

"Temas de Física Molecular Avanzada" (D2215)

**Programa analítico**

**Unidad 1: Los parámetros espectrales medidos por RMN de alta resolución**

Parámetros espectrales. Aproximación de Born-Oppenheimer. Efecto de los parámetros en el sistema de núcleos atómicos y sobre el sistema electrónico molecular. Condiciones para ser observables. Apantallamiento magnético nuclear: descripción y características fundamentales. Acoplamiento spin-spin directo e indirecto. Interacciones magnéticas involucradas en la espectroscopía RMN: a) Molécula-campo magnético estático externo, b) núcleo-núcleo c) núcleo-electrones. Descripción de las interacciones. Ejemplos y ejercitación.

**Unidad 2: Moléculas con configuración electrónica de capa cerrada**

Relaciones entre los parámetros espectrales experimentales y teóricos. Apantallamiento y forma de las moléculas. Desplazamiento químico: definición y factores que lo influyen. Acoplamiento spin-spin indirecto: definición y factores que lo influyen. Acoplamientos escalares y dipolares. Signos de las constantes de acoplamiento indirecto. Constantes de acoplamiento reducidas. Factores que definen la sensibilidad de distintos núcleos para su detección por RMN. Isotómeros. Efectos isotópicos sobre las constantes de apantallamiento magnético nuclear y sobre las constantes de acoplamiento indirecto. Ejemplos y ejercitación. Análisis de datos.

**Unidad 3: Mecanismos de transmisión de las interacciones intramoleculares que afectan a los parámetros de RMN.**

Efecto de los sustituyentes sobre el desplazamiento químico y sobre las constantes de acoplamiento indirecto. El efecto inductivo. Estructuras de Lewis. Interacciones estereoelectrónicas. Deslocalización electrónica. Cuantificación por el método de orbitales naturales de enlace (NBO). Compuestos tensionados. Ejemplos. Características (y tendencias) observadas a través de la Tabla Periódica. Caminos de transmisión de las constantes de acoplamiento. Consideraciones sobre su transmisión en compuestos policíclicos rígidos. Comparación de los caminos de transmisión del acoplamiento entre los distintos núcleos. Eficiencia comparada de los distintos caminos de transmisión y factores que la influyen. El fenómeno de transmisión a través del espacio de las constantes de acoplamiento indirecto. Ejemplos. Interacciones en sistemas de capa cerrada. Principio de exclusión de Pauli.

**Unidad 4: Algunos ejemplos de interés para la Química y Biología estructurales.**

El fenómeno NICS (nuclear independent chemical shift). Ejemplos en fullerenos y análisis crítico sobre algunas observaciones de la última década. Fenómenos que afectan al término paramagnético de la constante de apantallamiento nuclear. La quiralidad y su posible detección por medio de la RMN. Interacciones puente de hidrógeno y su efecto sobre los parámetros de RMN. Clasificación actual de los enlaces de hidrógeno. Importancia actual de las constantes de acoplamiento indirecto en el estudio de la Biología estructural. Transmisión de

las constantes de acoplamiento a través de los enlaces de hidrógeno. Ejemplos. Bases púricas y pirimidínicas en los ácidos nucleicos. Proteínas.

#### Unidad 5: Estereoquímica estática y dinámica

Estudios estereoquímicos tradicionales. Relaciones empíricas. Ecuación de Karplus y similares. Validez de las relaciones cis-trans. El caso de péptidos y el ADN. Extensión de las ecuaciones empíricas para acoplamientos entre núcleos separados por distinta cantidad de enlaces químicos. Efectos electrostáticos por cercanía espacial. Influencia del solvente. Efectos dinámicos sobre las constantes de acoplamiento indirecto. La influencia de pares solitarios sobre el comportamiento de las constantes de acoplamiento.

#### Bibliografía;

1) Capítulos 2, 8 y 10 del libro: **High Resolution NMR Spectroscopy: Understanding Molecules and their Electronic Structures**, Editor: Rubén H Contreras, Editorial: Elsevier, Fecha de publicación: junio de 2013.

2) Artículos originales de la bibliografía actual.



Universidad de Buenos Aires  
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Referencia Expediente. N° 502.773 /2013

Buenos Aires, 07 OCT 2013

VISTO:

la nota 14/06/2013 presentada por el Dr. Pablo Mininni, Director del Departamento de Física en la que se eleva información y programa del curso de posgrado: **Temas de física molecular avanzada**, que dictará el Dr. Rubén Horacio Contreras en el 2º cuatrimestre de 2013

CONSIDERANDO:

lo actuado en la Comisión de Doctorado de la FCEN el 01/10/2013,  
lo actuado en 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 1º:** Autorizar el dictado del curso de posgrado **Temas de física molecular avanzada** de 96 hs de duración.

**Artículo 2º:** Aprobar el programa del curso de posgrado **Temas de física molecular avanzada** obrante de fs 4 (anverso y reverso) del expediente de la referencia.

**Artículo 3º:** Aprobar un puntaje máximo de CUATRO (4) puntos para la Carrera del Doctorado.

**Artículo 4º:** Aprobar un arancel de 20 módulos. Disponer que los montos recaudados serán utilizados conforme a lo dispuesto por Resolución CD N° 072/03.

**Artículo 5º:** Comuníquese a la Dirección del Departamento de Física, a la Biblioteca de la FCEN y a la Subsecretaría de Postgrado (con fotocopia del programa incluida fs 4).

**Artículo 6º:** Comuníquese a la Dirección de Alumnos (sin fotocopia del Programa). Cumplido, archívese.

**RESOLUCION CD N°**  
SPmed 01/10/2013

2443

Dr. JAVIER LÓPEZ DE CASENAVE  
SECRETARIO ACADÉMICO

Dr. JORGE ALIAGA  
SECRETARIO