

**ATENÇÃO: PARA ESSE CURSO OS PARTICIPANTES DEVERÃO TRAZER SEU COMPUTADOR DE USO PESSOAL**

**PARTE DESSE CURSO SERÁ MINISTRADA EM INGLÊS**

**CURSO:** RMN EM SOLUÇÃO: ESCOLHA DE EXPERIMENTOS, PREPARO DE AMOSTRAS, AQUISIÇÃO E PROCESSAMENTO DE ESPECTROS

**NÚMERO DE CRÉDITOS:** 03

**PROFESSORES:** Antonio Gilberto Ferreira (DQ-UFSCar) e Clemens Anklin (Bruker)

**LIMITE DE VAGAS:** não há

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

**OBJETIVOS:** Explorar os conceitos básicos da RMN, em solução e para pequenas moléculas, necessários para que o aluno entenda a importância: da escolha adequada dos experimentos a serem executados; da preparação correta da amostra, do ajuste das condições instrumentais e do tratamento adequado dos dados obtidos. HAVERÁ ACESSO REMOTO AO ESPECTRÔMETRO PARA VISUALIZAÇÃO DOS EFEITOS NOS ESPECTROS REAL-TIME.

## **PROGRAMA**

Pretende-se no decorrer do curso responder às seguintes perguntas:

**1. Escolha do experimento:** Que tipo de informação espectroscópica se deseja obter? Correlação escalar ou dipolar? Correlação homonuclear ou heteronuclear? Pretende-se observar outro núcleo além de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ? Qual a quantidade de amostra disponível? Qual é a quantidade mínima para se obter um espectro? Quais são os acessórios (*hardware*) disponíveis no equipamento a ser utilizado? Deve-se solicitar que se faça todos os experimentos já de início e depois descartar aqueles que não forem úteis? *Experimentos 1D:* Que experimentos devem ser solicitados primeiro:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  e DEPT135? Faz sentido solicitar DEPT135, 90 e 45 ou os experimentos de  $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$  editado? Em que situações se faz realmente necessário obter espectros de RMN de  $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$  e/ou DEPT135? Para experimentos que envolvam o efeito Overhauser nuclear (NOEDIFF, gNOESY-1D gROESY-1D), quando e qual deve ser solicitado? *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 a ser utilizado? 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 são necessários 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?

**3. Setup do equipamento:** Calibração de pulsos e potências: quando é absolutamente necessário? Ajuste da homogeneidade do campo magnético local (*shimming*): é só para se obter resolução? Ajuste do ganho do receptor (*receiver gain*): qual a sua consequência? Sintonia da(s) frequência(s) (*tuning e matching*): é importante? Quando?

**4. Setup do experimento:** Parâmetros espectrais que devem ser considerados: tempo de aquisição (AQ), número de pontos no FID (TD), janela espectral (SW),  *dwell time*, resolução digital (DR), *mixing time*, tempo de relaxação (d1), número de promediações (ns), duração do pulso (pw), calibração de pulsos (p1), etc. Aspectos teóricos: Como é obtido o sinal de RMN, teorema de Nyquist, detecção em quadratura, transformada de Fourier, resolução espectral, sensibilidade, razão sinal/ruído, etc.

**5. Análise dos dados:** Quais recursos podem-se utilizar para melhorar o processamento dos FIDs? ajuste de fase, ajuste da linha de base, calibração de sinais, integração de sinais, preenchimento com zeros, deconvolução, funções de apodização, *tilting*, simetrização, predição linear, artefatos de quadratura e de frequência zero, *folding, clipping, truncation*, subtração de ruídos, níveis de corte, etc.). As imperfeições dos sinais (largura de linha na base e a meia altura); bandas laterais, acoplamentos com outros núcleos, etc.

TÓPICOS PARA OS QUAIS SERÃO FEITAS DEMONSTRAÇÃO NO ESPECTRÔMETRO (ACESSO REMOTO):

1. Escolha do experimento: Setup dos experimentos seletivos 1D, 1D TOCSY, 1D NOESY, semi-selective-HSQC e HMBC.
2. Preparo de amostra: demonstração da aquisição de dados spinning vs non spinning.
- 3 e 4. Setup de equipamento: Live demonstration: calibração de pulsos; tricks for shimming. Demonstração do efeito de diferentes parâmetros como, por exemplo, TD, D1 e AQ.

Haverá algumas sessões práticas com o uso do NMR-SIM envolvendo acquisition time, number of points, repetition rate etc

NUS e RMN multinuclear

## BIBLIOGRAFIA

CLARIDGE, T. D.W. High Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry – Tetrahedron Organic Chemistry. Volume 27. 2th Ed. Elsevier Science. Amsterdam. 2009. 383 pp.

GIL, V.M.S. & GERALDES, C.F.G.C. Ressonância Magnética Nuclear – Fundamentos, métodos e aplicações. Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa. 1987. 1012pp.

BREVARD, C. & GRANGER, P. Handbook of High Resolution Multinuclear NMR. John Wiley & Sons. New York. 1981.