

- 1) Uno de los problemas al utilizar peróxido de hidrógeno como agente químico en la limpieza del material de laboratorio es:
  - a. Deja residuos tóxicos.
  - b. No sirve para limpiar materiales como celulosa o madera.
  - c. No sirve para material termosensible.
  
- 2) Los filtros utilizados en los compresores de aire empleados para rotar las muestras en un espectrómetro de RMN están diseñados para:
  - a. Eliminar humedad, partículas sólidas y aceite.
  - b. Eliminar oxígeno.
  - c. Eliminar CO<sub>2</sub>.
  
- 3) Generalmente, en RMN de estado sólido, rotaremos la muestra en la dirección del ángulo mágico, para...:
  - a. Aumentar la integral de la señal obtenida.
  - b. Restringir los movimientos rotacionales de las moléculas.
  - c. Mejorar la resolución de las señales en el espectro.
  
- 4) En RMN de sólidos, la interacción debida a la Anisotropía de Desplazamiento Químico (abreviado como CSA en inglés):
  - a. Aumenta con el valor del campo magnético de la RMN y disminuye si se reduce la velocidad de rotación en el ángulo mágico.
  - b. Aumenta con la velocidad de rotación y contribuye a mejorar la sensibilidad del espectro.
  - c. Disminuye su efecto al aumentar la velocidad de rotación.
  
- 5) En el acoplamiento manual de la homogeneidad de campo magnético de una muestra en disolución en una sonda convencional, ¿Qué shims deben ajustarse necesariamente sin rotación de la muestra?:
  - a. Z1, Z2, Z3 y Z4.

- b. Todos los shims axiales.
  - c. Todos los shims con componentes transversales.
- 6) Una bobina para la corrección del "shimming", está diseñada:
- a. Para crear un pequeño campo magnético que se opondrá y cancelará la falta de homogeneidad del campo magnético de la RMN en el lugar donde se aloja la muestra.
  - b. Para optimizar el alineamiento de los dipolos magnéticos moleculares de la muestra.
  - c. Para corregir la vibración térmica molecular.
- 7) Los acoplamientos óptimos de corriente de compensación de la homogeneidad de campo magnético se consiguen:
- a. Minimizando el ancho de línea o el tamaño del FID, o bien maximizando la señal del lock de deuterio.
  - b. Minimizando el ancho de línea, o bien maximizando la intensidad de la FID o maximizando la señal del lock de deuterio.
  - c. Sólo se realizan tras una parada prolongada.
- 8) Los efectos dinámicos de la muestra se pueden diferenciar con respecto a una mala corrección del "shimming", porque las señales provenientes de la muestra ...:
- a. Y las del disolvente estarán desdobladas.
  - b. Estarán ensanchadas, pero las del disolvente podrán ser estrechas.
  - c. Serán estrechas, pero las del disolvente estarán ensanchadas.
- 9) ¿Qué método de RMN en disolución permite medir la in-homogeneidad espacial de los pulsos?:
- a. Un experimento de pulso y detección midiendo la intensidad de una señal en resonancia (on-resonance) a una serie de ángulos de pulso.
  - b. Un experimento de pulso y detección midiendo la intensidad de una señal fuera de resonancia (off-resonance) a una serie de ángulos de pulso.
  - c. Un experimento de pulso y detección midiendo la intensidad de una señal a una serie de posiciones fuera de resonancia (off-resonance) y para un ángulo de pulso constante.

10) En RMN en disolución que muestra de calibración es el estándar para determinar la sensibilidad en  $^1\text{H}$ :

- a. Espectro de protón con una muestra de etilbenceno disuelto en cloroformo deuterado.
- b. Espectro de protón con una muestra de cloroformo 99.9% deuterado.
- c. Espectro de protón de una muestra de 40% p-dioxano disuelta en benceno deuterado.

11) ¿Qué muestra de calibración es el estándar para la corrección de la homogeneidad de campo en RMN en disolución?:

- a. Espectro de protón de una muestra de agua deuterada 99.8% a 25 °C.
- b. Espectro de protón de una muestra de benceno deuterado disuelto en cloroformo.
- c. Espectro de protón de una muestra de cloroformo disuelto en acetona deuterada.

12) ¿Cuál de los siguientes métodos de RMN en disolución permite conocer la deriva (en inglés drift) del campo magnético del espectrómetro de RMN?:

- a. Medida de una serie de espectros de  $^2\text{H}$  de un disolvente deuterado.
- b. Medida de una serie de espectros de  $^1\text{H}$  con lock.
- c. Medida de una serie de espectros de  $^{13}\text{C}$  con lock.

13) El nivel de helio debe comprobarse:

- a. Cada hora, y siempre antes de cada medida.
- b. Semanalmente.
- c. Diariamente.

14) De la calibración del ángulo de pulso con una muestra se obtiene...:

- a. La frecuencia de Larmor y la temperatura de medida.
- b. La potencia exacta en dB que genera la radiofrecuencia en la bobina transmisora.
- c. Una correspondencia entre el ángulo de rotación del vector de magnetización total y la duración del pulso de radiofrecuencia.

- 15) Con la bobina receptora, se detecta el campo magnético oscilante que genera la precesión y relajación de los espines nucleares, ¿En qué principio se basa esta detección?:
- En la ecuación de Nerst.
  - En la ley de Faraday.
  - En la ecuación de Clausius-Clapeyron.
- 16) La relación señal ruido que se obtiene en el espectro de RMN de una muestra depende:
- Exclusivamente, de la intensidad del campo magnético aplicado.
  - Entre otras variables, de la homogeneidad espacial y de la estabilidad temporal del campo magnético aplicado.
  - Sólo de la temperatura y de la homogeneidad de la muestra.
- 17) La principal preocupación al seleccionar un disolvente para RMN de líquidos debe ser:
- La disolución completa de la muestra.
  - Utilizar un disolvente no-polar.
  - Utilizar un disolvente polar.
- 18) ¿Cuál es el rango de concentración típico para medir un espectro de C-13 RMN en disolución?:
- Aproximadamente 10 nanomolar.
  - Aproximadamente 10 milimolar.
  - Aproximadamente 10 micromolar.
- 19) En metabolómica por RMN, el análisis no dirigido (o no supervisado), se emplea para:
- Determinar posibles patrones en el conjunto de muestras, a través del análisis simultáneo de múltiples señales de RMN.
  - Determinar patrones para un metabolito o fármaco de interés en el conjunto de muestras, a través del análisis simultáneo de múltiples señales de RMN y sus metadatos.
  - Asignar las señales del espectro a los metabolitos de la ruta metabólica de interés.

20) ¿Con qué muestra estándar se calibra habitualmente el ángulo mágico en experimentos de RMN de sólidos?:

- a. Adamantano.
- b. Glicina.
- c. KBr.

21) ¿Qué parámetro se utiliza como referencia del acoplamiento de la homogeneidad de campo con la muestra estándar del denominado test de forma de línea (lineshape test)?:

- a. La altura de la especie  $\text{CDCl}_3$  en acetona.
- b. La anchura de la señal de la especie  $\text{CHCl}_3$  a diferentes alturas.
- c. La altura de la señal de la especie  $\text{CHCl}_3$  respecto de la de sus picos satélite de  $^{13}\text{C}$ .

22) En el experimento de CP-MAS de RMN de sólidos, el acoplamiento de la condición de Hartman-Hahn...:

- a. Se puede calibrar con una muestra estándar de glicina. Es específica para cada velocidad de rotación en el ángulo mágico (MAS).
- b. Se puede calibrar con la muestra estándar de KBr. Es independiente de la velocidad de rotación en el ángulo mágico (MAS).
- c. Se debe calibrar siempre con la muestra problema. Es independiente de la velocidad de rotación en el ángulo mágico (MAS).

23) En un experimento de RMN de sólidos con giro de la muestra en el ángulo mágico (ME Las) la  $\omega_R = 10000$  Hz. ¿Qué duración corresponde a una vuelta completa del rotor?:

- a. 10 microsegundos.
- b. 100 microsegundos.
- c. 1000 microsegundos.

24) Se desea producir polarización cruzada entre un núcleo I y otro núcleo S. La frecuencia del pulso de contacto del núcleo S se fijó en  $\omega_S = 30$  kHz y la velocidad de rotación MAS es  $\omega_R = 10$  kHz. ¿Qué frecuencia es teóricamente más favorable para el pulso de contacto del núcleo I?:

- a.  $\omega_I = 25$  kHz
- b.  $\omega_I = 35$  kHz
- c.  $\omega_I = 40$  kHz

25) ¿Qué efecto tiene el procesado en modo magnitud de un espectro 1D de protón convencional?:

- a. Se incrementa la intensidad absoluta de las señales.
- b. Invierte la fase de las señales.
- c. Aumenta la anchura de las señales.

26) ¿Qué efecto es esperable en las señales de un espectro tras la transformada de Fourier, cuando se apodiza la FID con una función exponencial creciente?

- a. Produce una reducción de la relación señal-ruido de las señales.
- b. Produce un aumento de la relación señal-ruido de las señales.
- c. Produce un aumento de la anchura de las señales.

27) ¿Qué tipo de forma de línea se genera en el espectro tras la transformada de Fourier para una señal FID que decae exponencialmente?:

- a. Forma lorentziana.
- b. Forma gaussiana.
- c. Forma de campana seno.

28) ¿Qué efecto tiene en el espectro tras la transformada de Fourier la aplicación de una operación de procesado de llenado de ceros de la FID (zero filling)?:

- a. Aumenta la relación Hz/pt del espectro transformado.
- b. Disminuye la relación Hz/pt del espectro transformado.
- c. Incrementa la anchura espectral del espectro transformado.

29) Dados los compuestos  $\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $\text{CH}_3\text{F}$  y  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ . Ordenar de mayor a menor el desplazamiento químico esperable para la señal del metilo en un espectro de protón:

- a.  $\text{CH}_3\text{F} > \text{CH}_3\text{Br} > (\text{CH}_3)_4\text{Si}$
- b.  $\text{CH}_3\text{Br} > \text{CH}_3\text{Cl} > (\text{CH}_3)_4\text{Si}$
- c.  $\text{CH}_3\text{F} > (\text{CH}_3)_4\text{Si} > \text{CH}_3\text{Br}$

30) El ajuste de la sintonía y el matching de la sonda de un espectrómetro de RMN...:

- a. Afecta a la resolución del espectro, pero no a la sensibilidad.
- b. Afecta a la sensibilidad, pero no a la resolución del espectro.

c. Afecta a la sensibilidad y a la resolución del espectro.

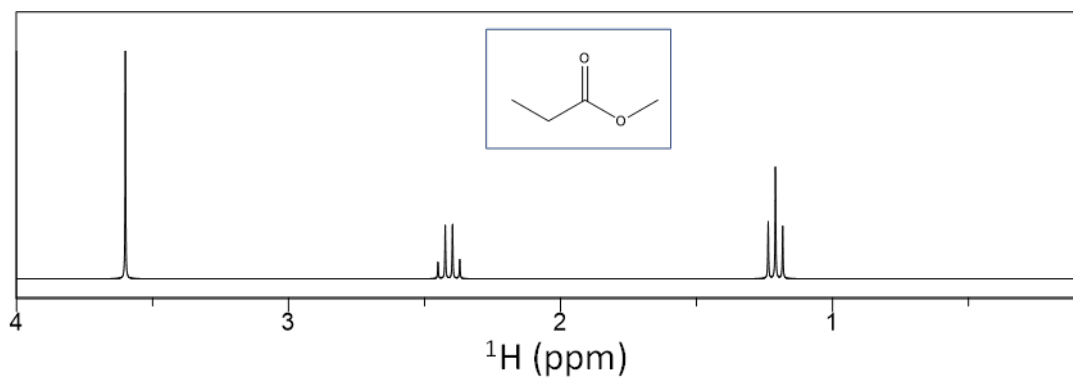
31) En RMN de protón se observa una señal con desplazamiento químico de 2.0 ppm en un espectómetro de 500 MHz (resonancia de protón), ¿Cuál es su desplazamiento químico expresado en Hz respecto de la señal de referencia del TMS (tetrametilsilano)?:

- a. -500 Hz
- b. 200 Hz
- c. 1000 Hz

32) ¿Qué efecto produce en los desplazamientos químicos de RMN de protón la deslocalización de los electrones  $\pi$  de un anillo aromático de benceno?:

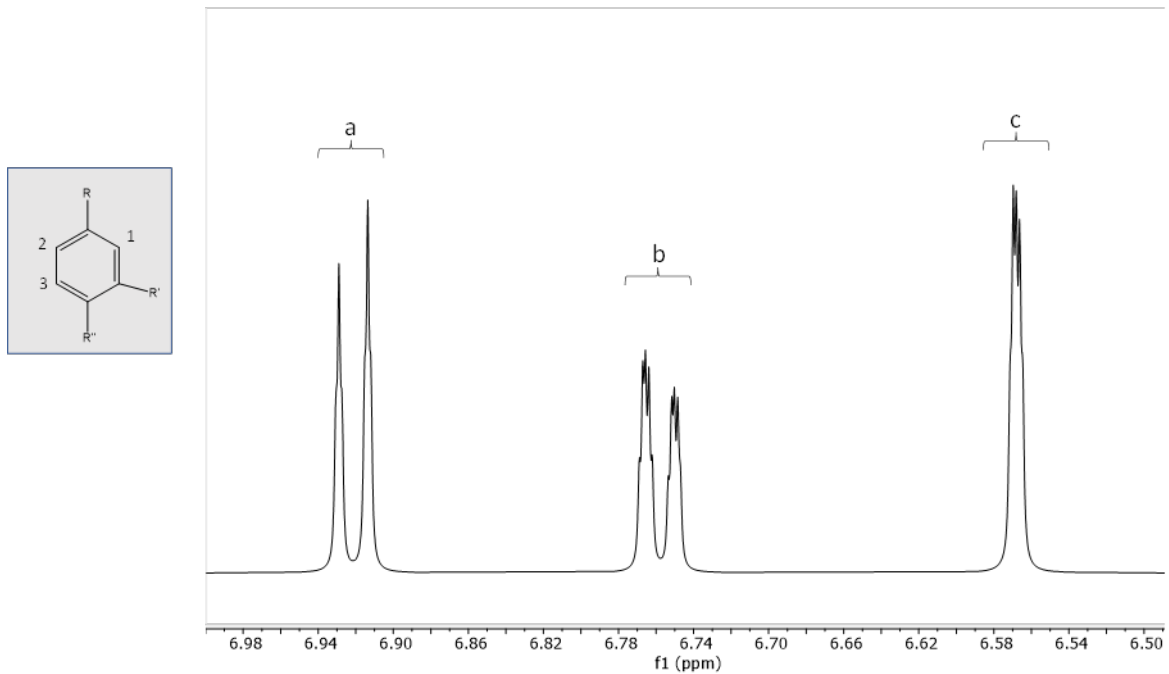
- a. Desapantallamiento químico en el plano del anillo y apantallamiento químico en la región superior e inferior del anillo.
- b. Apantallamiento químico en el plano del anillo y desapantallamiento químico en la región superior e inferior del anillo.
- c. Apantallamiento químico tanto en el plano del anillo como en la región superior e inferior del anillo.

33) ¿Qué tipo de sistema de espín forman los protones acoplados de metil propanoato en el espectro  $^1\text{H}$  RMN en disolución que se muestra a continuación?:



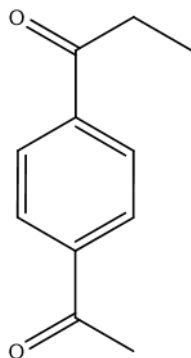
- a.  $A_3X_2$
- b.  $A_3B_2$
- c.  $A_3XX'$

34) En el espectro  $^1\text{H}$  de la siguiente figura aparecen tres señales aromáticas a, b y c. Asignar estas señales a los protones en posiciones 1, 2 y 3 de la molécula de benceno tri-sustituido que se muestra a la izquierda en base al patrón de desdoblamientos J observable:



- a. a=2, b=3, c=1
- b. a=1, b=3, c=2
- c. a=3, b=2, c=1

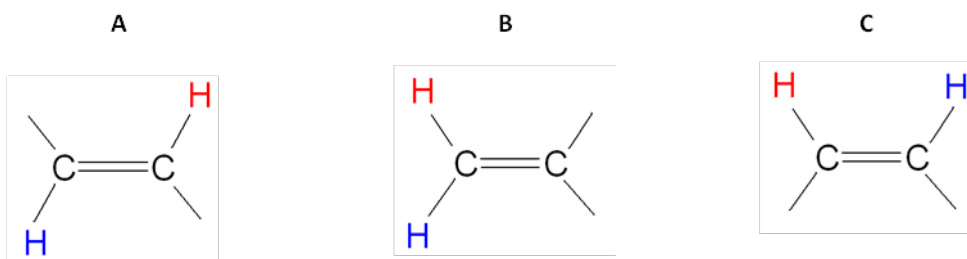
35) ¿Qué tipo de sistema de espín forman los protones aromáticos de la siguiente molécula en un espectro  $^1\text{H}$  RMN en disolución?:



- a. AA'BB'
- b. AB
- c. AA'MX



36) Dadas las siguientes 3 estructuras, ordenar de mayor a menor los acoplamientos escalares protón-protón esperable para la pareja de protón que se muestra con diferente color en cada una:



- a.  $A > C > B$
- b.  $A > B > C$
- c.  $B > A > C$

37) Además de la distancia entre parejas de núcleos del mismo tipo, ¿de qué otros factores depende la intensidad de los picos de cruzamiento en un espectro 2D NOESY de un soluto?:

- a. Depende del campo magnético del espectrómetro y del tiempo de correlación del movimiento molecular del soluto.
- b. Depende del tiempo de correlación del movimiento molecular pero no del campo magnético del espectrómetro.
- c. Depende de la distancia en Hz que separa las señales del espectro y del campo magnético del espectrómetro.

38) ¿Qué representa el tiempo de correlación rotacional molecular?:

- a. El tiempo medio que una molécula tarda en rotar un radián.
- b. El tiempo medio que una molécula tarda en rotar una vuelta completa (360°).
- c. El tiempo medio que una molécula emplea en desplazarse un Armstrong (Å) en la disolución.

39) ¿El experimento 1D NOE diferencia consiste en?:

- a. Presaturación de una resonancia y observación del cambio de intensidad de otras señales.
- b. Inversión de una resonancia y observación del cambio de intensidad de otras señales tras un cierto tiempo de mezcla.

- c. Inversión simultánea de todas las señales y observación de los cambios de intensidad producidos en las señales tras un cierto tiempo de mezcla.
- 40) ¿Qué transiciones de energía de los espines nucleares explican que los NOEs de macromoléculas tengan signo diferente que los de moléculas pequeñas?:
- El NOE es proporcional a una resta entre transiciones de alta frecuencia  $J(\omega)$  y de baja frecuencia  $J(0)$  asociadas con los movimientos moleculares.
  - El NOE es proporcional a una resta entre transiciones de alta frecuencia  $J(2\omega)$  y de baja frecuencia  $J(0)$  asociadas con los movimientos moleculares.
  - El NOE es proporcional a una resta entre transiciones de alta frecuencia  $J(0)$  y de baja frecuencia  $J(2\omega)$  asociadas con los movimientos moleculares.
- 41) ¿Qué utilidad puede tener la medida de un espectro de protón con filtro de relajación transversal  $T_2$  de una mezcla de sustancias?:
- Eliminar o atenuar las señales de aquellos componentes de mayor tamaño molecular.
  - Eliminar o atenuar las señales de aquellos componentes de menor tamaño molecular.
  - Incrementar la intensidad absoluta de las señales de aquellos componentes de menor tamaño molecular respecto al espectro  $^1H$  convencional adquirido con los mismos scans.
- 42) En un espectro 1D de protón que utiliza un filtro CPMG (Carr Purcell Meibom Gill) ¿Qué tipo de señales cabe esperar que reduzcan en mayor medida su intensidad?:
- Señales anchas (con tiempos de relajación  $T_2$  más cortos).
  - Señales estrechas (con tiempos de relajación  $T_2$  más largos).
  - Señales de disolventes.
- 43) En cuanto a la magnitud de los tiempos de relajación de RMN, señale la respuesta correcta:
- $T_1 \text{ no\_selectivo} \geq T_2 \geq T_1 \text{ selectivo}$ .
  - $T_1 \text{ no\_selectivo} \geq T_1 \text{ selectivo} \geq T_2$ .
  - $T_1 \text{ selectivo} \geq T_1 \text{ no\_selectivo} \geq T_2$ .

44) ¿Qué tipo de experimento se utiliza habitualmente en RMN para la medida de tiempos de relajación  $T_{1\rho}$ ?:

- a. Experimento TROSY.
- b. Experimento de saturación progresiva-recuperación (saturation-recovery).
- c. Un experimento con un período de confinamiento de espines (spin-lock).

45) ¿Qué tiempo de relajación está relacionado directamente con la anchura de una señal medida a la mitad de su altura?:

- a.  $T_1$
- b.  $T_{1\rho}$
- c.  $T_2$

46) Un agente de relajación paramagnético que se añade a la muestra:

- a. Incrementa el tiempo de relajación transversal  $T_2$ .
- b. Puede ensanchar las señales del espectro.
- c. Permite incrementar el tiempo de relajación longitudinal  $T_1$ .

47) Para un campo magnético no nulo, ordene de mayor a menor las frecuencias de resonancia de RMN de los siguientes cuatro isótopos:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ :

- a.  $^1\text{H} > ^{19}\text{F} > ^{13}\text{C} > ^{15}\text{N}$
- b.  $^1\text{H} > ^{13}\text{C} > ^{19}\text{F} > ^{15}\text{N}$
- c.  $^{19}\text{F} > ^1\text{H} > ^{15}\text{N} > ^{13}\text{C}$

48) ¿Cuál es el espín nuclear del isótopo  $^{27}\text{Al}$ ?:

- a.  $I = 0$
- b.  $I = 1/2$
- c.  $I = 5/2$

49) Clasificar el sistema de espines formado por los protones de la molécula de p-bromo tolueno, asumiendo que todos los protones químicamente no equivalentes están bien separados en desplazamiento químico:

- a. A2X2M3
- b. AA'XX'M3

c. AA'XX'MM'M''

50) En el espectro 1D de  $^{13}\text{C}$  con el experimento de pulso-adquisición se observa que las intensidades absolutas de las señales de un soluto aumentan con el número de protones que tienen directamente unidos cada carbono. ¿Qué podemos afirmar sobre las condiciones experimentales?:

- a. Se utilizó el modo de desacoplamiento de protón conocido como inverse-gate.
- b. Se utilizó el desacoplamiento de protón durante el tiempo de espera entre scans ( $d_1$ ).
- c. Se utilizaron condiciones cuantitativas, las intensidades relativas de las señales son proporcionales a la concentración del soluto.

51) Una diferencia habitual entre ROESY y NOESY respecto de los picos de cruzamiento mediados por interacción dipolar directa es:

- a. La fase de los picos de cruzamiento en ROESY es siempre contraria a la de las señales de la diagonal.
- b. La fase de los picos de cruzamiento en NOESY es siempre igual a la de las señales de la diagonal.
- c. La intensidad de los picos de cruzamiento en ROESY no depende del tamaño molecular.

52) ¿Que tiempo de mezcla es habitual utilizar en RMN en disolución para la medida de un espectro 2D TOCSY de una muestra de molécula orgánica típica de peso molecular entre 100 y 2000 Da?:

- a. Entre 0,5 y 1 ms.
- b. Entre 50 y 100 ms.
- c. Entre 1 y 2 s.

53) ¿Que rango de peso molecular de un soluto hace preferible la medida de su espectro ROESY en lugar de NOESY?:

- a. Entre 1000 y 2000 Da.
- b. Entre 20 y 50 kDa.
- c. Mayor de 50 kDa.

54) ¿Qué experimento de RMN homonuclear en disolución NO incorpora un tiempo de mezcla?:

- a. COSY
- b. ROESY
- c. NOESY

55) ¿Qué experimento 2D homonuclear en disolución se basa en la generación de picos de cruce en la relajación dipolar  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ ?:

- a. 2D COSY
- b. 2D TOCSY
- c. 2D NOESY

56) En general, ¿qué ventajas tiene la medida de un espectro 2D HSQC sobre 2D HMQC para una molécula orgánica de tamaño pequeño (peso molecular  $\leq 2000$  Da)?:

- a. En general permite obtener picos con menor anchura en ambas dimensiones F1 y F2.
- b. En general permite obtener picos con menor anchura solamente en la dimensión F1.
- c. En general permite obtener picos con menor anchura solamente en la dimensión F2.

57) ¿Qué tipo de correlaciones son esperables en un espectro 2D HSQMBC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ?:

- a. Correlaciones  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  a 2 y 3 enlaces.
- b. Correlaciones  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  a 2 y 3 enlaces y se atenúan o se eliminan correlaciones  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  a 1 enlace.
- c. Correlaciones  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  desde 1 a 3 enlaces.

58) ¿Qué tipo de correlaciones son esperables en un espectro 2D H2BC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ?:

- a. Correlaciones a 2 enlaces  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  para todo tipo de carbonos.
- b. Correlaciones a 2 enlaces  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  para carbonos cuaternarios.
- c. Correlaciones a 2 enlaces  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  para carbonos no cuaternarios.

59) ¿Qué tipo de correlaciones se obtienen en condiciones habituales en un espectro 2D HMBC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ?:

- a. Correlaciones a 1 enlace  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ .
- b. Correlaciones a 2 y 3 enlaces  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  excepto para los carbonos cuaternarios.
- c. Correlaciones a 2 y 3 enlaces  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  incluyendo a carbonos cuaternarios.

60) En una muestra disuelta en la mezcla de disolventes  $\text{H}_2\text{O}:\text{D}_2\text{O}$  9:1 v/v. ¿Qué método de supresión de señales es el menos aconsejable usar para la observación de protones de grupos amida del soluto en el espectro 1D de protón?:

- a. Presaturación.
- b. WET.
- c. Watergate.

61) En un experimento de protón con supresión de señal de agua mediante Watergate, ¿Dónde es más conveniente colocar la frecuencia de la portadora?:

- a. En un extremo del espectro  $^1\text{H}$ , el más alejado posible de la señal de  $\text{H}_2\text{O}$ .
- b. En la posición de los satélites de  $^{13}\text{C}$ .
- c. A la frecuencia de la señal de  $\text{H}_2\text{O}$ .

62) En el experimento de supresión de señales por presaturación, ¿Qué efecto ocurre al aumentar la duración del pulso que produce la saturación? Asumir que no se producen efectos por interacciones intermoleculares:

- a. Se suprime más eficazmente la señal a la frecuencia seleccionada.
- b. Se invierte la fase de la señal a la frecuencia seleccionada.
- c. Se suprimen las señales en un rango mayor de frecuencias en torno a la frecuencia seleccionada.

63) En un experimento 1D NOESY, ¿qué efecto tiene el aumentar la duración del pulso selectivo manteniendo constante el ángulo de este pulso?:

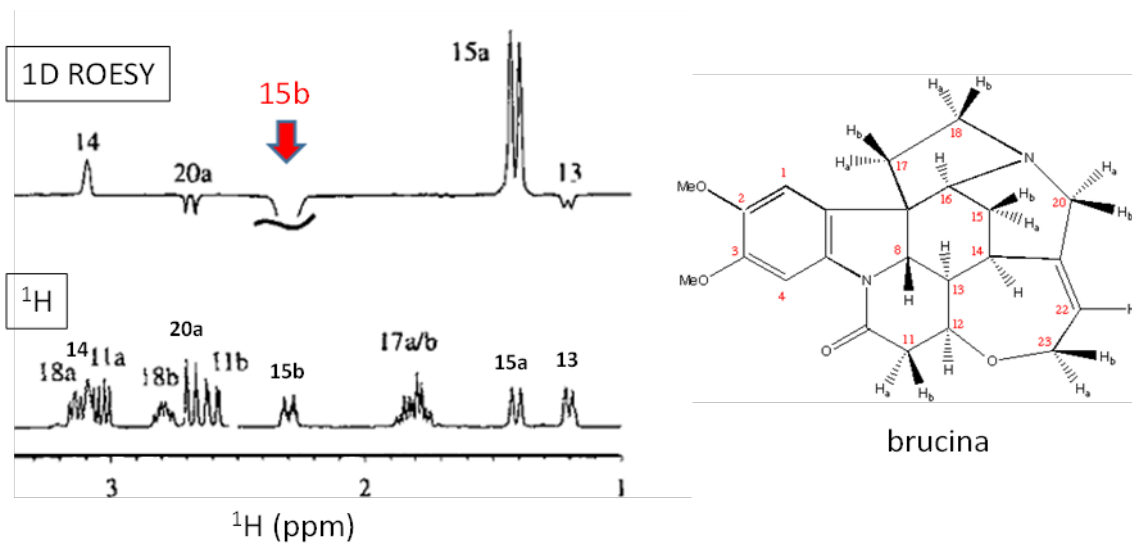
- a. El pulso selectivo afecta a una banda mayor del espectro.
- b. El pulso selectivo afecta a una banda menor del espectro.
- c. Se reducen o se eliminan los acoplamientos protón-protón de la señal seleccionada.

- 64) En un experimento 1D TOCSY, ¿qué fase tienen los picos de correlación obtenidos?:
- Mismo signo que la fase de la señal seleccionada.
  - Signo contrario a la fase de la señal seleccionada.
  - En macromoléculas mismo signo a la fase de la señal seleccionada y en moléculas pequeñas signo contrario a la fase de la señal seleccionada.

65) Entre los experimentos 1D NOESY, 1D ROESY y 1D TOCSY, ¿Cuál de ellos NO utiliza confinamiento de espines (spin-lock en inglés)?:

- 1D NOESY
- 1D ROESY
- 1D TOCSY

66) En la figura siguiente se muestran el espectro  $^1\text{H}$  y el espectro 1D ROESY con selección del protón 15b de la molécula de brucina. La estructura y la numeración de protones de brucina se muestran a la derecha. Seleccionar una interpretación del espectro 1D ROESY obtenido:



- El protón 15b tiene correlación dipolar directa con los protones 13 y 20a.
- El protón 15b tiene correlación dipolar directa con los protones 15a y 20a.
- El protón 15b tiene correlación dipolar directa con los protones 14 y 15a.

67) ¿Qué rango de tiempos de mezcla son habituales en 2D ROESY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  para muestras de síntesis orgánica en disolución?:

- De 0.1 a 0.5 ms

- b. De 1 a 5 ms
- c. De 100 a 500 ms

68) En la medida de un experimento de  $^1\text{H}$ -RMN cuantitativo de una muestra de un soluto que aporta suficiente sensibilidad en el espectro, ¿Cómo se podría reducir la duración del scan sin perjudicar a la cuantitatividad del espectro?:

- a. Utilizando un ángulo de pulso menor de  $90^\circ$ .
- b. Utilizando un ángulo de pulso entre  $90^\circ$  y  $180^\circ$ .
- c. Utilizando un ángulo de pulso de  $270^\circ$ .

69) La relación señal-ruido que se obtiene para una señal en un espectro adquirido con 4 scans es de 100:1. Teóricamente, ¿cuántos scans serían necesarios para obtener una relación 300:1?:

- a. 12 scans.
- b. 24 scans.
- c. 36 scans.

70) Se quiere medir un espectro convencional de 1D de  $^{13}\text{C}$  de una muestra disuelta en  $\text{D}_2\text{O}$ . Se decide añadir a la muestra un compuesto como referencia interna de los desplazamientos químicos de  $^{13}\text{C}$  RMN. ¿Qué tipo de compuesto de referencia sería el más aconsejable añadir a la muestra?:

- a. Dioxano.
- b. Tetrametilsilano (TMS).
- c. Ácido 3-(trimetilsilil)-propiónico- $\text{D}_4$  (TSP).

71) En condiciones de medida cuantitativa, la relación señal-ruido de los picos de un soluto en un espectro 1D de protón...:

- a. No se afecta por la duración del pulso de excitación.
- b. Es proporcional al número de protones que genera cada señal.
- c. Es independiente de la temperatura de la muestra.

72) En RMN cuantitativa, que parámetro mide el error en la repetibilidad (repeatability en inglés) de una medida:

- a. Desviación estándar de varias medidas de la misma muestra realizadas bajo las mismas condiciones experimentales.



- b. Desviación estándar de varias medidas para una serie de muestras preparadas de forma análoga y realizadas bajo las mismas condiciones experimentales.
  - c. El valor medio de la integral de varias medidas realizadas con la misma muestra bajo las mismas condiciones experimentales.
- 73) En un espectro de RMN de protón en H<sub>2</sub>O. El equilibrio de intercambio de protones amida de péptidos y proteínas con protones del H<sub>2</sub>O...:
- a. Desplaza las señales de los protones NH amida a mayor valor de ppm.
  - b. Tiende a reducir la intensidad de los protones NH amida.
  - c. No se afecta por el pH de la muestra.
- 74) ¿En qué consiste y que se consigue con el llamado sobre-muestraje (oversampling) de la señal de RMN que incorporan los espectrómetros modernos?:
- a. Consiste en tomar la señal de RMN en dos direcciones perpendiculares a la frecuencia teórica de Nyquist.
  - b. Consiste en tomar la señal de RMN más lentamente que la velocidad teórica de Nyquist.
  - c. Consiste en tomar la señal de RMN más rápido que la velocidad teórica de Nyquist.
- 75) ¿Qué muestra se utiliza como estándar para calibrar la temperatura dentro del espectrómetro en un rango entre 300 y 380 K?:
- a. Muestra de metanol.
  - b. Muestra de etilenglicol.
  - c. Muestra de H<sub>2</sub>O.
- 76) Las series de Fourier constituyen la herramienta matemática para analizar:
- a. Señales no periódicas según una suma finita de funciones sinusoidales mucho más simples.
  - b. Señales periódicas según una suma de funciones sinusoidales mucho más simples.
  - c. Señales discretas según funciones sinusoidales complejas.
- 77) En RMN una señal de tipo caída libre por inducción (FID)...:

- a. Está en el dominio del tiempo que, mediante la transformada de Fourier (FT), se convierte en una señal en el dominio de la frecuencia.
- b. Está en el dominio de la frecuencia y mediante la transformada de Fourier (FT), se convierte en una señal en la escala de desplazamientos químicos (ppm).
- c. Es una señal discreta a la que no se aplica la transformada de Fourier (FT).

78) Generalmente, la técnica de RMN con transformada de Fourier (FT-NMR) registra un espectro:

- a. Excitando simultáneamente un rango de frecuencias de resonancia bajo una intensidad constante del campo magnético.
- b. Excitando secuencialmente mediante barrido cada una de las frecuencias del espectro, bajo una intensidad constante del campo magnético.
- c. Realizando un barrido de intensidades del campo magnético, manteniendo constante la frecuencia del pulso de excitación.

79) La frecuencia de Larmor...:

- a. Depende del ángulo entre el campo magnético aplicado y la dirección del momento magnético nuclear efectivo.
- b. Depende del tipo de la constante giromagnética del núcleo y no depende de la intensidad del campo magnético aplicado.
- c. Es independiente del ángulo entre el campo magnético aplicado y la dirección del momento magnético nuclear efectivo.

80) Se desea realizar un estudio por RMN de un equilibrio que implica el intercambio conformacional entre dos estados. ¿Cuándo podría usarse un experimento EXSY (Exchange Spectroscopy)?:

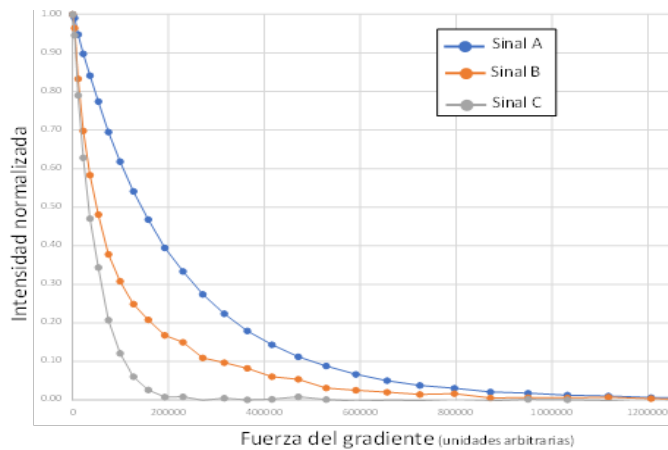
- a. Intercambio lento en la escala de desplazamientos químicos con población significativa de los dos estados.
- b. Intercambio rápido en la escala de desplazamientos químicos con población significativa de los dos estados.
- c. Intercambio lento en la escala de desplazamientos químicos con población significativa de solamente uno de los estados.

81) ¿Qué parámetro es directamente accesible con un espectro DOSY?:

- a. El tiempo de correlación para la rotación molecular de un soluto en disolución.

- b. El coeficiente de auto-difusión de la traslación molecular de un soluto en disolución.
- c. El coeficiente de auto-difusión de la rotación molecular de un soluto en disolución.

82) La siguiente gráfica muestra la curva de intensidad normalizada respecto a la fuerza del gradiente para 3 señales del espectro DOSY de una mezcla. En base a estas curvas, ordene de menor a mayor los coeficientes de auto-difusión que serían esperables para los compuestos que generan cada una de estas señales:



- a.  $A > B > C$
- b.  $C > B > A$
- c.  $A = B = C$

83) En los experimentos multidimensionales de RMN en disolución es habitual utilizar el modo de adquisición eco-antieco para...:

- a. Detección en la dimensión indirecta, proporciona modulación en amplitud.
- b. Detección en la dimensión directa, proporciona modulación en fase.
- c. Detección en la dimensión indirecta, proporciona modulación en fase.

84) ¿En qué se basa el avance de resolución que ofrecen los experimentos basados en TROSY utilizados en RMN de proteínas tallas como 2D TROSY  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$ ?:

- a. Interferencia entre relajación longitudinal y dipolar.
- b. Interferencia entre relajación CSA y dipolar.
- c. Interferencia entre relajación escalare y dipolar.

85) En el espectro 2D NOESY de un péptido o proteína, ¿Qué pico de cruce NOE secuencial es habitual que aparezca con intensidad fuerte cuando esos dos aminoácidos forman parte de una estructura secundaria de tipo lámina beta?:

- a. NOE H $\beta$ -HN
- b. NOE H $\alpha$ -HN
- c. NOE HN-HN

86) ¿Qué utilidad puede tener el efecto PRE (Paramagnetic Relaxation Enhancement) en la medida de espectros de RMN?:

- a. Aumenta la sensibilidad por scan del espectro.
- b. Reducir el tiempo de espera entre scans sin reducir la sensibilidad de las señales.
- c. Proporciona señales con menor anchura de línea a media altura.

87) ¿Qué disolvente deuterado podría elegirse para surtir efecto PRE en un espectro en disolución usando el paramagnético Fe(acac)<sub>3</sub>?:

- a. D<sub>2</sub>O
- b. CDCl<sub>3</sub>
- c. CD<sub>3</sub>OD

88) ¿Cuál de los siguientes cationes en disolución, NO produce efecto PRE en los espectros de RMN del soluto de la muestra?:

- a. Mn<sup>2+</sup>
- b. Gd<sup>3+</sup>
- c. K<sup>+</sup>

89) Para el estudio por RMN de la interacción molecular entre dos moléculas se hizo una valoración con una de ellas y se representó una gráfica de tipo Job (Job's plot). ¿Para qué se usa habitualmente este tipo de gráfica?:

- a. Este tipo de curva tiene por objeto calcular la constante de equilibrio de asociación del complejo que se forma entre las dos moléculas.
- b. Este tipo de curva tiene por objeto calcular la constante del equilibrio de disociación del complejo que se forma entre las dos moléculas.
- c. Este tipo de curva tiene por objeto conocer la estequiometría del complejo que se forma entre las dos moléculas.

90) ¿Qué tipo de artefacto puede introducir la variación de temperatura a lo largo del tubo de muestra en un experimento DOSY?:

- a. Corrientes de convección que producen un aumento del coeficiente de auto-difusión aparente.
- b. Corrientes de convección que producen una disminución del coeficiente de auto-difusión aparente.
- c. Corrientes tipo Eddy que generan artefactos de línea base.

91) ¿Qué utilidad puede tener el espectro de protones con filtrado por difusión cuando se aplica a una mezcla de sustancias?:

- a. Eliminar o atenuar las señales de aquellos componentes de menor tamaño molecular.
- b. Eliminar o atenuar en mayor medida las señales de aquellos componentes de mayor tamaño molecular.
- c. Incrementar la intensidad absoluta de las señales de aquellos componentes de mayor tamaño molecular con respecto al espectro  $^1\text{H}$  convencional adquirido con los mismos escans.

92) Se desea estudiar con un espectro STD (Saturation Transfer Difference) de  $^1\text{H}$  un equilibrio de asociación bimolecular entre una macromolécula y un ligando orgánico de pequeño tamaño. ¿Qué valor de la constante de equilibrio de disociación  $K_d$  del complejo es el más apropiado para la medida de este espectro?:

- a.  $K_d = 10^7$  mM
- b.  $K_d = 10^5$  mM
- c.  $K_d = 10^{-3}$  mM

93) En un espectro  $^1\text{D}$  de filtro de difusión. ¿Qué tipo de señales se puede esperar que reduzcan en mayor medida su intensidad?:

- a. Las de moléculas o agregados de menor tamaño.
- b. Las de los agregados de mayor tamaño.
- c. Las de las moléculas o agregados de mayor tamaño.

94) En un experimento STD aplicado al screening de ligandos en su interacción con una macromolécula, ¿cuál de las siguientes situaciones puede crear falsos positivos?:

- a. La saturación aplicada afecta a una señal del ligando.
- b. La saturación aplicada afecta a señales aromáticas de la macromolécula.

- c. Incrementar la potencia de la saturación de forma que la saturación afecte a dos o más señales de la macromolécula.

95) Se mide el espectro STD<sup>off-on</sup> para una muestra que contiene una macromolécula y un ligando orgánico de pequeño tamaño que interactúa. Posteriormente se añade a la muestra en cantidad equimolar una molécula que actúa como inhibidor y se repite la medida. ¿Qué situación se debe observar en los espectros STD<sup>off-on</sup> antes y después de la adición del inhibidor?:

- a. Aumenta la intensidad de las señales del ligando orgánico y del inhibidor en el segundo espectro.
- b. Disminuye la intensidad de las señales del ligando orgánico en el segundo espectro.
- c. Disminuye la intensidad de las señales del inhibidor en el segundo espectro.

96) En un espectro 1D STD (en inglés: Saturation Transfer Difference) de protón aplicado al estudio de la interacción entre un soluto de pequeño tamaño y una macromolécula, ¿Qué tipo de elemento es común utilizar en este experimento para que no aparezcan en el espectro las señales anchas de la macromolécula?:

- a. Se introduce un elemento de filtrado por relajación de tipo  $T_{1\rho}$
- b. Se introduce un elemento de filtrado por relajación de tipo  $T_1$
- c. Se introduce un elemento de filtrado por difusión previo a la saturación.

97) Se preparan y se miden dos muestras de RMN en disolución en condiciones idénticas, excepto que una tiene el doble de concentración de soluto que la otra. ¿Qué efecto tiene el hecho de duplicar la concentración de soluto en su espectro de RMN?:

- a. Teóricamente, debe aumentar la relación señal-ruido en un factor 2 en la muestra que tiene el doble de concentración.
- b. Teóricamente debe aumentar la relación señal-ruido en un factor 4 en la muestra que tiene el doble de concentración.
- c. Teóricamente, debe aumentar la relación señal-ruido en un factor 8 en la muestra que tiene el doble de concentración.

98) ¿Cómo se puede saber si se consiguió una orientación parcial en la muestra para la medida de Acoplamientos Dipolares Residuales (RDCs: Residual Dipolar Couplings en inglés)?:

- a. Se produce un incremento en el coeficiente de difusión del soluto en el espectro DOSY.
- b. Se produce un ensanche adicional en la señal de deuterio del disolvente.
- c. Se produce un desdoblamiento adicional en la señal de deuterio del disolvente.

99) ¿Qué tipo de cálculo se emplea habitualmente para la interpretación estructural de los RDCs?:

- a. Cálculos del tensor de alineamiento.
- b. Cálculos moleculares con DFT (Density Functional Theory).
- c. Cálculos con la ecuación de Karplus-Altona.

100) ¿Qué tipo de procesado o análisis se puede aplicar para procesar la dimensión de difusión de un experimento DOSY y evaluar el coeficiente de difusión?:

- a. Ajuste de los desdoblamientos de cada señal a una ecuación de Karplus.
- b. Procesado de la dimensión de difusión con una Transformada de Fourier.
- c. Procesado con transformada inversa de Laplace.

101) Señala la respuesta correcta. Un Análisis de Componentes Principales (en inglés PCA) aplicado a la intensidad de una serie de señales de RMN en un conjunto de muestras de orina de diferentes pacientes:

- a. Permite detectar muestras o medidas anómalas.
- b. Proporciona las intensidades individuales de las señales superpuestas en cada espectro.
- c. Permite conocer la reproducibilidad de la medida.

102) ¿Qué tipo de perfil de excitación produce un pulso rectangular?:

- a. Perfil con forma de sombrero de copa (top-hat).
- b. Perfil con forma de función sinc.
- c. Perfil con forma de seno cuadrado.

103) ¿Cuál de los siguientes métodos de análisis estadístico utilizado en metabolómica, en su versión convencional, entra en la categoría de análisis NO supervisado?:

- a. Análisis Discriminante-Regresión de Mínimos Cuadrados Parciales (en inglés PLS-DA).
- b. Análisis de Componentes Principales (en inglés PCA).
- c. t-Test estadístico de la intensidad de la señal de prolina entre muestras de dos grupos de pacientes diferentes.

104) En un experimento de RMN de difusión (por ejemplo, DOSY), ¿cómo se puede compensar el efecto adverso de las corrientes de tipo Eddy (Eddy currents) producidas por los gradientes?:

- a. Usando una versión de DOSY con gradientes bipolares.
- b. Usando una versión de DOSY con gradientes de forma rectangular.
- c. Usando una versión de DOSY basada en doble eco estimulado y gradientes de igual polaridad.

105) En un experimento de filtro de difusión, ¿qué efecto tiene aumentar el tiempo de difusión (parámetro conocido como  $\Delta$ )?:

- a. Tiende a disminuir la intensidad de todas las señales.
- b. Tiende a aumentar la intensidad de todas las señales.
- c. Tiende a disminuir la intensidad de las macromoléculas y en menor medida la de las moléculas pequeñas.

106) En RMN en disolución, ¿qué método de supresión de señal/es de disolvente es más desaconsejable usar cuando se desea observar las señales de protones NH amida intercambiables con el disolvente  $H_2O$ ?:

- a. Presaturación.
- b. Watergate.
- c. WET.

107) ¿Qué operación de procesamiento se podría utilizar antes de la transformada de Fourier para mejorar la cuantificación de señales de un espectro que tiene un FID truncado?:

- a. Apodización con exponencial creciente.
- b. Relleno de ceros con predicción lineal de puntos.
- c. Transformada de Hilbert.

108) Tienes una relación señal/ruido de 2 al realizar un experimento 1D con un solo scan y deseas llegar a tener un valor de 32. ¿Cuántas acumulaciones serán necesarias como mínimo?:

- a. 128.
- b. 256.
- c. 512.



109) Se obtuvo un espectro 1D de protón de una muestra en disolución y se comprobó que, a pesar de conseguir suficiente sensibilidad en las señales de soluto, su integración está lejos de ser correcta. Se decide repetir la medida. ¿Cuál de las siguientes modificaciones en la medida de RMN sería más aconsejable para mejorar la cuantificación de las señales?:

- a. Aumentar el ángulo del pulso de excitación a  $90^\circ$ .
- b. Aplicar un pulso de saturación sobre las señales del soluto.
- c. Aumentar el tiempo de espera de repetición entre scans sucesivos.

110) ¿Qué experimento utilizaría para obtener un espectro con señales de correlación  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  que están separadas por dos y tres enlaces en la estructura de una molécula?:

- a. 2D HMBC.
- b. 2D HSQC.
- c. 2D DOSY.

111) ¿Cuál de los siguientes experimentos se utiliza para medir el tiempo de relajación espín-red (spin-lattice), parámetro llamado  $T_1$ ?:

- a. Experimento de inversión-recuperación.
- b. Experimento CPMG.
- c. No se requieren secuencias específicas ya que se puede obtener a partir de la anchura a la mitad de la altura del pico.

112) Se desea medir el espectro 2D NOESY de una muestra en disolución a temperatura ambiente. ¿Qué tipo de disolvente deuterado es más adecuado para observar picos de cruzamiento con protones lábiles del soluto?:

- a.  $\text{D}_2\text{O}$
- b.  $\text{CDCl}_3$
- c.  $\text{CD}_3\text{OD}$

113) ¿Qué versión del experimento COSY es la más idónea para medir acoplamientos pequeños?:

- a. COSY en modo magnitud.
- b. COSY con filtro de coherencias de triple cuanto (TQF-COSY).
- c. E-COSY.

114) En general, para determinar por RMN de protón la concentración de un soluto en una disolución, elegiremos una señal de soluto:

- a. Con una relación Hz/pt lo más alta posible.
- b. Intensa.
- c. Lo más alejada posible del centro del espectro.

115) En un experimento de RMN, la acetilación puede ser un pre-tratamiento útil para muestras orgánicas que contengan:

- a. Triples enlaces.
- b. Derivados halógenos.
- c. Grupos funcionales -OH de difícil detección.

116) Utilizar como disolvente el cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) en experimentos de RMN es útil porque:

- a. Disuelve la mayoría de las sustancias apolares, aunque no sirve para sustancias polares.
- b. Disuelve la mayoría de las sustancias polares, aunque no sirve para sustancias apolares.
- c. Disuelve sustancias polares y no polares.

117) El tetracloruro de carbono ( $\text{CCl}_4$ ), se utiliza para:

- a. Disolver sustancias muy apolares.
- b. Disolver sustancias muy polares.
- c. Agregarlo al  $\text{CDCl}_3$  e incrementar los desplazamientos químicos de sustancias anisotrópicas.

118) El efecto NOE (Nuclear Overhauser Effect) resulta una herramienta muy efectiva para la elucidación estructural de:

- a. La estereoquímica relativa de los centros quirales.
- b. La configuración absoluta de los centros quirales.
- c. Moléculas con alto desorden conformacional.

119) ¿Qué parámetro es directamente accesible con la medida de un espectro DOSY de protón?:

- a. El coeficiente de difusión del movimiento de rotación molecular del soluto.
- b. El coeficiente de auto-difusión del movimiento de traslación molecular del soluto.
- c. La velocidad de relajación de cada señal de un soluto a través del mecanismo de difusión de spin.

120) Para caracterizar dos polimorfos con experimentos de RMN en estado sólido, suele ser de interés:

- a. Diluir la muestra en parafina.
- b. Concentrar la muestra quemando el componente orgánico.
- c. Variar la temperatura y analizar las relaciones de intensidad de los picos.

#### **Preguntas de reserva**

121) Los procesos de cuantificación según medidas de RMN deben realizarse con señales no solapadas. Un recurso experimental para separar señales puede ser:

- a. Modificar el pH.
- b. Utilizar pulsos de excitación de bajo ángulo (tilt-angle).
- c. Aumentar la ganancia de recepción de la señal FID.

122) ¿Qué utilidad tiene una criosonda de RMN frente a una sonda convencional?:

- a. Permite obtener un incremento de la resolución espectral al reducirse la contribución del ruido térmico en la bobina de la sonda y en el preamplificador de radiofrecuencias.
- b. Permite obtener un incremento de la sensibilidad al reducirse la contribución del ruido térmico en la bobina de la sonda y en el amplificador de radiofrecuencias.
- c. Se obtiene un incremento de la sensibilidad al reducirse la contribución del ruido térmico en la bobina de la sonda y en el pre-amplificador de radiofrecuencias.

- 123) ¿Para qué se utilizan filtros en los cables que se conectan en una sonda de RMN?:
- Para eliminar frecuencias en una banda lo suficientemente alejada de la frecuencia a la que se sintonizó la bobina de la sonda.
  - Para eliminar el ruido térmico de detección de la bobina de la sonda.
  - Para seleccionar frecuencias comprendidas entre la frecuencia a la que se ha sintonizado la sonda y una banda lo más alejada posible.

124) En la preparación de muestras para RMN en disolución, en ocasiones es conveniente proceder a la desoxigenación del tubo de muestra haciéndole pasar una corriente de nitrógeno gas o bien de gas argón. ¿En qué tipo de espectro de RMN de los que se mencionan a continuación, el referido proceso de desoxigenación, debe producir el mayor efecto sobre las intensidades de las señales?:

- NOESY
- COSY
- J-resuelto

125) En cuanto a la seguridad en el manejo del nitrógeno líquido:

- No requiere medidas especiales ya que es un gas inerte.
- Las lesiones por quemaduras son más dolorosas inicialmente pero no dañan los tejidos al tratarse de un líquido frío.
- La vaporización del nitrógeno desplaza un gran volumen de aire y puede ocasionar asfixia.