



CURSO: FISICA MOLECULAR 1: Empleo de la espectroscopía de RMN en el estudio de estructuras electrónicas moleculares.

I. El efecto de las interacciones electrón-núcleo sobre los estados de spines nucleares.

A) El origen de las señales de resonancia magnética nuclear. Principios básicos del espectrómetro de RMN. Espectros unidimensionales de RMN. Equivalencia magnética y equivalencia química. Espectros satélites. "Free induction Decay" y espectros por transformada de Fourier. Referencias y solventes.

B) Los parámetros espectrales: El tensor de apantallamiento magnético; el tensor de acoplamiento directo; el tensor de acoplamiento indirecto; los tiempos de relajación  $T_1$  y  $T_2$ . Fenómenos físicos que definen cada uno de ellos. Tensor de apantallamiento: contribuciones diamagnética y paramagnética. Tensor de acoplamiento directo: su traza. Condiciones en que afecta al espectro de RMN. Tensor de acoplamiento indirecto: interacciones electrón-núcleo por contacto de Fermi; spin-orbital diamagnética y paramagnética; spin-dipolar y por intercambio cuántico. Tiempos de relajación: principales mecanismos de relajación.

C) Resonancias múltiples y el efecto Overhauser nuclear. Desacople completo. El experimento INEPT. Espectroscopía DEPT. Espectroscopía COSY.

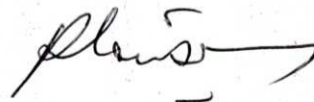
II. El efecto de las interacciones electrón-núcleo sobre las función de onda electrónica molecular.

A) Breves nociones sobre los problemas asociados al cálculo de funciones de onda moleculares. Aproximaciones. Efectos de primer y de segundo orden.

B) Breve reseña crítica sobre el estado actual de los métodos de cálculo teórico del tensor de apantallamiento y de las constantes de acoplamiento de spin. Métodos de análisis que permiten descomponer esos cálculos en diferentes contribuciones. El método CLOPPA. Aplicaciones.

C) Tendencias del tensor de apantallamiento a lo largo de la Tabla Periódica. Convenciones y definiciones. Transmisión de los efectos de sustituyente. Dependencia del apantallamiento con la densidad de carga, con el estado de oxidación y con la electronegatividad del sustituyente. Aditividad de los efectos de sustituyente. Efectos de diferentes interacciones intramoleculares: campo eléctrico; anisotropía de la susceptibilidad magnética de grupos funcionales; corrientes de anillo; puente de hidrógeno; interacciones de van der Waals; conjugación. El efecto isotópico. El efecto de "átomo pesado". Correlaciones entre corrimientos químicos y las energías electrónicas de excitación e ionización.

D) Tendencias de las constantes de acoplamiento a lo largo de la Tabla Periódica. Acoplamientos con contribuciones significativas que no sean por contacto de Fermi. Efectos



relativitatem en acoplamiento entre átomos pesados. Aspectos estereoespecíficos de los acoplamientos no ligandos. Factores estructurales que afectan a los acoplamientos a través de: un enlace; dos enlaces y tres enlaces. Efectos de diferentes interacciones intramoleculares: el efecto hiperconjugativo; el efecto anomérico; el puente de hidrógeno; interacciones estéricas o por proximidad espacial. Acoplamiento de largo alcance. Transmisión por intercambio  $\sigma$ - $\pi$ ; transmisión por hiperconjugación; la transmisión a través de un camino en zig-zag; transmisión por puente de hidrógeno; transmisión por caminos múltiples; transmisión "through-space". El efecto isotópico sobre las constantes de acoplamiento.

#### BIBLIOGRAFIA

1. R. K. Harris, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, A Physicochemical View, Pitman, Londres, 1983.
2. J. W. Akitt, NMR and Chemistry. An Introduction to Modern NMR Spectroscopy, 3a. Edición, Chapman and Hall, Londres, 1992.
3. J. K. M. Sanders y B. K. Hunter, Modern NMR Spectroscopy, Oxford University Press, Oxford, 1989.
4. J. Kowalewski, Progress in NMR Spectroscopy, 11, 1-78 (1977).
5. J. Kowalewski, Annual Reports on NMR Spectroscopy, 12, 82-176 (1982).
6. R. H. Contreras y J. C. Facelli, Annual Reports on NMR Spectroscopy, 27, 255-357 (1993).
7. J. Mason, Multinuclear NMR, Plenum Press, 1987.
8. D. J. Craik, Annual Reports on NMR Spectroscopy, 15, 2-104 (1983).
9. Artículos científicos tomados de la bibliografía actual y que se irán citando a lo largo del curso.

*Plans*