

- 1) Un dos problemas ao utilizar peróxido de hidróxeno como axente químico na limpeza do material de laboratorio é:
 - a. Deixa residuos tóxicos
 - b. Non serve para limpar materiais como celulosa ou madeira
 - c. Non serve para material termosensible

- 2) Os filtros utilizados nos compresores de aire empregados para rotar as mostras nun espectrómetro de RMN están deseñados para:
 - a. Eliminar humidade, partículas sólidas e aceite
 - b. Eliminar osíxeno
 - c. Eliminar CO₂

- 3) Xeralmente, en RMN de estado sólido, rotaremos a mostra na dirección do ángulo máximo, para...
 - a. aumentar a integral do sinal obtido
 - b. restrinxir os movementos rotacionais das moléculas.
 - c. mellorar a resolución dos sinais no espectro.

- 4) En RMN de sólidos, a interacción debida á Anisotropía de Desprazamento Químico (abreviado como CSA en inglés)
 - a. aumenta co valor do campo magnético da RMN e diminúe si se reduce a velocidade de rotación no ángulo máximo.
 - b. aumenta coa velocidade de rotación e contribúe a mellorar a sensibilidade do espectro.
 - c. diminúe o seu efecto ao aumentar a velocidade de rotación.

- 5) No axuste manual da homoxeneidade de campo magnético dunha mostra en disolución nunha sonda convencional. Que shims deben axustarse necesariamente sen rotación da mostra?
 - a. Z1, Z2, Z3 e Z4
 - b. Todos os shims axiais
 - c. Todos os shims con compoñentes transversais

- 6) Unha bobina para a corrección do “shimming”, está deseñada
 - a. para crear un pequeno campo magnético que se opoñerá e cancelará a falta de homoxeneidade do campo magnético da RMN no lugar onde se aloxa a mostra.

- b. para optimizar o aliñamento dos dipolos magnéticos moleculares da mostra.
 - c. para corrixir a vibración térmica molecular.
- 7) Os axustes óptimos de corrente de compensación da homoxeneidade de campo magnético conséguense
 - a. minimizando o ancho de liña ou o tamaño do FID, ou ben maximizando o sinal do lock de deuterio.
 - b. minimizando o ancho de liña, ou ben maximizando a intensidade da FID ou maximizando o sinal do lock de deuterio.
 - c. só se realizan tras unha parada prolongada.

- 8) Os efectos dinámicos da mostra pódense diferenciar con respecto a unha mala corrección do “shimming”, porque os sinais provenientes da mostra ...
 - a. e as do disolvente estarán desdobradas.
 - b. estarán ensanchadas, pero as do disolvente poderán ser estreitas.
 - c. serán estreitas, pero as do disolvente estarán ensanchadas.

- 9) Que método de RMN en disolución permite medir a inhomoxeneidade espacial dos pulsos?
 - a. Un experimento de pulso e detección medindo a intensidade dun sinal en resonancia (on-resonance) a unha serie de ángulos de pulso.
 - b. Un experimento de pulso e detección medindo a intensidade dun sinal fóra de resonancia (off-resonance) a unha serie de ángulos de pulso.
 - c. Un experimento de pulso e detección medindo a intensidade dun sinal a unha serie de posicións fóra de resonancia (off-resonance) e para un ángulo de pulso constante.

- 10) En RMN en disolución que mostra de calibración é o estándar para determinar a sensibilidade en ^1H .
 - a. Espectro de protón cunha mostra de etilbenceno disolto en cloroformo deuterado.
 - b. Espectro de protón cunha mostra de cloroformo 99.9% deuterado.
 - c. Espectro de protón dunha mostra de 40% p-dioxano disolta en benceno deuterado.

- 11) Que mostra de calibración é o estándar para a corrección da homoxeneidade de campo en RMN en disolución?
 - a. Espectro de protón dunha mostra de auga deuterada 99.8% a 25 °C.
 - b. Espectro de protón dunha mostra de benceno deuterado disolto en cloroformo.
 - c. Espectro de protón dunha mostra de cloroformo disolto en acetona deuterada.

- 12) Cal dos seguintes métodos de RMN en disolución permite coñecer a deriva (en inglés drift) do campo magnético do espectrómetro de RMN?
 - a. Medida dunha serie de espectros de ^2H de un disolvente deuterado.
 - b. Medida dunha serie de espectros de ^1H con lock.

- c. Medida dunha serie de espectros de ^{13}C con lock.
- 13) O nivel de helio debe comprobarse
- a. cada hora, e sempre antes de cada medida.
 - b. semanalmente.
 - c. diariamente.
- 14) Da calibración do ángulo de pulso cunha mostra obtense...
- a. a frecuencia de Larmor e a temperatura de medida.
 - b. a potencia exacta en dB que xera a radiofrecuencia na bobina transmisora.
 - c. Unha correspondencia entre o ángulo de rotación do vector de magnetización total e a duración do pulso de radiofrecuencia.
- 15) Coa bobina receptora, detéctase o campo magnético oscilante que xera a precesión e relaxación dos espíns nucleares. En que principio baséase esta detección?
- a. Na ecuación de Nerst.
 - b. Na lei de Faraday.
 - c. Na ecuación de Clausius-Clapeyron.
- 16) A relación sinal ruído que se obtén no espectro de RMN dunha mostra depende
- a. exclusivamente, da intensidade do campo magnético aplicado.
 - b. entre outras variables, da homoxeneidade espacial e da estabilidade temporal do campo magnético aplicado
 - c. só da temperatura e da homoxeneidade da mostra
- 17) A principal preocupación ao seleccionar un disolvente para RMN de líquidos debe ser
- a. a disolución completa da mostra.
 - b. utilizar un disolvente non-polar.
 - c. utilizar un disolvente polar.
- 18) Cal é o rango de concentración típico para medir un espectro de C-13 RMN en disolución?
- a. Aproximadamente 10 nanomolar
 - b. Aproximadamente 10 milimolar
 - c. Aproximadamente 10 micromolar
- 19) En metabolómica por RMN, a análise non dirixida (ou non supervisado), emprégase para.

- a. Determinar posibles patróns no conxunto de mostras, a través da análise simultáneo de múltiples sinais de RMN.
 - b. Determinar patróns para un metabolito ou fármaco de interese no conxunto de mostras, a través da análise simultáneo de múltiples sinais de RMN e os seus metadatos.
 - c. Asignar os sinais do espectro aos metabolitos da ruta metabólica de interese.
- 20) Con que mostra estándar calíbrase habitualmente o ángulo máxico en experimentos de RMN de sólidos?
- a. Adamantano
 - b. Glicina
 - c. KBr
- 21) Que parámetro se utiliza como referencia do axuste da homoxeneidade de campo coa mostra estándar do denominado test de forma de liña (lineshape test)?
- a. A altura da especie CDCl_3 en acetona
 - b. A anchura do sinal da especie CHCl_3 a diferentes alturas
 - c. A altura do sinal da especie CHCl_3 respecto da dos seus picos satélite de ^{13}C .
- 22) No experimento de CP-MAS de RMN de sólidos, o axuste da condición de Hartman-Hahn...
- a. Pódese calibrar cunha mostra estándar de glicina. É específica para cada velocidade de rotación no ángulo máxico (MAS).
 - b. Pódese calibrar coa mostra estándar de KBr. É independente da velocidade de rotación no ángulo máxico (MAS).
 - c. Débese calibrar sempre coa mostra problema. É independente da velocidade de rotación no ángulo máxico (MAS).
- 23) Nun experimento de RMN de sólidos con xiro da mostra no ángulo máxico (MAS) a $\omega_R = 10000 \text{ Hz}$. Que duración corresponde a unha volta completa do rotor?
- a. 10 microsegundos.
 - b. 100 microsegundos.
 - c. 1000 microsegundos.
- 24) Deséxase producir polarización cruzada entre un núcleo I e outro núcleo S. A frecuencia do pulso de contacto do núcleo S fíxose en $\omega_S = 30 \text{ kHz}$ e a velocidade de rotación MAS é $\omega_R = 10 \text{ kHz}$. Que frecuencia é teoricamente máis favorable para o pulso de contacto do núcleo I?
- a. $\omega_I = 25 \text{ kHz}$
 - b. $\omega_I = 35 \text{ kHz}$
 - c. $\omega_I = 40 \text{ kHz}$

- 25) Que efecto ten o procesado en modo magnitude dun espectro 1D de protón convencional?
- Incrementátese a intensidade absoluta dos sinais.
 - Inverte a fase dos sinais.
 - Aumenta a anchura dos sinais.
- 26) Que efecto é esperable nos sinais dun espectro trala transformada de Fourier, cando se apodiza a FID con unha función exponencial crecente?
- Produce una reducción da relación sinal-ruído dos sinais.
 - Produce un aumento da relación sinal-ruído dos sinais.
 - Produce un aumento da anchura dos sinais.
- 27) Que tipo de forma de liña xérase no espectro trala transformada de Fourier para un sinal FID que decae exponencialmente?
- Forma lorentziana.
 - Forma gaussiana.
 - Forma de campá seno.
- 28) Que efecto ten no espectro trala transformada de Fourier a aplicación dunha operación de procesado de enchido de ceros da FID (zero filling)?
- Aumenta a relación Hz/pt do espectro transformado.
 - Diminúe a relación Hz/pt do espectro transformado.
 - Incrementa a anchura espectral do espectro transformado.
- 29) Dados os compostos CH_3Br , CH_3F y $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$. Ordenar de maior a menor o desprazamento químico esperable para o sinal do metilo nun espectro de protón.
- $\text{CH}_3\text{F} > \text{CH}_3\text{Br} > (\text{CH}_3)_4\text{Si}$
 - $\text{CH}_3\text{Br} > \text{CH}_3\text{Cl} > (\text{CH}_3)_4\text{Si}$
 - $\text{CH}_3\text{F} > (\text{CH}_3)_4\text{Si} > \text{CH}_3\text{Br}$
- 30) O axuste da sintonía e matching da sonda dun espectrómetro de RMN...
- Afecta á resolución do espectro, pero non á sensibilidade
 - Afecta á sensibilidade, pero non á resolución do espectro
 - Afecta á sensibilidade e á resolución do espectro

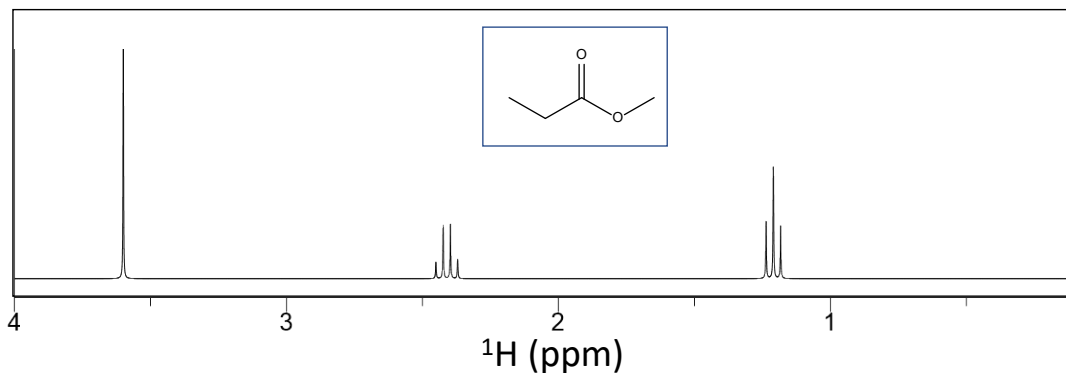
31) En RMN de protón obsérvase un sinal con desprazamento químico de 2.0 ppm nun espectrómetro de 500 MHz (resonancia de protón). Cal é o seu desprazamento químico expresado en Hz respecto do sinal de referencia do TMS (tetrametilsilano)?

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

32) Que efecto produce nos desprazamentos químicos de RMN de protón a deslocalización dos electróns π de un anel aromático de benceno?

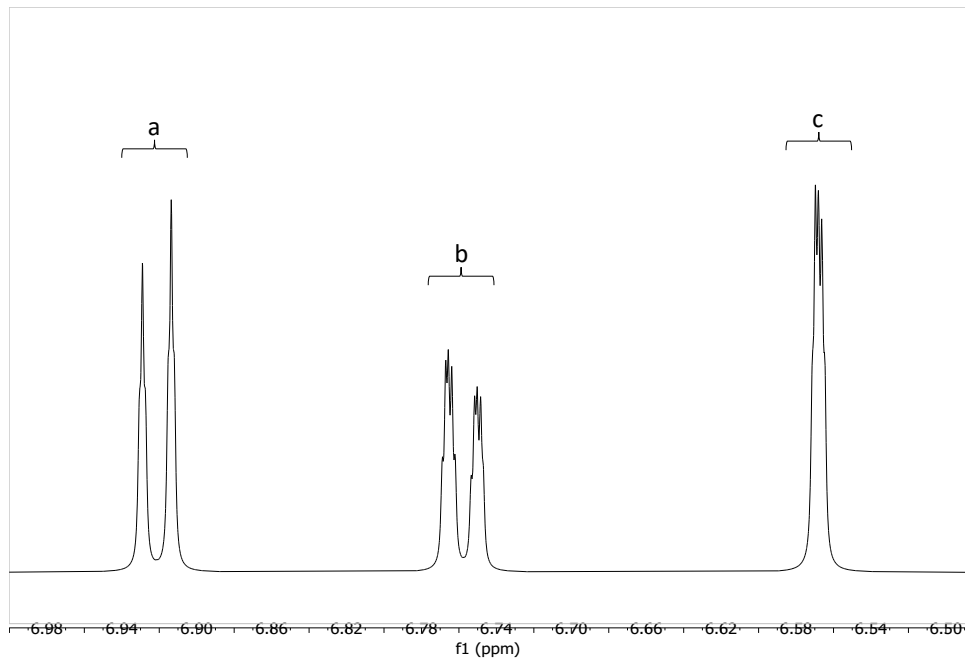
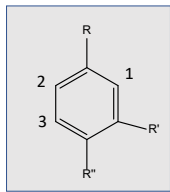
- a. Desapantallamento químico no plano do anel e apantallamento químico na rexión superior e inferior do anel.
- b. Apantallamento químico no plano do anel e desapantallamento químico na rexión superior e inferior do anel.
- c. Apantallamento químico tanto no plano do anel como na rexión superior e inferior do anel.

33) Que tipo de sistema de espín forman os protóns acoplados de metil propanoato no espectro ^1H RMN en disolución que se mostra a continuación?



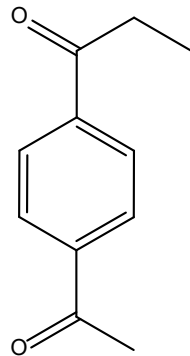
- a. A_3X_2
- b. A_3B_2
- c. $\text{A}_3\text{XX}'$

34) No espectro ^1H da figura seguinte aparecen tres sinais aromáticas a, b e c. Asignar estes sinais aos protóns en posicións 1, 2 e 3 da molécula de benceno tri-sustituído que se mostra á esquerda en base ao patrón de desdobramentos J observable.



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

35) Que tipo de sistema de espín forman os protóns aromáticos da seguinte molécula nun espectro ^1H RMN en disolución?



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

36) Dadas as seguintes 3 estruturas. Ordenar de maior a menor os acoplamentos escalares protón-protón esperable para a parella de protón que se mostra con diferente cor en cada unha.

- c. O NOE é proporcional a unha resta entre transicións de alta frecuencia $J(0)$ e de baixa frecuencia $J(2\omega)$ asociadas cos movementos moleculares.
- 41) Que utilidade pode ter a medida dun espectro de protón con filtro de relaxación transversal T_2 dunha mestura de sustancias?
- a. Eliminar ou atenuar os sinais daqueles compoñentes de maior tamaño molecular.
 - b. Eliminar ou atenuar os sinais daqueles compoñentes de menor tamaño molecular.
 - c. Incrementar a intensidade absoluta dos sinais daqueles compoñentes de menor tamaño molecular respecto ao espectro ^1H convencional adquirido cos mesmos scans.
- 42) Nun espectro 1D de protón que utiliza un filtro CPMG (Carr Purcell Meibom Gill) Que tipo de sinais cabe esperar que reduzan en maior medida a súa intensidade?
- a. Sinais anchos (con tempos de relaxación T_2 máis curtos)
 - b. Sinais estreitos (con tempos de relaxación T_2 máis longos)
 - c. Sinais de disolventes
- 43) En canto á magnitude dos tempos de relaxación de RMN, sinala a resposta correcta:
- a. $T_1 \text{ no_selectivo} \geq T_2 \geq T_1 \text{ selectivo}$
 - b. $T_1 \text{ no_selectivo} \geq T_1 \text{ selectivo} \geq T_2$
 - c. $T_1 \text{ selectivo} \geq T_1 \text{ no_selectivo} \geq T_2$
- 44) Que tipo de experimento utilízase habitualmente en RMN para a medida de tempos de relaxación $T_{1\rho}$?
- a. Experimento TROSY.
 - b. Experimento de saturación progresiva-recuperación (saturation-recovery).
 - c. Un experimento cun período de confinamento de espines (spin-lock).
- 45) Que tempo de relaxación está relacionado directamente coa anchura dun sinal medido a metade da súa altura?
- a. T_1
 - b. $T_{1\rho}$
 - c. T_2
- 46) Un axente de relaxación paramagnético que se engade á mostra
- a. Incrementa o tempo de relaxación transversal T_2
 - b. Pode ensanchar os sinais do espectro
 - c. Permite incrementar o tempo de relaxación lonxitudinal T_1

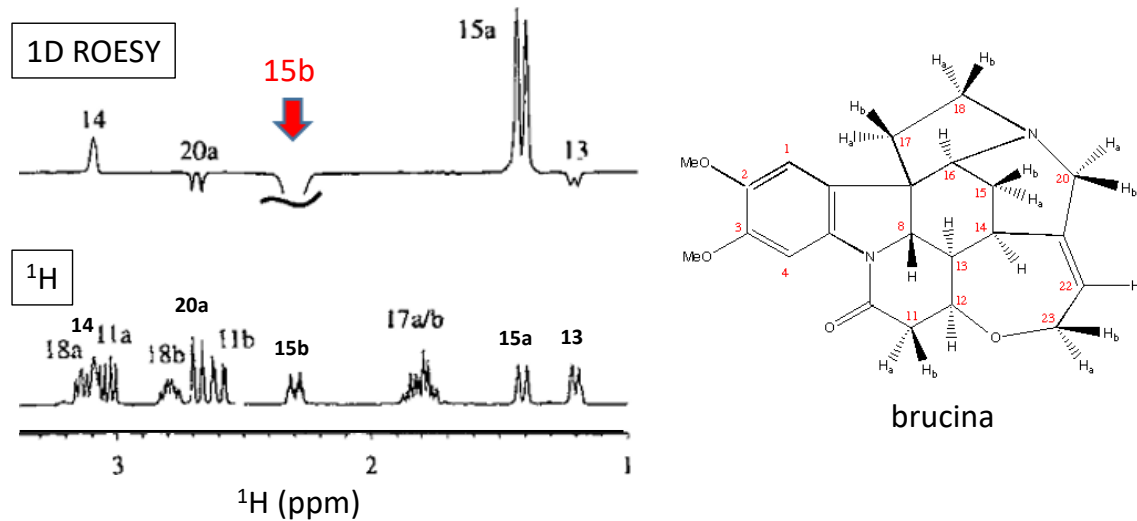
- 47) Para un campo magnético non nulo, ordene de maior a menor as frecuencias de resonancia de RMN do seguintes catro isótopos: ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F .
- $^1\text{H} > ^{19}\text{F} > ^{13}\text{C} > ^{15}\text{N}$
 - $^1\text{H} > ^{13}\text{C} > ^{19}\text{F} > ^{15}\text{N}$
 - $^{19}\text{F} > ^1\text{H} > ^{15}\text{N} > ^{13}\text{C}$
- 48) Cal é o espín nuclear do isótopo ^{27}Al ?
- $I = 0$
 - $I = 1/2$
 - $I = 5/2$
- 49) Clasificar o sistema de espines formado polos protóns da molécula de p-bromo tolueno, asumindo que todos os protóns quimicamente non equivalentes están ben separados en desprazamento químico:
- A2X2M3
 - AA'XX'M3
 - AA'XX'MM'M''
- 50) No espectro 1D de ^{13}C co experimento de pulso-adquisición obsérvase que as intensidades absolutas dos sinais dun soluto aumentan co número de protóns que ten directamente unidos cada carbono. Que podemos afirmar sobre as condicións experimentais?
- Utilizouse o modo de desacoplamento de protón coñecido como inverse-gate.
 - Utilizouse desacoplamento de protón durante o tempo de espera entre scans (d_1).
 - Utilizáronse condicións cuantitativas, as intensidades relativas dos sinais son proporcionais á concentración do soluto.
- 51) Unha diferenza habitual entre ROESY e NOESY respecto de os picos de cruzamento mediados por interacción dipolar directa é ...
- A fase dos picos de cruzamento en ROESY é sempre contraria á dos sinais da diagonal.
 - A fase dos picos de cruzamento en NOESY é sempre igual á dos sinais da diagonal.
 - A intensidade dos picos de cruzamento en ROESY non depende do tamaño molecular.
- 52) Que tempo de mestura é habitual utilizar en RMN en disolución para a medida dun espectro 2D TOCSY dunha mostra de molécula orgánica típica de peso molecular entre 100 e 2000 Da?
- Entre 0,5 e 1 ms
 - Entre 50 e 100 ms
 - Entre 1 e 2 s

- 53) Que rango de peso molecular dun soluto fai preferible a medida do seu espectro ROESY en lugar de NOESY?
- Entre 1000 e 2000 Da
 - Entre 20 e 50 kDa
 - Maior de 50 kDa
- 54) Que experimento de RMN homonuclear en disolución NON incorpora un tempo de mestura?
- COSY
 - ROESY
 - NOESY
- 55) Que experimento 2D homonuclear en disolución basea a xeración de picos de cruce na relaxación dipolar ^1H - ^1H ?
- 2D COSY
 - 2D TOCSY
 - 2D NOESY
- 56) En xeral, que vantaxes ten a medida dun espectro 2D HSQC sobre 2D HMQC para unha molécula orgánica de tamaño pequeno (peso molecular ≤ 2000 Da)?
- En xeral permite obter picos con menor anchura en ambas dimensións F1 e F2.
 - En xeral permite obter picos con menor anchura soamente na dimensión F1.
 - En xeral permite obter picos con menor anchura soamente na dimensión F2.
- 57) Que tipo de correlacións son esperables nun espectro 2D HSQMBC ^1H - ^{13}C ?
- Correlacións ^1H - ^1H a 2 e 3 enlaces.
 - Correlacións ^1H - ^{13}C a 2 e 3 enlaces e atenuáanse ou elimínanse correlacións ^1H - ^{13}C a 1 enlace.
 - Correlacións ^1H - ^{13}C dende 1 a 3 enlaces.
- 58) Que tipo de correlacións son esperables nun espectro 2D H2BC ^1H - ^{13}C ?
- Correlacións a 2 enlaces ^1H - ^{13}C para todo tipo de carbonos.
 - Correlacións a 2 enlaces ^1H - ^{13}C para carbonos cuaternarios.
 - Correlacións a 2 enlaces ^1H - ^{13}C para carbonos no cuaternarios.
- 59) Que tipo de correlacións obtéñense en condicións habituais nun espectro 2D HMBC ^1H - ^{13}C ?
- Correlacións a 1 enlace ^1H - ^{13}C

- b. Correlacións a 2 e 3 enlaces ^1H - ^{13}C excepto para os carbonos cuaternarios
 - c. Correlacións a 2 e 3 enlaces ^1H - ^{13}C incluíndo a carbonos cuaternarios
- 60) Nunha mostra disolta na mestura de disolventes $\text{H}_2\text{O}:\text{D}_2\text{O}$ 9:1 v/v. Que método de supresión de sinais é o menos aconsellable usar para a observación de protóns de grupos amida do soluto no espectro 1D de protón?
- a. Presaturación
 - b. WET
 - c. Watergate
- 61) Nun experimento de protón con supresión de sinal de auga mediante Watergate. Onde é máis conveniente colocar a frecuencia da portadora?
- a. Nun extremo do espectro ^1H , o máis afastado posible do sinal de H_2O .
 - b. Na posición dos satélites de ^{13}C .
 - c. Á frecuencia do sinal de H_2O .
- 62) No experimento de supresión de sinais por presaturación. Que efecto ocorre ao aumentar a duración do pulso que produce a saturación? Asumir que non se producen efectos por interaccións intermoleculares.
- a. Suprímese máis eficazmente o sinal á frecuencia seleccionada.
 - b. Invertese a fase do sinal á frecuencia seleccionada.
 - c. Suprímense sinais nun rango maior de frecuencias en torno á frecuencia seleccionada.
- 63) Nun experimento 1D NOESY, que efecto ten o aumentar a duración do pulso selectivo mantendo constante o ángulo deste pulso?
- a. O pulso selectivo afecta a unha banda maior do espectro.
 - b. O pulso selectivo afecta a unha banda menor do espectro.
 - c. Redúcese ou eliminase os acoplamentos protón-protón do sinal seleccionado.
- 64) Nun experimento 1D TOCSY, que fase teñen os picos de correlación obtidos?
- a. Mesmo signo que a fase do sinal seleccionado.
 - b. Signo contrario á fase do sinal seleccionado.
 - c. En macromoléculas mesmo signo á fase do sinal seleccionado e en moléculas pequenas signo contrario á fase do sinal seleccionado.
- 65) Entre os experimentos 1D NOESY, 1D ROESY e 1D TOCSY. Cal deles NON utiliza confinamento de espines (spin-lock en inglés)?
- a. 1D NOESY

- b. 1D ROESY
- c. 1D TOCSY

66) Na figura seguinte móstranse o espectro ^1H e o espectro 1D ROESY con selección do protón 15b da molécula de brucina. A estrutura e a numeración de protóns de brucina móstrase á dereita. Seleccionar unha interpretación do espectro 1D ROESY obtido.



- a. O protón 15b ten correlación dipolar directa cos protóns 13 e 20a.
 - b. O protón 15b ten correlación dipolar directa cos protóns 15a e 20a.
 - c. O protón 15b ten correlación dipolar directa cos protóns 14 e 15a.
- 67) Que rango de tempos de mestura son habituais en 2D ROESY ^1H - ^1H para mostras de síntese orgánica en disolución?
- a. De 0.1 a 0.5 ms
 - b. De 1 a 5 ms
 - c. De 100 a 500 ms
- 68) Na medida dun experimento de ^1H -RMN cuantitativo dunha mostra dun soluto que aporta suficiente sensibilidade no espectro. Como se podería reducir a duración do scan sen prexudicar á cuantitatividade do espectro?
- a. Utilizando un ángulo de pulso menor de 90°
 - b. Utilizando un ángulo de pulso entre 90° e 180° .
 - c. Utilizando un ángulo de pulso de 270° .

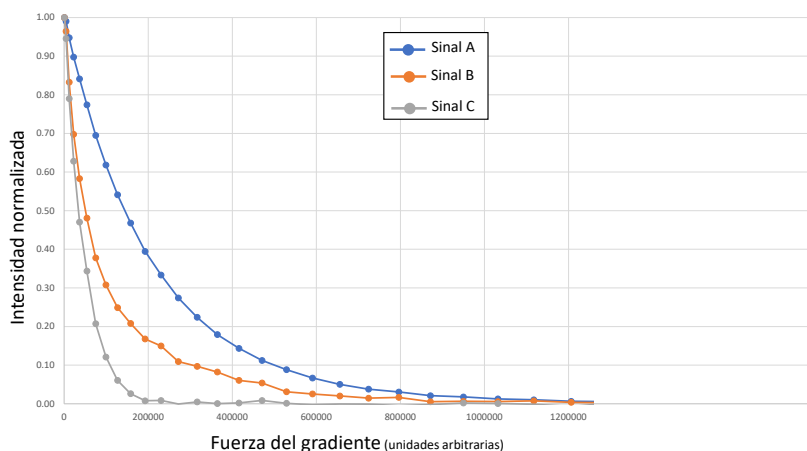
- 69) A relación sinal-ruído que se obtén para un sinal nun espectro adquirido con 4 scans é de 100:1. Teoricamente, cantos scans serían necesarios para obter unha relación 300:1?
- 12 scans
 - 24 scans
 - 36 scans
- 70) Quérese medir un espectro convencional de 1D de ^{13}C dunha mostra disolta en D_2O . Decídese engadir á mostra un composto como referencia interna dos desprazamentos químicos de ^{13}C RMN. Que tipo de composto de referencia sería o máis aconsellable engadir á mostra?
- Dioxano
 - Tetrametilsilano (TMS)
 - Ácido 3-(trimetilsilil)-propiónico-D4 (TSP)
- 71) En condicións de medida cuantitativa, a relación sinal-ruído dos picos dun soluto nun espectro 1D de protón...
- Non se afecta pola duración do pulso de excitación.
 - É proporcional ao número de protóns que xera cada sinal.
 - É independente da temperatura da mostra.
- 72) En RMN cuantitativa que parámetro mide o erro na repetibilidade (repeatability en inglés) dunha medida
- Desviación estándar de varias medidas da mesma mostra realizadas baixo as mesmas condicións experimentais.
 - Desviación estándar de varias medidas para unha serie mostradas preparadas de forma análoga e realizadas baixo as mesmas condicións experimentais.
 - O valor medio da integral de varias medidas realizadas coa mesma mostra baixo as mesmas condicións experimentais.
- 73) Nun espectro de RMN de protón en H_2O . O equilibrio de intercambio de protóns amida de péptidos e proteínas con protóns do H_2O ...
- Despraza os sinais dos protóns NH amida a maior valor de ppm.
 - Tende a reducir a intensidade dos protóns NH amida.
 - Non se afecta polo pH da mostra.
- 74) En que consiste e que se consegue co chamado sobre-mostraxe (oversampling) do sinal de RMN que incorporan os espectrómetros modernos?
- Consiste en tomar o sinal de RMN en dúas direccións perpendiculares á frecuencia teórica de Nyquist.
 - Consiste en tomar o sinal de RMN máis lentamente que a velocidade teórica de Nyquist.

- c. Consiste en tomar o sinal de RMN máis rápido que a velocidade teórica de Nyquist.
- 75) Que mostra utilízase como estándar para calibrar a temperatura dentro do espectrómetro nun rango entre 300 e 380 K?
- a. Mostra de metanol
 - b. Mostra de etilenglicol
 - c. Mostra de H₂O.
- 76) As series de Fourier constitúen a ferramenta matemática para analizar
- a. Sinais non periódicos segundo unha suma finita de funcións sinusoidais moito máis simples.
 - b. Sinais periódicos segundo unha suma de funcións sinusoidais moito máis simples.
 - c. Sinais discretos segundo funcións sinusoidais complexas.
- 77) En RMN un sinal de tipo caída libre por indución (FID)...
- a. está no dominio do tempo que, mediante a transformada de Fourier (FT), convértese nun sinal no dominio da frecuencia.
 - b. está no dominio da frecuencia e mediante a transformada de Fourier (FT), convértese nun sinal na escala de desprazamentos químicos (ppm).
 - c. é un sinal discreto á que non se aplica a transformada de Fourier (FT).
- 78) Xeralmente, a técnica de RMN con transformada de Fourier (FT-NMR) rexistra un espectro
- a. excitando simultaneamente un rango de frecuencias de resonancia baixo unha intensidade constante do campo magnético.
 - b. excitando secuencialmente mediante varrido cada unha das frecuencias do espectro, baixo unha intensidade constante do campo magnético.
 - c. realizando un varrido de intensidades do campo magnético, mantendo constante a frecuencia do pulso de excitación.
- 79) A frecuencia de Larmor...
- a. depende do ángulo entre o campo magnético aplicado e a dirección do momento magnético nuclear efectivo.
 - b. depende do tipo da constante xiomagnética do núcleo e non depende da intensidade do campo magnético aplicado.
 - c. é independente do ángulo entre o campo magnético aplicado e a dirección do momento magnético nuclear efectivo.

- 80) Deséxase realizar un estudo por RMN dun equilibrio que implica o intercambio conformacional entre dous estados. Cando podería usarse un experimento EXSY (EXchange Spectroscopy)?
- Intercambio lento na escala de desprazamentos químicos con poboación significativa dos dous estados.
 - Intercambio rápido na escala de desprazamentos químicos con poboación significativa dos dous estados.
 - Intercambio lento na escala de desprazamentos químicos con poboación significativa de soamente un dos estados.

- 81) Que parámetro é directamente accesible cun espectro DOSY?
- O tempo de correlación para a rotación molecular dun soluto en disolución.
 - O coeficiente de auto-difusión da translación molecular dun soluto en disolución.
 - O coeficiente de auto-difusión da rotación molecular dun soluto en disolución.

- 82) A seguinte gráfica mostra a curva de intensidade normalizada respecto da forza do gradiente para 3 sinais do espectro DOSY dunha mestura. En base a estas curvas, ordene de menor a maior os coeficientes de auto-difusión que serían esperables para os compostos que xeran cada unha destas sinais.



- $A > B > C$
 - $C > B > A$
 - $A = B = C$
- 83) Nos experimentos multidimensionales de RMN en disolución é habitual utilizar o modo de adquisición eco-antieco para...
- Detección na dimensión indirecta, proporciona modulación en amplitude
 - Detección na dimensión directa, proporciona modulación en fase
 - Detección na dimensión indirecta, proporciona modulación en fase

- 84) En que se basea a mellora de resolución que ofrecen os experimentos baseados en TROSY utilizados en RMN de proteínas talles como 2D TROSY ^1H - ^{15}N ?
- Interferencia entre relaxación lonxitudinal e dipolar
 - Interferencia entre relaxación CSA e dipolar
 - Interferencia entre relaxación escalar e dipolar
- 85) No espectro 2D NOESY dun péptido ou proteína, que pico de cruzamento NOE secuencial é habitual que apareza con intensidade forte cando eses dous aminoácidos forman parte dunha estrutura secundaria de tipo lámina beta?
- NOE $\text{H}\beta$ -HN
 - NOE $\text{H}\alpha$ -HN
 - NOE HN-HN
- 86) Que utilidade pode ter o efecto PRE (Paramagnetic Relaxation Enhancement) na medida de espectros de RMN?
- Aumenta a sensibilidade por scan do espectro.
 - Reducir o tempo de espera entre scans sen reducir a sensibilidade dos sinais.
 - Proporciona sinais con menor anchura de liña a media altura.
- 87) Que disolvente deuterado podería elixirse para producir efecto PRE nun espectro en disolución usando o paramagnético $\text{Fe}(\text{acac})_3$?
- D_2O
 - CDCl_3
 - CD_3OD
- 88) Cal dos seguintes catións en disolución, NON produce efecto PRE nos espectros de RMN do soluto da mostra?
- Mn^{2+}
 - Gd^{3+}
 - K^+
- 89) Para o estudo por RMN da interacción molecular entre dúas moléculas fíxose unha valoración cunha delas e representouse unha gráfica de tipo Job (Job's plot). Para que se usa habitualmente este tipo de gráfica?
- Este tipo de curva ten por obxecto calcular a constante de equilibrio de asociación do complexo que se forma entre as dúas moléculas
 - Este tipo de curva ten por obxecto calcular a constante do equilibrio de disociación do complexo que se forma entre as dúas moléculas

- c. Este tipo de curva ten por obxecto coñecer a estequiometría do complexo que se forma entre as dúas moléculas
- 90) Que tipo de artefacto pode introducir a variación da temperatura ao longo do tubo de mostra nun experimento DOSY?
- Correntes de convección que producen un aumento no coeficiente de auto-difusión aparente.
 - Correntes de convección que producen unha diminución do coeficiente de auto-difusión aparente.
 - Correntes tipo Eddy que xeran artefactos de liña base.
- 91) Que utilidade pode ter o espectro de protón con filtrado por difusión aplicado a unha mestura de substancias?
- Eliminar ou atenuar os sinais daqueles compoñentes de menor tamaño molecular.
 - Eliminar ou atenuar en maior medida os sinais daqueles compoñentes de maior tamaño molecular.
 - Incrementar a intensidade absoluta dos sinais daqueles compoñentes de maior tamaño molecular respecto ao espectro ^1H convencional adquirido cos mesmos scans.
- 92) Deséxase estudar cun espectro STD (Saturation Transfer Difference) de ^1H un equilibrio de asociación bimolecular entre unha macromolécula e un ligando orgánico de pequeno tamaño. Que valor da constante de equilibrio de disociación K_d do complexo é máis adecuado para a medida deste espectro?
- $K_d = 10^7$ mM
 - $K_d = 10^5$ mM
 - $K_d = 10^{-3}$ mM
- 93) Nun espectro 1D de filtro de difusión. Que tipo de sinais cabe esperar que reduzan en maior medida a súa intensidade?
- As de moléculas ou agregados de menor tamaño
 - As dos agregados de maior tamaño
 - As das moléculas ou agregados de maior tamaño
- 94) Nun experimento STD aplicado a screening de ligandos na súa interacción con una macromolécula, cal das seguintes situacións pode crear falsos positivos?
- A saturación aplicada afecta a un sinal do ligando.
 - A saturación aplicada afecta a sinais aromáticas da macromolécula.
 - Incrementar a potencia da saturación de forma que a saturación afecte a dúas ou máis sinais da macromolécula.

- 95) Mídese o espectro STD^{off-on} para unha mostra que contén unha macromolécula e un ligando orgánico de pequeno tamaño que interacciona. Posteriormente, engádese á mostra en cantidade equimolecular unha molécula que actúa como inhibidor e repítese a medida. Que situación debería observarse nos espectros STD^{off-on} antes e logo da adición do inhibidor?
- Aumenta a intensidade dos sinais do ligando orgánico e do inhibidor no segundo espectro.
 - Diminúe a intensidade dos sinais do ligando orgánico no segundo espectro.
 - Diminúe a intensidade dos sinais do inhibidor no segundo espectro.
- 96) Nun espectro 1D STD (en inglés: Saturation Transfer Difference) de protón aplicado ao estudo da interacción entre un soluto de pequeno tamaño e unha macromolécula. Que tipo de elemento é común utilizar neste experimento para que non aparezan no espectro os sinais anchos da macromolécula?
- Introdúcese un elemento de filtrado por relaxación de tipo $T_{1\rho}$
 - Introdúcese un elemento de filtrado por relaxación de tipo T_1
 - Introdúcese un elemento de filtrado por difusión previo á saturación
- 97) Prepáranse e mídese dúas mostras de RMN en disolución en condicións idénticas salvo que unha ten o dobre de concentración de soluto que a outra que efecto ten o feito de dobrar a concentración do soluto sobre o seu espectro de RMN?
- Teoricamente debe aumentar a relación sinal-ruído nun factor 2 na mostra que ten o dobre de concentración
 - Teoricamente debe aumentar a relación sinal-ruído nun factor 4 na mostra que ten o dobre de concentración
 - Teoricamente debe aumentar a relación sinal-ruído nun factor 8 na mostra que ten o dobre de concentración
- 98) Como se pode saber si conseguiuse orientación parcial na mostra para a medida de Acoplamentos Dipolares Residuais (RDCs: Residual Dipolar Couplings en inglés)?
- Prodúcese un incremento no coeficiente de difusión do soluto no espectro DOSY.
 - Prodúcese un ensanche adicional no sinal de deuterio do disolvente.
 - Prodúcese un desdoblamento adicional no sinal de deuterio do disolvente.
- 99) Que tipo de cálculo emprégase habitualmente para a interpretación estrutural dos RDCs?
- Cálculos do tensor de alineamiento.
 - Cálculos moleculares con DFT (Density Functional Theory).
 - Cálculos coa ecuación de Karplus-Altona.

- 100) Que tipo de procesado ou análise pódese aplicar para procesar a dimensión de difusión dun experimento DOSY e avaliar o coeficiente de difusión?
- Axuste dos desdobramentos de cada sinal a unha ecuación de Karplus
 - Procesado da dimensión de difusión cunha Transformada de Fourier
 - Procesado con transformada Inversa de Laplace.
- 101) Sinale a resposta correcta. Unha Análise de Compoñentes Principais (en inglés PCA) aplicado á intensidade dunha serie de sinais de RMN nun conxunto de mostras de ouriña de pacientes diferentes.
- Permite detectar mostras ou medidas anómalas.
 - Proporciona as intensidades individuais dos sinais que solapan en cada espectro.
 - Permite coñecer a reproducibilidade da medida.
- 102) Que tipo de perfil de excitación produce un pulso rectangular?
- Perfil con forma de chapeu de copa (top-hat)
 - Perfil con forma de función sinc
 - Perfil con forma de seo cadrado
- 103) Cal dos seguintes métodos de análise estatística usado en metabolómica, na súa versión convencional, entra na categoría de análise NON supervisada?
- Análise discriminante-Regresión de mínimos cadrados parciais (en inglés PLS-DA).
 - Análise de Compoñentes Principais (en inglés PCA).
 - t-Test estatístico da intensidade do sinal de prolina entre mostras de dous grupos de pacientes diferentes.
- 104) Nun experimento de RMN de difusión (ex. DOSY) como se pode compensar o efecto adverso das correntes tipo Eddy (Eddy currents) producidas polos gradientes?
- Utilizando unha versión de DOSY con gradientes bipolares
 - Utilizando unha versión de DOSY con gradientes de forma rectangular
 - Utilizando unha versión de DOSY baseada en dobre eco estimulado e gradientes de igual polaridade
- 105) Nun experimento de filtro de difusión, Que efecto ten o aumento do tempo de difusión (parámetro coñecido como Δ)?
- Tende a diminuír a intensidade de todos os sinais
 - Tende a aumentar a intensidade de todos os sinais
 - Ten a diminuír a intensidade das macromoléculas e en menor medida as de moléculas pequenas

- 106) En RMN en disolución, que método de supresión de sinal/es do disolvente é máis desaconsellable utilizar cando se desexa observar os sinais protones NH amida intercambiabes co disolvente H₂O?
- Presaturación
 - Watergate
 - WET
- 107) Que operación de procesado podería utilizar antes da transformada de Fourier para mellorar a cuantificación de sinais dun espectro que ten unha FID truncada?
- Apodización con exponencial crecente
 - Enchido de ceros con predición lineal de puntos
 - Transformada de Hilbert
- 108) Tense unha relación sinal/ruído de 2 ao realizar un experimento 1D cun único scan e deséxase chegar a ter un valor de 32. Cantas acumulacións serán necesarias como mínimo?
- 128
 - 256
 - 512
- 109) Obtívose un espectro 1D de protón dunha mostra en disolución e comprobouse que, a pesar de conseguir suficiente sensibilidade nos sinais do soluto, a súa integración está lonxe de ser correcta. Decídese repetir a medida. Cal das seguintes modificacións da medida de RMN sería máis aconsellable para mellorar a cantitatividade dos sinais?
- Aumentar o ángulo do pulso de excitación a 90°
 - Aplicar un pulso de saturación sobre os sinais do soluto
 - Aumentar o tempo de espera de repetición entre scans sucesivos
- 110) Que experimento utilizaría para obter un espectro con sinais de correlación ¹H-¹³C que estean separadas por dúas e tres enlaces na estrutura dunha molécula?
- 2D HMBC
 - 2D HSQC
 - 2D DOSY
- 111) Cal dos seguintes experimentos utilízase para medir o tempo de relaxación espín-rede (spin-lattice), parámetro denominado T₁?
- Experimento de Inversión-recuperación
 - Experimento CPMG

- c. Non se requiren secuencias específicas xa que se pode obter a partir da anchura á metade da altura do pico

112) Deséxase medir o espectro 2D NOESY dunha mostra en disolución a temperatura ambiente. Que tipo de disolvente deuterado é máis adecuado para observar picos de cruzamento con protóns lábiles do soluto?

- a. D₂O
- b. CDCl₃
- c. CD₃OD

113) Que versión do experimento COSY é a máis idónea para medir acoplamentos pequenos?

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

114) En xeral, para determinar por RMN de protón a concentración dun soluto nunha disolución, elixiremos un sinal do soluto:

- a. Cunha relación Hz/pt o máis alta posible.
- b. Intensa.
- c. O máis afastada posible do centro do espectro.

115) En un experimento de RMN, la acetilación pode ser un pre-tratamento útil para mostrás orgánicas que conteñan:

- a. Triplos enlaces.
- b. Derivados alóxeños.
- c. Grupos funcionais -OH de difícil detección.

116) Utilizar como disolvente o cloroformo deuterado (CDCl₃) en experimentos de RMN é útil porque:

- a. Disolve a maioría das substancias apolares, aínda que non serve para substancias polares.
- b. Disolve a maioría das substancias polares, aínda que non serve para substancias apolares.
- c. Disolve substancias polares e non polares.

117) O tetracoloro de carbono (CCl₄), utilízase para:

- a. Disolver substancias moi apolares.
- b. Disolver substancias moi polares.
- c. Engadilo ao CDCl₃ e incrementar os desprazamentos químicos de substancias anisotrópicas.

118) O efecto NOE (Nuclear Overhauser Effect), resulta unha ferramenta moi efectiva para a elucidación estrutural de:

- a. A estereoquímica relativa de centros quirais.
- b. A configuración absoluta de centros quirais.
- c. Moléculas con alta desorde conformacional.

119) Que parámetro é directamente accesible coa medida dun espectro DOSY de protón?

- a. O coeficiente de difusión do movemento de rotación molecular do soluto.
- b. O coeficiente de auto-difusión do movemento de translación molecular do soluto.
- c. A velocidade de relaxación de cada sinal dun soluto a través do mecanismo de difusión de spin.

120) Para caracterizar dous polimorfos con experimentos de RMN en estado sólido, adoita ser de interese:

- a. Diluír a mostra en parafina.
- b. Concentrar a mostra queimando a compoñente orgánica.
- c. Variar a temperatura e analizar as relacións de intensidade dos picos.

Preguntas de reserva

121) Os procesos de cuantificación segundo medidas de RMN deben realizarse con sinais non solapados. Un recurso experimental para separar sinais pode ser:

- a. Modificar o pH.
- b. Utilizar pulsos de excitación de baixo ángulo (tilt-angle).
- c. Aumentar a ganancia de recepción do sinal FID.

122) Que utilidade ten unha criosonda de RMN fronte a unha sonda convencional?

- a. Permite obter un incremento de resolución espectral ao reducirse a contribución do ruído térmico na bobina da sonda e no pre-amplificador de radiofrecuencias.
- b. Permite obter un incremento de sensibilidade ao reducirse a contribución do ruído térmico na bobina da sonda e no amplificador de radiofrecuencias.
- c. Obtense un incremento de sensibilidade ao reducirse a contribución do ruído térmico na bobina da sonda e no pre-amplificador de radiofrecuencias.

123) Para que se utilizan filtros nos cables que se conectan nunha sonda de RMN?

- a. Para eliminar frecuencias nunha banda o suficientemente afastada da frecuencia á que se sintonizou a bobina da sonda.
- b. Para eliminar o ruído térmico de detección da bobina da sonda.

- c. Para seleccionar frecuencias comprendidas entre a frecuencia á que se ha sintonizado a sonda e unha banda o máis afastada posible.

124) Na preparación de mostras para RMN en disolución, en ocasións é conveniente proceder á desoxigenación do tubo de mostra facéndolle pasar unha corrente de nitróxeno gas ou ben de gas argón. En que tipo de espectro de RMN dos que se mencionan a continuación, o referido proceso de desoxigenación, debe producir o maior efecto sobre as intensidades dos sinais?

- a. NOESY
- b. COSY
- c. J-resolto

125) En canto á seguridade no manexo do nitróxeno líquido:

- a. Non precisa medidas especiais xa que é un gas inerte.
- b. As lesións por queimaduras son máis dolorosas inicialmente pero non danan os tecidos ao tratarse dun líquido frío.
- c. A vaporización do nitróxeno despraza un volume grande de aire e pode ocasionar asfixia.