



# Universidade Federal do Ceará

## Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação

### PROGRAMA DE DISCIPLINA

|  |   |               |
|--|---|---------------|
| <b>1. IDENTIFICAÇÃO DO PROGRAMA:</b>   |   |               |
| Programa   | Pós-Graduação em Química                                  |               |
| <b>2. TIPO DE COMPONENTE:</b>  |   |               |
| Atividade ( )  | Disciplina (X)  | Módulo ( )    |
| <b>3. NÍVEL:</b>   |   |               |
|  | Mestrado ( )  | Doutorado (X) |
| <b>4. IDENTIFICAÇÃO DO COMPONENTE:</b>   |   |               |
| Nome:  | SEQUÊNCIAS DE PULSOS DE RMN: TEORIA, PRÁTICA E APLICAÇÕES |               |
| Código:  | CEP9577   |               |
| Carga Horária  | 128 horas   |               |
| Nº de Créditos:  | 8 (4T,4P)   |               |
| Optativa:  | Sim (X)   | Não ( )       |
| Obrigatória:   | Sim ( )   | Não (X)       |
| Área de Concentração:  | Química Orgânica  |               |
| <b>5. DOCENTE RESPONSÁVEL:</b>   |   |               |
| Prof. Edilberto Rocha Silveira<br>Profa. Nilce Viana Gramosa Pompeu de Sousa Brasil  |   |               |
| <b>6. EMENTA:</b> Seqüências de pulsos de Ressonância Magnética Nuclear, incluindo técnicas unidimensionais clássicas (BB, SFORD, GATED normal e inverso), pré-modernas (APT, SPI), modernas (PENDANT, INEPT, DEPT, INADEQUATE 1D); Seqüências bidimensionais modernas homonucleares: COSY, NOESY, ROESY, TOCSY; Heteronuclear com detecção normal (no canal do carbono): HETCOR e COLOC; Conectividade carbono-carbono (INADEQUATE 2D); Heteronuclear com detecção inversa (no canal do hidrogênio): HSQC, HMQC e HMBC; Seqüências tridimensionais: COSY-HMQC, TOCSY-HMBC, 3D-HMBC; Seleção de coerência por gradiente de campo pulsado e DOSY. Todas discutidas sob o ponto de vista de princípios e aplicações, nas diversas áreas de conhecimentos (Química de Produtos Naturais, Alimentos, Fármacos, Polímeros, Bioquímica, Bioinorgânica, etc.).<br><br>A parte prática consiste no manuseio de aparelhos de RMN supercondutores desde a manipulação de amostras da fase de aquisição até o processamento dos dados e obtenção dos espectros, bem como análise dos mesmos para determinação estrutural de substâncias químicas. |   |               |
| <b>7. PROGRAMA DA DISCIPLINA/ATIVIDADE/MÓDULO:</b>   |   |               |
| <b>I. CONTEÚDO PROGRAMÁTICO</b>  |   |               |
| <b>A. CURSO TEÓRICO</b>  |   |               |
| <b>1. Conceitos básicos da RMN</b>   |   |               |
| 1.1. Cronologia  |   |               |
| 1.2. O fenômeno da RMN   |   |               |
| 1.3. Distribuição de Boltzmann   |   |               |

- 1.4. Proteção diamagnética e deslocamento químico
- 1.5. Acoplamento spin-spin
- 1.6. Múltipla irradiação
- 1.7. Efeito Nuclear Overhauser (NOE)
- 2. Técnicas Unidimensionais Clássicas**
  - 2.1. RMN de onda contínua (CW NMR) x RMN de pulsos (FT NMR)
  - 2.2. Relaxação nuclear, FID (**F**ree **I**nduction **D**ecay) e Transformada de Fourier (FT)
  - 2.3. **B**road-**B**and **D**ecoupling (BB, CPD)
  - 2.4. GATED heteronuclear decoupling (GATED c/ NOE)
  - 2.5. Inverse GATED heteronuclear decoupling (Inverse GATED s/ NOE)
  - 2.6. Low Power Selective Proton Decoupling (LPSD)
- 3. Técnicas Unidimensionais Pré-Modernas**
  - 3.1. **S**elective **P**opulation **I**nversion (SPI)
  - 3.2. **A**ttached **P**roton **T**est (APT) ou J Modulated Spin-echo Spectroscopy
- 4. Técnicas Unidimensionais Modernas**
  - 4.1. **P**olarization **E**nhancement **D**uring **A**ttached **N**ucleus **T**esting (**P**ENDANT)
  - 4.2. **I**nsensitive **N**uclei **E**nhancement by **P**olarization **T**ransfer (INEPT)
  - 4.3. **D**istortionless **E**nhancement by **P**olarization **T**ransfer (DEPT)
  - 4.4. **I**ncredible **N**atural **A**bundance **D**ouble-**Q**uantum **T**ransfer **E**xperiment (1D INADEQUATE)
- 5. Técnicas Bidimensionais Modernas**
  - 5.1. De resolução em "J" (J Resolved)
    - 5.1.1. Homonuclear
    - 5.1.2. Heteronuclear
  - 5.2. De correlação de deslocamento químico
    - 5.2.1. Homonuclear
      - 5.2.1.1. **C**orrelation **S**pectroscopy (COSY, com acoplamento escalar comum)
      - 5.2.1.2. **T**otal **C**orrelation **S**pectroscopy (TOCSY, com acoplamento escalar à longa distância [relay])
      - 5.2.1.3. **N**uclear **O**verhauser **E**nhancement **S**pectroscopy (NOESY, acoplamento dipolar)
      - 5.2.1.4. **R**otating frame **O**verhauser **E**nhancement **S**pectroscopy (ROESY, acoplamento dipolar no sistema de referência rotacional)
      - 5.2.1.5. **I**ncredible **N**atural **A**bundance **D**ouble-**Q**uantum **T**ransfer **E**xperiment (2D INADEQUATE, coerência quântica dupla, conectividade carbono-carbono)
    - 5.2.2. Heteronuclear (c/ detecção no canal do carbono)
      - 5.2.2.1. **H**eteronuclear **C**orrelation (HETCOR, acoplamento a uma ligação)
      - 5.2.2.2. **L**ong-**R**ange **H**eteronuclear **C**orrelation (LR-HETCOR, COLOC, acoplamento a mais de uma ligação)
- 6. Técnicas Bidimensionais Contemporâneas**
  - 6.1. **H**eteronuclear **M**ultiple-**Q**uantum **C**oherence (HMQC, acoplamento a uma ligação com detecção no canal do hidrogênio)
  - 6.2. **H**eteronuclear **M**ultiple-**B**ond **C**orrelation (HMBC, acoplamento a mais de uma ligação com detecção no canal do hidrogênio)
  - 6.3. **H**eteronuclear **S**ingle-**Q**uantum **C**oherence (HSQC, acoplamento a uma ligação com detecção no canal do hidrogênio. Pode ser editado)
  - 6.4. **D**iffusion **O**rdered **S**pectroscopy (DOSY)
- 7. Técnicas Bidimensionais Híbridas**
  - 7.1. COSY-HMQC
  - 7.2. TOCSY-HMBC
- 8. Gradiente de Campo**
- 9. RMN Tridimensional**
- 10. RMN de Sólidos**
- 11. Tópicos em RMN de Imagem e de outros nuclídeos**
- 12. Aplicação em Química de Produtos Naturais**
  - 11.1. Terpenos (mono, sesqui, di e triterpenos)
  - 11.2. Esteroides (de plantas e animais)
  - 11.3. Flavonoides
  - 11.4. Alcaloides

## 11.5. Outros

### B. CURSO PRÁTICO

#### 1. Preparação de Amostras

- 1.1. Soluções (5 mm e 10 mm)
- 1.2. Sólidos

#### 2. O Instrumento

- 2.1. Dewar, Console, WorkStation, Probes, Magneto
- 2.2. Manutenção e Abastecimento de N<sub>2</sub> líquido e He Líquido

#### 3. Utilizando o Top Spin

#### 4. Processamento de Dados Unidimensionais

- 4.1. Hidrogênio
- 4.2. Carbono-13 (BB)
- 4.3. Carbono-13 (GATED normal, GATED inverso)
- 4.4. Carbono-13 APT
- 4.5. Carbono-13 DEPT (135°, 90° e 45°)
- 4.6. Carbono-13 PENDANT

#### 5. Processamento de Dados Bidimensionais

- 5.1. COSY (<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H-COSY)
- 5.2. TOCSY
- 5.3. NOESY
- 5.4. HETCOR (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-COSY, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub>, Detecção no canal do carbono)
- 5.5. COLOC (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-COSY, <sup>2-3</sup>J<sub>CH</sub>, Detecção no canal do carbono)
- 5.6. HMQC (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-COSY, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub>, Detecção no canal do hidrogênio)
- 5.7. HMBC (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-COSY, <sup>2-3</sup>J<sub>CH</sub>, Detecção no canal do hidrogênio)

#### 6. Utilização de Gradiente de Campo

- 6.1. COSYGS
- 6.2. HMQCGS (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub>)
- 6.3. HMBCGS (<sup>2-4</sup>J<sub>CH</sub>)
- 6.4. DOSY

#### 8. FORMA DE AVALIAÇÃO:

- 1..... Provas descritivas
- 1..... Seminários individuais sobre temas específicos
- 1..... Resolução de tarefas extra-classe.
- 2..... Provas experimentais
- 3..... Frequência igual ou superior à 75%

#### 9. BIBLIOGRAFIA:

##### Básica

1. M. Levitt. *Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance*, 2<sup>nd</sup> Ed. John Wiley and Sons, England (2012).
2. H. Friebolin. *Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy*. Wiley/VCH Publishers, 5<sup>th</sup> completely revised and updated edition, N. York (2011).
3. J. Keeler. *Understanding NMR Spectroscopy*, 2<sup>nd</sup> Ed. John Wiley and Sons, England (2010).
4. T. Claridge. *High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*, 2<sup>nd</sup> Ed. (Tetrahedron Organic Chemistry), Elsevier (2009).

##### Complementar

1. L. D. Field.; S. Sternhell; J. R. Kalman. *Organic Structures from Spectra*, 4<sup>th</sup> Ed., John Wiley and Sons, Englad (2008).
2. N. E. Jacobsen. *NMR Spectroscopy Explained. Simplified Theory, Applications and Examples for Organic Chemistry and Structural Biology*. John Wiley and Sons, N. Jersey (2007).
3. S. Berger & S. Braun. *200 and More NMR Experiments A Pratical Course*. WILEY-VCH, N. York (2005)
4. V.M.S. Gil e C.F.G.C. Geraldes. *Ressonância Magnética Nuclear: Fundamentos, Métodos e Aplicações*. Fund. Calouste Gulbenkian, Lisboa (2002).
5. E. Breitmaier. *Structure Elucidation by NMR in Organic Chemistry. A Practical Guide*. 3<sup>rd</sup> Ed., John

Wiley and Sons, England (2002).

6. Harald Günther. *NMR Spectroscopy*. 2<sup>nd</sup>. Ed., John Wiley and Sons, N. York (2001).

7. J.B. Lambert et al. *Organic Structural Spectroscopy* Prentice Hall, N. Jersey (1998).

8. Roger S. Macomber. *A Complete Introduction to Modern NMR Spectroscopy*. John Wiley & Sons, N. York (1998)

9. J.K.M. Sanders e B.K. Hunter. *Modern NMR Spectroscopy: A Guide for Chemistry*. Oxford University Press, Oxford (1993).

10. S.W. Homans. *A Dictionary of Concepts in NMR*. Claredron Press, Oxford (1992).

11. K. Nakanishi (Editor). *One-Dimensional and Two-Dimensional NMR Spectra by Modern Pulse Techniques*. University Science Books, Mill Valley (1990).

12. G.E. Martin e S. Zektzer. *Two-Dimensional NMR Methods for Establishing Molecular Connectivity: A Chemist's Guide to Experiment Selection, Performance, and Interpretation*. VCH Publishers, N. York (1988).