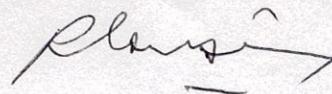


**Programa del Curso:**

**Física Molecular:** Estructura electrónica molecular y los parámetros de RMN de alta resolución

1. Los parámetros espectrales medidos por medio de la espectroscopia de RMN de alta resolución. Aproximación de Bohr-Openheimer. El efecto de esos parámetros sobre el sistema de núcleos atómicos y su efecto sobre el sistema electrónico molecular. Condiciones para ser observables. El tensor de segundo rango de apantallamiento magnético nuclear. Características fundamentales. Los tensores de segundo rango de acoplamiento entre espines nucleares tanto directo como indirecto. Interacciones que dan lugar a esos tres tipos de tensores: a) interacciones entre una molécula y un campo magnético estático externo (del espectrómetro); b) interacciones magnéticas núcleo-núcleo; c) interacciones magnéticas electrón-núcleo. Operadores que describen esas interacciones. Ejemplos.
2. Moléculas cuyo estado electrónico fundamental es singulete (configuración de capa cerrada) Relaciones entre los parámetros espectrales de alta resolución de RMN y los distintos tensores mencionados en el punto anterior. Idea intuitiva sobre los ejes principales del tensor de apantallamiento magnético nuclear y la forma de una molécula. Definición de corrimiento químico y del tensor de segundo rango de corrimiento químico. Las interacciones que definen el tensor de acoplamiento indirecto de los espines nucleares, y las distintas contribuciones que definen la constante de acoplamiento indirecto entre espines nucleares. Acoplamientos "escalares" y acoplamientos "dipolares". Signos de las constantes de acoplamiento indirecto. Las constantes de acoplamiento reducidas. Factores que definen la sensibilidad de los distintos núcleos para su detección por RMN. Isotopómeros. Efectos isotópicos sobre las constantes de apantallamiento magnético nuclear y sobre las constantes de acoplamiento indirecto. Ejemplos.
3. Mecanismos de transmisión a través de una molécula de las interacciones que definen tanto la constante de apantallamiento magnético nuclear (ejemplo: efecto de sustituyente) como de los cuatro términos que definen las constantes isotropas de acoplamiento indirecto. El efecto inductivo. Estructuras de Lewis. Interacciones estéreoeléctricas. Delocalización en Química. Cuantificación de las delocalizaciones por medio del método de los "orbitales naturales de enlace" (NBO). Compuestos tensionados. Ejemplos. Algunas características que se observan a través de la Tabla Periódica de los elementos. "Caminos de transmisión" de las constantes de acoplamiento. El fenómeno de transmisión por caminos múltiples. Comparación de los caminos de transmisión para acoplamientos de distintos núcleos. Eficiencia de cada camino. Factores que incrementan o que reducen sus eficiencias. El fenómeno de transmisión "through-space" de las constantes de acoplamiento indirecto. Ejemplos. Interacciones de "capa cerrada", principio de exclusión de Pauli.
4. El fenómeno NICS (nuclear independent chemical shift). Ejemplos en fullerenos y análisis crítico sobre algunas observaciones de la última década. Fenómenos que afectan a la parte paramagnética de la constante de apantallamiento nuclear. La quiralidad y su posible detección por medio de la RMN. Las interacciones de enlace (o de puente) de hidrógeno y su efecto sobre los parámetros de RMN. Clasificaciones actuales de los enlaces de hidrógeno. La importancia actual que tienen en especial las constantes de acoplamiento



indirecto en el estudio de la Biología Estructural. Transmisión de las constantes de acoplamiento por medio de enlaces de hidrógeno. Ejemplos. Bases de ácidos nucleicos; proteínas.

5. Interacciones agósticas estudiadas por medio de la espectroscopia de RMN. Acoplamientos indirectos originados en intercambio cuántico. Efectos relativistas observables en los elementos orgánicos (comúnmente conocidos como "efectos de átomos pesados"). Factores de los que pueden depender. Aditividad de efectos debidos a más de un átomo pesado. Ejemplos.

6. Estudios estereoquímicos tradiciones. Relaciones empíricas. Ecuación de Karplus y similares. Validez de las relaciones cis-trans. El caso de péptidos y del ADN. Extensión de ecuaciones empíricas para acoplamientos entre núcleos separados por distinta cantidad de enlaces químicos. Efectos electrostáticos por cercanía espacial. Influencia del medio. Efectos dinámicos sobre las constantes de acoplamiento indirecto. La influencia de pares no ligantes sobre el comportamiento de las constantes de acoplamiento. Regla de Bent.

*Plouffe*

## Anexo 1:

### **Objetivos del curso:**

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear se descubrió hace poco más de 60 años y desde entonces ha tenido un desarrollo prodigioso, llegando a constituir hoy en día una de las herramientas más poderosas para el estudio de una amplia gama de fenómenos y procesos moleculares en ramas tan diversas como la Física, la Química, la Bioquímica, la Biología estructural, etc. En algunas profesiones se la estudia o aplica con mayor o menor intensidad. En cambio, por distintas razones hay muchos profesionales y estudiantes avanzados que no han tenido la oportunidad de apreciar su importancia. Con este curso se pretende mostrar a esos profesionales y estudiantes avanzados la inmensa utilidad que esta espectroscopía puede brindar. Como este curso está planeado con amplio carácter interdisciplinario, se cuidará mucho en dar trato personalizado a cada uno de los participantes, no imponiendo requisitos acerca de ningún curso de, por ejemplo, Mecánica Cuántica, ni de cursos que son propios de sólo algunas ramas del conocimiento. Las explicaciones serán rigurosas y el grado en que se profundizará en los conceptos tendrá en cuenta tanto el interés individual, como de la formación previa que cada participante tenga.

### **Modalidades del curso:**

El curso tendrá carácter netamente interdisciplinario y como único requisito académico se requiere ser estudiante avanzado o graduado de cualquiera de las siguientes carreras: Bioquímica; Química; Ingeniería, Farmacia; Biología; Física. El estudio estará suficientemente personalizado como para que cursantes con muy distintos conocimientos básicos lo puedan aprovechar al máximo. La modalidad del estudio se adaptará a cada persona.

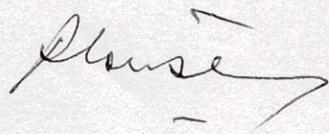
**Duración:** cuatro horas semanales durante todo el 2º cuatrimestre de 2008 (El horario se convendrá con los interesados). Las clases serán teórico-prácticas e incluirán un ciclo de seminarios expuestos por los participantes y que traten sobre artículos originales tomados de la bibliografía actual. También se tiene previsto invitar a algunos especialistas para dar charlas especializadas.

**Temas que no cubrirá:** No se incluyen temas relacionados tanto con la obtención de los espectros como de la interpretación de los espectros para obtener los parámetros de alta resolución. Lo que se incluye es el estudio de esos parámetros y sus relaciones con distintos aspectos de la estructura electrónica molecular.

## Anexo 2

**Bibliografía:** El curso se basará, fundamentalmente, en artículos científicos originales y artículos de review y algunos libros. La mayoría de esos artículos estará accesible a los participantes a través de la biblioteca electrónica SECYT – UBA. De todas maneras, en todos los casos la cátedra proveerá la bibliografía básica.

Se confeccionan por separado las listas correspondientes a libros y artículos de review. Los artículos originales se anunciarán durante el curso.

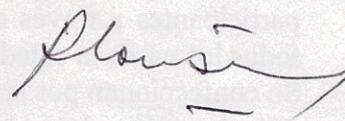


### Libros:

- Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, *A Physicochemical View*, Por Robin K. Harris, Pitaman, Londres, 1983.
- Multinuclear NMR, Editado por Joan Mason, Plenum Press, 1987.
- Molecular Interactions. From van der Waals to Strongly bound Complexes. Editado por Steve Scheiner, Wiley, Chichester, 1997.
- The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology, G. R. Desiraju y T. Steiner. Oxford University Press, 1999.
- Calculation of NMR and EPR parameters, Theory and applications; Editores: M. Kaupp, M. Bühl, V. G. Malkin, Wiley,-VCH, 2004.

### Reviews:

- Calculations of Nuclear Spin-Spin Coupling Constants, Josef Kowalewski, Prog. NMR Spectrosc., 1977, **11**, 1-78.
- Long-range proton spin-spin coupling, Chemical Reviews, M. Barfield and B. Chakrabarti, 1969, **69**, 757-778.
- Advances in theoretical and physical aspects of spin-spin coupling constants, R. H. Contreras and J. C. Facelli, Annual Reports on NMR Spectroscopy, 1993, **27**, 255-356.
- Unravelling molecular structure and conformation.- The modern role of coupling constants, W. A. Thomas, Prog. NMR Spectrosc., 1997, **30**, 183-207.
- Advances in theoretical and physical aspects of spin-spin coupling constants, R. H. Contreras, J. E. Peralta, C. G. Giribet, M. C. Ruiz de Azúa and J. C. Facelli, Ann. Repts. NMR Spectroscopy, 2000, **41**, 55-184.
- Angular Dependence of spin-spin coupling constants, R. H. Contreras y J. E. Peralta, Prog. NMR Spectrosc., 2000, **37**, 321-425.
- Spin-spin coupling tensors as determined by experiment and computational Chemistry, J. Vaara, J. Jokisaari, R. E. Wasylshen, D. L. Bryce, Prog. NMR Spectrosc. 2002, **41**, 233-304.
- Advances in Theoretical and Physical Aspects of Spin-Spin Coupling Constants, Rubén H. Contreras, Verónica Barone, Julio C. Facelli, and Juan E. Peralta, *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, 2003, **51**, 167-260.
- Agostic Interactions in  $d^0$  Metal Alkyl complexes, W. Scherer and G. Sean McGrady, *Angewante Chemie*, Int. Ed., 2004, **43** 1782-1806.
- Delocalization pi and sigma; *Chemical Reviews*, Vol. 105, todo el fascículo número 10 (año 2005).
- Recent advances in theoretical calculations of indirect spin-spin coupling constants, Leonid B. Krivdin, and Rubén H. Contreras, *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, 2007, **61**, 133-245.
- The Quantum.Chemical calculation of NMR indirect spin-spin coupling constants, Prog. NMR Spectroscopy, Feb. 2008.





Universidad de Buenos Aires  
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Referencia Expte. N° 493.896/08

Buenos Aires, 11 AGO 2008

**VISTO:**

las notas presentadas por la Dra. Silvana M. Ponce Dawson, Directora del Departamento de Física, mediante las cuales eleva, al Sr. Decano la Información y el Programa del Curso de Posgrado **FISICA MOLECULAR: ESTRUCTURA ELECTRONICA MOLECULAR Y LOS PARAMETROS DE RMN DE ALTA RESOLUCION**, a ser dictado durante el Segundo cuatrimestre de 2008, por el Rubén H. Contreras,

**CONSIDERANDO:**

lo actuado por la Comisión de Doctorado el 16/07/08

lo actuado por la Comisión de Enseñanza, Programas, Planes de Estudio y Posgrado

lo actuado por este cuerpo en Sesión Ordinaria realizada en el día de la fecha,

en uso de las atribuciones que le confiere el Artículo N° 113° del Estatuto Universitario,

EL CONSEJO DIRECTIVO DE LA FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

**RESUELVE:**

**Artículo 1°:** Autorizar el dictado del Curso de Postgrado **FISICA MOLECULAR: ESTRUCTURA ELECTRONICA MOLECULAR Y LOS PARAMETROS DE RMN DE ALTA RESOLUCION**, de 64 hs. de duración.

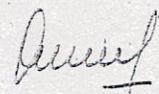
**Artículo 2°:** Aprobar el Programa del Curso de Postgrado **FISICA MOLECULAR: ESTRUCTURA ELECTRONICA MOLECULAR Y LOS PARAMETROS DE RMN DE ALTA RESOLUCION**.

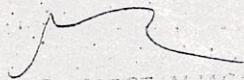
**Artículo 3°:** Aprobar un Puntaje de tres (3) puntos para la Carrera del Doctorado.

**Artículo 4°:** Aprobar un Arancel de 20 Módulos. Disponer que los fondos recaudados en concepto de Aranceles deberán ser utilizados conforme a la Resolución CD 072/2003.

**Artículo 5°:** Comuníquese a la Dirección del Departamento de Física, a la Biblioteca de la FCEyN y a la Subsecretaría de Postgrado (con fotocopia del programa incluida).

Resolución CD N° 1778  
SP/med 18/07/2008

  
Dra. NORA CEBALLOS  
SECRETARÍA ACADÉMICA

  
Dr. JORGE ALIAGA  
DECANO