

5930647 – Físico-Química IV
Lista 8 - RMN e RPE

1. Para determinar as estruturas de macromoléculas por espectroscopia de RMN, os químicos utilizam espectrômetros que operam nos mais altos campos e frequências possíveis. Justifique essa escolha.
2. Compare os efeitos dos campos magnéticos nas energias dos núcleos e nas energias dos elétrons.
3. O que é frequência de Larmor? Que papel ela desempenha na ressonância magnética?
4. Explique por que grupos de prótons equivalentes não exibem o acoplamento spin-spin que existe entre eles.
5. Explique a diferença entre núcleos magneticamente e quimicamente equivalente e dê dois exemplos de cada caso.
6. Qual é intensidade do campo magnético que deve ser aplicado para que ocorram as transições de spin do C-13 em 90,0 MHz?
7. Qual é intensidade do campo magnético que deve ser aplicado para que ocorram as transições de spin do próton em 270,0 MHz?
8. Em torno de um próton ocorre um deslocamento químico de 2,2 ppm correspondente a uma faixa de frequência de 1100 Hz em um determinado instrumento de RMN. Determine o campo magnético deste instrumento.
9. O deslocamento químico dos prótons do CH₃ no acetaldeído (etanal) é $\delta = 2,20$, e o próton do CHO é 9,80. Qual é a diferença entre os campos magnéticos locais em cada região da molécula, quando o campo aplicado é (i) 1,5 T e (ii) 15 T?
10. Esboce o espectro de RMN-¹H di acetaldeído (etanal) usando $J = 2,90\text{Hz}$ e os dados mencionados no Exercício 9, num espectrômetro que opera (i) a 250 MHz, (ii) a 800 MHz.
11. Faça um esboço de como você espera que seja o perfil do espectro de RMN do acetato de metila.
12. Faça um esboço de como você espera que seja o perfil do espectro de RMN dos isômeros éter dimetil e etanol, em seguida, os compare.

13. Faça um esboço de como você espera que seja o perfil do espectro de RMN do propanoato de metila.
14. Mostre que um sistema de dois spins com $J = 0$ consiste em apenas dois picos com frequências $\nu_0(1 - \sigma_1)$ e $\nu_0(1 - \sigma_2)$.
15. Mostre que as frequências dadas na tabela abaixo são reduzidas para equações 1 e 2 quando $J \ll \nu_0(\sigma_1 - \sigma_2)$

Frequência	Intensidade Relativa
$\nu_{1 \rightarrow 2} = \frac{\nu_0}{2}(2 - \sigma_1 - \sigma_2) - \frac{J}{2} - \frac{1}{2}[\nu_0^2(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + J^2]^{1/2}$	$(r - 1)^2 / (r + 1)^2$
$\nu_{1 \rightarrow 3} = \frac{\nu_0}{2}(2 - \sigma_1 - \sigma_2) - \frac{J}{2} + \frac{1}{2}[\nu_0^2(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + J^2]^{1/2}$	1
$\nu_{2 \rightarrow 4} = \frac{\nu_0}{2}(2 - \sigma_1 - \sigma_2) + \frac{J}{2} + \frac{1}{2}[\nu_0^2(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + J^2]^{1/2}$	$(r - 1)^2 / (r + 1)^2$
$\nu_{3 \rightarrow 4} = \frac{\nu_0}{2}(2 - \sigma_1 - \sigma_2) + \frac{J}{2} - \frac{1}{2}[\nu_0^2(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + J^2]^{1/2}$	1
^a onde $r = \left[\frac{(\Delta^2 + J^2)^{1/2} + \Delta}{(\Delta^2 + J^2)^{1/2} - \Delta} \right]^{1/2}$ e $\Delta = \nu_0(\sigma_1 - \sigma_2)$	

$$\begin{array}{ll}
 \nu_{1 \rightarrow 2} = \nu_0(1 - \sigma_1) - \frac{J_{12}}{2} & \nu_{1 \rightarrow 2} = \nu_0(1 - \sigma_1) - \frac{J}{2} \\
 \nu_{1 \rightarrow 3} = \nu_0(1 - \sigma_2) - \frac{J_{12}}{2} & \nu_{3 \rightarrow 4} = \nu_0(1 - \sigma_1) + \frac{J}{2} \\
 \nu_{2 \rightarrow 4} = \nu_0(1 - \sigma_2) + \frac{J_{12}}{2} & \nu_{1 \rightarrow 3} = \nu_0(1 - \sigma_2) - \frac{J}{2} \\
 \nu_{3 \rightarrow 4} = \nu_0(1 - \sigma_1) + \frac{J_{12}}{2} & \nu_{2 \rightarrow 4} = \nu_0(1 - \sigma_2) + \frac{J}{2}
 \end{array}
 \quad \text{eq (1)} \qquad \text{eq (2)}$$

16. Discuta como interação de contato de Fermi e o mecanismo de polarização contribui para as interações hiperfinas em RPE.
17. Explique como o espectro de RPE de um radical orgânico pode ser utilizado para identificar e mapear o orbital molecular ocupado pelo elétron desemparelhado.
18. O centro do espectro de RPE do hidrogênio atômico está a 329,12 mT em um espectrômetro que opera a 9,2231 GHz. Qual o valor do fator g do elétron no átomo?
19. Estime a distribuição de intensidade das linhas do desdobramento hiperfino nos espectros de RPE do (i) $\cdot\text{CH}_3$ e (ii) $\cdot\text{CD}_3$.
20. o radical benzeno aniônico tem $g = 2,0025$. Em que campo deve haver a ressonância em espectrômetro de RPE que opera a (i) 9,313 GHz e (ii) 33,80 GHz?
21. Dê as estruturas hiperfinas dos radicais XH_2 e XD_2 , sendo X um núcleo com $I = 5/2$.
22. Calcule a frequência de RPE em um campo de 2,500 T para CH_3 , que possui $g = 2,0026$.
23. Quantas linhas tem o espectro RPE do naftaleno íon $\text{C}_{10}\text{H}_8^-$?