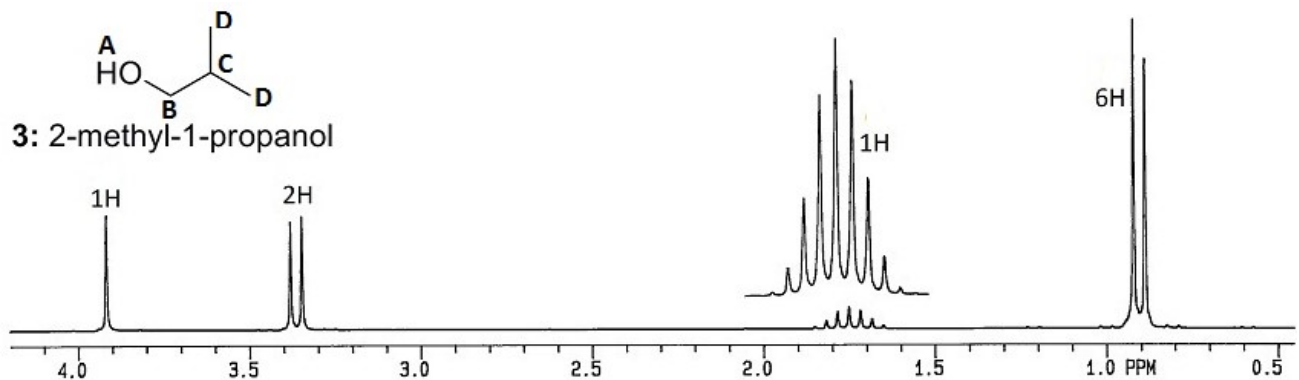


Espectroscopía Molecular

Tercer parcial - 27/11/14

- 1) a) Grafique un espectro de excitación y uno de emisión de fluorescencia. Explique las diferencias que observa utilizando un esquema de energía potencial molecular en función de R . ¿qué entiende por regla del espejo?
- b) 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.
- c) El espectro UV-vis de un compuesto orgánico presenta dos picos de absorción ($\lambda_1 > \lambda_2$). 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 de los picos de excitación e indicando qué pico de excitación originó cada pico de emisión. Justifique utilizando un esquema de energía potencial molecular en función de R .
- d) Describa algunos procesos de desactivación que compiten con la radiación fluorescente. Defina eficiencia cuántica de fluorescencia.
- e) Para un cierto fluoróforo en solución acuosa se observa que la intensidad de su fluorescencia aumenta cuando se eliminan los gases disueltos. ¿Qué fenómeno se está evidenciando?
- f) Explique cómo se produce la transferencia resonante de energía de fluorescencia (FRET) entre dos fluoróforos. ¿Qué utilidad principal tiene la técnica de FRET?

- 2) a) Plantee el hamiltoniano que describe la interacción entre un campo magnético y el espín nuclear. Escriba las autofunciones y los autovalores de energía. Esquematice la separación de niveles producida por esta interacción y plantee la expresión de la diferencia de energía entre ellos. Indique la condición de resonancia que produce transiciones entre los niveles. ¿A qué zona del espectro electromagnético pertenece el fotón que puede inducir la transición?
- b) En un experimento de RMN ¿Qué variable experimental modifica hasta encontrar la resonancia?
- c) ¿El corrimiento químico de dos protones distintos es independiente del campo magnético aplicado? Explique. En la figura se observa el espectro de RMN del 2-metil-1-propanol (considerar que el H del grupo OH no interactúa porque está formando un puente de H)



- d) 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 del pentanol. Justifique su elección.
 - e) Explique el origen del desdoblamiento de cada resonancia.
 - f) 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 2 de los grupos identificados.
 - g) Calcular la constante de interacción J entre espines (expresada en frecuencia) a partir de la diferencia de desplazamiento químico en el grupo B.
- 3) a) Plantee el hamiltoniano que describe la interacción entre un campo magnético y el espín de un electrón desapareado. Escriba las autofunciones y los autovalores de energía. Esquematice la separación de niveles producida por esta interacción y plantee la expresión de la diferencia de energía entre ellos. Indique la condición de resonancia que produce transiciones entre los niveles. ¿A qué zona del espectro electromagnético pertenece el fotón que puede inducir la transición?
 - b) Una solución contiene dos tipos de radicales: uno de $g_1 = 2.0038$ y otro de $g_2 = 2.0025$. Calcule cuál será la separación en campo entre las líneas del espectro de EPR si se trabaja a la frecuencia $\nu = 9.761$ GHz (banda X), grafique en un esquema el espectro que observaría.
 - c) Haga un esquema que muestre cómo se separan los niveles de energía de un electrón desapareado que interactúa con un núcleo de espín $I=1/2$, en un campo magnético uniforme B . Determine cuáles son las transiciones posibles y haga un esquema cualitativo del espectro a observar. Indique en ese espectro, la interacción hiperfina a_0 .

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, $g_H = 5.586$