

## Fundamentos de Espectroscopía Molecular

### Guía de problemas N° 6.

#### Tema: Resonancia magnética: NMR y EPR

- 1) a) Plantee el Hamiltoniano para un protón en un campo magnético estático  $B_0$ . ¿Sobre qué funciones se aplica? Realice un esquema que muestre la separación de niveles y los valores de energía de cada uno.  
b) Escriba la condición de resonancia y las reglas de selección para que se produzcan transiciones entre los niveles del inciso (a).  
c) ¿A qué frecuencia opera un espectrómetro de RMN para producir una transición entre niveles de energía separados por un campo magnético de 7T?  
d) Si se desea trabajar con una radiación de 90MHz sobre protones, ¿cuál debería ser el valor del campo magnético (estático) que rompa la degeneración en espín nuclear y permita transiciones de resonancia?

- 2) a) Escriba la definición de corrimiento químico.  
b) ¿Cuál es el corrimiento químico correspondiente a los protones del TMS?  
c) En un equipo de 90MHz se registra una señal a 6.3ppm. ¿Cuál es el corrimiento en frecuencia de esta señal? ¿Cuál es la diferencia entre el campo magnético del TMS y el de esta señal?  
d) Si se trabaja con un equipo de 500MHz ¿cuál será la posición en ppm de esta misma señal? ¿Su corrimiento en frecuencia? ¿Su corrimiento en campo?

- 3) Suponga que dos protones tienen corrimientos químicos que difieren en 0.05ppm. ¿Cuál es la separación en frecuencia (y por lo tanto la mínima resolución requerida para distinguirlos) para un NMR operando a 60MHz y otro operando a 750MHz?.

- 4) La interacción con un protón vecino B desdobra la señal del protón A en un doblete cuyos picos están separados 0.25ppm en el espectro registrado a 90MHz.

- a) ¿Cuál es el valor de la constante de acoplamiento  $J_{AB}$ ?  
b) ¿Cuál será la separación del doblete en el espectrómetro de 500MHz?

- 5) En un espectro de RMN de protones del propano

- a) ¿Cuántos tipos de protones no equivalentes tiene el propano?  
b) ¿Cuál de ellos tiene mayor corrimiento químico? Por qué?  
c) ¿Cuál de ellos es más intenso? Por qué?  
d) Haga un esquema mostrando cómo debe verse el espectro del propano debido a los desdoblamientos espín-espín. Explique.

- 6) En un espectro de RMN de protones del etanol

- a) ¿Cuántos tipos de protones no equivalentes tiene el propano?  
b) ¿Cuál de ellos tiene mayor corrimiento químico? Por qué?  
c) ¿Cuál de ellos es más intenso? Por qué?  
d) Haga un esquema mostrando cómo debe verse el espectro del etanol debido a los desdoblamientos espín-espín. Explique.

- 7) a) Plantee el Hamiltoniano para un electrón en un campo magnético estático  $B_0$ . ¿Sobre qué funciones se aplica? Realice un esquema que muestre la separación de niveles y los valores de energía de cada uno.

- b) Escriba la condición de resonancia y las reglas de selección para que se produzcan transiciones entre los niveles del inciso (a).

- c) De qué depende el factor giromagnético efectivo calculado a partir de un experimento de EPR?

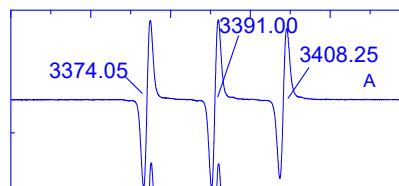
- d) Dibuje a mano alzada un espectro de polvo para un sistema donde no se observa la interacción hiperfina, pero  $g$  es anisotrópico ( $g_{\parallel}$  y  $g_{\perp}$ ).

- 8) Los tres espectros de EPR de la figura 1 corresponden a un mismo marcador de espín (radical nitróxido). Los números indican los campos centrales (en gauss) de cada una de las líneas del espectro.

- a) Explique por qué el espectro consta de 3 líneas. Haga un diagrama de energías e indique en el mismo cuáles son las transiciones observadas.

- b) Evalúe el factor  $g$  del radical a partir de los datos del espectro, sabiendo que la frecuencia a la que se lo tomó es 9520MHz.

- c) Evalúe la interacción hiperfina isotrópica 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,  $g_H = 5.586$