**CURSO:** RMN DE LÍQUIDOS: PREPARO DE AMOSTRAS – AQUISIÇÃO E PROCESSAMENTO DE ESPECTROS

**PROFESSOR:** Antonio Gilberto Ferreira (DQ-UFSCar)

**LIMITE DE VAGAS:** não há

**PRÉ-REQUISITO RECOMENDADO:** curso INTRODUÇÃO À DETERMINAÇÃO ESTRUTURAL E ASSINALAMENTO DE PEQUENAS MOLÉCULAS POR RMN

**OBJETIVOS:** Apresentar os conceitos básicos para a preparação de amostras, parâmetros para a aquisição e funções de processamento de espectros, todos aplicados a pequenas moléculas em solução.

**PROGRAMA**

1. *Escolha do experimento:* Que tipo de informação espectroscópica se deseja obter?Correlação escalar ou dipolar? Correlação homonuclear ou heteronuclear? Algum outro núcleo além de 1H e 13C?Qual quantidade de amostra disponível?Qual é a quantidade mínima para se obter um espectro? Quais são os acessórios (*hardware*) disponíveis? Deve-se solicitar que se faça todos os experimentos já de início e depois descartar aqueles que não forem úteis? 2. *Experimentos 1D*: Que experimentos devem ser solicitados primeiro: 1H, 13C e DEPT135? Faz sentido solicitar DEPT135, 90 e 45 ou os experimentos de 13C editado? Em que situações se faz realmente necessário obter espectros de RMN de 13C e/ou DEPT135? Para experimentos que envolvam o efeito Overhauser nuclear (NOEDIFF, gNOESY-1D gROESY-1D), quando e qual deve ser solicitado? 3. *Experimentos 2D*:Como se estima o número de promediações (scans, transientes) para um experimento 2D? Que experimentos são mais convenientes para correlações homonucleares via acoplamento escalar: COSY90, COSY45, DQF-COSY ou TOCSY? Que experimento é mais conveniente para correlações dipolares (n.O.e): as versões 1D ou 2D? Para correlações escalares heteronucleares: quais são as vantagens entre algumas versões do HSQC (tradicional e editado) e do HMQC? Para experimentos que envolvam acoplamento a longa distância, qual o “melhor” experimento: HMBC tradicional ou LR-HSQMBC? 2. *Preparo da amostra*: Qual é o volume “ideal” de solvente? Devem ser tomados cuidados especiais com a escolha da qualidade e tamanho dos tubos? Por quê?Qual a vantagem/desvantagem do uso de tubos especiais (tubos Bruker®, Shigemi®, Doty®)? Quais são os diâmetros de tubos de RMN mais utilizados? Quando se usa um ou outro? Como fazer a limpeza correta dos tubos? Para experimentos diferentes é necessário preparos diferentes das amostras? Em que situações? Quando se dispõe de várias sondas e com diâmetros internos diferentes, como deve ser o preparo da amostra?Qual deve ser a sonda a ser utilizada? Para o uso de sondas criogênicas exige-se cuidados especiais quanto à escolha dos tubos e a qualidade dos solventes?É importante utilizar referência interna?Quando? Quando se utiliza referência externa? Quais as consequências disso? Gira-se ou não a amostra?Quando? É realmente necessário filtrar a amostra? Como observar as implicações das escolhas desses itens nos espectros? 3. *Set up do equipamento*: Calibração de pulsos e potências, ajuste da homogeneidade do campo magnético local (*shimming*), ajuste do ganho do receptor (*receiver gain*) e sintonia da(s) frequência(s) (*tunning* e *matching*).4. *Descrição de Experimentos 1D* : RMN de 1H, 13C {1H}, **X** {1H} e experimentos que envolvam n.O.e.5. *Descrição de Experimentos 2D*: COSY (todas as versões), 31P-31P COSY, TOCSY, NOESY, ROESY, HSQC, HMQC, HMBC e 1H-15N-HMBC. 6. *Set up dos parâmetros nos experimentos*: A melhor sequência de pulsos, os tempos de espera (*delays*), potências de pré-saturação e desacoplamento, formato dos pulsos de gradiente (*shaped pulses*), etc. 7. *Análise dos dados*: As imperfeições do sinal, largura de linha na base e a meia altura, bandas laterais, acoplamentos com outros núcleos, etc.8. *Processamentos de experimentos 1D e 2D*: (uso de operações como: *zero-filling*, funções de apodização, subtração de ruídos, níveis de corte, etc). 8. *Aspectos teóricos*: O sinal de RMN, Teorema de Nyquist, Detecção em quadratura, Transformada de Fourier, Resolução – Sensibilidade – Razão sinal/ruído, Parâmetros espectrais - tempo de aquisição, número de pontos, janela espectral, TOF, dwell time, resolução digital, mixing time, d1. Largura de pulso – calibração de pulsos, Processamento - Ajuste de fase – ajuste da linha base, Calibração de sinais, Integração de sinais, Apodização – preenchimento com zeros – deconvolução – tilting – simetrização – predição linear, Artefatos de quadratura e de frequência zero, *folding*, *clipping* e *truncation*. Programas para processamento