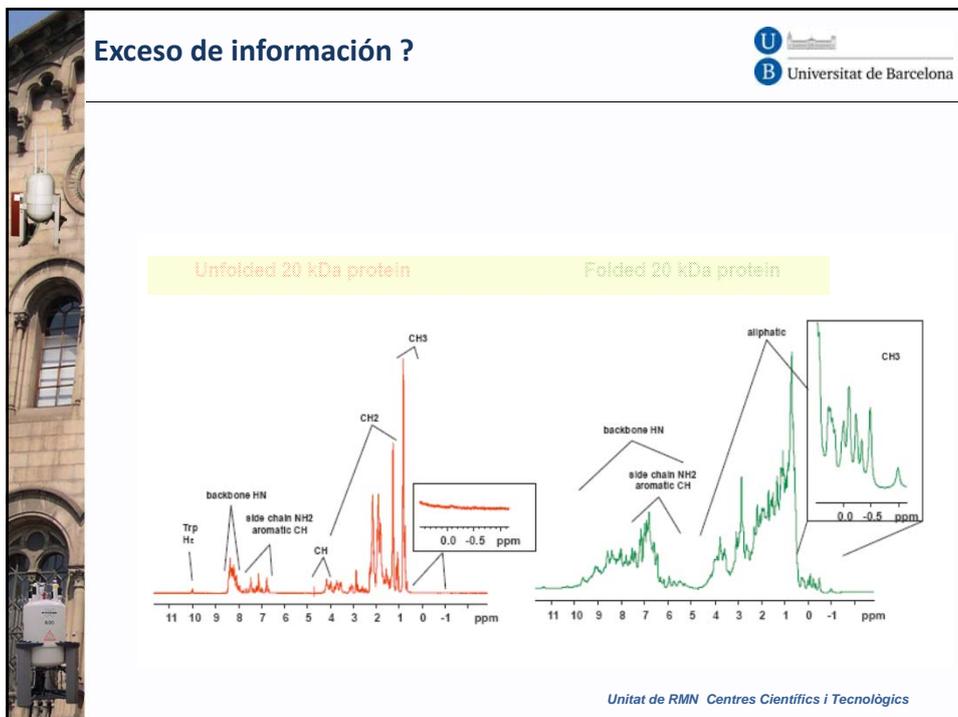
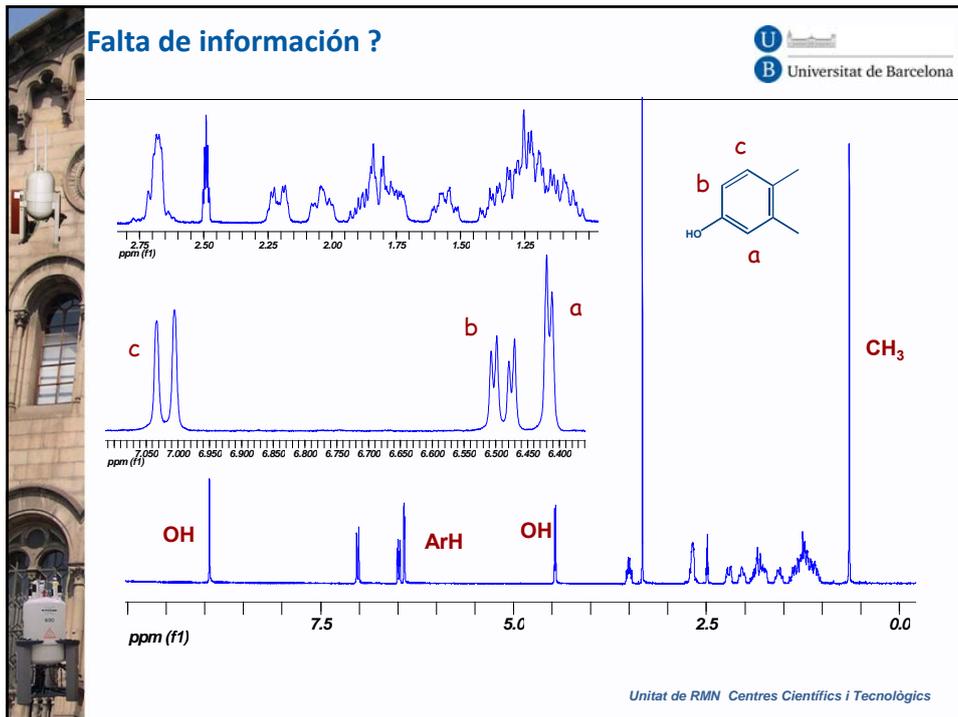
$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{N}-\text{R}$

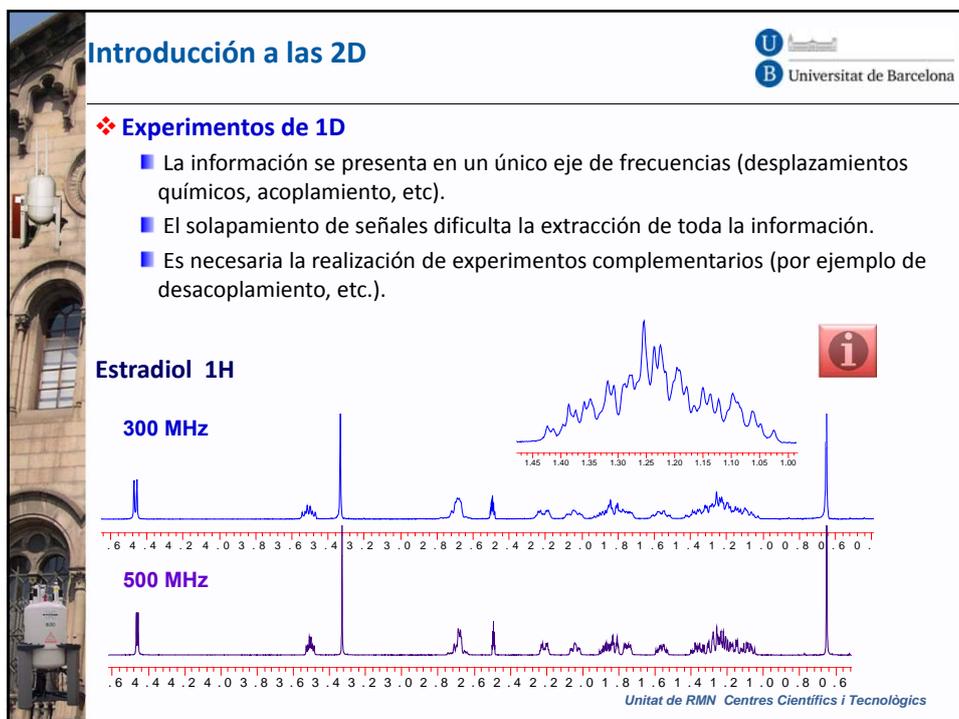
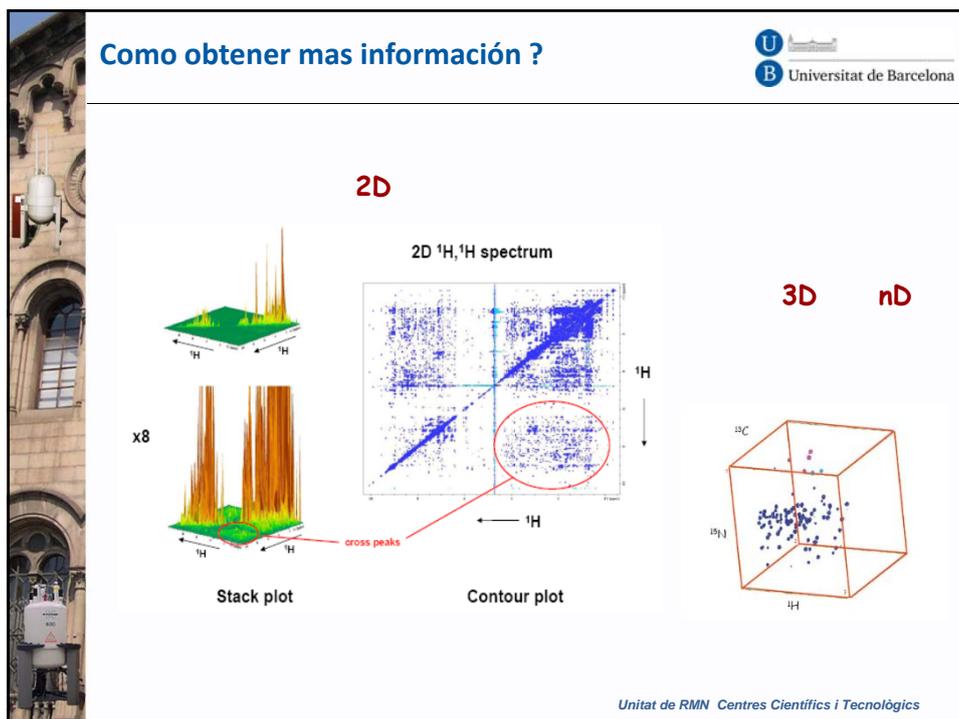


NH esqueleto
 aromáticos
 NH cadena
 H α
 Metilos
 alifáticos

Unitat de RMN Centres Científics i Tecnològics





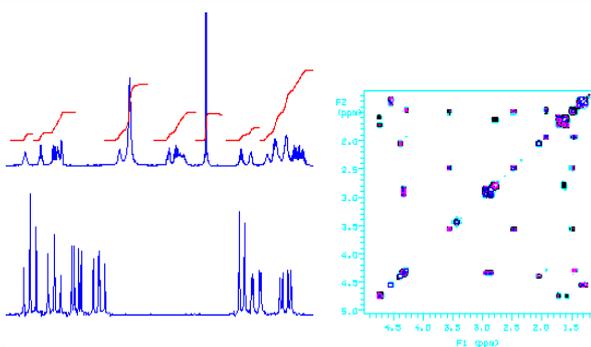


Experimentos de 2D



❖ Experimentos de 2D

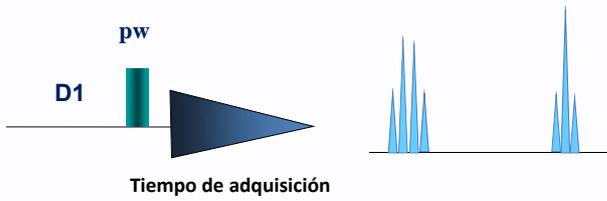
- La información está contenida en dos ejes de frecuencia (F1 y F2).
- Los problemas de solapamiento son menores
- Es posible obtener toda la información de una propiedad en un único experimento (Cosy vs homo-desacoplamiento).



Unitat de RMN Centres Científics i Tecnològics

Esquema de un experimento de 1D





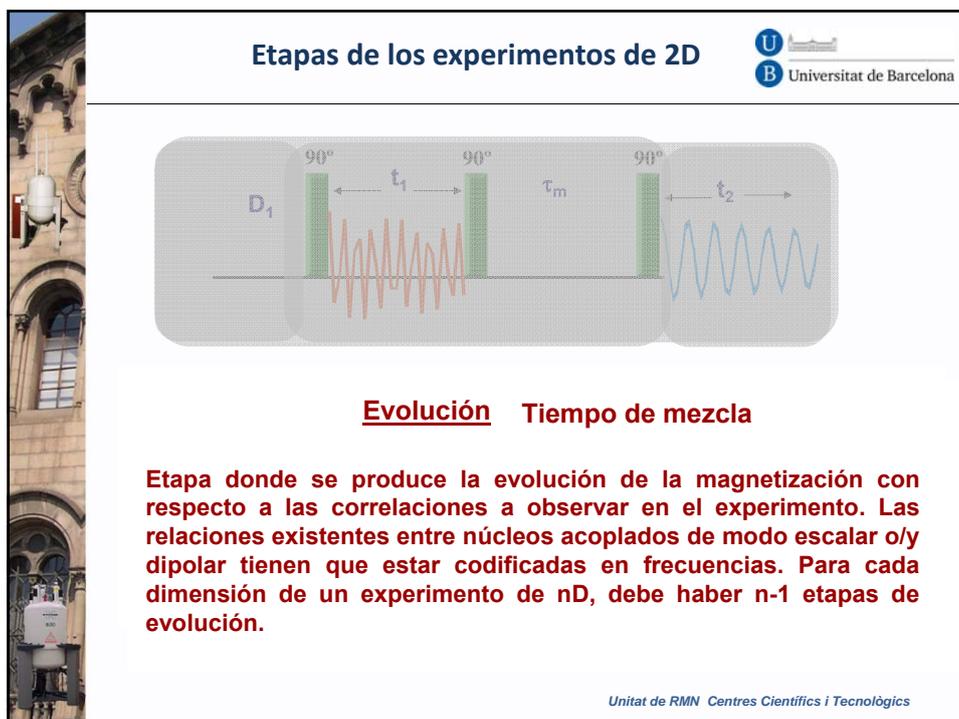
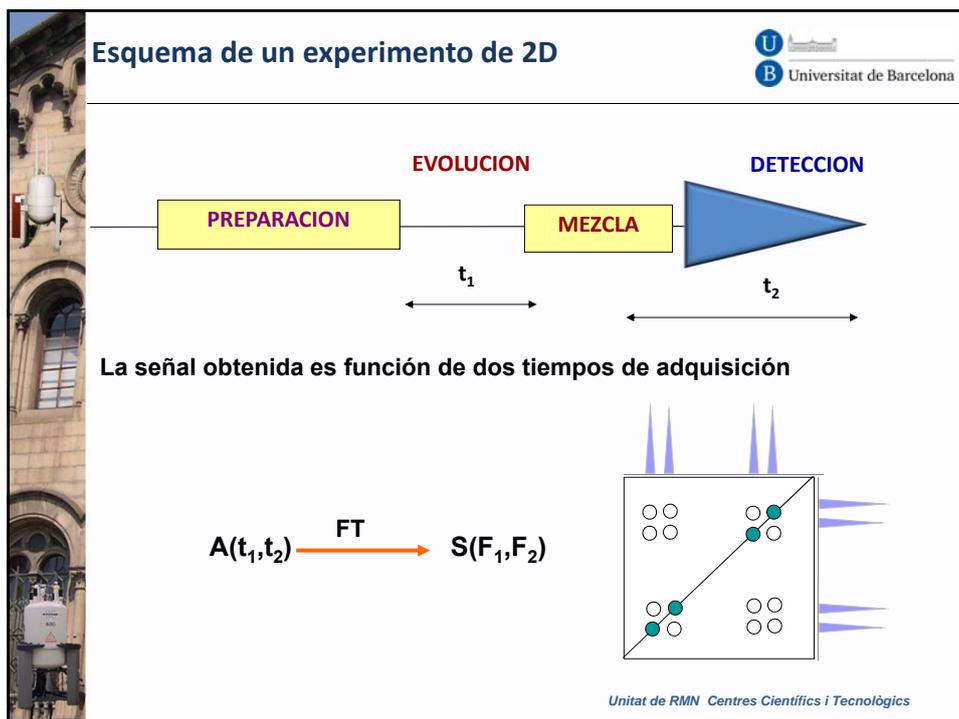
Tiempo de espera D1 → posibilita la relajación

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



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

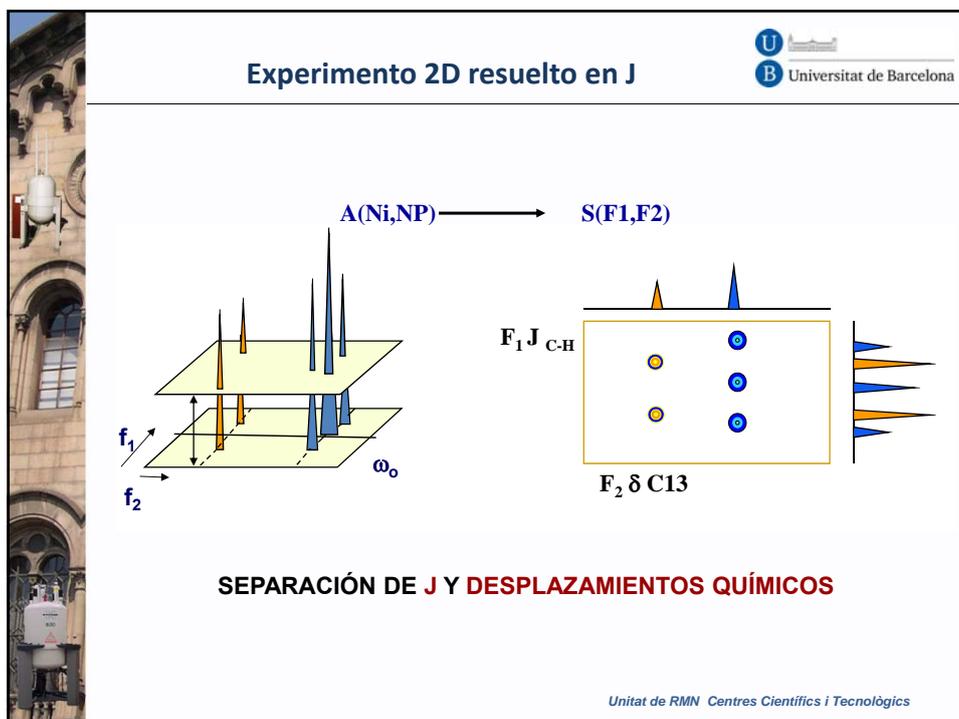
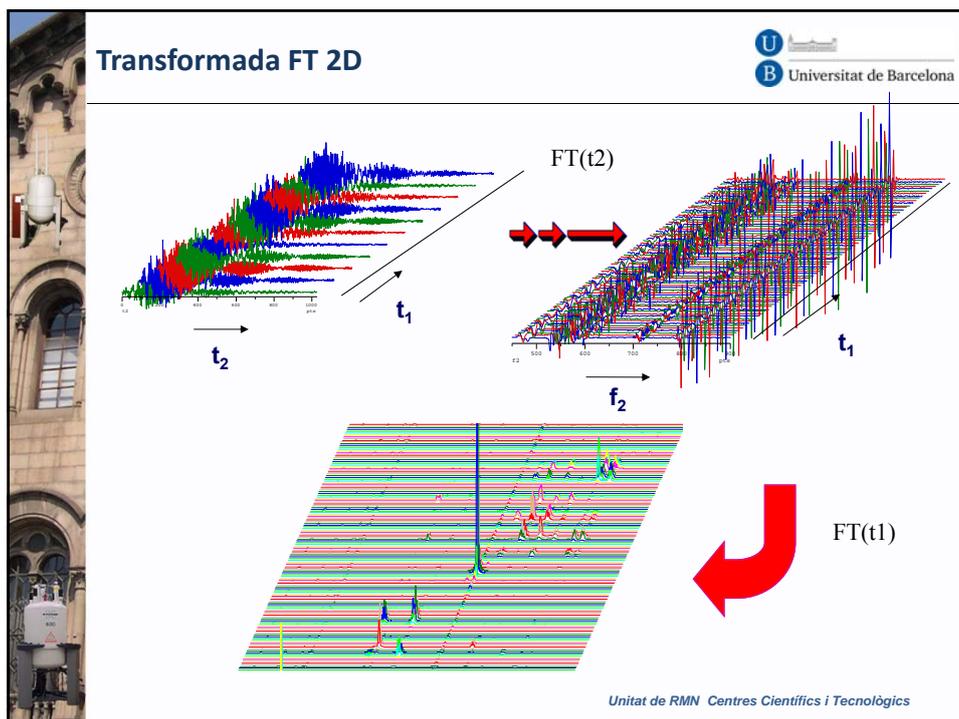
Construcción de interferogramas

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

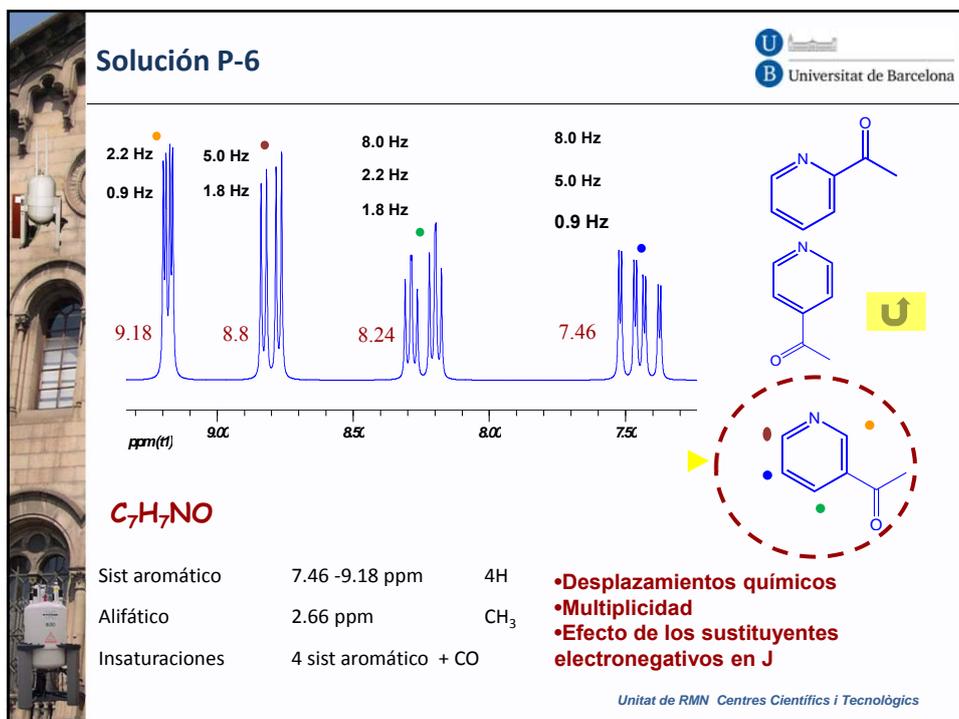
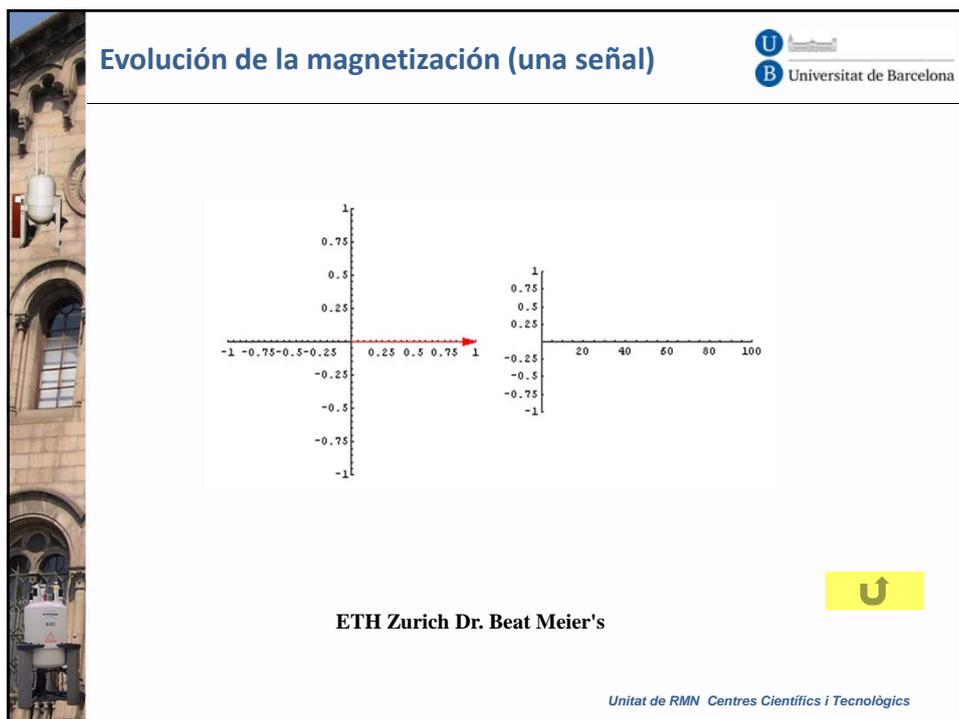
Representación 2D

U
B Universitat de Barcelona

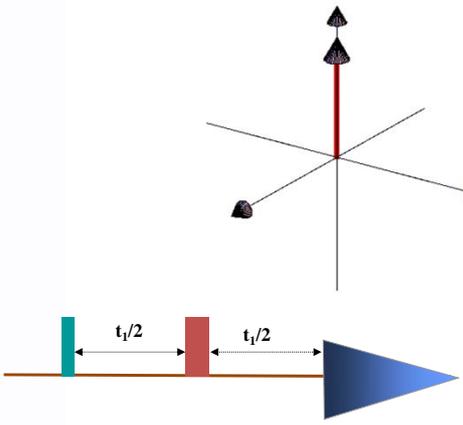


"Why, Igvog! You've invented the wheel!"

Unitat de RMN Centres Científics i Tecnològics



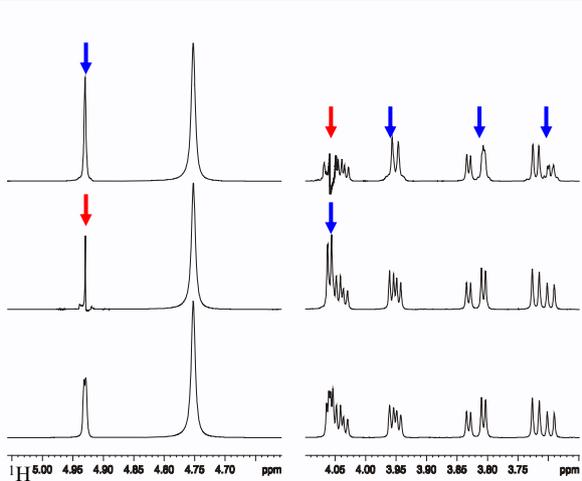
Spin-echo



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

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

Unitat de RMN Centres Científics i Tecnològics

