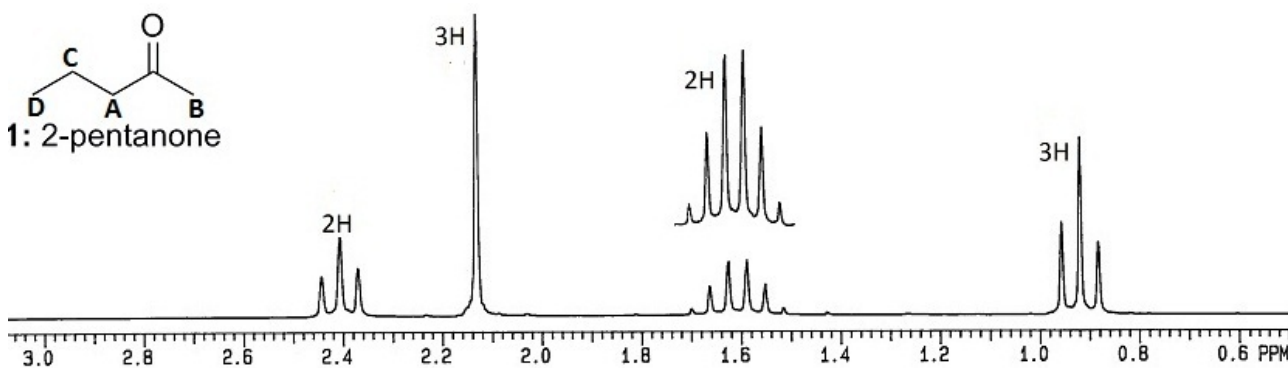


Espectroscopía Molecular

Tercer parcial - 9/12/13

- Grafique un espectro de excitación y uno de fluorescencia. Explique por qué los espectros se ubican en dicha posición relativa utilizando un esquema de energía potencial molecular en función de R . ¿Cuál se parece más a un espectro de absorción UV-vis?
- En el mismo esquema realizado en el inciso a) grafique un espectro de emisión fosforescente. Indique y justifique las diferencias entre el espectro de emisión fluorescente y el fosforescente.
- El espectro UV-vis de un compuesto orgánico presenta dos picos de absorción. En un experimento de fluorescencia del mismo compuesto ¿Podría identificar la longitud de onda de excitación comparando los espectros de emisión obtenidos? Grafique en un esquema los espectros de excitación y emisión eligiendo arbitrariamente intensidades y posiciones de los picos e indicando qué pico de excitación originó cada pico de emisión. Justifique utilizando un esquema de energía potencial molecular en función de R .
- Defina eficiencia cuántica de fluorescencia. Mencione otros mecanismos de desactivación no radiativos.
- ¿Qué entiende por “quenching” dinámico? Y estático?
- Explique cómo se produce la transferencia resonante de energía de fluorescencia (FRET) entre dos fluoróforos. ¿Qué utilidad principal tiene la técnica de FRET?

- Plantee el Hamiltoniano para un protón en un campo magnético estático B_0 . Escriba las autofunciones y los autovalores de energía. Indique la condición de resonancia que produce transiciones entre los niveles. Grafique.
- En un experimento de RMN ¿Qué variable experimental modifica hasta encontrar la resonancia?
- ¿El corrimiento químico de dos protones distintos es independiente del campo magnético aplicado? Explique. En la figura se observa el espectro de RMN de la pentanona

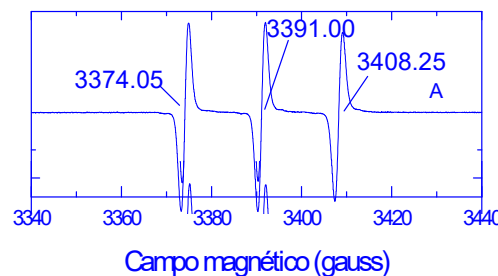


- Identifique las resonancias que se observan en el espectro con los grupos de protones marcados como A, B, C y D en la estructura molecular de la pentanona. Justifique su elección. ¿A qué se debe la diferencia de corrimiento químico entre los protones de los metilos?
- Explique el origen del desdoblamiento de cada resonancia.
- Si el espectrómetro que se está usando es de 500 MHz, calcule en forma aproximada cuál es la separación en frecuencia y en campo de las resonancias de los protones de los metilos.
- Calcular la constante de interacción J entre espines (expresada en frecuencia) a partir de la diferencia de desplazamiento químico en el grupo D.

- Plantee el Hamiltoniano para un electrón en un campo magnético estático B_0 . Escriba las autofunciones y los autovalores de energía. Indique la condición de resonancia que produce transiciones entre los niveles. Grafique.
- Se realiza un experimento de EPR con un marcador de espín ($g = 2.0027$ y ancho de línea 0.2mT) a 9780MHz. Calcule el valor de B_0 y grafique en un esquema el espectro que observaría.

c) El espectro de EPR de la figura corresponde a un marcador de espín (radical nitróxido). Los números indican los campos centrales (en gauss) de cada una de las líneas del espectro.

- Explique por qué el espectro consta de 3 líneas. Haga un diagrama de energías e indique en el mismo cuáles son las transiciones observadas.
- Evalúe el factor g del radical a partir de los datos del espectro, sabiendo que la frecuencia a la que se lo tomó es 9520 MHz.
- Evalúe la interacción hiperfina a_0 (en gauss) y explique cuál es su origen.



DATOS: $h = 6.626 \times 10^{-34}$ J.s; $\mu_B = 9.274 \times 10^{-24}$ J/T; $\mu_N = 5.051 \times 10^{-27}$ J/T; $c = 2.99 \times 10^8$ m/s, $g_H = 5.586$