

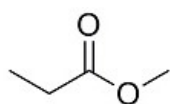
Espectroscopía Molecular

Tercer parcial – 7/12/16

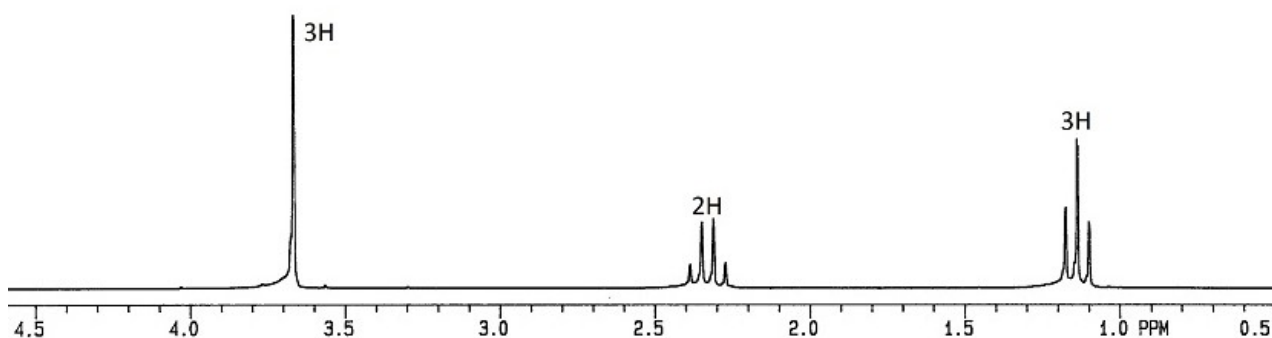
- 1) a) Utilizando las curvas de potencial molecular en función de R , explique por qué la longitud de emisión es diferente a la de excitación en fluorescencia.
- b) Explique además la diferencia entre una transición fluorescente y una fosforescente indicando la diferencia de tiempos característicos en los distintos procesos.
- c) Esquematice en un mismo gráfico, en forma aproximada, un espectro de excitación, fluorescencia y fosforescencia.
- d) ¿Por qué un compuesto puede tener dos picos en el espectro de excitación? Explique los cambios en el espectro de emisión de un fluoróforo si excita con dos frecuencias diferentes.
- e) Describa algunos procesos de desactivación que compiten con la radiación fluorescente. Defina eficiencia cuántica de fluorescencia.
- f) 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?
- g) 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) Describa brevemente como logra la condición de resonancia en un experimento de RMN.
- c) Defina corrimiento químico ¿De qué depende?

En la figura se observa el espectro de RMN del metil-propanoato



methyl propanoate



- d) ¿Cuántos tipos de protones no equivalentes tiene este compuesto? ¿Cuál de ellos tiene mayor corrimiento químico? ¿Por qué?
- e) Identifique con letras los grupos de protones del metil propanoato e indique el corrimiento químico alrededor del cual se ve cada grupo. 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 los 2 grupos metilos.
- g) Calcular la constante de interacción J entre espines (expresada en frecuencia) a partir de la diferencia de desplazamiento químico de los protones en los grupos que interactúan.

- 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) El DPPH (α, α' -difенил- β -picrilhidrazil) es un estándar comúnmente usado en EPR que tiene un factor $g = 2.0037$. Calcule el valor del campo magnético estático que será necesario aplicar para encontrar la resonancia del DPPH cuando se trabaja en un espectrómetro de EPR que opera a: (a) $\nu = 9.7834$ GHz (banda X); (b) $\nu = 33.987$ GHz (banda Q)
- 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.

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, $g_H = 5.586$