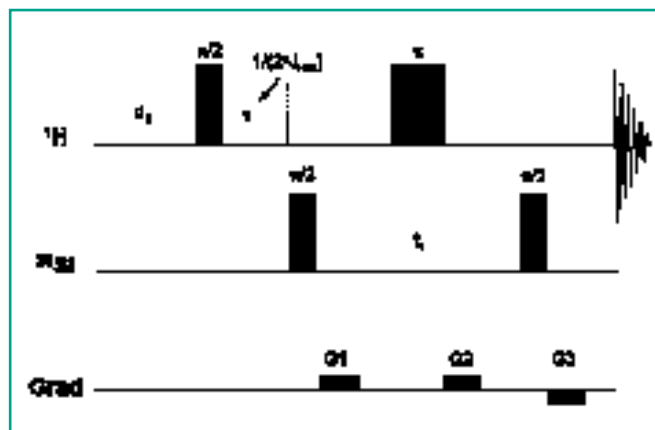


ge-HMQC ^1H - ^{29}Si

L'osservazione del ^{29}Si non è generalmente conveniente con tecniche dirette che impiegano il disaccoppiamento del ^1H a causa del rapporto giromagnetico negativo ($\gamma_{\text{Si}} = -5,319 \cdot 10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$) e di lunghi tempi di rilassamento (anche 30-60 secondi!). L'abbondanza naturale del ^{29}Si è comunque sufficientemente elevata (4,7 %) da consentire una abbastanza agevole osservazione del nucleo attraverso tecniche INEPT o DEPT. In chimica organica l'osservazione del ^{29}Si può rivelarsi utile quando deve essere definita la posizione di gruppi protettori (i più comuni dei quali sono il trimetilsilile – TMS – e il tert-butil-dimetilsilile – TBDMS) [1].

Le tecniche convenzionali tuttavia non consentono di assegnare univocamente le risonanze del ^{29}Si a causa della carenza di regole empiriche. Per questo motivo sono state sviluppate tecniche selettive (selective INEPT o HMQC) e bidimensionali (HETCOR, HMQC). Negli ultimi anni l'introduzione dei gradienti di campo (pulse field gradients – PFG) ha significativamente facilitato l'applicazione degli esperimenti bidimensionali ed ha consentito l'introduzione di nuove sequenze d'impulsi. Ad esempio, oggi si può considerare di routine l'applicazione di esperimenti ge-HSQC, ge-HMQC, ge-HMBC per l'osservazione di correlazioni ^1H - ^{13}C . Nel 1997 è stata riportata la prima applicazione di tecniche bidimensionali a gradienti per l'osservazione di correlazioni ^1H - ^{15}N in abbondanza naturale attraverso l'uso di una sequenza che può essere considerata come il caso più semplice di ge-HMQC (Figura 1) [2]. La stessa sequenza è stata da noi utilizzata per l'osservazio-



ne delle correlazioni ^1H - ^{29}Si semplicemente modificando il rapporto tra i gradienti (5:5:-2, considerando che $\gamma_{\text{H}}/\gamma_{\text{Si}} \approx 5$).

Il composto-modello con cui la sequenza è stata utilizzata è stato il tetra-TMS- α -O-metil-D-glucopiranosio. La scelta di questo derivato è stata dettata dalla volontà di verificare le potenzialità della sequenza in termini di identificazione strutturale dei siti di sililazione in molecole recanti più gruppi funzionali reattivi (zuccheri, polioli ecc.).

Gli esperimenti sono stati condotti modificando il valore del delay τ e il numero di scansioni ed incrementi. Lo strumento utilizzato è uno spettrometro Varian Inova 400 operante a

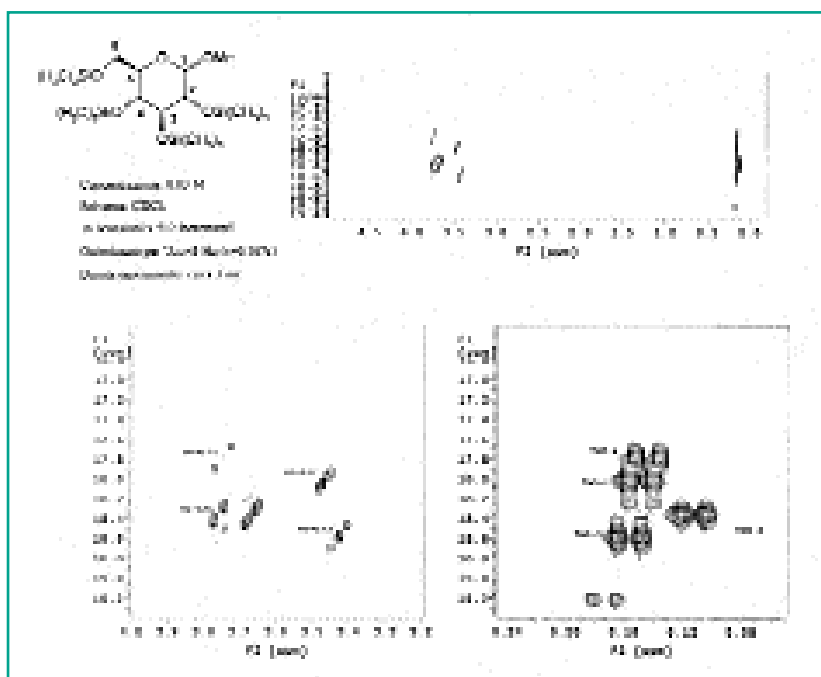
399,94 MHz e 79,46 MHz rispettivamente per ^1H e ^{29}Si equipaggiato con un probe ID-PFG da 5 mm. Lo spettro ottenuto con le condizioni sperimentali ottimali è riportato in Figura 2.

Tutte le correlazioni via $^2J_{\text{HSi}}$ e $^3J_{\text{HSi}}$ sono osservabili e consentono quindi di assegnare completamente le risonanze presenti nello spettro di ^{29}Si una volta assegnato lo spettro protonico. Laddove vi fosse una sola parziale protezione, l'esperimento consentirebbe di determinare con estrema facilità quale sia la posizione interessata senza dover ricorrere a tecniche che porterebbero a risultati ambigui (nOe mono- o bi-dimensionale, calcoli empirici di chemical shift).

Stefano Provera, GlaxoSmithKline

Bibliografia

- [1] J. Schraml, *Prog. Magn. Reson. Spectrosc.*, 1990, **22**, 289.
- [2] K.A. Farley, G.S. Walker, G.E. Martin, *Magn. Reson. Chem.*, 1997, **35**, 671.



Queste pagine nascono nella prospettiva di diventare un punto di incontro per scambi di esperienze nel campo delle risonanze magnetiche tra i colleghi specialisti e gli utenti "di tutti i giorni". Potete mettervi in contatto con il Girm all'indirizzo it_girm@gsk.com o cm5304@gsk.com

