UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE FÍSICA



RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA DOS RADICAIS LIVRES INDUZIDOS POR RAIOS X EM PIRENO

CARMEN SILVIA DE MOYA PARTITI

Tese apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências.



SÃO PAULO 1982

AOS MEUS PAIS

AGRADECIMENTOS

Nossos agradecimentos sinceros ãs seguintes pessoas e instituições:

Prof.Dr. Angelo Piccini pela orientação constante durante a execução deste trabalho.

Prof.Dr. William Whiten por ter iniciado, durante sua estada em nosso Laboratório, o estudo de radicais livres.

Prof.Dr. Walter Maigon Pontuschka e Prof.Dr. José Manuel de Vasconcelos Martins pelas importantes sugestões e discussões.

Equipes de Criogênia e Oficina Mecânica do Labor<u>a</u> torio de Estado Sólido e Baixas Temperaturas.

> Ramon Valls Martin pela assistência técnica. Dayse Duarte Calió pela dedicada datilografia. Aivar Cafagne pela confecção das figuras. FAPESP, CAPES, FINEP e CNPq pelo apoio financeiro. Todos que nos incentivaram e apoiaram.

ÍNDICE

	RESUM0	i
	ABSTRACT	ii
	INTRODUÇÃO	I
Ι.	ASPECTOS TEÓRICOS	3
۰ ۱۱.	HISTÓRICO	
	II-1. Benzeno	10
	II-2. Naftaleno	11
•	II-3. Antraceno	13
	II-4. Tolueno	13
	II-5. Criseno	14
	II-6. Fenantreno	14
III.	PIRENO	
	III-1. Dados Cristalográficos	15
	III-2. Orientação e Preparo das Amostras de Pireno	15
1 V .	EQUIPAMENTO UTILIZADO	
	IV-1. Espectrometro de RPE	18
	IV-2. Controle Automatico de Temperatura	20
۷.	MEDIDAS E DISCUSSÃO - TEMPERATURA AMBIENTE	21
V T		
VI.	MEDIDAS E DISCUSSAD - DECAIMENTO TERMICO	27
	VI-1. Introdução	37 20
		20
VII.	CONCLUSÕES	63
	APÊNDICE	65
17	REFERÊNCIAS	67

RESUMO

Cristais únicos de pireno, C₁₆H₁₀, irradiados por raios X, à temperatura ambiente, foram estudados por técnicas de RPE para determinar os radicais livres formados pela radiação.

A dependência angular dos espectros de RPE med<u>i</u> dos, foi explicada pela presença de dois tipos de radicais, com um hidrogênio adicional: 2-H₂ pireno e 3-H₂ pireno.

Estudamos o decaimento isotérmico do sinal de RPE e foram obtidos dois valores para a energia de ativação: (1,9 ± 0,1) eV e (1,93 ± 0,03) eV.

ABSTRACT

Single crystals of pyrene, $C_{16}H_{10}$, irradiated with X-rays at room temperature was investigated by EPR to determine the types of stable free radicals formed by the radiation.

Angular dependence of the EPR spectra was measured and explained on the basis that $2-H_2$ pyrene and $3-H_2$ pyrene were present.

The annealing behavior of EPR signal was studied and we obtained two values of activation energy: (1.9 ± 0.1) eV and (1.93 ± 0.03) eV.

INTRODUÇÃO

A Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) é um dos meios mais sensíveis para estudar o comportamento de materiais paramagnéticos e os efeitos produzidos em vários compostos pela radiação ionizante. Entretanto, a técnica de RPE para estudo de radicais livres induzidos em hidrocarbonetos aromáticos, não tem recebido a atenção devida. Alguns hidrocarbonetos aromáticos irradiados investigados por técnicas de RPE podem ser vistos no histórico do Capítulo II.

O interesse no estudo de radicais livres em hidrocarbonetos aromáticos tem sido a determinação do tipo de radical formado pela radiação, a densidade de spin do elétron livre e quando possível o mecanismo de formação dos radicais. A grande vantagem no estudo de materiais na forma de cristal único é que temos maiores informações sobre o tipo de radical produzido, pois neste tipo de amostras cristalinas podemos explorar todas as orientações possíveis com relação ao campo magnético aplica-Tanto a interação hiperfina isotrópica quanto a interação do. hiperfina anisotrópica podem ser medidas em função da orientação do cristal no campo aplicado e a partir dessas medidas pode mos determinar a posição dos radicais na molécula original. Ou tro interesse no estudo de compostos orgânicos irradiados é que os radicais produzidos pela radiação são frequentemente estáveis à temperatura ambiente.

Ao iniciar o estudo de cristais de pireno, C₁₆H₁₀, irradiado, os resultados obtidos indicavam a necessidade de uma investigação que usasse a técnica do decaimento isotérmico como método para separar os radicais formados pela radiação. O pire no tem, além da estabilidade dos radicais à temperatura ambiente, também a relativa facilidade da orientação da amostra (ver Capitulo III).

O estudo dos cristais de pireno irradiados à temperatura ambiente foi realizado em paralelo ao do Kawakubo [1] e os cálculos para os espectros teóricos para os dois tipos de r<u>a</u> dicais 2-H₂ pireno e 3-H₂ pireno concordam com os espectros experimentais. Esses cálculos e os espectros experimentais estão no Capítulo V.

No Capitulo VI apresentamos as medidas dos decaimentos térmicos e os resultados obtidos a partir das curvas experimentais, bem como as energias de ativação calculadas.

CAPITULO I

ASPECTOS TEÓRICOS

A principal dificuldade no estudo de radicais orgânicos é a identificação dos radicais produzidos pela radiação. Ce<u>r</u> tas ligações na molécula de origem são rompidas, com prováveis recombinações, não sendo possível prever o que será encontrado no cristal. A radiação produz, frequentemente, mais que um tipo de radical e as estruturas hiperfinas desses radicais apresentam-se muitas vezes sobrepostas, pois os valores de g (fator de Landé) de radicais orgânicos livres, raramente diferem por mais que 1%.

Os processos para formação de radicais pela irradia-

$$C_m H_n + radiação \rightarrow C_m H_{n-1} + H$$
 (1)

$$C_{m}H_{n-1} + C_{m}H_{n} \rightarrow (C_{m}H_{n-1})_{2} + H$$
 (2)

$$C_{m}H_{n} + H \rightarrow C_{m}H_{n+1}$$
(3)

$$C_{m}H_{n+1} + H \rightarrow C_{m}H_{n} + H_{2}$$
(4)

$$(C_m H_{n-1})_2 + H \rightarrow (C_m H_{n-1})_2 H$$
 (5)

onde o primeiro processo ocorre à baixa temperatura e os outros à temperatura ambiente.

A hamiltoniana de spin, no caso mais simples, apropri ada ao estudo de cristais orgânicos, pode ser escrita como:

$$H = -\beta S.g.H + S.A.I$$
(6)

onde β $\bar{\epsilon}$ o magnéton de Bohr, S $\bar{\epsilon}$ o operador spin do elétron, g $\bar{\epsilon}$ o tensor de desdobramento espectroscópico, A $\bar{\epsilon}$ o tensor de interação hiperfina e I \in o operador spin nuclear. O primeiro termo representa o acoplamento direto do elétron como ca<u>m</u> po magnético e o segundo termo representa a interação hiperfina entre o spin eletrônico **S** e o spin nuclear **I**, descrita pelo tensor de 2ª classe **A**. Este segundo termo pode ser reescrito, separando a interação como:

$$H' = \left(\frac{8}{3} \pi g \beta \gamma\right) \psi^{2}(0) \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} - g \beta \gamma \left[(\mathbf{S} \cdot \mathbf{I}) r^{-3} - 3 (\mathbf{S} \cdot \mathbf{r}) (\mathbf{I} \cdot \mathbf{r}) r^{-5} \right]$$
(7)

onde γ é a razão giromagnética do núcleo e r é a distância mé dia entre o elétron desemparelhado e o núcleo. Os autovalores de H' são os valores principais de **A** e as componentes isotrópicas e anisotrópicas do tensor se relacionam com o primeiro e o segundo termo da última equação, que pode ser separada em duas:

$$H_{isotropica} = \left(\frac{8}{3} \pi g \beta \gamma\right) \psi^2(0) \mathbf{S.I}$$
(8)

 $H_{anisotropica} = -g \beta \gamma \left[(\mathbf{S}.\mathbf{I}) r^{-3} - 3 (\mathbf{S}.\mathbf{I}) (\mathbf{I}.\mathbf{r}) r^{-5} \right]$ (9)

Analisando a equação (8), vemos que a interação hiper fina ocorre, somente se há uma probabilidade finita de encontrar um elétron desemparelhado no núcleo interagente, por isso a interação isotrópica é chamada interação de Fermi ou de contacto. Portanto, somente elétrons nos orbitais atômicos s te rão interações isotrópicas e paralelamente, só orbitais moleculares σ tem uma densidade eletrônica finita no núcleo. É pos sível então, estimar o caráter s do orbital, comparando intera cões hiperfinas isotrópicas experimentais, com um parâmetro cal culado de funções de onda conhecidas, assumindo que o elétron

desemparelhado esteja, inteiramente, no orbital s do núcleo ocupado [2].

5

A interação de configuração explica a interação hiper fina observada, quando a teoria prevê densidade nula no núcleo, ou seja, configurações eletrônicas excitadas com densidades finitas no núcleo, podem ser misturadas com a configuração do estado fundamental. Este estado excitado somado ao fundamental, tem elétron desemparelhado no orbital s e pode portanto, causar desdobramento hiperfino isotrópico. Entretanto, há dois ca sos importantes que não são explicados pela teoria de configura ção.

Primeiro, alguns desdobramentos observados são muito maiores do que o valor esperado. O que seria resolvido se considerássemos uma densidade de spin negativa em certos átomos[3]. A polarização de spin das ligações causa uma densidade de spin desemparelhada, que perturba os elétrons e produz um emparelhamento parcial, dando origem a uma densidade de spin secundária de sinal oposto ao do elétron original. A soma algébrica das densidades de spin para a molécula continua sendo iguala um, co mo se houvesse um aumento correspondente na densidade de spin positiva do elétron original. A teoria de configuração ainda é valida, mas a densidade de spin efetiva é calculada, somando os modulos das densidades de spin e consequentemente, pode ser maior que um.

O segundo caso ocorre porque prótons do grupo metil, anexos ao sistema de anéis de radicais aromáticos, produzem de<u>s</u> dobramentos hiperfinos da mesma ordem que aqueles anexos diret<u>a</u> mente ao anel [2]. Atomos carbono metil tem hibridização sp^3 e a interação de configuração não pode explicar a densidade de spin finita necessária para que este desdobramento ocorra. Isto pode ser contornado pela teoria de hiperconjugação, ou seja, se considerarmos o arranjo espacial dos três orbitais do próton 1s, podemos tomar uma combinação linear desses orbitais com a mesma simetria relativa ao plano aromático, quando o orbital π contém um elétron desemparelhado. O "pseudo orbital π " dos pr<u>o</u> tons pode então interagir diretamente com os orbitais π do si<u>s</u> tema do anel, produzindo um desdobramento que depende de todos os três prótons.

A equação (9) é chamada interação hiperfina dipolar, pois vem da interação clássica entre dois dipolos magnéticos. <u>E</u> la dá à hamiltoniana efetiva um caráter anisotrópico e sua ene<u>r</u> gia [2] é dada pela expressão:

$$g_{\beta\gamma} M_{I} M_{S} < \frac{1 - 3\cos^{2}\alpha}{r^{3}} >_{med} (1 - 3\cos^{2}\theta)$$
 (10)

onde r é a distância do núcleo ao elétron desemparelhado, α é o ângulo entre esta direção e o eixo principal do tensor e θ é o ângulo entre o campo magnético e o mesmo eixo principal. O elétron desemparelhado deve ter um caráter p ou d, para que <u>o</u> corra qualquer interação hiperfina anisotrópica. Pode-se estimar o caráter p do orbital do elétron desemparelhado, compara<u>n</u> do o desdobramento anisotrópico observado com um parâmetro obt<u>i</u> do de funções de onda conhecidas. Conclui-se, então que orbitais atômicos s dão desdobramentos isotrópicos e orbitais atômicos p dão desdobramentos anisotrópicos.

O dano de radiação diversas vezes encontrado, irradiando moléculas orgânicas, é a quebra de uma ligação C — H , tendo como resultado um radical de elétron π , centrado no ātomo de carbono. A hibridização é mudada de tetraédrica sp³ p<u>a</u> ra planar sp² e o elétron desemparelhado ocupa um orbital de carbono 2p , diretamente perpendicular ao plano trigonal do es-

queleto do radical. Da interação do momento magnético do elétron desemparelhado com o momento magnético dos núcleos vizinhos, surge o desdobramento hiperfino. Um dos tipos de interação, observada em radicais orgânicos, é a interação com átomos α -hidrogênio.

Um ātomo α -hidrogênio é diretamente ligado ao radical atômico livre, num sistema de elétron π . Como o próton tem spin I = 1/2, o espectro consiste de duas linhas cuja separação varia, quando o cristal é girado em torno de três eixos perpendiculares no campo magnético [2].

Atribui-se à componente isotrópica do tensor de acoplamento diagonalizado, uma polarização de spin da ligação C — H e consequentemente, uma pequena densidade de spin negativa aparece no próton. Este sinal é deduzido da teoria [3,4]. Segundo McConnell e Chesnut [3] temos que o acoplamento hiperfino A do próton é proporcional a densidade de spin ρ no átomo central, portanto:

 $A = Q \rho \tag{11}$

onde Q \in uma "constante" aproximadamente igual a 64 MHz. Por exemplo, se um atomo de hidrogênio tem um desdobramento hiperfi no isotrópico de -51 MHz, então ρ \in aproximadamente igual a 0,8. Um elétron desemparelhado no orbital 1s do atomo de hidrogênio (densidade de spin igual a um) produziria um desdobramento hiperfino de 1420 MHz e assim o valor de 64 MHz indica uma densidade de spin de 0,045 para o próton.

Além disso, vemos na referência [2] que átomos α -hi drogênio no sistema de radical de elétron π exibem uma intera ção anisotrópica característica, devido a uma interação dipolodipolo entre o elétron e o próton [5]. Para um elétron estacio nário, a interação entre o seu momento magnético μ_{ρ} e o momen to magnético do próton μ_n é do tipo dipolo-dipolo:

$$\frac{\mu_{e} \mu_{p} (1 - 3 \cos^{2} \theta)}{n^{3}}$$
(12)

onde r é a distância entre o elétron e o próton e θ é o ângu lo entre o campo aplicado e a reta que une o elétron e o proton. Como o elétron não é estacionário, toma-se a média dessa expres são sobre o orbital p. A interação será nula quando (1-3cos²θ) for igual a zero e isso define uma superficie nodal, um cone de meio ângulo igual a $\cos^{-1} = 3^{-1/2}$. Na Figura 1a, o campo H é paralelo à ligação C — H e o orbital está quase que inteiramente dentro do cone, correspondendo a interação mais positi-Na Figura 1b, onde H_o está no plano do radical, mas perva. pendicular à ligação C — H , o orbital fica na região negativa, correspondendo à interação mais negativa. E na Figura 1c, on de H_o é paralelo ao orbital p, o cone intercepta a região de alta densidade eletrônica, correspondendo a um acoplamento numé rico pequeno.

O cálculo das densidades de spin pode ser feito de duas maneiras: ligação de valência ou orbital molecular. Há <u>u</u> ma diferença importante entre as duas teorias: segundo [3] Mc-Connell, a teoria de orbitais moleculares, sem interação de co<u>n</u> figuração, chega a densidades de spin que são todas do mesmo s<u>i</u> nal, isto porque não leva em conta a correlação entre elétrons de spins opostos.



1c) - Ho perpendicular ao plano do radical

FIGURA 1 – Origem da Interação hiperfina anisotrópica em átomos 🛛 hidrogênio

CAPÍTULO II

HISTÓRICO

Estudos de efeitos de radiação ionizante por técnicas de RPE em hidrocarbonetos aromáticos tem sido encontrados na literatura e alguns desses trabalhos estão citados abaixo.

II-1. BENZENO

Ohnish et al [6] estudaram benzeno solido irradiado a -196 ^OC. O espectro do RPE apresentava duas componentes, sendo uma um tripleto principal (desdobramento de 47,5 Gauss) com uma subestrutura quarteto (desdobramento 10,4 Gauss). Cada linha do quarteto apresentava uma estrutura fina, provavelmente um tripleto com desdobramento de 2,5 Gauss que foi atribuído ao radical ciclohexadienil (C_6H_7). À outra componente do espe<u>c</u> tro, um singleto de 25 Gauss de largura, foi atribuída ao radical fenil (C_6H_5).

Benzeno solido irradiado a 0 $^{\circ}$ C foi estudado por F<u>e</u> ssenden e Schuler [7] e o espectro de RPE observado era complexo, com pelo menos dois radicais livres, apresentando o rad<u>i</u> cal ciclohexadienil. As linhas do tripleto grande, desdobradas em quarteto, não estavam igualmente espaçadas, mas apresentavam dois tripletos sobrepostos com as constantes hiperfinas 13,0 Gauss (para) e 9,0 Gauss (orto).

Os cálculos de Ingalls e Kivelson [8] concordam com os de Fessenden e Schuler [7]. Eles atribuiram à intensidade excessiva da linha central, uma indicação da presença de pelo menos um outro radical, além do radical ciclohexadienil, talvez o radical fenil. Os espectros, estudados por Leone e Koski [9], de s<u>o</u> luções de benzeno em metanol irradiado a -196 ^OC apresentavam um tripleto do radical ciclohexadienil, superposto ao do radical livre do metanol. Eles encontraram as seguintes constantes de acoplamento hiperfino: para o tripleto o valor de 47,5 Gauss e para o quarteto o valor de 10,4 Gauss.

Campbell et al [10] compararam espectros de RPE obt<u>i</u> dos a partir de reações entre átomos de hidrogênio e uma série de benzenos substituídos com os espectros obtidos de materiais irradiados com raios γ . Esses resultados mostraram a formação de radicais do tipo ciclohexadienil.

Foram calculadas, por Shida e Hanazaki [11], as densi dades de spin para o radical ciclohexadienil obtido da irradiação de benzeno com raios γ . Os valores de 10,6, 11,2 e 8,1 Gauss para os prótons orto, meta e para, respectivamente, estão em acordo bastante razoãvel com os valores observados.

II-2. NAFTALENO

Leone e Koski [9] estudaram o espectro de naftaleno em metanol, irradiado a -196 ^OC, que consiste de um tripleto de 37 Gauss devido aos átomos de hidrogênio na posição 1. da molécula. Essas linhas são desdobradas em tripletos de 12,8 Gauss devido aos hidrogênios,quase equivalentes,nas posições 2 e 4.

Os cálculos de Okubo et al [12] de orbitais moleculares para o naftaleno concordam com os desdobramentos encontra dos por Leone e Koski [9], mas são um pouco maiores que os valores experimentais obtidos de espectros de naftaleno irradiado por raios X (34,1 Gauss e 12,1 Gauss). Seus resultados suge-

- S

rem que a radiação produz o radical naftil formado pela adição de um ātomo de hidrogênio na posição α da molécula.

Shida e Hanazaki [11] calcularam as densidades de spin para o radical α -hidronaftil e observaram espectros de naftaleno irradiado com raios γ . Foi encontrado o valor de 29,3 Gauss para o desdobramento tripleto devido aos prótons metilenos, em comparação com o valor observado de 37 Gauss. Atribuiram o tripleto menor de 12,8 Gauss aos prótons nas posições 2 e 4 da molécula, que podem ser comparados com os valores teóricos que são respectivamente 12,6 Gauss e 11,3 Gauss.

O espectro de RPE a 77 K de naftaleno irradiado por neutrons a 10,5 K, estudado por Akasaka et al [13], mostra um dubleto isotrópico de 50,7 Gauss de separação que é atribuído ao hidrogênio atômico. Um outro dubleto (separação de 20 Gauss) com uma pequena anisotropia que desaparece a 77 K, é atribuído ao radical α -naftil. A temperatura ambiente, os sinais do hidrogênio atômico e do radical α -naftil desaparecem e um sinal com uma estrutura hiperfina tripleto, que é o sinal de um radical α -hidronaftil foi detectado.

Itoh e Okubo [14] mediram espectros de RPE do naftaleno irradiado à temperatura ambiente. Explicaram a dependên cia angular dos espectros de RPE em termos da presença dos radicais 1-hidronaftil e 2-hidronaftil. Determinaram, por mínimos quadrados, as densidades de spin dos elétrons π , nos dois radicais e os valores principais do tensor hiperfino do acoplamento α -próton.

A dependência angular do espectro de RPE de naftaleno irradiado foi relacionada por Chong e Itoh [15] com o espe<u>c</u> tro do radical α -hidronaftil. Eles encontraram em sua análise que o dubleto grande, que é atribuído ao radical naftil decai em

1ª ordem, com uma constante de tempo de 11 h , à temperatura a<u>m</u> biente.

II-3. ANTRACENO

Akasaka et al [13] induziram defeitos em cristais uni cos de antraceno irradiado com neutrons no intervalo de tempera tura de 10 K a 17K. O espectro de RPE a 4,2 K é um singleto, cuja largura de linha varia de 9,7 a 13,9 Gauss, qua<u>n</u> do o campo magnético é rodado em torno do eixo <u>a</u> do cristal. O acoplamento hiperfino entre o elétron desemparelhado sigma na posição 9 e prótons nas posições 1 e 8 ou 10, no radical 9-antril, deve ser pequeno, confirmando o espectro singleto. A 4,2 K foi detectado também o átomo de hidrogênio. No entanto, ã temperatura ambiente, o unico centro paramagnético observado é o radical dibenzo-ciclohexadienil, que apresenta um quarteto com intensidades na proporção 1:3:3:1.

Os espectros do RPE do antraceno irradiado, à temperatura do nitrogênio líquido, estudados por Chong e Itoh [16] consistiam de um singleto grande e dois conjuntos de linhas com dependência angular. Essa dependência angular foi atribuída à presença dos radicais 9 e 1-dibenzo-ciclohexadienil.

II-4. TOLUENO

Ohnishi et al [6] estudaram tolueno irradiado, concluindo que o seu espectro é provavelmente uma superposição do tripleto do radical ciclohexadienil com o singleto grande do r<u>a</u> dical benzil.

II-5. CRISENO

Criseno irradiado com raios X à temperatura ambiente foi estudado por Jennings e Wilson [17] que interpretaram a estrutura hiperfina do espectro de RPE como um dubleto-tripletotripleto. A anisotropia característica do dubleto foi atribuída a uma interação com o α -próton. Esta estrutura está superposta a um dubleto resolvido pobremente. A estrutura hiperfina foi atribuída a um radical com um hidrogênio adicional e o dubleto a um radical com um hidrogênio subtraído.

II-6. FENANTRENO

Kawakubo [18] estudou cristais únicos de fenantreno irradiados com raios γ e os espectros, à temperatura ambiente, apresentavam um tripleto-dubleto-tripleto e a partir das análises dos espectros, identificou as linhas como sendo um sinal do radical α -hidrofenantril.

A partir desses trabalhos somos levados a concluir que a radiação em compostos aromáticos induz a formação de radicais estáveis à temperatura ambiente, sendo que a formação dos radicais independe do tipo de radiação. Os radicais formados são, normalmente, os que possuem um hidrogênio adicional, ocorrendo também o tipo de radical com um hidrogênio subtraído.

No caso do pireno, temos que suas propriedades físicas e químicas são bem conhecidas, faltando um estudo completo de danos de radiação.

CAPÍTULO III

PIRENO

III-1. DADOS CRISTALOGRAFICOS

O pireno, $C_{16}H_{10}$, tem uma molécula cuja forma está indicada na Figura 2 e se cristaliza no sistema monoclínico (Fi gura 3). Os parâmetros da rede são: a = 13,60 Å, b = 9,34 Å, c = 8,37 Å, e β = 100,2⁰ [19]. Há quatro moléculas por célula unitária e na tabela abaixo temos a orientação da molécula no cristal.

TABELAI

Orientação da molécula de pireno no cristal

cosxL	=	0,4834	cos X _M	=	0,6130	cosx _N	H	-0,6248
cosψ	H	0,2130	cosψ _M	-	0,6101	cosψ _N	=	0,7630
cosω	=	0,8487	cosω _M	=	-0,5017	cosω _N	H	0,1648

onde χ , ψ e ω são os ângulos que os eixos moleculares L, M e N (ver Figura 2) fazem com os eixos cristalográficos a, b e c', onde c' é o eixo perpendicular a a e b [19].

III-2. ORIENTAÇÃO E PREPARO DAS AMOSTRAS DE PIRENO

Os cristais únicos de pireno, utilizados neste trabalho, foram crescidos pelo método de Bridgman e cedidos pelo Dr. William B. Whitten.

Para orientarmos amostras de pireno (Figura 3), basta saber que o plano <u>ab</u>, é o plano de fácil clivagem e observar a direção de birrefringência. Uma vez localizado o plano \underline{ab} , as amostras podem ser rodadas com este plano paralelo ao plano de uma folha de papel, na qual é marcado um ponto. A direção perpendicular à direção em que são vistos os dois pontos nos quais se desdobra, por birrefringência o ponto marcado no papel, é a direção do eixo \underline{b} . As amostras foram todas orienta das de modo que o eixo \underline{b} fosse perpendicular ao campo magnét<u>i</u> co. O ângulo θ é o ângulo entre o eixo \underline{a} e o campo magnét<u>i</u> co (ver Figura 3).

16

As amostras foram irradiadas à temperatura ambiente e em presença de ar atmosférico, por até 300 horas, em uma unidade de raios X da Philips PW 1008/65, com um anticatodo de Cromo e feixe de 25 KeV e 20 mA.



FIGURA 3 - Cristal de pireno. O plano <u>ab</u> é o plano de clivagem, o elxo b é perpendicular ao campo magnético H e θ é o āngulo entre o elxo a e o campo magnético.β = 100,2°

CAPITULO IV

EQUIPAMENTO UTILIZADO

IV-1. ESPECTRÔMETRO DE RPE

O espectrômetro utilizado neste trabalho, cujo esquema está na Figura 4, é de reflexão, homodino, com a frequência amarrada à cavidade ressonante e opera com frequências próximas de 9 GHz (banda X).

O Klystron da Varian V153-C emite microondas que são atenuadas pelo atenuador X382 da Varian. O circulador 810-1 da Micro-Now dirige as microondas incidentes no sentido 1-2 do ate nuador para a cavidade e as microondas refletidas no sentido 2-3 da cavidade para o detector que seleciona o sinal de RPE.

O registrador XY da Varian modelo F 80A, ou o modelo 7004B da HP, registra o espectro.

As medidas de frequência são efetuadas com o conversor de microondas 2590B da HP, acoplado ao contador eletrônico digital da HP 5245 L.

O CAF (Controle Automático de Frequência) da Micro-Now amarra a frequência do Klystron à cavidade ressonante.

A cavidade ressonante é retangular, da Varian E 231 e opera no modo H_{102} . Na sua extremidade superior há um suporte para o tubo porta-amostras, com um goniômetro, que permite que os espectros de RPE sejam tirados em orientações diferentes com relação a direção do campo magnético aplicado.

O modulador de 100 KHz, da Varian E 201A, modula o campo magnético em amplitude.

O eletroimã da Varian V7300, com gap de 2 polegadas, em conjunto com a fonte da Varian V7800, é responsável pelo ca<u>m</u>



po magnético aplicado. Sua varredura é controlada por um Fieldial Mark II da Varian com intervalo de campo disponível de 0 a 20 KGauss.

IV-2. CONTROLE AUTOMÁTICO DE TEMPERATURA

O controle automático de temperatura é da Varian V-4540, que cobre o intervalo de -185 °C a 300 °C, com uma precisão de ± 2 °C. A temperatura da amostra é controlada pelo fluxo de gás de nitrogênio, aquecido por uma resistência percorrida por uma corrente regulada. Um sensor de temperatura do tipo r<u>e</u> sistência, próximo à amostra, controla a temperatura do fluxo de gás. Para operarmos a temperaturas, abaixo da ambiente, re<u>s</u> friamos gás nitrogênio fazendo-o circular em um trocador de calor imerso em um recipiente contendo nitrogênio líquido. Na no<u>s</u> sa pesquisa utilizaremos temperaturas acima da ambiente e então o gás flui diretamente na cavidade, onde é aquecido à temperat<u>u</u> ra escolhida.

Usamos, como medida de temperatura, um termopar de Cromel Alumel acoplado a um multimetro digital da Keithley 30380 A.

CAPÍTULO V

MEDIDAS E DISCUSSÃO - TEMPERATURA AMBIENTE

Espectros de RPE de cristais únicos de pireno irra diado, à temperatura ambiente, orientados com o eixo b perpen dicular ao campo magnético e com ângulo θ igual a 0° , 30° , 70° , 120° , 130° e 150° , podem ser vistos nas Figuras 5, 6, 7, 8, 9 e 10, respectivamente. Estas figuras mostram uma depen dência angular, mas em cada espectro podemos ver um tripleto gran de e isotrópico. Comparando a forma da linha deste tripleto com a de outros radicais formados pela radiação em compostos aromāticos citados no histórico do Capítulo II, podemos atribuir este tripleto ao radical com um hidrogênio adicional na mo lécula original. A relação entre as intensidades não está na proporção 1:2:1 sugerindo, então, a presença de mais que um tipo de radical. A mudança do comportamento do espectro de RPE com a variação da potência de microondas também sugere a presen ca de dois tipos de radicais.

No caso de $\theta = 0^{\circ}$ (Figura 5) não hã desdobramento hiperfino; vemos apenas o tripleto grande e isotrópico. Na Fig<u>u</u> ra 6, onde $\theta = 30^{\circ}$, o espectro de RPE apresenta uma estrutura fina de 2 Gauss na linha central do tripleto principal. E<u>s</u> sas estruturas também são observadas com $\theta = 70^{\circ}$ (Figura 7), mas não só na linha central do tripleto principal e sim também nas linhas laterais. Para $\theta = 120^{\circ}$ (Figura 8) e $\theta = 130^{\circ}$ (Figura 9) não há nenhuma estrutura. Na Figura 10 podemos ver que o espectro com $\theta = 150^{\circ}$ apresenta uma estrutura de 5 Gauss.

A diferença entre os desdobramentos das linhas laterais e central indica a presença de dois tripletos com desdobr<u>a</u> mentos diferentes.













Estudos realizados anteriormente, com ions de pireno [20] mostram três ions, sendo os mais estáveis os ions com um proton adicional nas posições 2 e 3 da molécula (ver Figura 11). Pode-se então calcular o espectro teórico de RPE de pireno irra diado, supondo a presença de duas espécies de radicais, um com um átomo de hidrogênio adicional na posição 2 e o outro com um átomo de hidrogênio adicional na posição 3 da molécula, como foi feito por Kawakubo [1].

Ele usou o método de McLachlan [21,22] para o cálculo das densidades de spin dos dois tipos de radicais, com o modelo de heteroatomo para o H_2 do grupo CH_2 , ou seja, o modelo de compostos com sistemas π que contém atomos X que não são car-• bono [23]. Kawakubo utilizou os parâmetros h_{H2} = - 1,0 e h_C = k_{C-H2} = 2,6 para a i<u>n</u> = 0,3 para as integrais de Coulomb e tegral de ligação. Os resultados dos cálculos para as densida des de spin do 2-H₂ pireno e 3-H₂ pireno podem servistos nas Figuras 12 e 13. Como podemos ver na Figura 12, o radi 2-H₂ pireno tem um atomo de carbono com uma densidade de cal spin alta igual a 0,6, enquanto que para o 3-H₂ pireno (Figura 13) temos uma distribuição de spin aproximadamente uniforme na molécula.

Utilizando a equação (11), com os valores das densidades de spin e com Q = 353 Gauss [11] podemos calcular os de<u>s</u> dobramentos para o tripleto grande do grupo metileno dos radi cais 2-H₂ pireno e 3-H₂ pireno que são 26,2 Gauss e 28,7 Gauss, respectivamente.

A partir dos valores principais do tensor hiperfino de um α-próton que foram obtidos de análises de RPE do radical hidronaftil [14] podemos calcular o desdobramento hiperfino semi-empírico que pode ser escrito como:



FIGURA 11 - Posições I,I e III na molécula de pireno.



FIGURA 12 - Densidade de spin calculada para 2H₂ pireno







FIGURA 14 - Coordenadas x,y e z para o acoplamento or proton
$$A = \rho \left[A_{x} \ell_{x}^{2} + A_{y} \ell_{y}^{2} + A_{z} \ell_{z}^{2} \right]^{1/2}$$
(13)

onde A_x , A_y e A_z são os valores principais do tensor hiperfino do α -próton, ρ é a densidade de spin e ℓ_x , ℓ_y e ℓ_z são os co-senos diretores do campo magnético.

Considerando as direções x, y e z especificadas na Figura 14 e com os seguintes valores para as constantes: $A_x =$ = - 13, $A_y =$ - 42 e $A_z =$ -30 Gauss, valores que foram calculados por Itoh e Okubo [14] para o radical hidronaftil, podemos obter a dependência angular de A/p nas posições I, II e III da molécula de pireno. Estas posições estão indicadas na Figura 11.

O método utilizado por Itoh e Okubo [14] para o cálcu lo dos valores principais do tensor hiperfino do α-próton a par tir de análises do radical hidronaftil pode ser visto no Apêndi ce.

Nossos cálculos para a dependência angular de A/p nas posições I, II e III da molécula de pireno foram desenvolv<u>i</u> dos como segue abaixo:

Em primeiro lugar escrevemos o campo magnético H em termos dos eixos a, b e c' sendo c' o eixo perpendicular a a e b; depois utilizando os dados da Tabela I, na qual temos a orientação da molécula de pireno no cristal, podemos escrever o campo magnético H, em termos dos eixos moleculares L M e N (ver Figura 2). Estes eixos podem ser escritos em termos das posições I, II e III na molécula de pireno (ver Figura 11) e estas posições determinam as direções x, y e z (Figura 14). Portanto, finalmente, são obtidos os co-senos diretores do campo magnético em função de x, y e z, ou seja, $\ell_{\rm X}$, $\ell_{\rm y}$ e $\ell_{\rm z}$. Com estes valores calculamos a tabela abaixo:

TABELA II

	A/p (Gauss)		
θ	I-	ΙI	III
30 ⁰	21,1	29,6	39,1
7 ⁰ 0	16,7	40,7	31,0
120 ⁰	34,6	36,5	18,0
1 30 ⁰	36,6	33,4	19,7
150 ⁰	37,8	26,5	26,3

Podemos comparar os dados da Tabela II com os espectros de RPE por nos obtidos e apresentados nas Figuras 5,6,7, 8,9 e 10. Quando $\theta = 150^{\circ}$ (Figura 10), o valor de A/p é o mesmo nas posições II e III e o espectro de RPE mostra um desdobramento de 5 Gauss. Os espectros com $\theta = 120^{\circ}$ (Figura 8) e $\theta = 130^{\circ}$ (Figura 9) não apresentam estrutura e o valor de A/p na posição II é quase que o dobro do valor de A/p na posição III para estes dois valores do ângulo θ .

A partir dos resultados da Tabela II e das densidades de spin dos radicais 2-H₂ pireno (Figura 12) e 3-H₂ pireno (Fi gura 13) podemos calcular os espectros de RPE para os dois radicais. Os desdobramentos hiperfinos calculados com $\theta = 70^{\circ}$ para o 2-H₂ pireno estão na Tabela III e para o 3-H₂ pireno com o mesmo ângulo na Tabela IV.

O espectro de RPE, construido a partir dos desdobra mentos calculados, está na Figura 15. Podemos ver que o espectro do 2-H₂ pireno não tem desdobramento regular de 2 Gauss, mas suas linhas não interferem no desdobramento regular de 2 Gauss do 3-H₂ pireno.

TABELA III

Desdobramentos hiperfinos calculados para o acoplamento α -proton com $\theta = 70^{\circ}$ para o 2-H₂ pireno.

and the second s			
Densidade de spin	Posição na molécula		
	ΙI	III	A/p
	40,7	31,0	(Gauss)
0,6	24,4	18,6	Desdobr <u>a</u>
0,2	8,1	6,2	(Gauss)

TABELA IV

Desdobramentos hiperfinos calculados para o acoplamento α -proton com θ = 70° para o 3-H₂ pireno.

Deneidada		Posição na molécula		
de spin	I	ΙI	III	Α/ρ
ac spri	16,7	40,7	31,0	(Gauss)
0,18		7,3	5,6	Desdobr <u>a</u> mento
0,17	2,8		#** 10	(Gauss)
0,05		2,0	1,6	



FIGURA 15 - Espectro de RPE, Θ = 70°, para os radicais $2H_2$ pireno e $3H_2$ pireno

Calculamos também os desdobramentos, com $\theta = 150^{\circ}$ para os dois radicais 2-H₂ pireno e 3-H₂ pireno que podem ser vistos nas Tabelas V e VI, respectivamente.

TABELAV

Desdobramentos hiperfinos calculados para o acoplamento α -proton com $\theta = 150^{\circ}$ para o 2-H₂ pireno.

	Posição na molécula		
Densidade	II	III	A/p
de spin	26,5	26,3	(Gauss)
en andere van gewinnen de skriveren de skriver (de sjoer jaar)			
0,6	15,9	15,8	Desdobra
0,2	5,3	5,3	(Gauss)
L		والمتحد والمتحد المحاجر والمعاريب والمعادية	

TABELA VI

Desdobramentos hiperfinos calculados para o acoplamento α -próton com $\theta = 150^{\circ}$ para o 3-H₂ pireno.

		Posição na molécula		
Densidàde	I	ΙI	III	A/p
de spin	37,8	26,5	26,3	(Gauss)
0,18		4,8	4,7	Desdobra- mento
0,17	6,4			(Gauss)

A partir dos resultados das Tabelas V e VI podemos cons truir o espectro de RPE com $\theta = 150^{\circ}$ que pode ser visto na Figura 16. Os resultados mostram um desdobramento regular de 5 Gauss, explicando as linhas do espectro experimental (Fig. 10).

Estes resultados obtidos, comparados com os espectros de RPE experimentais, nos levam a concluir a presença de 2-H₂



FIGURA 16-Espectro de RPE, θ = 150°, para os radicais 3H₂ pireno e 2H₂ pireno

CAPÍTULO VI

MEDIDAS E DISCUSSÃO - DECAIMENTO TÉRMICO

VI-1. INTRODUÇÃO

Os resultados obtidos com os espectros de RPE de pireno irradiado, a temperatura ambiente, sugeriam um estudo que usasse a técnica do decaimento isotérmico para separar os dois radicais identificados: 2-H₂ pireno e 3-H₂ pireno.

A intensidade do sinal de RPE de um radical, com energia de ativação E, pode ser escrita em função da temperatura T e do tempo t de decaimento térmico como:

$$I = I_0 \exp(-\nu t)$$
 (14)

onde

$$v = v_{o} \exp(-E/kT)$$
(15)

e k é a constante de Boltzman.

Primeiro determina-se v que é a inclinação da reta de Log I em função de t e depois a energia de ativação E , é determinada a partir da inclinação da reta de Log v em função de 1/T.

Quando temos mais que um tipo de radical presente, as expressões anteriores (14) e (15) ficam:

$$I = \sum_{i} I_{oi} \exp(-v_{i}t)$$
 (16)

е

$$v_i = v_{oi} \exp(-E_i/kT)$$
(17)

Devido à presença dos dois radicais 2-H₂ pireno e 3-H₂ pireno já mencionada no Capítulo V, podemos esperar que o decaimento isotérmico de pireno irradiado apresente a soma de duas exponenciais na equação (16).

VI-2. MEDIDAS E DISCUSSÃO

O intervalo de temperatura escolhido foi de 100 O C a 140 O C, pois não haviam mudanças significativas nos espectros de RPE de pireno irradiado e mantido a temperaturas abaixo de 100 O C. Por outro lado, como a temperatura de fusão do pireno é relativamente baixa (150 O C) [24], não foi possível realizar medidas do decaimento isotérmico a temperaturas acima de 140 O C.

As temperaturas escolhidas para os decaimentos isoté<u>r</u> micos foram: 100 ^OC, 110 ^OC, 120 ^OC, 130 ^OC e 140 ^OC, com intervalos de temperatura de 10 ^OC, pois o controle automático de temperatura da Varian V 4540 tem uma precisão de mais ou menos 2 ^OC, como foi mencionado no Capitulo IV.

Antes de iniciar cada dia de medida do decaimento iso térmico, era feita uma medida de temperatura com o termopar de Ĉromel-Alumel no lugar da amostra. €aso a temperatura lida diferisse da temperatura escolhida para o decaimento, era calibra da a escala do mostrador de leitura de temperatura do controle automático de temperatura, até que o valor lido fosse o esperado. Com a temperatura correta no lugar da amostra, o termopar era deslocado para a posição na qual ficaria durante o decaimen to e a temperatura indicada no multímetro era anotada. Este va lor era um controle, pois durante o decaimento, variações no flu xo de nitrogênio poderiam modificar a temperatura. Depois a ca vidade era esfriada até a temperatura ambiente e com a amostra de pireno, devidamente orientada, era tirado um espectro de RPE à temperatura ambiente. O decaimento isotérmico era iniciado com o termopar na posição escolhida,acima da amostra, controlan do a temperatura. Após ser tirado o último espectro de RPE do dia de decaimento isotérmico, o termopar era colocado no lugar

da amostra e uma medida de temperatura confirmava a temperatura escolhida. Depois a cavidade era esfriada até a temperatura am biente e tirado um espectro de RPE de pireno à temperatura ambiente.

As amostras de pireno irradiadas à temperatura ambien te e utilizadas nos decaimentos isotérmicos foram orientadas com o eixo b perpendicular ao campo magnético e o ângulo θ escolhido foi $\theta = 150^{\circ}$ (ver Figura 3).

A amostra de pireno irradiado P12 foi usada para o decaimento isotérmico à temperatura de 100 $^{\rm O}$ C. O espectro de RPE da mesma amostra, antes do decaimento, à temperatura ambien te pode ser visto na Figura 17. Durante o decaimento isotérmico, os espectros foram tirados com intervalos de tempo de cinco minutos e com varredura de campo magnético de três minutos. Na Figura 18, podemos ver o espectro de RPE a temperatura igual a 100 $^{\rm O}$ C e com tempo t igual a 1680 minutos. O decaimento isotérmico a 100 $^{\rm O}$ C teve a duração de 3300 minutos e o último espectro de RPE pode ser visto na Figura 19.

A varredura do campo magnético escolhida (três minutos) é muito rápida, portanto não podemos seguir o decaimento <u>i</u> sotérmico das linhas de estruturas hiperfinas. Essa escolha de varredura foi, no entanto, necessária, pois quanto mais alta fosse a temperatura de decaimento isotérmico, menor seria o te<u>m</u> po total do decaimento e portanto um tempo maior de varredura do campo magnético implicaria num menor número de espectros de RPE.

As linhas dos picos menores do espectro de RPE de p<u>i</u> reno, não seguem um decaimento isotérmico de forma que seja po<u>s</u> sivel ajustar a expressão (16) aos gráficos de Log I em função de t,para estas linhas. Isto é provavelmente devido a re-







FIGURA 19- P12, 0=150°, espectro à temperatura T=100°C, t=3300min.

combinações dos radicais formados. Mais ainda, temos que as am plitudes pico a pico dos picos menores são muito pequenas, ocasionando um erro muito grande no logarítmo da intensidade. Por tanto, escolhemos as amplitudes pico a pico da linha do tripleto grande, para estudarmos o seu decaimento isotérmico, pois não temos problemas com seu traçado em tempos menores de varredura (necessários em temperaturas maiores) e também porque o erro no logarítmo da intensidade é bem menor.

Foram medidas as amplitudes pico a pico da linha do tripleto grande dos espectros de RPE da amostra P12, mantida ã temperatura de 100 O C. No fim de cada dia, e antes de iniciar as medidas do decaimento isotérmico, foi tirado um espectro de RPE ã temperatura ambiente e todas as intensidades dos espectros foram normalizadas, de modo que o primeiro espectro do dia seguinte fosse igual, em amplitude pico a pico, ao último espectro do dia anterior. A partir de cada cinco medidas de intensidade, fizemos uma média que foi atribuída ao meio do intervalo de tempo. Com estes dados, foi construído um gráfico de Log I em função de t, para a temperatura de 100 O C, que pode ser visto na Figura 20.

Os dados do gráfico da Figura 20 podem ser analizados, como foi feito por Partridge e May para o centro F do KCL [25]. Este método pode ser aplicado ao estudo de qualquer decaimento isotérmico que envolva um centro paramagnético. Na Figura 20 t<u>e</u> mos a soma de dois decaimentos isotérmicos de primeira ordem; <u>a</u> justamos então uma reta aos pontos finais do gráfico, reta esta que pode ser extrapolada aos valores iniciais do tempo. Subtraj mos, depois, ponto a ponto, a reta extrapolada dos valores exp<u>e</u> rimentais para o início do decaimento. Estes resultados determinam os pontos, para os quais podemos ajustar outra reta. Os



ajustes foram feitos pelo método de minimos quadrados e os calculos de erros seguindo as expressões deduzidas por Bevington [26]. Os valores obtidos para as duas retas são:

 $\frac{\text{reta 1}}{v_1} = (4,48 \pm 0,07) \ 10^{-4} \text{ minutos}^{-1}$ $I_{01} = (9 \pm 1) \text{ cm}$ $\frac{\text{reta 2}}{v_2} = (4,4 \pm 0,2) \ 10^{-3} \text{ minutos}^{-1}$ $I_{02} = (5 \pm 1) \text{ cm}$

A amostra de pireno irradiado P17 foi mantida \tilde{a} tem peratura de 110 °C. O espectro de RPE para esta amostra, \tilde{a} temperatura ambiente, antes do decaimento isotérmico, pode ser visto na Figura 21. Os espectros de RPE do decaimento, com P17 a 110 °C, foram tirados a partir do tempo inicial de cinco minutos, com intervalos de tempo de três minutos. Na Figura 22, podemos ver o espectro de RPE a 110 °C, com tempo t = = 675 minutos'. A duração do decaimento isotérmico foi de 1350 minutos e o último espectro \tilde{a} temperatura ambiente pode ser vis to na Figura 23.

Os dados foram novamente normalizados, de modo que a amplitude pico a pico da linha do tripleto grande do primeiro e<u>s</u> pectro do dia seguinte, fosse igual ao último espectro do dia a<u>n</u> terior. Para isto foram tirados à temperatura ambiente um espectro de RPE no fim do decaimento isotérmico e um antes do início, também a temperatura ambiente. A partir de cada cinco valores da amplitude pico a pico do tripleto grande, foi feita uma média e essa média foi atribuída ao meio do intervalo de te<u>m</u>

po.









O gráfico de Log I em função de t, para a temperatura T = 110 ^OC, pode ser visto na Figura 24. Os parâmetros para as retas calculadas, da mesma forma que no caso do decai mento isotérmico para T = 100 ^OC e pelo método de mínimos qu<u>a</u> drados são:

 $\frac{\text{reta 1}}{v_1} = (13,8 \pm 0,2) \ 10^{-4} \text{ minutos}^{-1}$ $I_{o1} = (8 \pm 1) \text{ cm}$

reta 2

$$v_2 = (1,4 \pm 0,1) \ 10^{-2} \text{ minutos}^{-1}$$

 $I_{02} = (5 \pm 1) \text{ cm}$

A amostra de pireno irradiado P8 foi utilizada para o decaimento isotérmico, à temperatura igual a 120 $^{\circ}$ C. O espe<u>c</u> tro de RPE da mesma amostra, à temperatura ambiente, antes do decaimento isotérmico, pode ser visto na Figura 25, com a mesma orientação dos dois decaimentos anteriores, ou seja, $\theta = 150^{\circ}$.

A amostra foi mantida à temperatura de 120 $^{\circ}$ C e os espectros de RPE foram tirados com intervalos de tempo de três minutos. O espectro de RPE à temperatura de 120 $^{\circ}$ C, com tem po t = 98 minutos, pode ser visto na Figura 26. A duração to tal do decaimento foi de 175 minutos e o último espectro de RPE, pode ser visto na Figura 27. Como nos dois casos anteriores,me dimos as amplitudes pico a pico da linha do tripleto grande e construímos um gráfico de Log I em função de t, que pode ser visto na Figura 28. As retas para esta figura foram, novamen te, ajustadas pelo método de mínimos quadrados e os parâmetros para as retas foram calculados da mesma forma que nos decaimentos anteriores, encontrando então, os seguintes valores:

 $\frac{\text{reta 1}}{v_1} = (12,0 \pm 0,5) \ 10^{-3} \text{ minutos}^{-1}$ $I_{01} = (7 \pm 1) \text{ cm}$ $\frac{\text{reta 2}}{v_2} = (1,3 \pm 0,1) \ 10^{-1} \text{ minutos}^{-1}$ $I_{02} = (5 \pm 1) \text{ cm}$ $\frac{(1,3 \pm 0,1) \ 10^{-1} \text{ minutos}^{-1}}{(1,3 \pm 0,1) \ 10^{-1} \text{ minutos}^{-1}}$



<u>თ</u>





FIGURA 27 - P8, 0= 150°, espectro à temperatura T=120°C, t=175min

- თ თ



Com a amostra de pireno irradiado P11, foi realizado o decaimento isotérmico à temperatura de 130 °C. O espectro de RPE da mesma amostra, à temperatura ambiente, antes do decaimento isotérmico, está na Figura 29 ($\theta = 150^{\circ}$). A amostra foi mantida à temperatura de 130 °C e os espectros de RPE foram tirados com intervalos de tempo de três minutos. Na Figura 30, podemos ver o espectro de RPE, à temperatura de 130 °C, com t = 32 minutos. O tempo de duração do decaimento isotérmico foi de 59 minutos e o último espectro pode ser visto na Figura 31.



FIGURA 29 - P11, θ = 150°, espectro à temperatura ambiente antes do decaimento a T = 130°C.





FIGURA 31 - P11, Θ = 150°, espectro à temperatura T = 130°C, t = 59min.



Foram medidas as amplitudes pico a pico da linha do tripleto gran de e construímos com estes valores o gráfico de log I em função de t, que está na Figura 32. Para esta temperatura, temos apenas uma reta que foi ajustada da mesma maneira que nas outras temperaturas:

reta 1

 $v_1 = (4,3 \pm 0,1) \ 10^{-2} \text{ minutos}^{-1}$ $I_{01} = (8 \pm 1) \text{ cm}$

A amostra de pireno irradiado P14 foi utilizada para o decaimento isotérmico, a temperatura de 140 O C. Enquanto a amostra era mantida a esta temperatura, os espectros foram t<u>i</u> rados, com intervalos de tempo de três minutos. O tempo de duração do decaimento foi 29 minutos. A partir das amplitudes, pico a pico da linha do tripleto grande medidas, construímos um gráfico de Log I em função de t, que pode ser visto na Figura 33. Os ajustes foram calculados para a única reta do gráfico da mesma maneira que nos outros decaimentos e encontramos, então, os seguintes parâmetros:

reta 1

 $v_1 = (9,3 \pm 0,4) \ 10^{-2} \text{ minutos}^{-1}$ $I_{01} = (7 \pm 1) \text{ cm}$



Este último decaimento isotérmico à temperatura $T = 140 {}^{O}C$, é muito rápido e os nossos dados disponíveis (o núme ro de espectros de RPE é limitado pela varredura do campo magnético escolhida) são poucos em comparação com os outros decaimentos, portanto, não utilizaremos este valor da inclinação v_1 para o cálculo da energia E_1 , embora sua utilização não modifique, significantemente, a energia calculada. Podemos, então, resumir os resultados obtidos para as inclinações v_1 das retas 1, na seguinte Tabela:

т (^о с)	Т (К)	1/T (K ⁻¹) 10 ⁻³	- Log v ₁
130	403	2,48	1,36 ± 0,03
120	≈ 393	2,54	1,92 ± 0,04
110	383	2,61	2,86 ± 0,02
100	373	2,68	3,35 ± 0,02

TABELA VII

A partir desta tabela, construimos um gráfico de - Log v_1 em função de 1/T, que pode ser visto na Figura 34. O coeficiente angular desta reta é proporcional a energia de ativação E₁, que foi calculada como:

 $E_1 = (1,93 \pm 0,03) eV$

Podemos também resumir os resultados para as inclina- ções ν_2 , obtidas para as retas 2,na seguinte Tabela:

ЬU



TABELA VIII

T (⁰ C)	т (к)	1/Т (К ⁻¹) 10 ⁻³	- Log ν ₂
120	393	2,54	0,9 ± 0,1
110	383	2,61	1,84 ± 0,07
100	373	2,68	2,36 ± 0,04

Com os dados desta tabela, também podemos construir o gráfico de - Log v_2 em função de 1/T, que pode ser visto na Figura 34. O coeficiente angular da reta é proporcional a ene<u>r</u> gia de ativação E₂, que foi calculada como:

 $E_2 = (1,9 \pm 0,1) eV$

CAPÍTULO VII

CONCLUSÕES

Os espectros de RPE de pireno, irradiado à temperatura ambiente, apresentam um tripleto grande isotrópico e uma anisotropia das interações hiperfinas que, se comparados com espectros de RPE de outros compostos orgânicos irradiados, nos levam a concluir a presença de radicais com um hidrogênio adicional na molécula original.

Nossos cálculos, seja para os desdobramentos calculados a partir da equação de McConnell (11), bem como para os de<u>s</u> dobramentos hiperfinos semi-empíricos do α -próton, comparados com os espectros experimentais nos permitem concluir a presença de 2-H₂ pireno e 3-H₂ pireno em cristais do pireno irradiado por raios X.

Nos artigos publicados sobre compostos orgânicos irr<u>a</u> diados, citados no histórico do Capítulo II, são verificadas as presenças de radicais com um hidrogênio adicional e também de radicais com um hidrogênio subtraído. No caso dos espectros de cristais de pireno irradiado temos,que a proporção entre as linhas central e lateral do espectro é maior na linha central do tripleto, o que poderia ser atribuído ao singleto do radical com um hidrogênio subtraído. No entanto, não foi possível determinar a partir do espectro de RPE, qual o átomo de carbono que teve um hidrogênio subtraído.

Uma sugestão para um estudo futuro seria usar o método de INDO [27] utilizado por Kawakubo [18] para calcular as constantes de acoplamento hiperfino dos radicais,com um hidrogênio subtraído,nas posições 9 e 1 do fenantreno irradiado. Nossos espectros experimentais à temperatura ambiente de pireno irradiado com raios X, comparados com os de Kawakubo [1] de pireno irradiado com raios γ , mais uma vez confirmam o fato de que os radicais produzidos pela radiação, independem do tipo de radiação.

Os radicais criados pela radiação em pireno mostraram -se altamente estáveis à temperatura ambiente, pois não houve mudanças significativas nos espectros de RPE durante dois anos.

Para esclarecer a formação dos radicais em pireno irradiado, seria interessante poder irradiar pireno, a temperatura do nitrogênio líquido (77 K) e observar os espectros de RPE do decaimento térmico até a temperatura ambiente, pois assim po deríamos saber se os mesmos radicais são formados a esta temperatura (1).No entanto, isto não foi possível, pois as amostras de pireno quebraram ao serem mantidas a temperatura do nitrogênio líquido.

Encontramos, então, na literatura a existência de uma transição de fase estrutural no pireno a 120 K [28,29], que coincide com a quebra do cristal. Esta transição também poderá ser objeto de estudos futuros.

Na análise dos decaimentos isotérmicos de pireno irr<u>a</u> diado, encontramos duas energias de ativação, com os seguintes valores:

> $E_1 = (1,93 \pm 0,03) \text{ eV}$ $E_2 = (1,9 \pm 0,1) \text{ eV}$

APÊNDICE

Calculamos o desdobramento hiperfino semi-empirico para o α -próton, a partir dos valores principais do tensor hiperfino de um α -próton, que foi obtido de análises de RPE do radi cal hidronaftil. Estes valores foram calculados por Itoh e Oku bo [14] como segue abaixo:

Sabe-se que a interação de troca entre o elétron π e o elétron de carbono σ na ligação σ C — H, causa um acoplamento hiperfino, com dependência angular, que é o chamado acoplamento α -próton.

A contribuição do próton ao acoplamento hiperfino pode ser escrita como:

$$A_{n} = \rho_{n} \left[A_{x} \ell_{nx}^{2} + A_{y} \ell_{ny}^{2} + A_{z} \ell_{nz}^{2} \right]^{1/2}$$
(18)

onde A_x , A_y e A_z são os valores principais do tensor hiperfino do α -proton, ρ_n é a densidade de spin dos elétrons no n <u>ésimo</u> proton e ℓ_{nx} , ℓ_{ny} e ℓ_{nz} são os co-senos diretores do campo magnético nas coordenadas x, y e z fixas ãs n <u>ésimas</u> ligações C — H no radical hidronaftil (ver Figura 14).

Os co-senos diretores do campo magnético podem ser cal culados em termos do tensor de orientação da molécula no cristal e o tensor de orientação de uma dada ligação C — H, em coordenadas moleculares.

Itoh e Okubo [14] escreveram a equação (18) como:

$$A_{x}^{2} \ell_{nx}^{2} + A_{y}^{2} \ell_{ny}^{2} - A_{n}^{2} \frac{1}{\rho_{n}^{2}} = -A_{z}^{2} \ell_{nz}^{2}$$
(19)

Nesta equação, eles assumiram o valor de $A_z = -30$ Gauss [11] e em A_n foram substituídos os valores de A_2 , A_4

APÊNDICE

Calculamos o desdobramento hiperfino semi-empirico pa ra o α -próton, a partir dos valores principais do tensor hiperfino de um α -próton, que foi obtido de análises de RPE do radi cal hidronaftil. Estes valores foram calculados por Itoh e Oku bo [14] como segue abaixo:

Sabe-se que a interação de troca entre o elétron π e o elétron de carbono σ na ligação σ C — H, causa um acoplamento hiperfino, com dependência angular, que é o chamado acoplamento α -próton.

A contribuição do próton ao acoplamento hiperfino pode ser escrita como:

$$A_{n} = \rho_{n} \left[A_{x} \ell_{nx}^{2} + A_{y} \ell_{ny}^{2} + A_{z} \ell_{nz}^{2} \right]^{1/2}$$
(18)

onde A_x , A_y e A_z são os valores principais do tensor hiperfino do α -proton, ρ_n é a densidade de spin dos elétrons no n ésimo proton e ℓ_{nx} , ℓ_{ny} e ℓ_{nz} são os co-senos diretores do campo magnético nas coordenadas x, y e z fixas ãs n ésimas ligações C — H no radical hidronaftil (ver Figura 14).

Os co-senos diretores do campo magnético podem ser cal culados em termos do tensor de orientação da molécula no cristal e o tensor de orientação de uma dada ligação C — H, em coordenadas moleculares.

Itoh e Okubo [14] escreveram a equação (18) como:

$$A_{x}^{2} \ell_{nx}^{2} + A_{y}^{2} \ell_{ny}^{2} - A_{n}^{2} \frac{1}{\rho_{n}^{2}} = -A_{z}^{2} \ell_{nz}^{2}$$
(19)

Nesta equação, eles assumiram o valor de $A_z = -30$ Gauss [11] e em A_n foram substituídos os valores de A_2 , A_4
e A₇, valores que foram obtidos experimentalmente nos vários ângulos para o radical 1-hidronaftil. A partir da equação (19) temos equações simultâneas para quatro incognitas que resolvi das pelo método dos minimos quadrados, fornecem:

> $A_{x} = -13,0 \pm 1,5$ Gauss $A_{y} = -42,0 \pm 1,5$ Gauss

Estes dois valores para $A_x e A_y$ e mais o valor de A_z , dado por Shida e Hanazaki [11], foram utilizados para o cál culo do acoplamento α -próton para os radicais 2-H₂ pireno e 3-H₂ pireno.

REFERÊNCIAS

[1] T. KAWAKUBO - Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 46, 11 (1978). [2] S.J. WYARD - "Solid State Biophysics", McGraw-Hill Book Co., Inc. N.Y. (1969). [3] H.M. McCONNELL and D.B. CHESNUT - J. Chem. Phys. 28, 107 (1958).[4] H.M. McCONNELL and J. STRATHDEE - Mol. Phys. 2, 129 (1959).[5] D.K. GHOSH and D.H. WIFFEN - Mol. Phys. 2, 285 (1959). [6] S. OHNISHI, T. TANEI and I. NITTA - J. Chem. Phys. 37, 2402 (1962). [7] R.W. FESSENDEN and R.H. SCHULER - J. Chem. Phys. 38, 773 (1963).[8] R.B. Ingalls and D. KIVELSON - J. Chem. Phys. 38, 1907 (1963).[9] J.A. LEONE and W.S. KOSKI - J. Am. Chem. Soc. 88, 656 (1966).[10] D. Campbell, M.C.R. SYMONS and G.S.P. VERMA - J. Chem. Soc. 1969, 2480 (1969). [11] T. SHIDA and I. HANAZAKI - Bull. Chem. Soc. Japan 43, 646 (1970). [12] T. OKUBO, N. ITOH and T. SUITA - J. Phys. Soc. Japan 24, 1179 (1968) [13] Y. AKASAKA, K. MASUDA and S. NAMBA 🛥 J. Phys. Soc. Japan 30, 1686 (1971).

[14] N. ITOH and T. OKUBO - Mol. Cryst. and Liq. Cryst. <u>17</u>, 303 (1972).

[15] T. CHONG and N. ITOH - Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 35, 518 (1973).

67

- [16] T. CHONG and N. ITOH Mol. Cryst. and Liq. Cryst. <u>36</u>, 99 (1976).
- [17] R.W. JENNINGS and L.K. WILSON Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 17, 315 (1972).

[18] T. KAWAKUBO - Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 62, 41 (1980).

- [19] J.M. ROBERTSON and J.G. WHITE J. Chem. Soc. <u>1947</u>, 358 (1947).
- [20] G. DALLINGA, E.I. MACKOR and A.A. VERRINJNSTUART Mol. Phys. 1, 123 (1958).

[21] A.D. McLACHLAN - Mol. Phys. 1, 223 (1958).

[22] A.D. McLACHLAN - Mol. Phys. 3, 233 (1960).

- [23] A. STREITWIESER Jr. "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists" J. Wiley and Sons, N.Y. (1961).
- [24] "Handbook of Chemistry and Physics" 1960 1961, Chemical Rubber Publishing Co..
- [25] J.A. PARTRIDGE and C.E. MAY Phys. Letters <u>30A</u>, 248 (1969).
- [26] P.R. BEVINGTON "Data Reduction and Error Analysis for Physical Science", McGraw-Hill Book Co. Inc., N.Y. (1969).
- [27] J.A. POPLE, D.L. BEVERIDGE and P.A. DOBOSH J. Chem. Phys. 47, 2026 (1967).
- [28] W. JONES, S. RAMDAS and J.M. THOMAS Chem. Phys. Letters 54, 490 (1978).
- [29] A. MATSUI, K. TOMIOKA and T. TOMOTIKA Solid State Commun. 25, 237 (1978).

68