



## Tema 11

Introducción a los experimentos de 2D

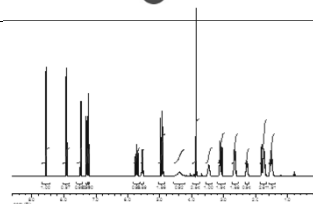


### Determinación estructural por RMN

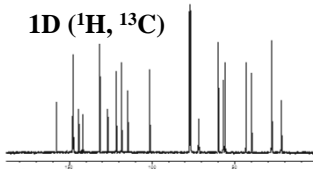


$C_{20}H_{24}N_2O_2$   
MW: 324,42

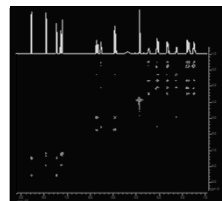
Experimentos RMN



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




2D  
 $^1H$ - $^1H$   
 $^1H$ - $^{13}C$




Unitat de RMN Centres Científics i Tecnològics

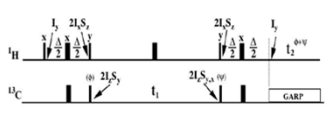


### Aplicación en Biomacromoléculas

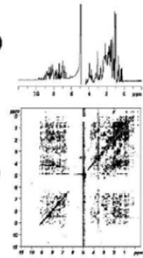




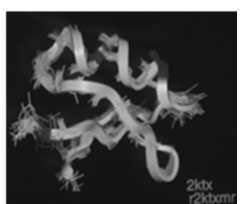
**Muestra**  
 $^{15}\text{N}/^{13}\text{C}/^2\text{H}$



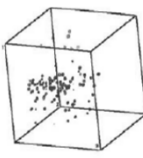
**1D**




**2D**



**Estructura 3D**





**3D**



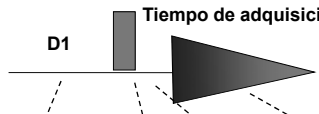
Unitat de RMN Centres Científics i Tecnològics

### Exp 1D



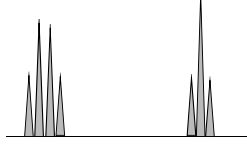


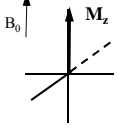
**Tiempo de adquisición**



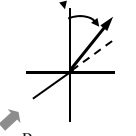
**D1**

**FT**

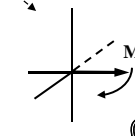




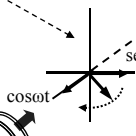
$B_0$ ,  $M_z$



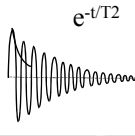
$B_1$



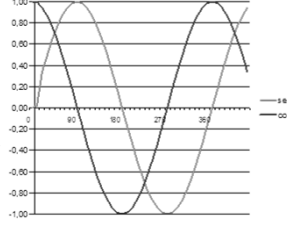
$M_y$ ,  $\cos\alpha\omega t$



$M$ ,  $\sin\alpha\omega t$




$e^{-t/T_2}$



En función de la intensidad y duración del pulso, el ángulo de la rotación cambia.

Un pulso de  $90^\circ$  ( $\alpha$ ) 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

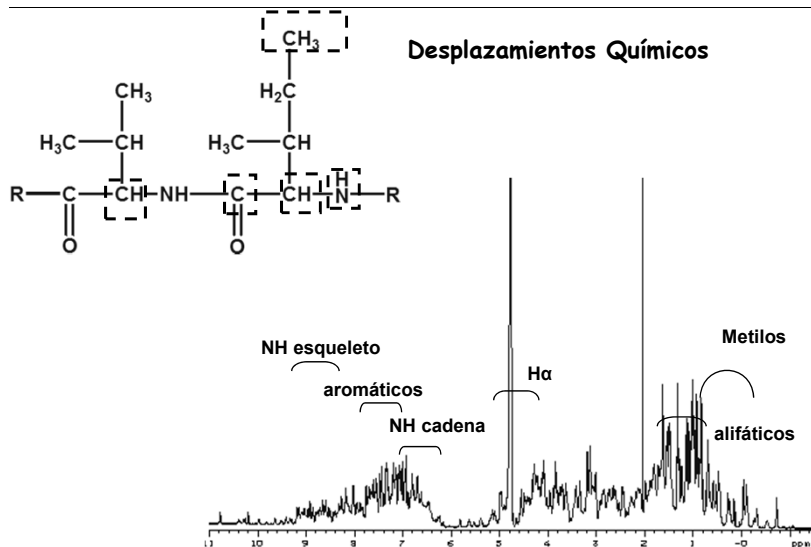
.....

Unitat de RMN Centres Científics i Tecnològics

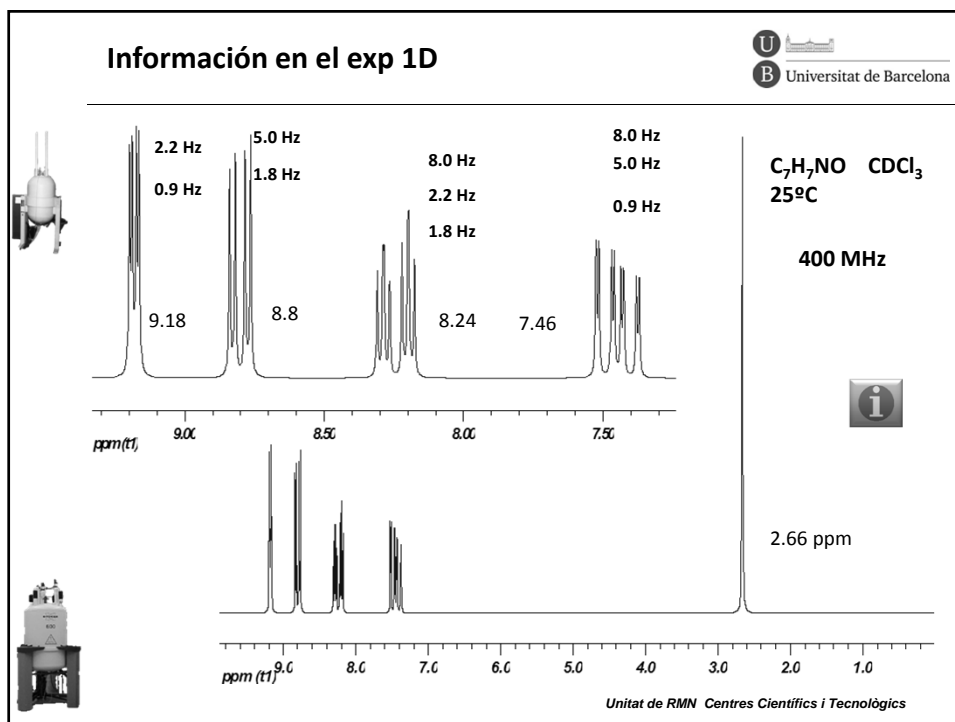
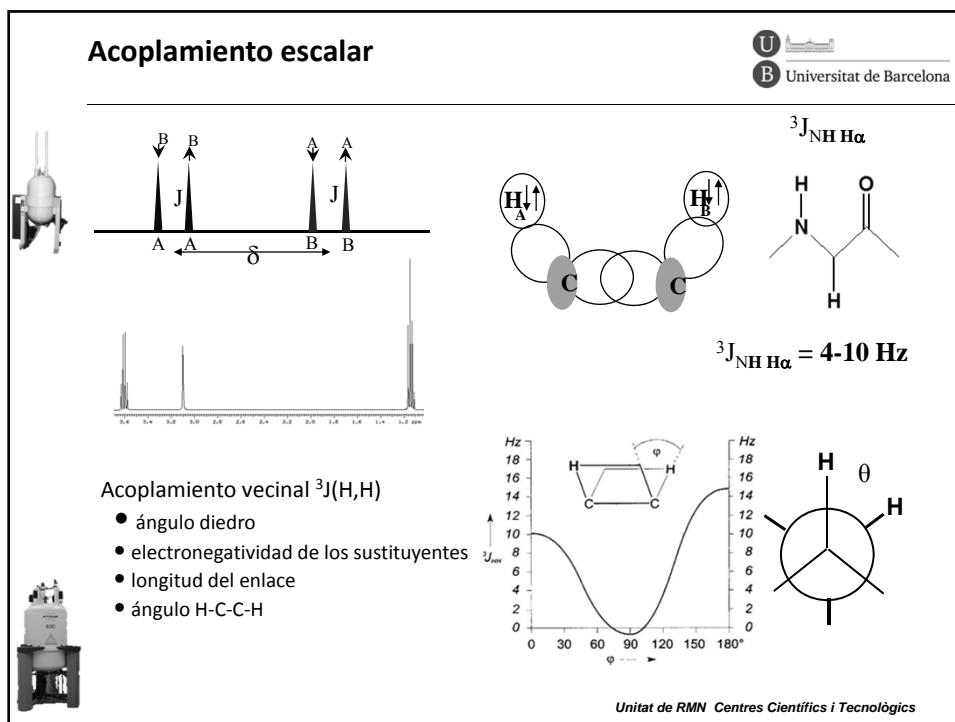
## Espectros 1D



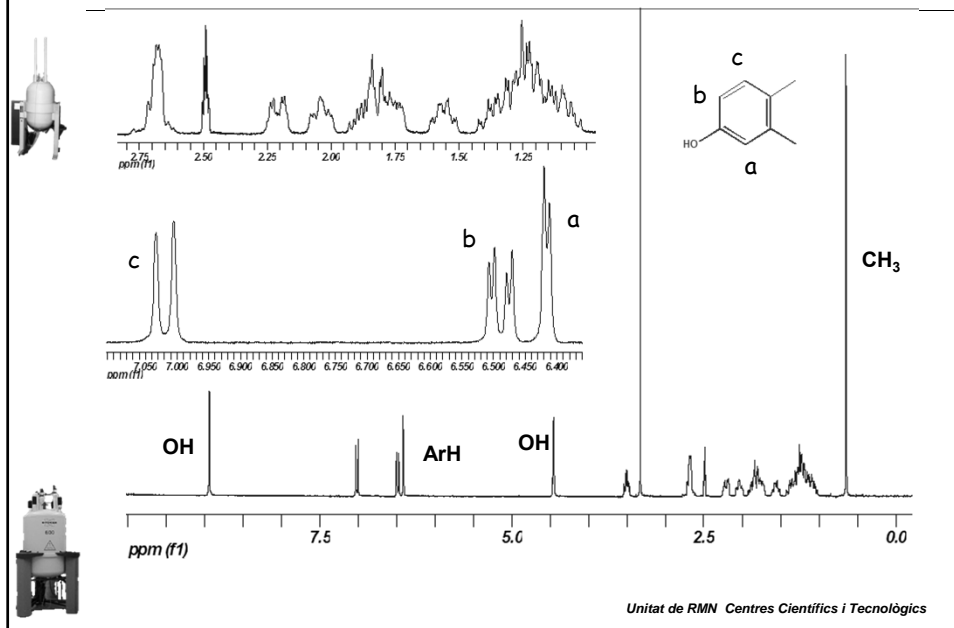
### Desplazamientos Químicos



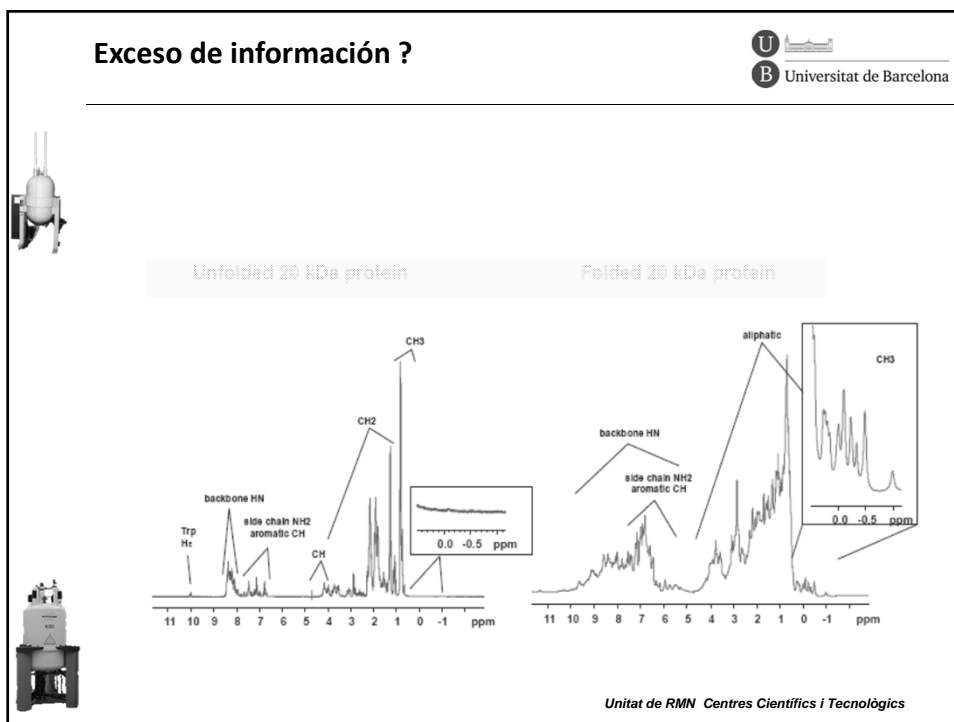
Unitat de RMN Centres Científics i Tecnològics



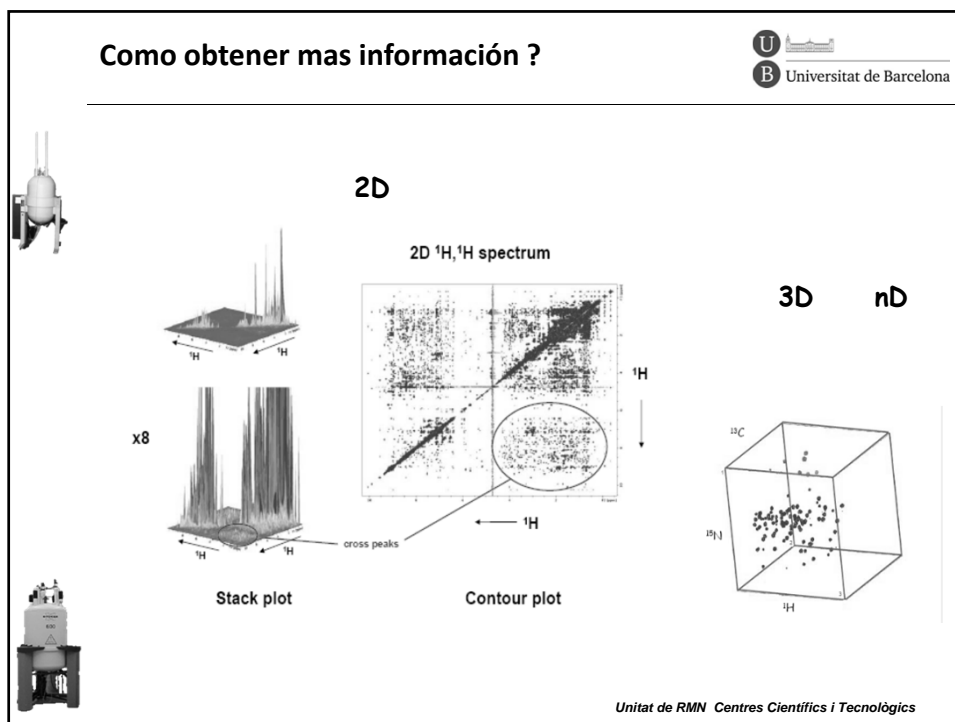
## Falta de información ?



## Exceso de información ?



## Como obtener mas información ?

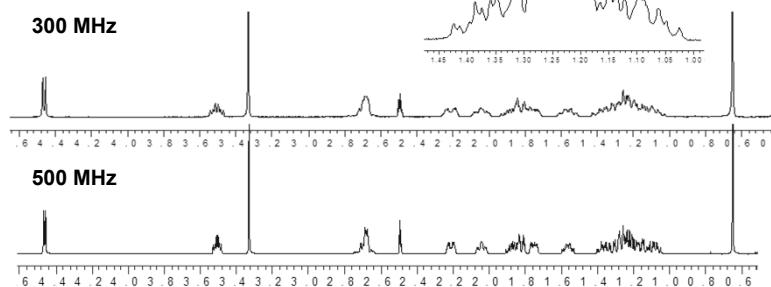


## Introducción a las 2D

### ❖ Experimentos de 1D

- La información se presenta en un único eje de frecuencias (desplazamientos químicos, acoplamiento, etc).
- El solapamiento de señales dificulta la extracción de toda la información.
- Es necesaria la realización de experimentos complementarios (por ejemplo de desacoplamiento, etc.).

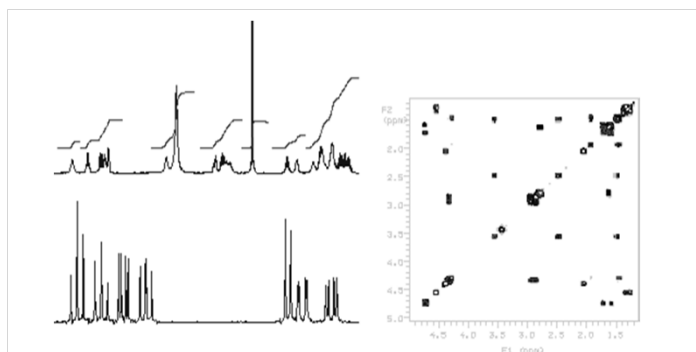
### Estradiol $^1\text{H}$



## Experimentos de 2D

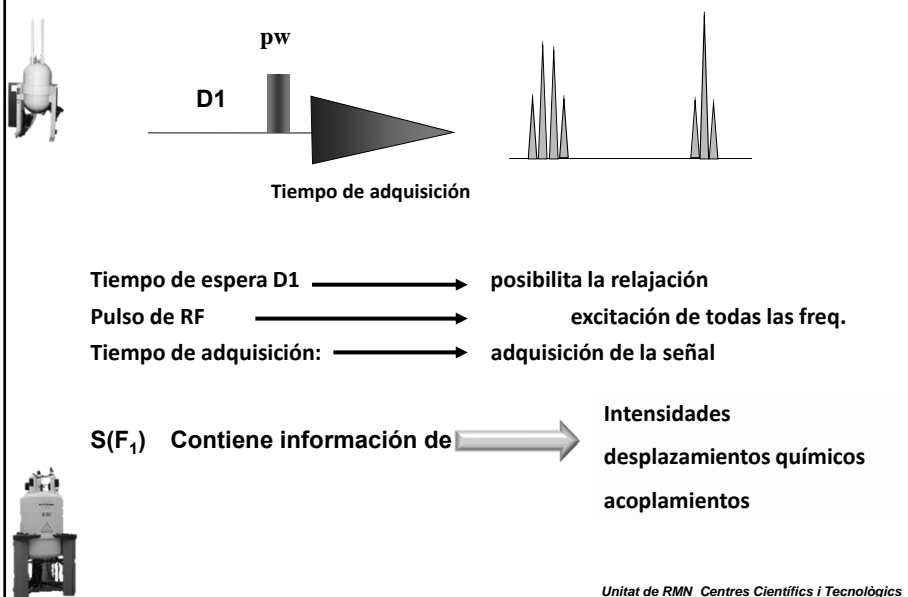
### ❖ Experimentos de 2D

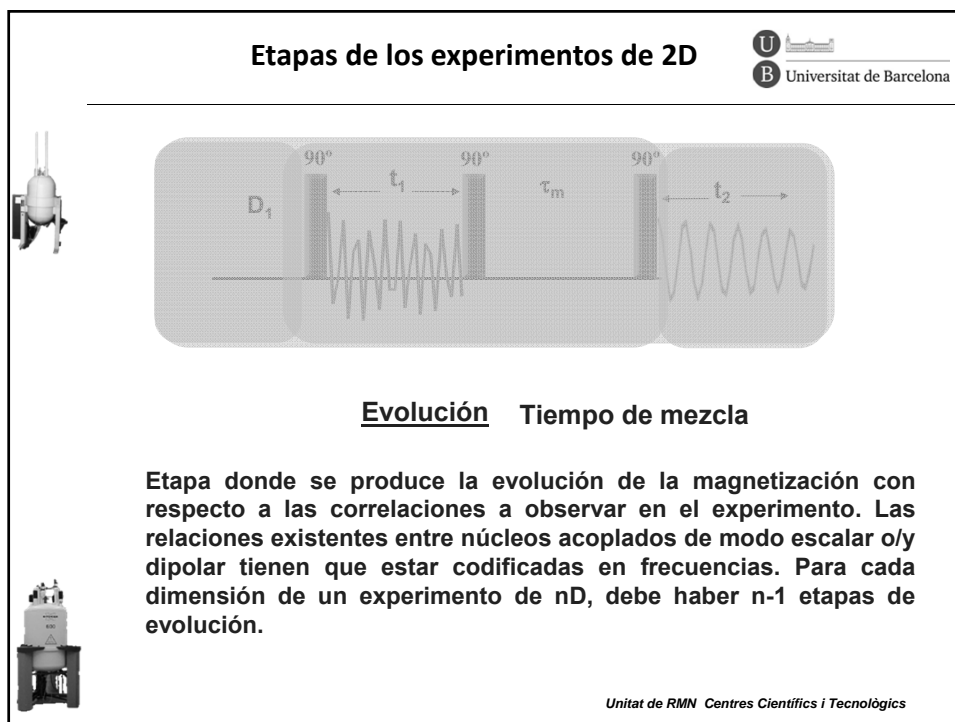
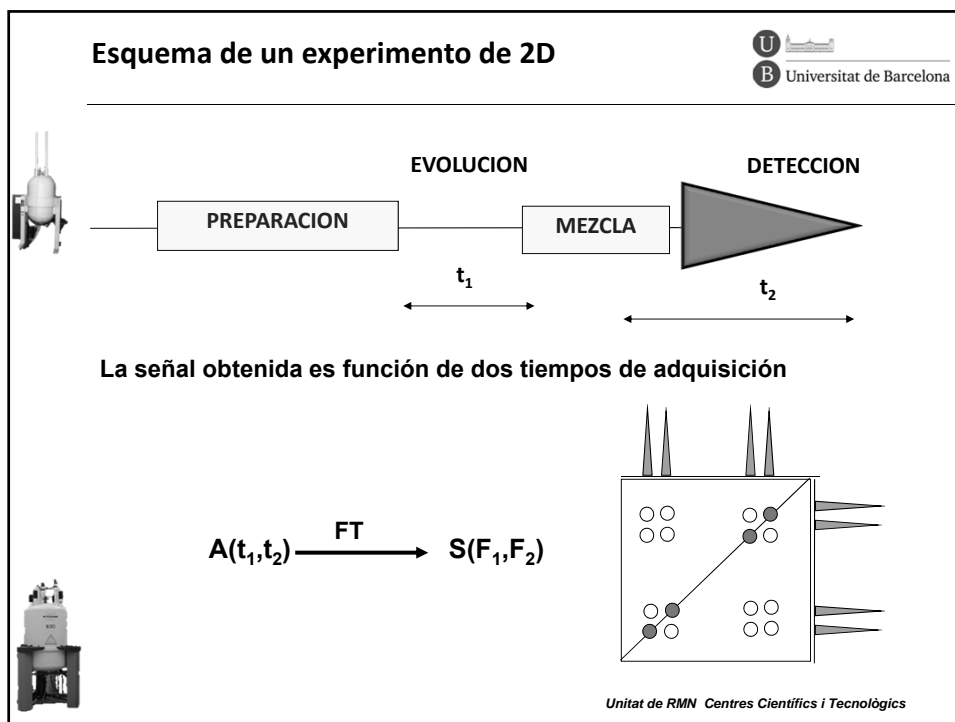
- La información está contenida en dos ejes de frecuencia (F1 y F2).
- Los problemas de solapamiento son menores
- Es posible obtener toda la información de una propiedad en un único experimento (Cosy vs homo-desacoplamiento).




Unitat de RMN Centres Científics i Tecnològics

## Esquema de un experimento de 1D











## Secuencia Básica 2D

¿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

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


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

$\theta=2\pi\tau J$


$\tau=1/4J$




$\tau=1/2J$

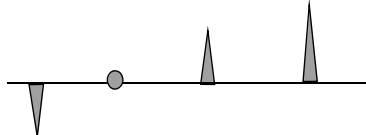


$\tau=3/4J$



$\tau=1/J$





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

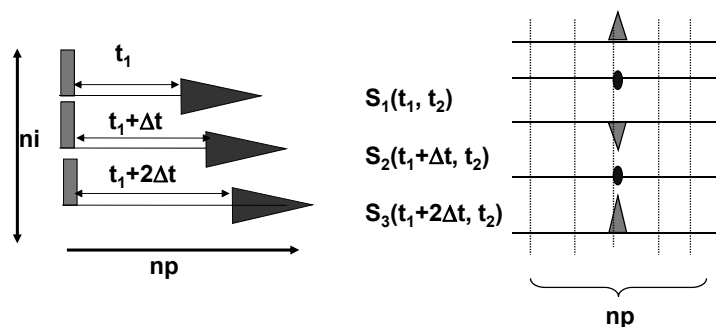
## Tiempo de evolución



❖ El SEFT es un experimento de 1D.

Es posible convertirlo en un experimento de 2D mediante:

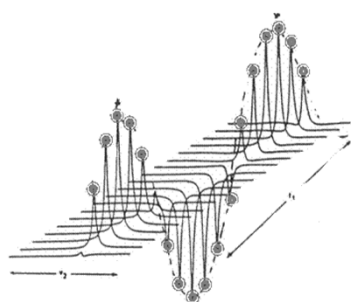
La realización de una serie de experimentos con diferentes valores del tiempo tau. → la evolución de la señal.



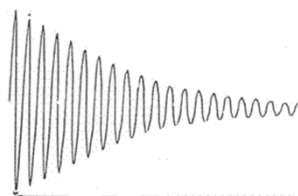
Se obtiene una matriz con ni filas y np columnas

Unitat de RMN Centres Científics i Tecnològics

## Construcción de interferogramas

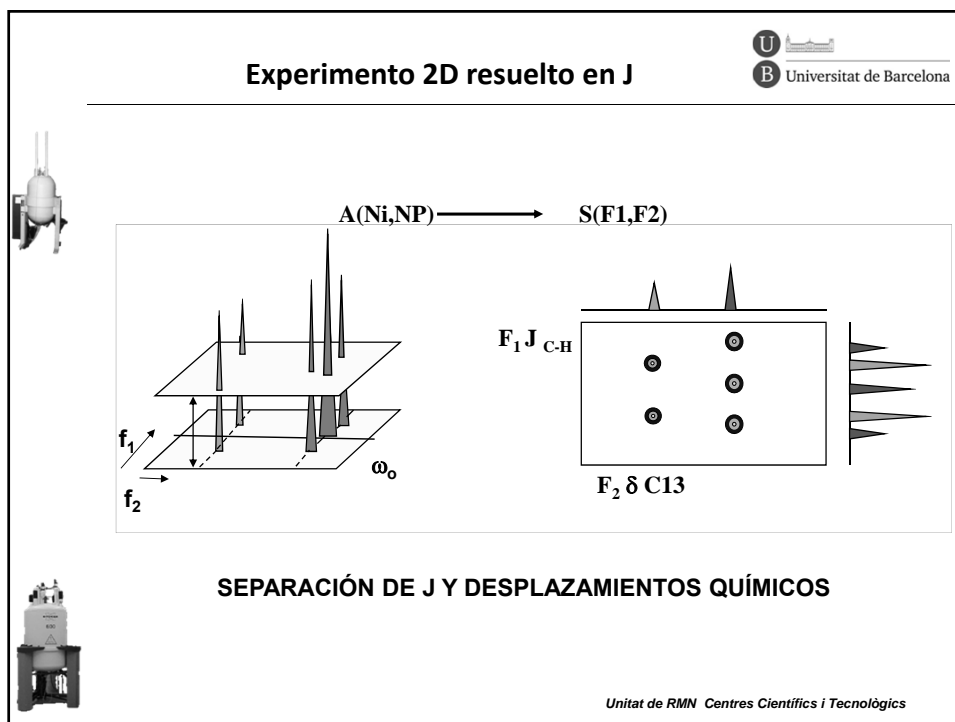
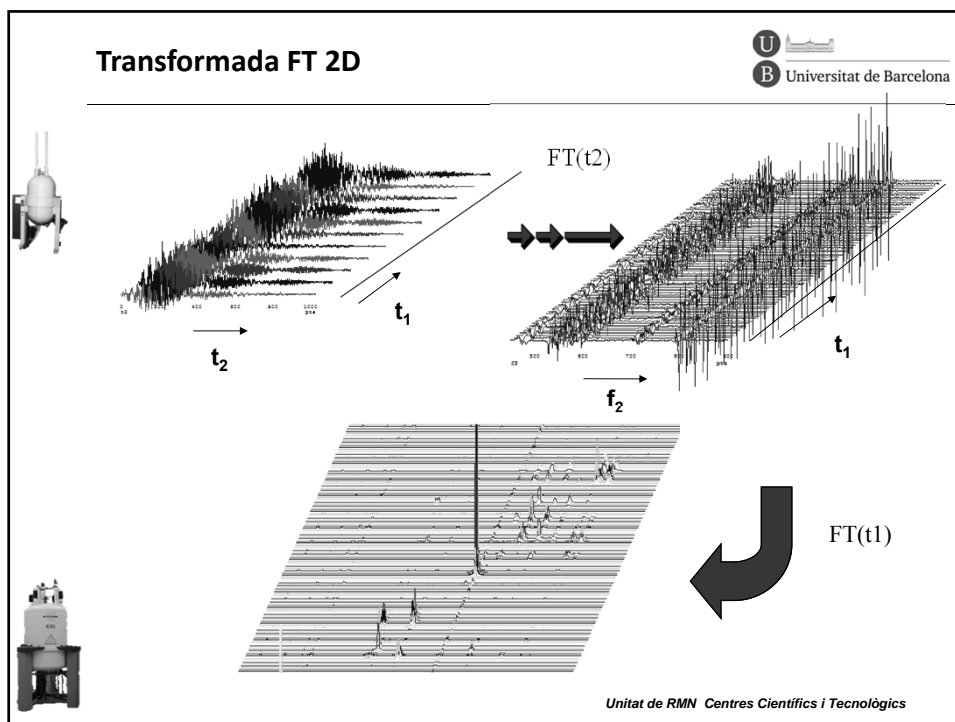


Seleccionando un mismo punto en cada espectro se obtiene un gráfico de la oscilación de la amplitud (o fase) de la señal



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 ( $J_{H-H}$ ,  $\delta$ )
- 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



### ■ Mapas 3D

staked plot



### ■ Mapas de contorno

Escala de color



Mapa de contornos



### ■ Trazas

Trazas y proyecciones



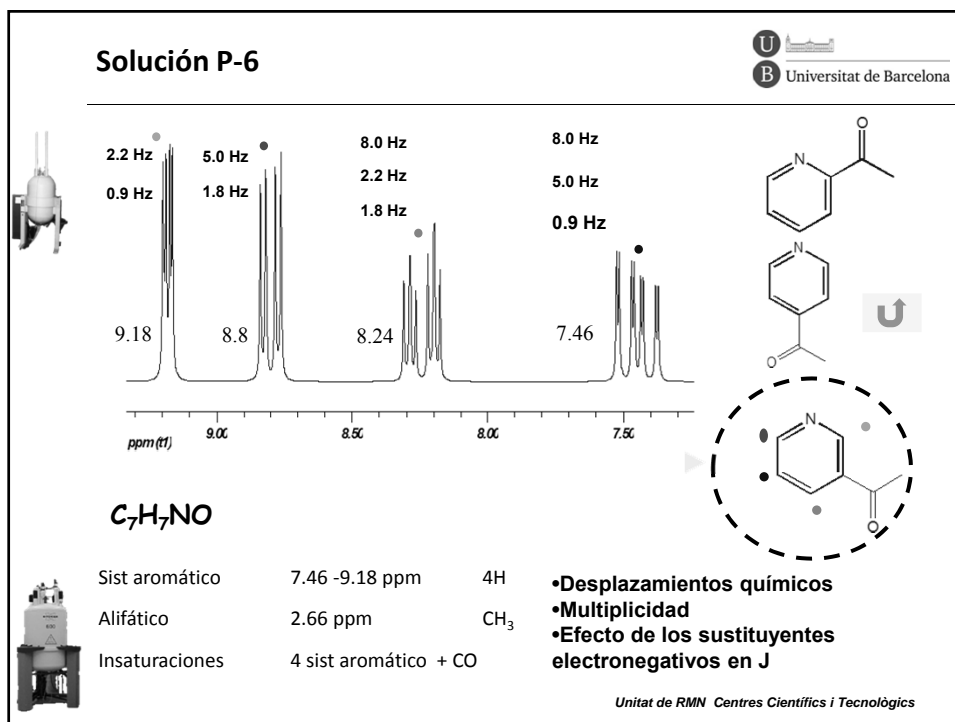
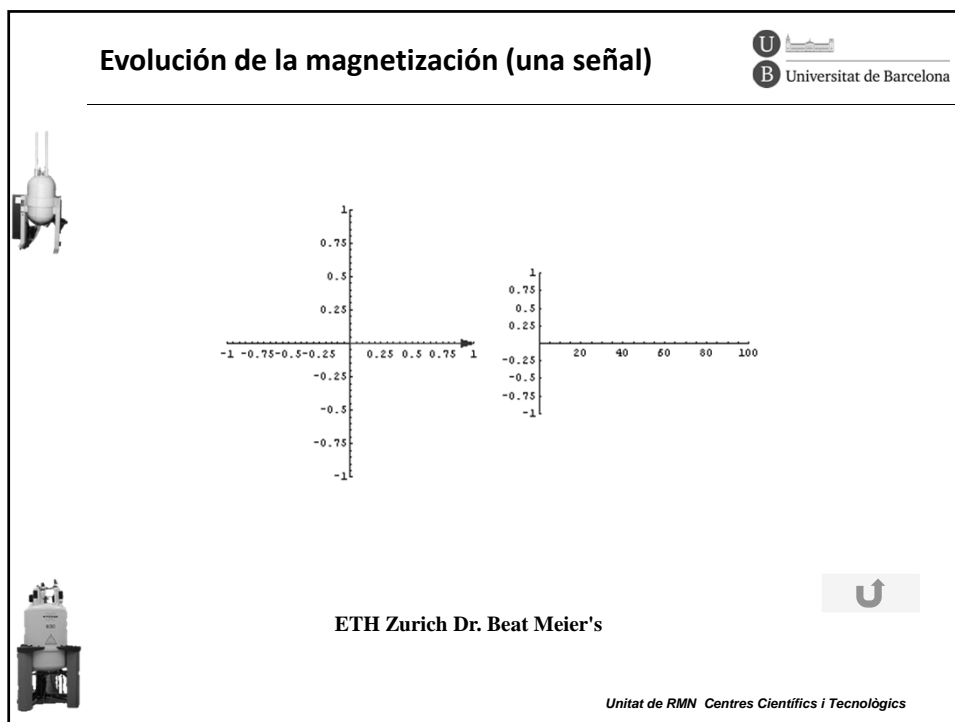
### ■ Proyecciones



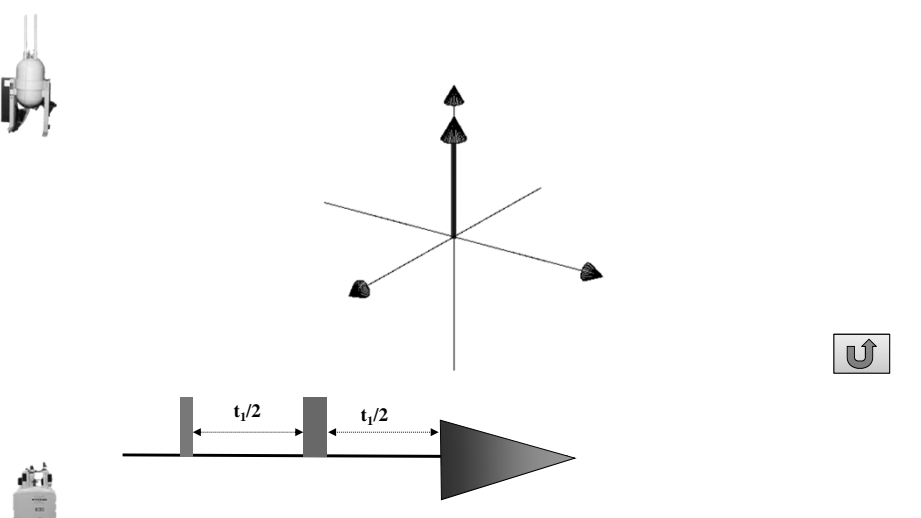
Unitat de RMN Centres Científics i Tecnològics



Unitat de RMN Centres Científics i Tecnològics



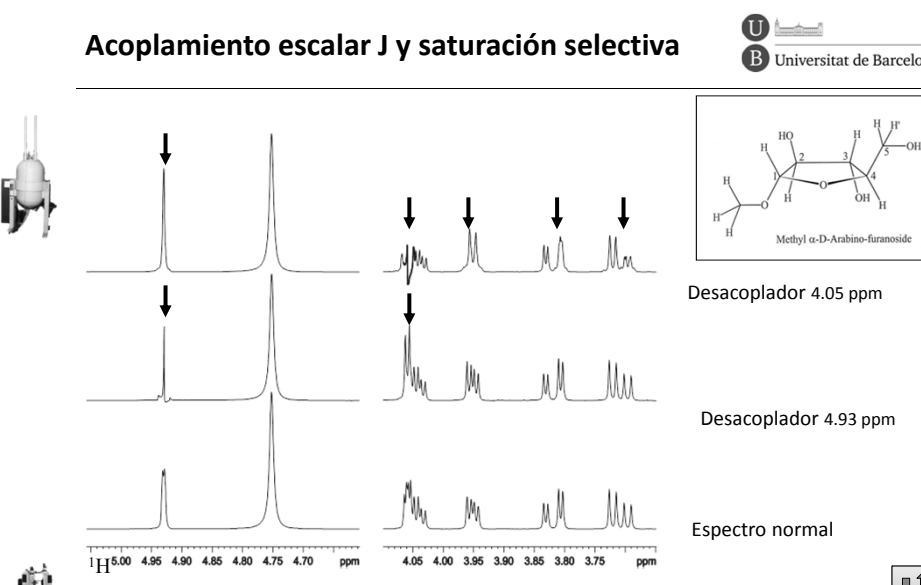
## Spin-echo



ETH Zurich Dr. Beat Meier's

Unitat de RMN Centres Científics i Tecnològics

## Acoplamiento escalar J y saturación selectiva



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

