UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - USP

INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

" IDENTIFICAÇÃO DE RADICAIS LIVRES GERADOS ELETROQUIMICAMENTE DERIVADOS DAS N-NITROBENZENOSULFONAMIDAS ALIFÁTICAS E AROMÁTICAS POR RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA "

por

Eneida Figueiredo Koury

Dissertação apresentada ao Instituto de Física e Química de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Física Aplicada .

Orientador: Otaciro Rangel Nascimento

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

[redacted]

São Carlos

1989

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE

Eneida Figueiredo Koury APRESENTADA

AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 17 DE março DE 1989.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. Otaciro R. Nascimento Orientador

Dr. Claudio José Magon

Dr. Amando Siuiti Ito

IV.1.4 - PARA-DI-BUTILAMIDA 32

IV.2 - MEDIDAS DE EPR EM SOLUÇOÊS ELETROLISADAS NO SEGUNDO POTENCIAL

IV.2.1 - PARA-BUTILAMIDA 35

IV.2.2 - META-BUTILAMIDA 39

IV.2.3 - ORTO-BUTILAMIDA 41

IV.2.4 - PARA-ANILIDA 43

IV.2.5 - META-ANILIDA 45

IV.2.6 - ORTO-ANILIDA 47

IV.2.7 - PARA-DI-BUTILAMIDA 49

Capítulo V - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

V.1 - ANILIDAS 53

V.2 - BUTILAMIDAS 56

V.3 - PARA-DI-BUTILAMIDA 64

Capítulo VI - CONCLUSOÊS 67

Referências Bibliográficas 69

ÍNDICE DE FIGURAS

		pág.
II.1	*Momento magnético na presença de um campo magnético* $\vec{H}$	7
II.2	*Mudança de orientação do momento magnético*	10
II.3	*Esquema da transição eletrônica para* $S = 1/2$ *e* $I = 1/2$	14
III.1	*Amostras estudadas*	22
IV.1	*Espectro de EPR de Para-butilamida no primeiro potencial*	27
IV.2	*Espectro de EPR de Orto-butilamida no primeiro potencial*	31
IV.3	*Espectro de EPR de Para-di-butilamida no primeiro potencial*	33
IV.4	*Espectro de EPR de Para-butilamida no início de eletrólise e no segundo potencial*	36
IV.5	*Espectro de EPR de Para-butilamida no final de eletrólise e no segundo potencial*	38
IV.6	*Espectro de EPR de Meta-butilamida no segundo potencial*	40
IV.7	*Espectro de EPR de Orto-butilamida no segundo potencial*	42
IV.8	*Espectro de EPR de Para-anilida segundo potencial*	44
IV.9	*Espectro de EPR de Meta-anilida no segundo potencial*	46
IV.10	*Espectro de EPR de Orto-anilida no segundo potencial*	48
IV.11	*Espectro de EPR de Para-di-butilamida no segundo potencial*	50
V.1	*Mecanismo proposto para a captura de um elétron pelas anilidas e para-butilamida*	55
V.2	*Sequência de reação da para-butilamida nos primeiro e segundo potenciais*	61
V.3	*Sequência de reação da orto-butilamida nos primeiro e segundo potenciais*	63
V.4	*Sequência de reação da para-di-butilamida nos primeiro e segundo potenciais*	66
TABELA IV.1	*Constantes de acoplamento hiperfino*	52

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Dr. Itaciro R. Nascimento, meu orientador, pela sua dedicação, incentivo e capacidade de transmissão dos conhecimentos, fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao pessoal de apoio técnico ao grupo de biofísica : Sanches, Wanda, Isabel, Sueli , Roberto e Senê.

A profa. e amiga Cristina Terrille e aos meus colegas Artemis, Carlos, Sorete, Kimiê, Ladislau, Marinônio, Silvério e aos demais do IFQSC (por medo de esquecer algum), pela ajuda nas dificuldades como também pelas horas de lazer.

À Valnice Boldrin e Nelson Stradiotto que prepararam as amostras e nos forneceram os dados eletroquímicos (Voltametria Cíclica, GLC e Coulometria), além de participarem ativamente do desenvolvimento deste trabalho.

À dona Ivone, Enide, aos demais que contribuiram direta e indiretamente para um melhor ambiente de trabalho e aos setores de apoio do IFQSC, tais como : oficina mecânica, cristalografia, xerox, seção de alunos, bliblioteca, etc.

A Evandro pelo carinho, incentivo, ajuda, críticas e compreensão nas horas difíceis.

Aos meus pais Emir e Wanda e minha irmã Ângela, por sua dedicação, seu incentivo e amor.

Finalmente, ao CNPq e CAPES pelo apoio financeiro.

R E S U M O

Compostos de **N-nitrobenzenosulfonamidas**, **N-nitrobenzenosulfonanilidas** e **N-nitrobenzenosulfona-di-butilamidas**, foram eletrolisados em potenciais referentes à transferência de um ou dois elétrons e, depois, analisados pela técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR).

Através dos espectros de **EPR** foram identificadas as transições eletrônicas e determinadas as **constantes de acoplamento hiperfino**, possibilitando a localização do elétron desemparelhado e a monitoração da densidade de spin eletrônico sobre cada núcleo interagente.

Comparando essas constantes de acoplamento, entre os diversos compostos, foi possível descrever os prováveis mecanismos de reação dessas espécies, frente à captura de um ou dois elétrons, como também entender os produtos formados após o final de eletrólise.

Verificamos que: tanto os diferentes grupos substituintes como a localização do grupo nitro no anel benzeno, influenciam significativamente no comportamento apresentado por essas espécies, o que é um resultado de extrema importância, pois o grupo **nitrobenzenosulfonil** liga-se ao nitrogênio do grupo **amina** de **aminoácidos**, agindo como protetor desse nitrogênio contra síntese de peptídeos, complexação com metais, etc.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

A B S T R A C T S

We have studied the **N-butyl-nitrobenzenesulfonamide** , **N-phenyl-nitrobenzenesulfonamide** e **N-dibutyl-nitrobenzenesulfonamide** compounds. They were analysed after eletrolysis, in which one or two electrons have been transfered to them, by the **Electron Paramagnetic Resonance** technique.

From the **EPR** spectra we have identified the electronic transitions and determined the **hyperfine splitting constants**, what have made possible to know about the location of the unpaired electron and also to follow the spin density around each interacting nucleus.

We could describe the provable reaction mechanisms of those compounds, after one or two electrons has been captured, by comparing their hyperfine splitting constants. We could understand the final products of the eletrolysis, too.

Finally, we observed that the diferences among the substituent groups and the location of the nitro group in the benzene ring, have a greate influence on the behaviour of those compounds. This is a extremely important result because the **nitrobenzenesulfonil** group is bond to the nitrogen of the **amine** group in aminoacids, acting as a shield to that nitrogen against peptides synthesis, metals assemblage, etc.

ÍNDICE

pág.

Capítulo I - INTRODUÇÃO 1

Capítulo II - RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

II.1 - CONCEITOS BÁSICOS 5

II.2 - FATOR g 11

II.3 - INTERAÇÃO HIPERFINA 12

II.3.1 - HAMILTONIANO DE SPIN 15

II.3.2 - INTERAÇÃO HIPERFINA ISOTRÓPICA 17

II.3.3 - INTERAÇÃO HIPERFINA ANISOTRÓPICA 19

Capítulo III - SISTEMA EXPERIMENTAL

III.1 - AMOSTRAS UTILIZADAS 21

III.2 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS 23

III.3 - ESPECTROS DE EPR 24

Capítulo IV - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

IV.1 - MEDIDAS DE EPR EM SOLUÇOÊS ELETROLISADAS NO PRIMEIRO POTENCIAL

IV.1.1 - PARA-BUTILAMIDA 26

IV.1.2 - ORTO-BUTILAMIDA 30

IV.1.3 - ANILIDAS 32

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica tem encontrado vasta aplicação em estudos de sistemas biológicos, bio-químicos e químicos devido à sua habilidade em detectar baixas concentrações de centros paramagnéticos em todos os tipos de substâncias, caracterizar os particulares estados de energia ou localização destes centros, bem como determinar aspectos da estrutura cristalina e molecular sem destruir ou modificar o sistema em questão.

De maneira geral, elétrons desemparelhados podem ser divididos em dois grupos. No primeiro estão aqueles associados ao orbital de um átomo. Tais elétrons estão normalmente vinculados à átomos de transição como o ferro, níquel ou cobalto e suas energias características variam de acordo com o estado de valência do átomos aos quais eles estão ligados.

O segundo grupo consiste de elétrons associados à molécula inteira ou grande parte dela. Esses spins movem-se em órbitas moleculares altamente delocalizadas e são responsáveis por várias atividades dos grupos de átomos produzindo a especificidade de várias reações. Um estudo desses elétrons

é extremamente importante para a elucidação de mecanismos tais como: danos de irradiação em tecidos biológicos, diferentes espécies transientes que são formadas em enzimas, etc.

Entre as diversas aplicações da técnica de EPR, o estudo de radicais livres em solução diluida de compostos orgânicos tem sido particularmente significante.

Os compostos estudados no presente trabalho têm em comum o grupo nitrobenzenosulfonil ($O_2NC_6H_4SO_2$ -) que é utilizado como protetor do nitrogênio do grupo amina em aminoácidos no processo de síntese de peptídeos ou em complexação com metais.

Os aminoácidos (^+H_3N-HCα(R)-COO$^-$) que participam das ligações peptídicas são diferenciados entre si pela cadeia lateral R, que pode ser aromática e/ou alifática. A síntese de um dipeptídeo (2 aminoácidos) é feita através da ligação do nitrogênio do grupo amina de um com o carbono do grupo carboxila do outro, liberando água. Se mais aminoácidos vierem a se unir estruturas complexas são formadas, denominadas proteínas, que terão suas funções e características estruturais determinadas pela sequência desses aminoácidos.

O grupo nitrobenzenosulfonil ao interagir com um aminoácido a_1, de cadeia lateral R_1, tem seu enxofre ligado ao nitrogênio do grupo amina deste aminoácido, não permitindo que outro peptídeo a_2, de cadeia lateral R_2, una-se a a_1 numa sequência a_2 - a_1. Neste caso, a única formação que poderá ocorrer será a_1 - a_2. Deste modo, o grupo protetor possibilita certa manipulação na sequência de aminoácidos. De maneira análoga, podemos evitar a complexação de certos aminoácidos com metais.

Completada a reação desejada é necessário retirar o grupo protetor, o que é feito através da eletrólise,na qual é transferido eletrons ao composto com o intuito de clivar a ligação **S-N**.

Como muitos processos eletródicos envolvem transferência de elétrons para materiais eletro-ativos, pelo menos um elétron desemparelhado é encontrado no composto de origem ou no produto eletródico. A localização da densidade eletrônica pode ser obtida através da técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica que neste caso é um poderoso instrumento de clarificação dos processos eletroquímicos.

É possível então, identificar radicais livres, sequências de reação e produtos formados em compostos de **N-nitrobenzenosulfonamida** alifáticas e aromáticas utilizando EPR em diferentes estágios de eletrólise, obtendo-se assim,informações mais detalhadas sobre o comportamento dos grupos envolvidos.

Foi possível, neste trabalho, também compreender o papel do grupo nitro **(NO_2)**, quando disposto em várias posições no anel benzeno, e dos grupos substituintes na distribuição da densidade eletrônica, mecanismos de reação e produtos formados, após eletrólise nos primeiro e segundo potenciais, os quais transferem um e dois elétrons aos compostos, respectivamente.

Os capítulos aqui apresentados pretendem facilitar a leitura e a compreensão do trabalho desenvolvido. O **Capítulo I** contém a importância e o resumo do trabalho. O **Capítulo II** apresenta a teoria básica sobre Ressonância Magnética e Hamiltoniano de Spin necessária ao entendimento dos demais tópicos.

O **Capítulo III** descreve o procedimento experimental. No **Capítulo IV** estão dispostos os espectros de EPR obtidos para cada composto, bem como as constantes de acoplamento hiperfino. No **Capítulo V** os resultados são discutidos e por fim o **Capítulo VI** refere-se às conclusões.

CAPÍTULO II

RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

II.1 - CONCEITOS BÁSICOS

Qualquer forma de absorção espectroscópica, da qual ressonância magnética eletrônica é um exemplo, baseia-se no fato de que a absorção da radiação por uma molécula envolve uma transição do nível de energia do estado fundamental para um estado excitado. Portanto, para que uma transição ocorra é preciso que a energia da radiação seja igual à diferença de energia entre esses dois estados. Esta igualdade é dada pela **lei de Planck**:

$$\Delta E = h\nu \qquad \text{(II.1)}$$

onde h é a constante de Planck e ν é a frequência da radiação.

Deste modo o espectro das frequências, nas quais a molécula tem forte absorção, fornece o mapa das energias dos seus estados excitados e é usado para identificar grupos atômicos e estimar suas concentrações.

Especificamente na espectroscopia de ressonância magnética, a absorção é observada em espécies que possuem momento magnético resultante, $\vec{\mu}_m$, diferente de zero.

Este pode ser determinado através de analogia com uma carga negativa circulando numa espira [1]:

$$\vec{\mu}_m = -(\beta_e/\hbar)\,\vec{L} \qquad \text{(II.2)}$$

onde $\beta_e = (e\hbar/2m_e)$ é a razão entre o momento magnético e o momento angular, também conhecida como razão giromagnética. Entretanto, no caso do spin, considerações quânticas indicam que esta razão é modificada pelo fator giromagnético g. Assim, a equação (II.2) deve ser escrita como:

$$\vec{\mu}_m = \gamma\,\vec{L} \qquad \text{(II.3)}$$

onde $\gamma = -g\beta_e/\hbar$ e o módulo do momento angular de spin é $L=\hbar\,[\,S\,(S+1)\,]^{1/2}$, sendo S o valor do spin eletrônico.

A presença de um campo magnético $\vec{H}$ altera a direção do momento angular. Essa interação é expressa em termos de um torque:

$$\vec{\tau} = \vec{\mu}_m \times \vec{H} = \frac{d\vec{L}}{dt} \qquad \text{(II.4)}$$

como mostra a figura (II.1).

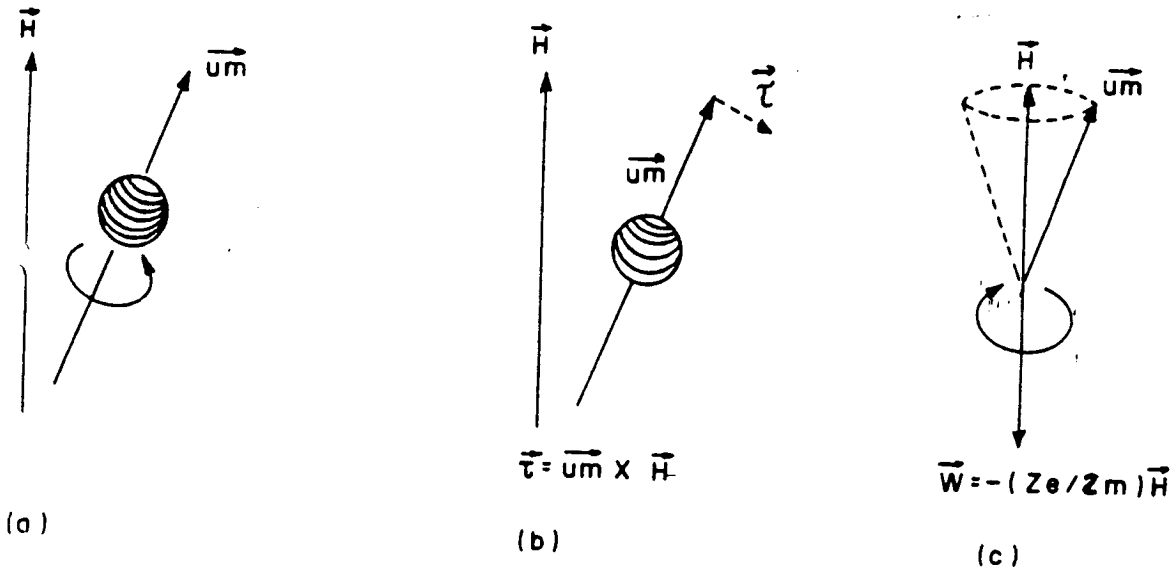


Fig.(II.1) a) Uma carga com $\vec{\mu}m$ e $Ze/2m > 0$ em um campo magnético $\vec{H}$;

b) Torque $\vec{\tau} = \vec{\mu}m \times \vec{H}$;

c) O torque causa uma precessão angular definida por $\vec{\omega} = -(Ze/2m)\vec{H}$.

Substituindo a equação (II.3) em (II.4) tem-se:

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{L} \times \gamma \vec{H} \qquad \text{(II.5)}$$

ou

$$\frac{d\vec{\mu}_m}{dt} = \vec{\mu}_m \times \gamma \vec{H} \qquad \text{(II.6)}$$

Esta é a equação de movimento para um vetor $\vec{\mu}_m$ rotacionando em torno de $\vec{H}$ com velocidade angular $\vec{\omega} = -\gamma \vec{H}$, denominada **frequência de Larmor**.

Como resultado do alinhamento dos momentos magnéticos, uma magnetização resultante $\vec{M} = M_z \hat{z}$ é estabelecida (campo magnético na direção z). A energia correspondente à interação entre $\vec{\mu}_m$ e $\vec{H}$ é:

$$E = -\vec{\mu}_m \cdot \vec{H} = -\gamma \hbar M_S H \qquad \text{(II.7)}$$

e, no caso de spins, M_S só pode adquirir os valores **-S, -S+1, ...,S**. Isto é, a presença de um campo magnético $\vec{H}$ quebra a degenerescência na energia para um elétron com momento angular de spin $\vec{S}$, originando novos níveis que são denominados de **níveis Zeeman eletrônicos**.

Ao incidirmos sobre a amostra um campo magnético oscilante $\vec{H}_{xy}$, no plano xy, com frequência angular ω igual à velocidade angular de precessão do

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

elétron em torno do eixo z, a magnetização $\vec{M}$ é submetida a um torque $\vec{\tau}_1$ que a desloca da direção do eixo z criando componentes no plano xy, $\vec{M}_{xy}$:

$$\vec{\tau}_1 = \vec{M}_z \times \vec{H}_{xy}$$

$\vec{M}_{xy}$ também sofre a ação de um torque gerado pelo campo $\vec{H}_{xy}$, que torna a configuração de $\vec{M}_z$ anti-paralela ao campo $\vec{H}$:

$$\vec{\tau}_2 = \vec{M}_{xy} \times \vec{H}_{xy}$$

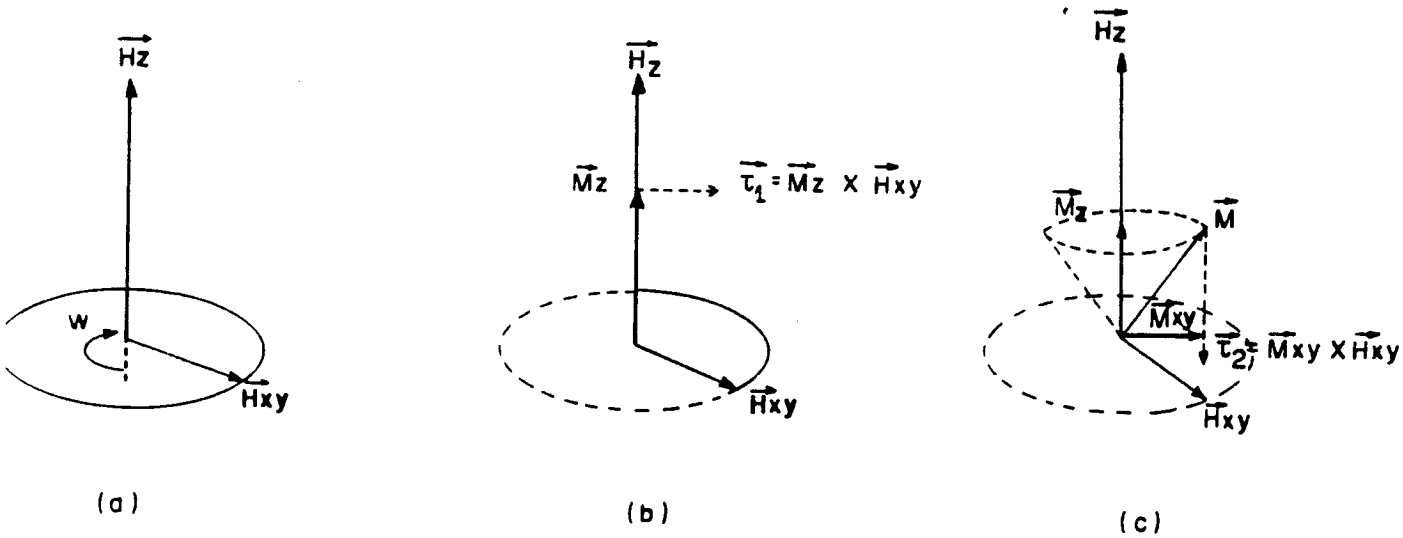
Estes mecanismos estão ilustrados na figura (II.2). Pela equação (II.7), a mudança de configuração corresponde ao aumento de energia :

$$\Delta E = g\ \beta_e\ H \qquad \text{(II.8)}$$

Lembrando que a energia fornecida ao sistema pelo campo $\vec{H}_{xy}$ é $\hbar\omega$, a equação (II.8) torna-se:

$$\hbar\omega = g\ \beta_e\ H \qquad \text{(II.9)}$$

que é a condição de ressonância para sistemas paramagnéticos.



II.2) Efeitos de $\bar{H}xy$ sobre $\bar{M}z$ e $\bar{M}xy$. a) O campo principal Hz e o campo rotacional Hxy. b) O torque $\bar{T}_1 = \bar{M}z \times Hxy$ cria uma magneticação $\bar{M}$ em direção ao plano xy, gerando uma componente Mxy. c) O torque $\bar{T}_2 = \bar{M}xy \times Hxy$ age no sentido de tornar $\bar{M}z$ antiparalela a $\bar{H}z$.

II.2 - FATOR g

O parâmetro que deve estar associado à uma única linha de absorção é a sua verdadeira posição de ressonância. Observando a equação (II.3), concluimos que se a frequência do campo oscilante é mantida constante, os dois únicos parâmetros que variarão serão o módulo do campo magnético externo e o fator g. Portanto, a medida do valor do campo no qual a ressonância ocorre determina o valor do fator-g associado com um elétron desemparelhado particular.

Para um eletron com momento angular orbital nulo, o fator-g será igual ao do elétron livre, ou seja, 2,0023.

Um grande número de radicais livres, os quais movem-se em orbitais moleculares altamente delocalizados, têm seu g próximo a este valor, indicando um fraco acoplamento spin-órbita associado ao orbital atômico.

Num sistema molecular o elétron desemparelhado não está livre e sente os efeitos de campos locais gerados por momentos magnéticos nucleares permanentes, além do que, a aplicação do campo magnético externo pode originar campos internos secundários na amostra que irão somar-se vetorialmente ao primeiro. Outro fator de muita influência na geração de campos magnéticos locais induzidos resulta do momento angular orbital do elétron, pois tanto o movimento orbital de uma carga eletrônica quanto o do spin originam um campo magnético dipolar.

Uma medida da intensidade da interação entre o momento orbital magnético e o de spin eletrônico é dada pela **constante de acoplamento spin-órbita** λ. Esses campos locais induzidos promovem um desvio no valor de g, agora denominado **g efetivo** ou g_{eff} [2].

Usualmente o acoplamento spin-órbita é anisotrópico, isto é, depende da orientação do campo magnético externo. Se os radicais estiverem alinhados num monocristal, a dependência angular de g_{eff} com a orientação do campo magnético, em relação ao sistema de referência do cristal, pode prover informações detalhadas a respeito das características espaciais dos centros paramagnéticos.

Radicais em soluções pouco viscosas de compostos de baixo peso molecular possuem movimentos aleatórios suficientemente rápidos para mediar as componentes anisotrópicas de g_{eff} a zero. O resultado é um único valor de g, aqui denominado de g_0, que é independente da orientação do campo magnético, ou seja, g_0 é isotrópico [3].

II.3 - INTERAÇÃO HIPERFINA

Em geral, o espectro de **EPR** não consiste de uma única linha de absorção. A detecção de muitas linhas evidencia que o campo magnético experimentado pelo elétron desemparelhado é:

$$\vec{H} = \vec{H}_0 + \vec{H}'$$

onde $\vec{H}_0$ é o campo magnético externo aplicado e $\vec{H}'$ é um campo perturbativo originado na própria amostra. Comumente $\vec{H}'$ é a medida da interação entre o momento magnético do elétron e o do núcleo, denominada de **interação hiperfina**.

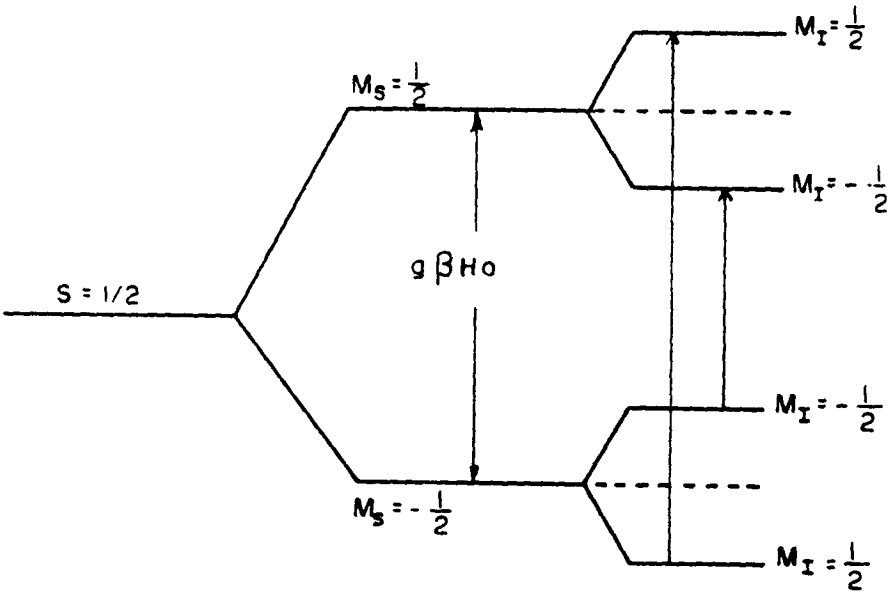
A energia de interação hiperfina resulta no desdobramento dos níveis de Zeeman eletrônicos em subníveis definidos pela componente z do momento angular do spin nuclear, M_I, a qual possui $2I + 1$ valores entre $-I$ e I, onde I é o **momento angular do spin nuclear**. Estes desdobramentos são exibidos pelo espectro de absorção, o qual segue as regras de seleção $\Delta M_S = \pm 1$ e $\Delta M_I = 0$, como mostra a figura (II.3)

A cada núcleo interagente mais subníveis são originados, a partir dos anteriores, seguindo o comportamento acima descrito. Um caso especial é aquele onde os núcleos estão igualmente acoplados ao elétron desemparelhado. Com intuito de tornar claro esse mecanismo, tomemos como exemplo os três hidrogênios do grupo metila (CH_3). A cada próton é permitido dois estados de spin : $\alpha = 1/2$ e $\beta = -1/2$. Existe, portanto, quatro possíveis configurações resultantes da combinação entre α e β que são $\alpha\alpha\alpha$, $\alpha\alpha\beta$, $\alpha\beta\beta$ e $\beta\beta\beta$ e estão associadas a campos locais distintos. Entretanto cada configuração $\alpha\alpha\beta$ e $\alpha\beta\beta$ podem formar-se de três maneiras diferentes sem que haja alteração no valor de $\vec{H}'$:

i. $\alpha\alpha\beta$, $\alpha\beta\alpha$, $\beta\alpha\alpha$.

ii. $\alpha\beta\beta$, $\beta\alpha\beta$, $\beta\beta\alpha$.

Isto resulta num espectro composto por quatro linhas hiperfinas com intensidades 1 : 3 : 3 : 1 [2].



(II-3) Esquema dos desdobramentos dos níveis Zeeman eletrônicos em 2I+1 valores no intervalo de I a -I para S=I=1/2 e a absorção governada pela regra de seleção $\Delta Ms = \pm 1$ e $\Delta MI = 0$.

II.3.1 - HAMILTONIANO DE SPIN

O **Hamiltoniano de spin**, que descreve a interação entre o núcleo e o elétron quando submetidos a um campo magnetico externo $\vec{H}_o$ é :

$$\mathcal{H} = \beta_e \, \vec{S} \cdot \vec{g} \cdot \vec{H}_o \; + \; \vec{S} \cdot \vec{T} \cdot \vec{I} \qquad \text{(II.10)}$$

O primeiro termo representa a energia de interação entre o momento magnetico eletrônico e o campo magnético. O segundo termo está associado à interação hiperfina entre o spin eletrônico e o nuclear, descrita pelo **tensor de interação hiperfina** $\vec{T}$, o qual pode ser diagonalizado e decomposto em componentes isotrópicas e anisotrópicas dipolares [4].

Podemos tratar este Hamiltoniano utilizando-se teoria de perturbação [5], ou seja, reescrevendo a equação (II.10) como

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_o + \mathcal{H}'$$

onde $\mathcal{H}' = \vec{S} \cdot \vec{T} \cdot \vec{I}$ e $\mathcal{H}_o = \beta_e \, \vec{S} \cdot \vec{g} \cdot \vec{H}_o$ é o Hamiltoniano de ordem zero cujos níveis de energia são :

$$E_o = \pm \frac{1}{2} g \, \beta_e \, H_o$$

tais energias são idênticas àquelas obtidas de um Hamiltoniano

$$\mathcal{H}'_0 = g\ \beta_e\ H_0\ S_z$$

Uma vez que o termo $\mathcal{H}'$ é tratado como perturbação, a matriz a ser diagonalizada será composta de duas submatrizes, já que os elementos associados a diferentes estados de S_z constituem correções de segunda ordem na energia, com elementos de matriz $\mathcal{H}'_{ij} = \langle i \mid \mathcal{H}' \mid j \rangle$ e que no caso de $S = \frac{1}{2}$ é:

	$S_z = \frac{1}{2}$	$S_z = -\frac{1}{2}$
$S_z = \frac{1}{2}$	$\begin{matrix} \mathcal{H}'_{11} & \mathcal{H}'_{12} \\ \mathcal{H}'_{21} & \mathcal{H}'_{22} \end{matrix}$	0
$S_z = -\frac{1}{2}$	0	$\begin{matrix} \mathcal{H}'_{11} & \mathcal{H}'_{12} \\ \mathcal{H}'_{21} & \mathcal{H}'_{22} \end{matrix}$

As submatrizes são idênticas mas correspondem a sinais opostos da energia de ordem zero e, por esta razão, é preciso diagonalizar apenas uma delas. Isto é matematicamente equivalente à adotar o seguinte Hamiltoniano simplificado [4]:

$$\mathcal{H} = g\ \beta_e\ H_0\ S_z \ + \ S_z\ (\vec{T} \cdot \vec{I})_z \qquad \text{(II.11)}$$

O Hamiltoniano de interação $\mathcal{H}' = S_z\ (\vec{T}\cdot\vec{I})_z$ pode ser escrito como :

$$\mathcal{H}' = \left(\frac{8\pi}{3}\, g\, \beta_e\, \gamma\right) |\Psi(0)|^2\, \vec{S}\cdot\vec{I} - g\, \beta_e\, \gamma\, [\, \vec{S}\cdot\vec{I}\cdot\vec{r}^{-3} - 3(\vec{S}\cdot\vec{r})(\vec{I}\cdot\vec{r})r^{-5}] \qquad \text{(II.12)}$$

onde $|\Psi(0)|^2$ é a probabilidade de encontrar uma densidade de spin eletrônico no núcleo interagente e r é a distância entre o spin nuclear e o elemento de carga da distribuição eletrônica do radical paramagnético. Os **auto-valores** de $\mathcal{H}'$ são os ***valores principais*** ***do tensor*** $\vec{T}$ (elementos da diagonal), sendo que os dois primeiros termos de $\mathcal{H}'$ correspondem às componentes isotrópicas e anisotrópicas de $\vec{T}$, respectivamente [6].

II.3.2 - INTERAÇÃO HIPERFINA ISOTRÓPICA

O primeiro termo da equação (II.12) dá origem à absorção somente se houver uma densidade de spin eletrônico, no núcleo interagente, diferente de zero. Isto só ocorrerá se o orbital do elétron desemparelhado possuir caráter-S. Por esta razão a interação isotrópica é denominada **interação de contato** ou **de Fermi**.

O tensor de interação hiperfina $\vec{T}$ inclui a interação de contato e a dipolar anisotrópica, sendo esta última diagonal numa base particular com valores

principais B_d , C_d e D_d . Transformações unitárias têm a propriedade de deixar o traço de uma matriz inalterado e, no caso da matriz dipolar, anulado:

$$B_d + C_d + D_d = 0 \qquad \text{(II.13)}$$

Num sistema de eixos principais (x , y , z) o termo hiperfino tem a forma [6] :

$$\mathcal{H}_{HF} = B\, S_x\, I_x + C\, S_y\, I_y + D\, S_z\, I_z$$

onde B, C e D incluem ambos os termos dipolar e isotrópico (A) :

$$\begin{aligned} B &= A + B_d \\ C &= A + C_d \\ D &= A + D_d \end{aligned} \qquad \text{(II.14)}$$

Portanto, das equações (II.13) e (II.14) obtém-se [4] :

$$A = \frac{1}{3}\,(\,B + C + D\,) \qquad \text{(II.15)}$$

Desse modo, a parte do Hamiltoniano que contém apenas o termo isotrópico pode ser escrita como

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

$$\mathcal{H}_{iso} = g_o \beta_e \vec{S} \cdot \vec{H}_o + A \vec{S} \cdot \vec{I} \qquad (II.16)$$

com auto-valores definidos por :

$$E_{iso} = g_o \beta_e H_o M_S + A M_I M_S \qquad (II.17)$$

onde a **constante de interação hiperfina isotrópica** *A* determina a separação entre linhas correspondentes aos sucessivos valores de M_I .

II.3.3 - INTERAÇÃO HIPERFINA ANISOTRÓPICA

O segundo termo da equação (II.12) torna o Hamiltoniano dependente da orientação do campo magnético externo em relação aos eixos principais da amostra. Este termo descreve o acoplamento hiperfino proveniente da interação clássica entre os dipolos eletrônico e nuclear. A "**energia anisotrópica**" é dada por [3, 7–9] :

$$E_{ani} = \frac{1}{2} g \beta_e \gamma M_I M_S \left\langle \frac{1 - 3\cos^2\alpha}{r^3} \right\rangle (1 - 3\cos^2\theta) \qquad (II.18)$$

onde α é o ângulo entre $\vec{r}$ e o eixo do tensor principal e θ é o ângulo entre $\vec{H}_0$ e este mesmo eixo. Esta energia não será nula se o orbital do spin eletrônico possuir caráter **p**, **d** ou **f**, uma vez que a média na equação (II.18) é zero para elétrons s.

Se as amostras a serem estudadas possuirem baixo peso molecular e estiverem diluídas em solução, elas realizam movimentos aleatórios e rápidos o suficiente para que a anisotropia seja mediada a zero, o que resulta apenas na contribuição isotrópica para a interação hiperfina e para o valor de g.

Como podemos observar pelas equações (II.12) e (II.16), a constante de acoplamento hiperfino A é proporcional à densidade de spin sobre o núcleo interagente $|\Psi(0)|^2$ [10—13].

CAPÍTULO III

SISTEMA EXPERIMENTAL

III.1 - AMOSTRAS UTILIZADAS

As amostras estudadas são formadas de um anel benzeno (C_6H_6), o qual perde dois hidrogênios ao ligar-se a um átomo de enxofre e ao grupo nitro (NO_2). O grupo pode posicionar-se em três lugares diferentes no anel, o que origina as espécies : para, meta e orto. O enxofre se liga, ainda, a dois oxigênios e ao nitrogênio que pertence a um dos seguintes grupos :

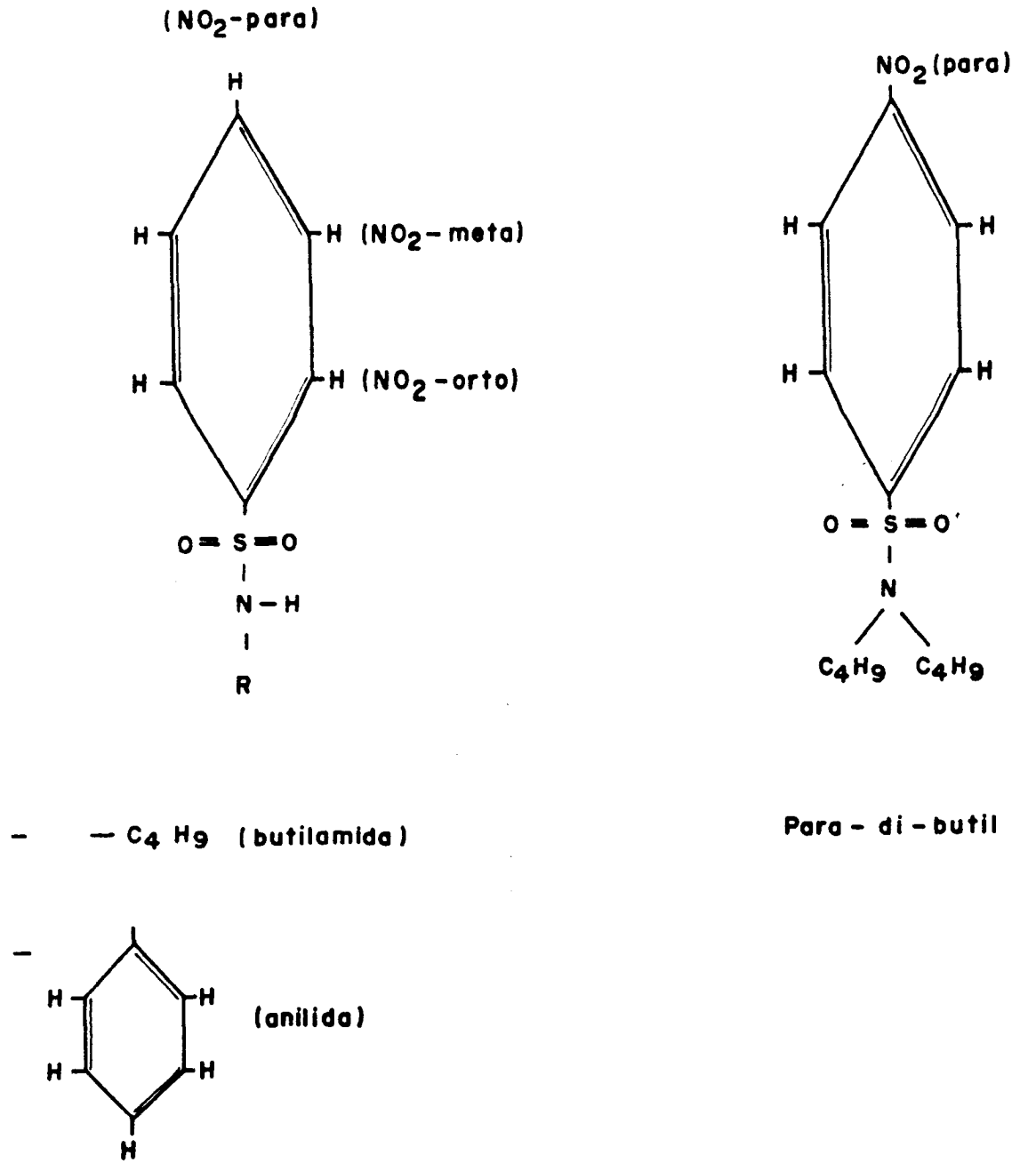
1 - ***butilamida*** ($C_4H_9NH_2$)

2 - ***anilida*** ($C_6H_6NH_2$)

3 - ***di-butilamida*** ($(C_4H_9)_2NH$)

dando origem aos compostos : ***N-nitrobenzenosulfonamida, N-nitrobenzeno-sulfonanilida*** e ***nitrobenzenosulfono-di-butilamida***, respectivamente. Na ligação do enxofre com os grupos acima, estes também perdem um hidrogênio.

No caso do último composto só foi estudado a para-di-butilamida. A estrutura planar de cada composto analisado é mostrada na figura III.1 .



ig.(III.1) Estrutura planar dos compostos anilida, butilamida e di-butilamida.

III.2 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

A preparação das amostras foi feita pela profa. mestra M. Valnice E. Zanoni , do instituto de química da UNESP-Araraquara-SP, a quem agradecemos. O sistema utilizado para se fazer a eletrólise consiste basicamente de um **potenciostato galvanostato** da **EAC**, modelo **200 A**, ligado à uma célula de vidro, contendo eletrólito, de dois compartimentos, separados por uma placa porosa de vidro sinterizado. A célula é vedada e em cada compartimento há um eletrodo de rede de platina com área de 4 **cm²**. Esses eletrodos são ligados aos pólos positivo e negativo do potenciostato e denominam-se de anodo e catodo, respectivamente [14—18].

O eletrólito utilizado foi **tetrafluorborato de tetrabutilamônia** (B_4NBF_4), dissolvido em **N,N di-metilformamida** (**DMF**), à concentração de **0,1 M**. A amostra foi inicialmente dissolvida neste eletrólito e introduzida no compartimento catódico. Neste compartimento há uma entrada por onde é inserido um fluxo contínuo de gás nitrogênio, para homogeneizar a solução e, ao mesmo tempo, retirar oxigênio da célula .

A massa de cada amostra foi calculada de tal forma que a solução total (eletrólito + amostra) fosse de **10 mM**. No potenciostato foi fixado o potencial E_1 ou E_2 , previamente calculados, que transferem um ou dois elétrons à solução, respectivamente. Uma vez fixado o potencial, monitorou-se o decaimento da corrente elétrica com o tempo. A estabilização desta corrente indica o final da eletrólise.

Após eletrólise, a solução foi retirada com uma pipeta e transferida para uma célula de quartzo, ambas sem conter oxigênio.

III.3 - ESPECTROS DE EPR

Para registrar os espectros de EPR, primeiramente colocamos uma cavidade ressonante retangular acoplada à uma ponte de microonda, a qual opera em banda-X (9 – 10 GHz), e fazemos a sintonia desta cavidade com a frequência da microonda proveniente do " Klystron ". A seguir introduzimos a amostra no interior da cavidade, o que provoca uma pequena distonia (mudança de frequência), fazendo-se necessária uma nova sintonia e, desse modo, obtivemos a frequência adequada para operação.

Esperávamos que nossas amostras se comportassem como espécies paramagnéticas tipo radical livre e, com o fator-g para esse caso (~ 2), através da condição de ressonância (eq. II.9), determinamos o valor aproximado do campo magnético a ser aplicado H_0 (3200 – 3400 G).

Uma vez determinado este campo, fez-se uma varredura de 25 – 80 G em torno do mesmo, dependendo da amostra, de modo a permitir que o espectro pudesse ser registrado numa folha de papel com 40 cm e para obter as melhores condições possíveis, tais como: relação sinal/ruído e resolução das linhas.

Isto é conseguido por intermédio de modulação do campo magnético H_0 e detecção através de um " Lock-in ", o qual faz parte do próprio equipamento utilizado : Espectrómetro de EPR da *Varian*, modelo E-109 [11, 19-20].

Os valores de frequência, ganho, varredura do campo **ΔH** e modulação são referenciados nas figuras do capítulo IV.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS EXPERIMEMTAIS

IV.1 - MEDIDAS DE EPR EM SOLUÇOÊS ELETROLISADAS NO PRIMEIRO POTENCIAL

IV.1.1 - Para-butilamida

O espectro de EPR de uma solução **10mM** de para-butilamida, após final da eletrólise em **DMF/ 0,1M** B_4NBF_4 no potencial E_1 = - **1,00 V** , à temperatura ambiente, e a identificação das linhas correspondentes são mostrados na figura IV.1 .

A identificação das linhas foi feita pelo **diagrama de barras** ou **"sticks"**. Pode-se observar naquela figura que há um desdobramento de três linhas com intensidades **1:1:1** atribuído à interação do elétron desemparelhado com o nitrogênio (**I=1**) do grupo NO_2 , seguido de outros dois desdobramentos de três linhas cada com intensidades **1:2:1** que correspondem à interação do radical com dois pares de hidrogênios equivalentes.

Após a identificação das linhas, correspondentes à cada interação,

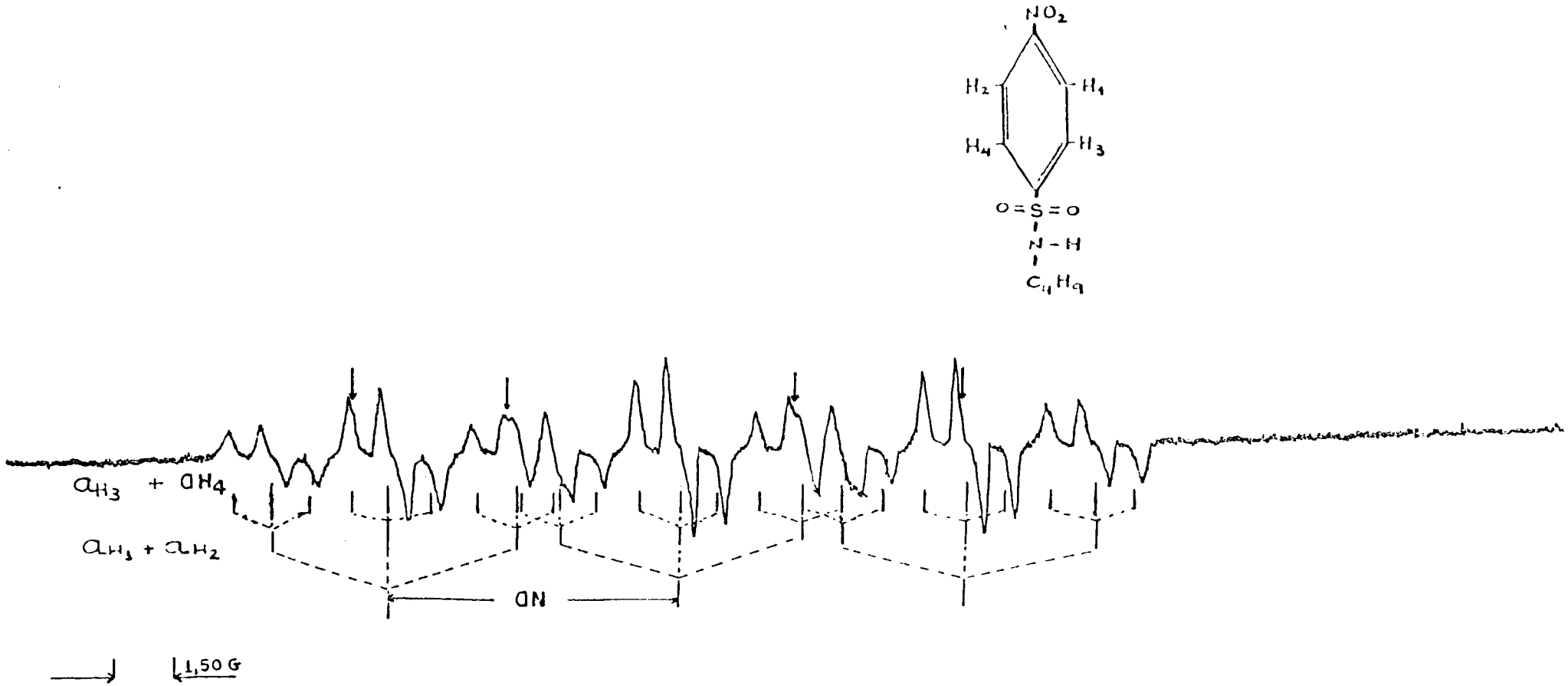


Fig.(IV.1). Espectro de EPR do composto para-butilamida no final de eletrólise e no primeiro potencial de E_1 = -1,00V com mod =0,63 G (modulação), H = 40G (varredura), ν = 9.432GHz, G = $10x10^3$ (ganho) P = 2 mW (potência), Ho = 3358 G, c.t. = 0,032 sec (constante de tempo).

calculamos os valores , em gauss, das constantes de acoplamento hiperfino $a_i = A_i/g\beta_e$ onde i denota o i-ésimo nucleo interagente, os quais estão relacionados abaixo.

$$a_N = 7{,}35 \pm 0{,}05$$

$$a_{H_1} = 3{,}18 \pm 0{,}05$$

$$a_{H_2} = 3{,}18 \pm 0{,}05$$

$$a_{H_3} = 1{,}00 \pm 0{,}05$$

$$a_{H_4} = 1{,}00 \pm 0{,}05$$

Para o calculo das constantes de acoplamento hiperfino é necessário determinar o centro de cada linha, o que é feito da seguinte maneira: uma linha pura terá como centro o ponto de intersecção entre a mesma e a linha de base do espectro. Havendo sobreposição parcial o centro de cada uma estará localizado na metade da linha que une seu máximo ao mínimo. Esta aproximação será tanto melhor quanto mais estreitas forem as linhas ,uma vez que a espectroscopia de EPR fornece espectros cujas linhas são as derivadas das curvas de absorção.

Os resultados acima indicam que a densidade de spin está mais localizada no grupo nitro do anel, por causa do maior valor de a_N . Notamos também a existência de outros desdobramentos que estão mascarados pela largura das linhas correspondentes às interações acima identificadas, devido à sobremodulação de 0,63 G utilizada para intensificar o sinal (alguns estão assinalados por setas).

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

Compostos de para e meta-butilamida foram eletrolisados nos potenciais de -1,20 V e -1,40 V, respectivamente, e seus espectros registrados. Os sinais obtidos foram iguais aos dos seus correspondentes no segundo potencial, o que não é coerente com o mecanismo proposto para a entrada do primeiro elétron. Uma análise mais cuidadosa dos resultados de Voltametria Cíclica revelou que nestes potenciais já são transferidos dois elétrons. Com o intuito de confirmar a quebra da ligação N-H no primeiro potencial foi apenas necessário registrar o espectro de EPR da para-butilamida no potencial de -1,00 V.

IV.1.2- Orto-butilamida

No caso da Orto-butilamida, o espectro de EPR para uma solução 10mM, após o final da eletrólise num potencial de $E_1 = -1{,}25$ V, é mostrado na figura IV.2. Podemos observar um desdobramento hiperfino com intensidades 1:1:1, atribuídas ao nitrogênio do grupo NO_2, que por sua vez desdobram-se, cada uma, em outras duas linhas devido à interação do radical com o hidrogênio H_1.

Subsequentemente esse processo é repetido, mostrando as posteriores interações com os outros átomos de hidrogênio H_2, H_3 e H_4. Apenas a interação com estes átomos não seria suficiente para reproduzir um espectro com 120 linhas como o da figura IV.2. Desse modo, foi necessário introduzir a interação do radical com o grupo N-H, a qual origina um desdobramento com quatro linhas de intensidades 1:2:2:1, atribuído ao spin total $I = \frac{3}{2}$ ($I_N = 1$, $I_H = \frac{1}{2}$).

Os valores das constantes de acoplamento hiperfino (gauss) são:

$$a_N = 8{,}90 \pm 0{,}05$$

$$a_{H_1} = 4{,}18 \pm 0{,}05$$

$$a_{H_2} = 1{,}09 \pm 0{,}05$$

$$a_{H_3} = 3{,}02 \pm 0{,}05$$

$$a_{H_4} = 0{,}99 \pm 0{,}05$$

$$a_{N-H} = 0{,}23 \pm 0{,}05$$

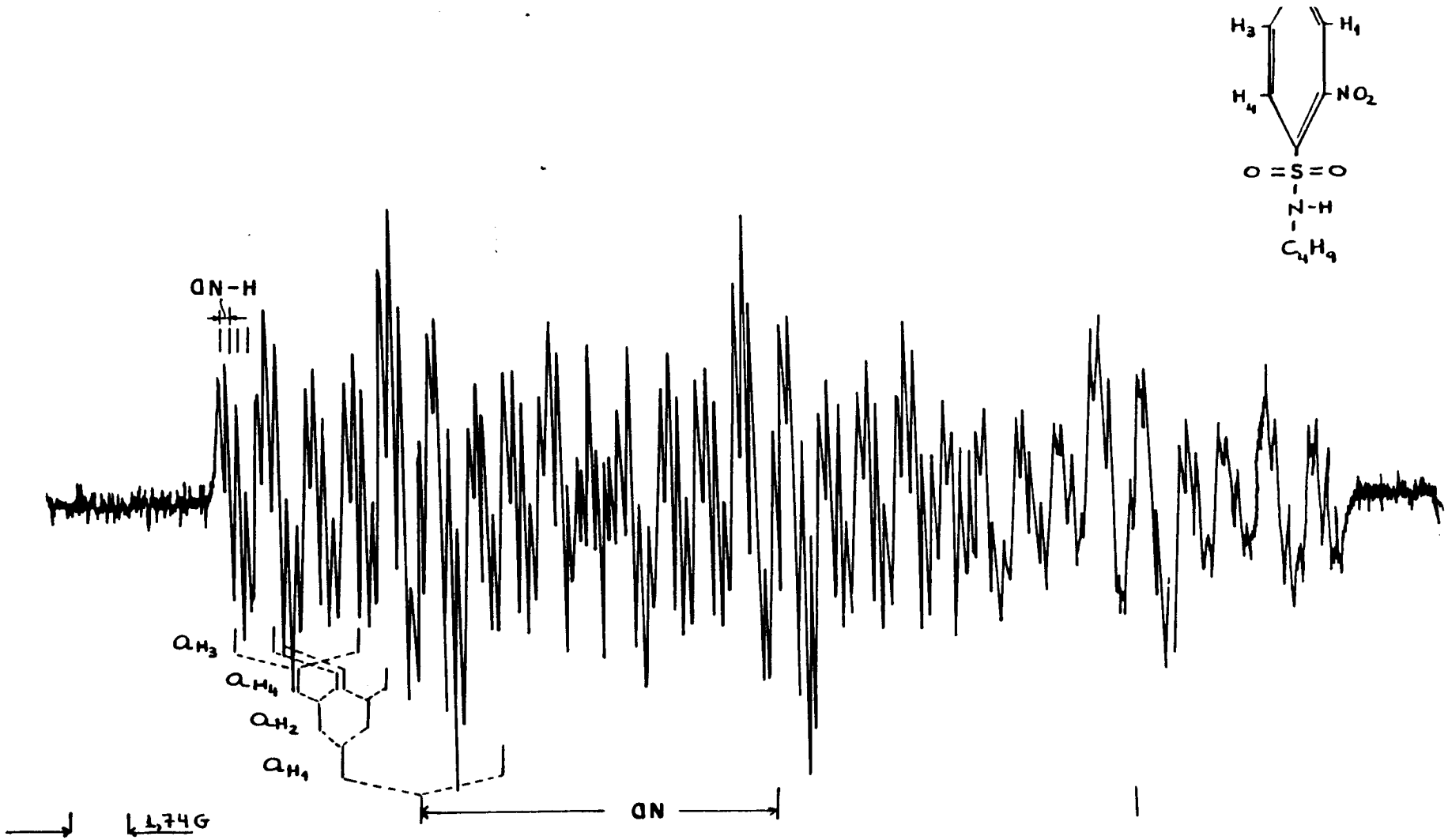


Fig.(IV.2). Espectro de EPR do composto orto-butilamida no final de eletrólise e no primeiro potencial de E_1 =-1,25V com mod = 0,05 G, H = 40G, G = 2.5 x10^4, ν = 9.137 GHz, P = 2mW, Ho = 3360G, c.t = 0,064 sec.

Estes resultados são indicativos de que o elétron desemparelhado situa-se mais densamente no grupo NO_2, já que a maior interação do radical é com o nitrogênio deste grupo, refletida por sua maior constante hiperfina. Considerando a deslocalização da densidade de spin provocada pela proximidade do grupo N-H ao NO_2, os hidrogênios H_2 e H_4 não são equivalentes apesar de estarem equidistantes do grupo NO_2 e de possuirem constantes hiperfinas muito próximas.

IV.1.3 - Anilidas

Os isômeros de para, meta e orto-anilidas não apresentam qualquer sinal de EPR quando eletrolisados no primeiro potencial (-0,95 , -1,00 e -1,00 respectivamente).

IV.1.4 - Para-di-butilamida

O espectro de EPR da solução **10mM** deste composto, no final da eletrólise e no potencial E_1 = - 1,00 V, à temperatura ambiente, é apresentado na figura IV.3 .

Pelo diagrama de barras, podemos observar um desdobramento de

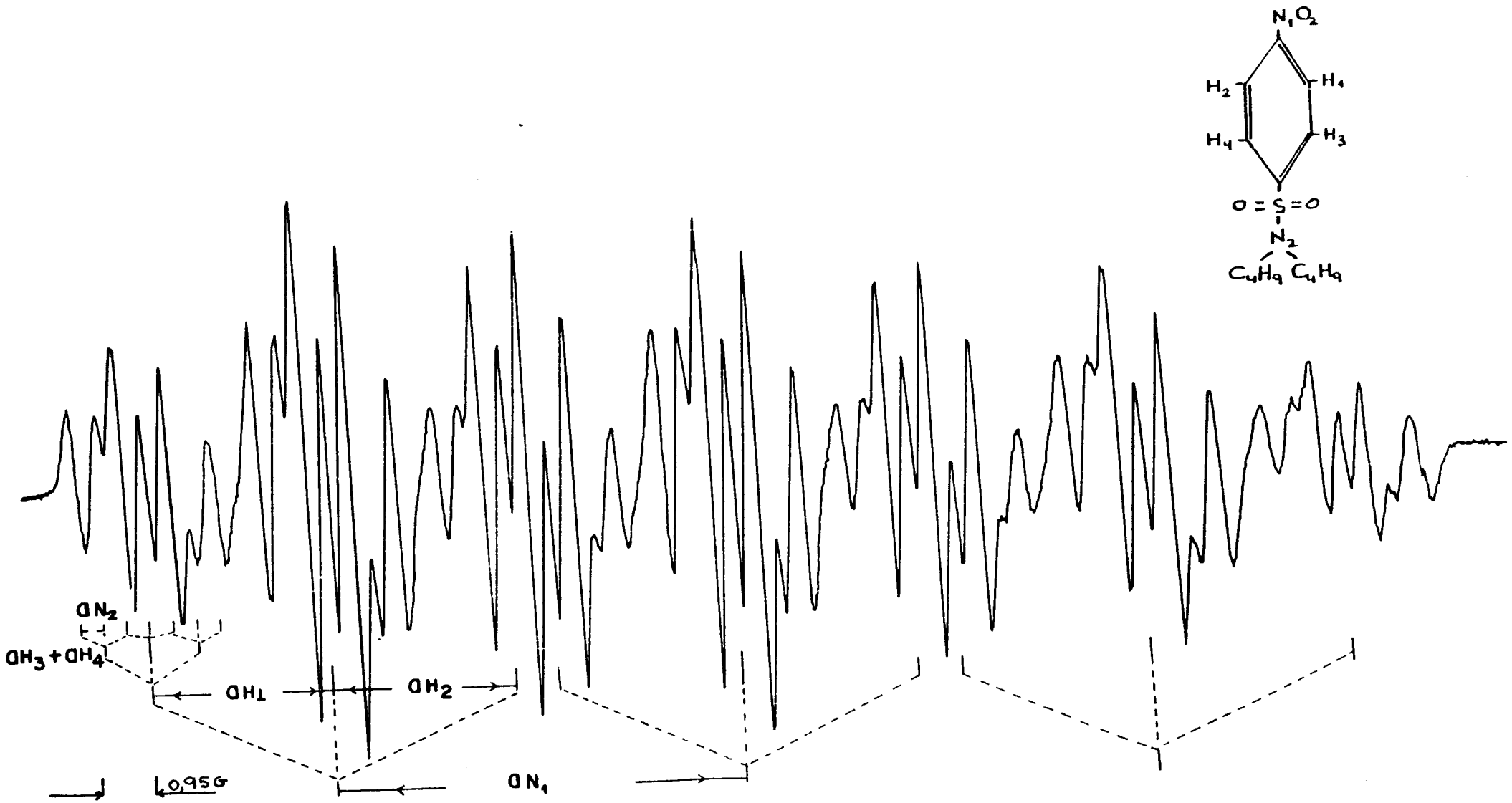


Fig.(IV.3). Espectro de EPR do composto para-di-butilamida no final de eletrólise e no primeiro potencial de ε_1 = -1,00V com mod = 0,05G, H = 25G, G = $8x10^3$, ν = 9.439 GHz, P = 2mW, Ho = 3362G.

três linhas com intensidades 1:1:1, referentes ao nitrogênio do grupo nitro, seguido por mais três desdobramentos de três linhas cada : os dois primeiros com linhas de intensidades 1:2:1, provenientes da interação do radical com dois pares de hidrogênios equivalentes e o último com linhas de intensidades 1:1:1, resultante da interação com o nitrogênio do grupo di-butilamida (N_2). Estes desdobramentos deveriam originar um espectro com 81 linhas, porém , devido à sobreposição de algumas dessas linhas o que se obtém são cinco conjuntos de sete linhas e mais dois de nove linhas, totalizando 53 linhas.

As constantes hiperfinas (gauss) são:

$$a_{N_1} = 6{,}98 \pm 0{,}03$$

$$a_{H_1} = 3{,}47 \pm 0{,}03$$

$$a_{H_2} = 3{,}47 \pm 0{,}03$$

$$a_{H_3} = 0{,}81 \pm 0{,}03$$

$$a_{H_4} = 0{,}80 \pm 0{,}03$$

$$a_{N_2} = 0{,}41 \pm 0{,}03$$

IV.2 - MEDIDAS DE EPR EM SOLUÇÕES ELETROLISADAS NO SEGUNDO POTENCIAL

IV.2.1 - Para-butilamida

a) Início da Eletrólise

A eletrólise completa dura cerca de 35 minutos. Aqui, início significa cinco minutos após começada a eletrólise. Para a mesma concentração dos casos anteriores, **10mM**, *o segundo potencial é* E_2 = - 2,00 V. *Neste caso o espectro de* **EPR**, *à temperatura ambiente, está mostrado na figura IV.4 .*

Este espectro exibe uma semelhança àquele do primeiro potencial, ou seja, três linhas com intensidades **1:1:1**, *devidas à interação do radical com o nitrogênio do grupo* NO_2 *, seguidas por outros dois desdobramentos de três linhas cada, com intensidades* **1:2:1** *, correspondentes à interação com dois pares de hidrogênios equivalentes.*

No entanto, aqui as linhas que correspondem à menor interação estão resolvidas, podendo-se verificar claramente um desdobramento de três linhas com intensidades **1:1:1**, *atribuídas ao nitrogênio do grupo amida (* $H\text{-}N\text{-}C_4H_9$ *). As constantes hiperfinas (gauss) são:*

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

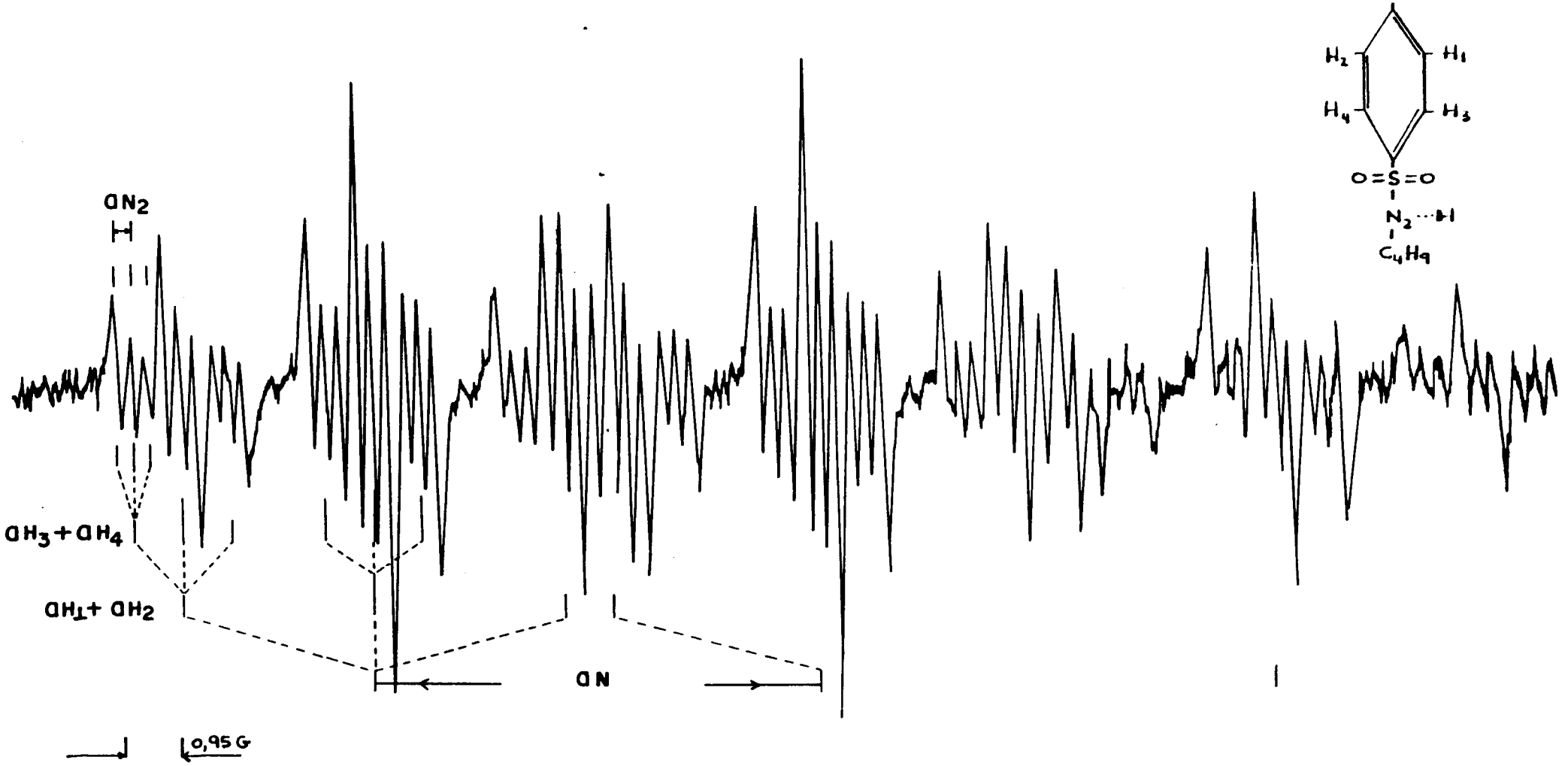


Fig.(IV.4). Espectro de EPR do composto para-butilamida no início de eletrólise e no segundo potencial de ε_2 = -2,00V com mod = 0,05 G, H = 25G, G = $5x10^4$, ν = 9.433, P = 2mW, Ho = 3358 G. c.t = 0,128 sec.

$$a_{N_1} = 7{,}34 \pm 0{,}05$$

$$a_{H_1} = 3{,}14 \pm 0{,}05$$

$$a_{H_2} = 3{,}14 \pm 0{,}05$$

$$a_{H_3} = 0{,}80 \pm 0{,}05$$

$$a_{H_4} = 0{,}80 \pm 0{,}05$$

$$a_{N_2} = 0{,}25 \pm 0{,}05$$

Estes valores revelam que a densidade de spin está mais localizada sobre o nitrogênio do grupo NO_2 *refletida por sua maior constante de acoplamento. Eletrólise no segundo potencial transfere às moléculas primeiramente um elétron e a seguir o outro elétron. Em consequência disto, espectros obtidos no final de eletrólise no primeiro potencial são semelhantes aos do início da eletrólise no segundo potencial.*

b) Final da Eletrólise

No final da eletrólise, obtivemos o espectro mostrado na figura IV.5 . Agora verifica-se a ausência de desdobramentos referentes à interação do radical com o nitrogênio do grupo N-H *e alterações nos valores das constantes hiperfinas, como indicadas abaixo (gauss):*

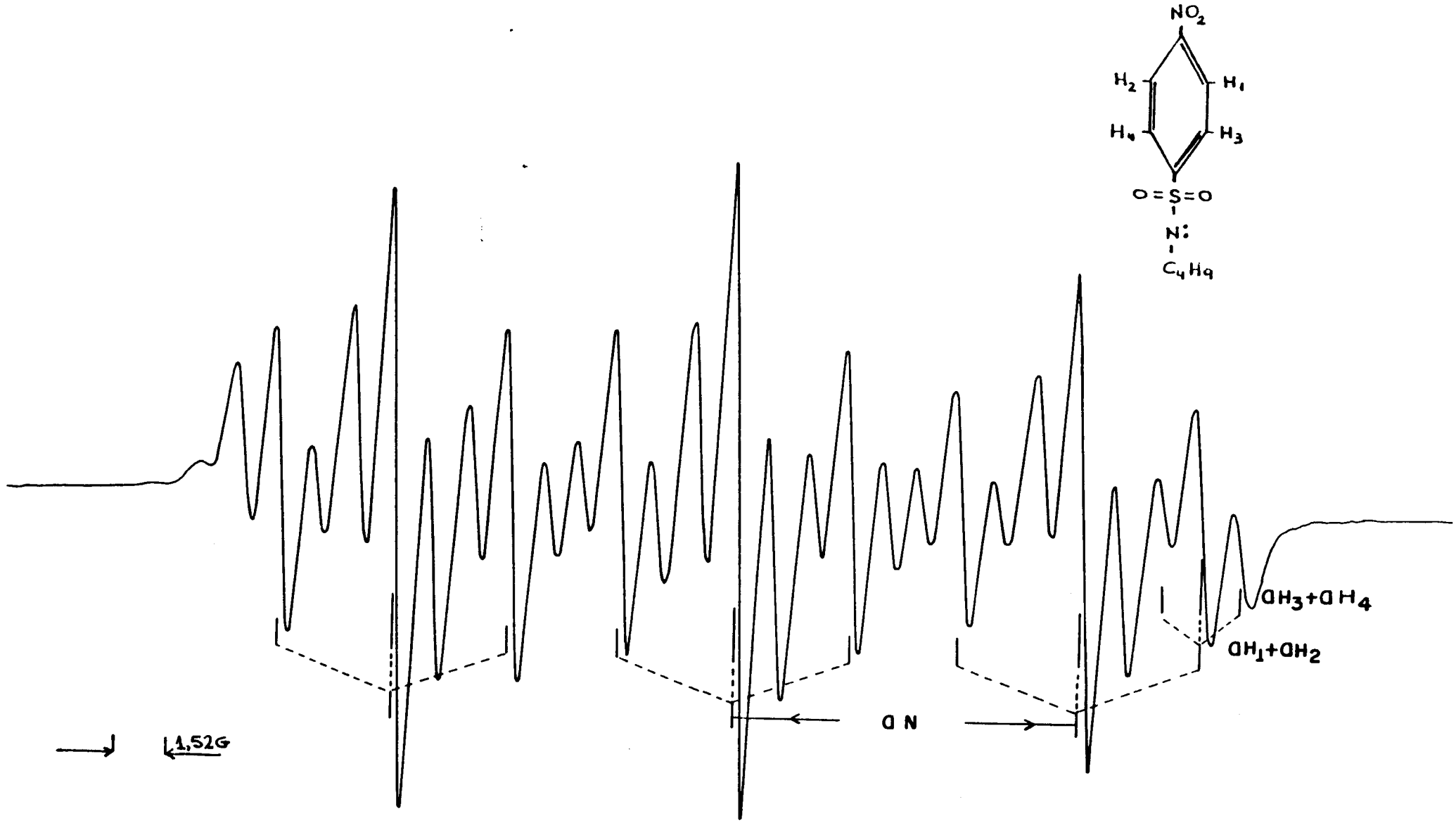


Fig.(IV.5). Espectro de EPR do composto para-butilamida no final de eletrólise e no segundo potencial de ε_2 = -2,00V com mod = 0,2G, H = 40G, G = 3.2×10^2 GHz, ν = 9.433 e P = 1mW, Ho = 3360G, c.t = 0.032 sec.

$$a_N = 9{,}62 \pm 0{,}05$$

$$a_{H_1} = 3{,}30 \pm 0{,}05$$

$$a_{H_2} = 3{,}30 \pm 0{,}05$$

$$a_{H_3} = 1{,}06 \pm 0{,}05$$

$$a_{H_4} = 1{,}06 \pm 0{,}05$$

IV.2.2 - **Meta-butilamida**

O valor do segundo potencial, no final da eletrólise, para a meta-butilamida foi de E_2 = - 2,05 V *e o espectro à temperatura ambiente pode ser visto na figura IV.6 .*

Existe um desdobramento de três linhas com intensidades **1:1:1** *, associado à interação do radical com o nitrogênio do grupo* NO_2 *, seguido por mais dois desdobramentos, de duas linhas cada, com intensidades iguais* **1:1** *, devido a dois hidrogênios não equivalentes , e três linhas com intensidades* **1:2:1** *, referentes a um par de hidrogênios equivalentes. Temos as seguintes constantes hiperfinas (gauss) :*

$$a_N = 9{,}94 \pm 0{,}06$$

$$a_{H_1} = 3{,}98 \pm 0{,}06$$

$$a_{H_2} = 3{,}32 \pm 0{,}06$$

$$a_{H_3} = 3{,}32 \pm 0{,}06$$

$$a_{H_4} = 1{,}08 \pm 0{,}06$$

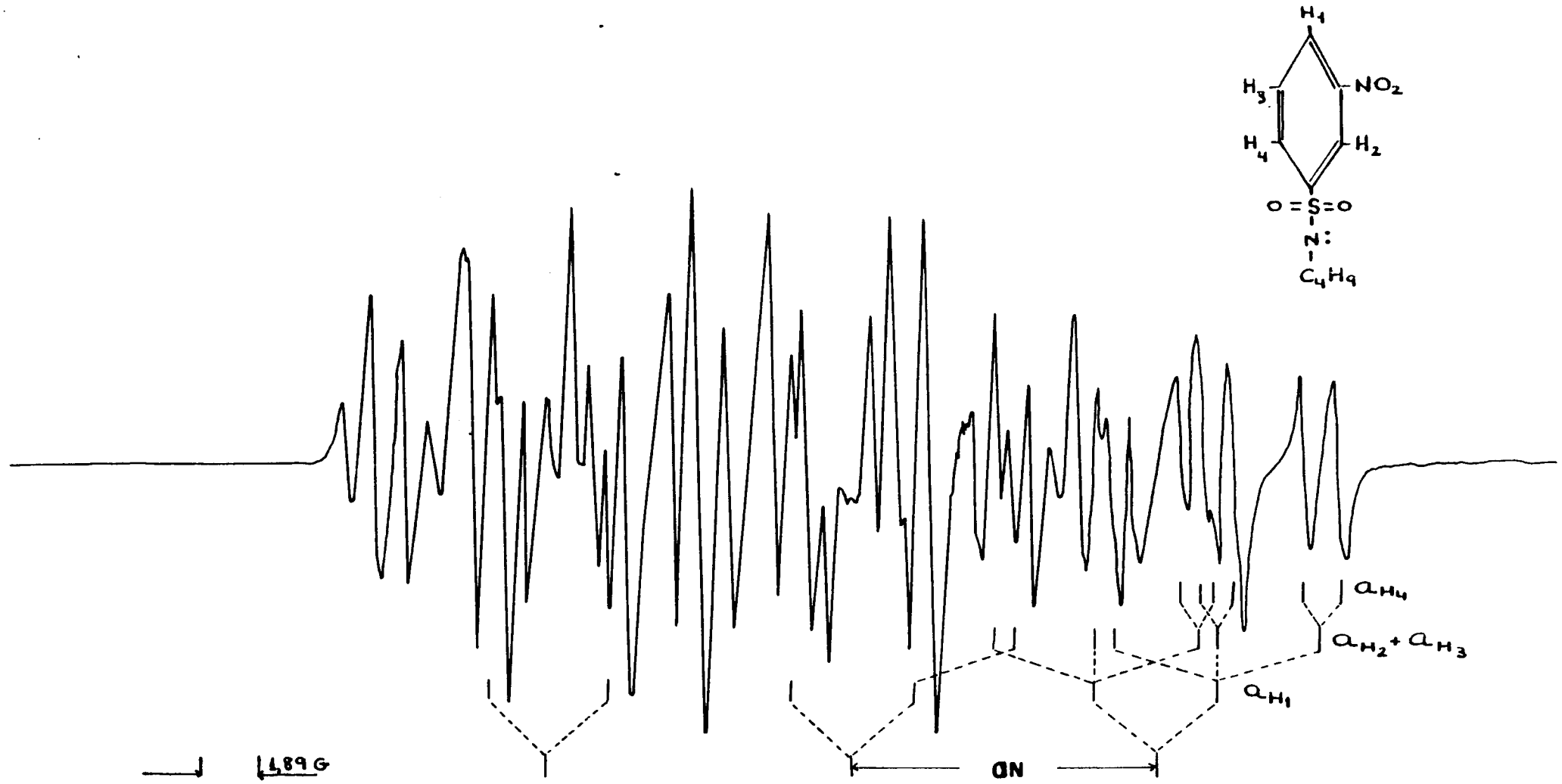


Fig.(IV.6). Espectro de EPR do composto meta-butilamida no final de eletrólise e no segundo potencial de ε_2 = -2,05 V com mod = 0,05 G H = 50G, G = $8x10^2$, ν = 9.440 GHz, P = 2mW, Ho = 3360, c.t = 0,032 sec.

Estas constantes evidenciam maior densidade de spin situada no grupo nitro do anel.

É também observado linhas adicionais provenientes de outra espécie paramagnética que não puderam ser interpretadas por causa da superposição dessas linhas com àquelas do espectro original.

IV.2.3 - Orto-butilamida

No caso do isômero orto-butilamida, o segundo potencial no final da eletrólise é E_2 = - 2,10 V e o espectro de EPR, à temperatura ambiente, está mostrado na figura IV.7. Vemos nesta figura um desdobramento hiperfino de três linhas com intensidades 1:1:1, que foram atribuídas ao nitrogênio do grupo NO_2 e, por sua vez, desdobram-se cada uma em outras quatro linhas devido à interação do radical com dois hidrogênios não equivalentes e, em seguida, estas últimas desdobram-se em três linhas (cada) com intensidades 1:2:1, as quais correspondem a um par de hidrogênios equivalentes.

As constantes de acoplamento hiperfino (gauss) são as seguintes :

$$a_N = 7,9 \pm 0,1$$

$$a_{H_1} = 4,1 \pm 0,1$$

$$a_{H_2} = 1,4 \pm 0,1$$

$$a_{H_3} = 3,5 \pm 0,1$$

$$a_{H_4} = 1,4 \pm 0,1$$

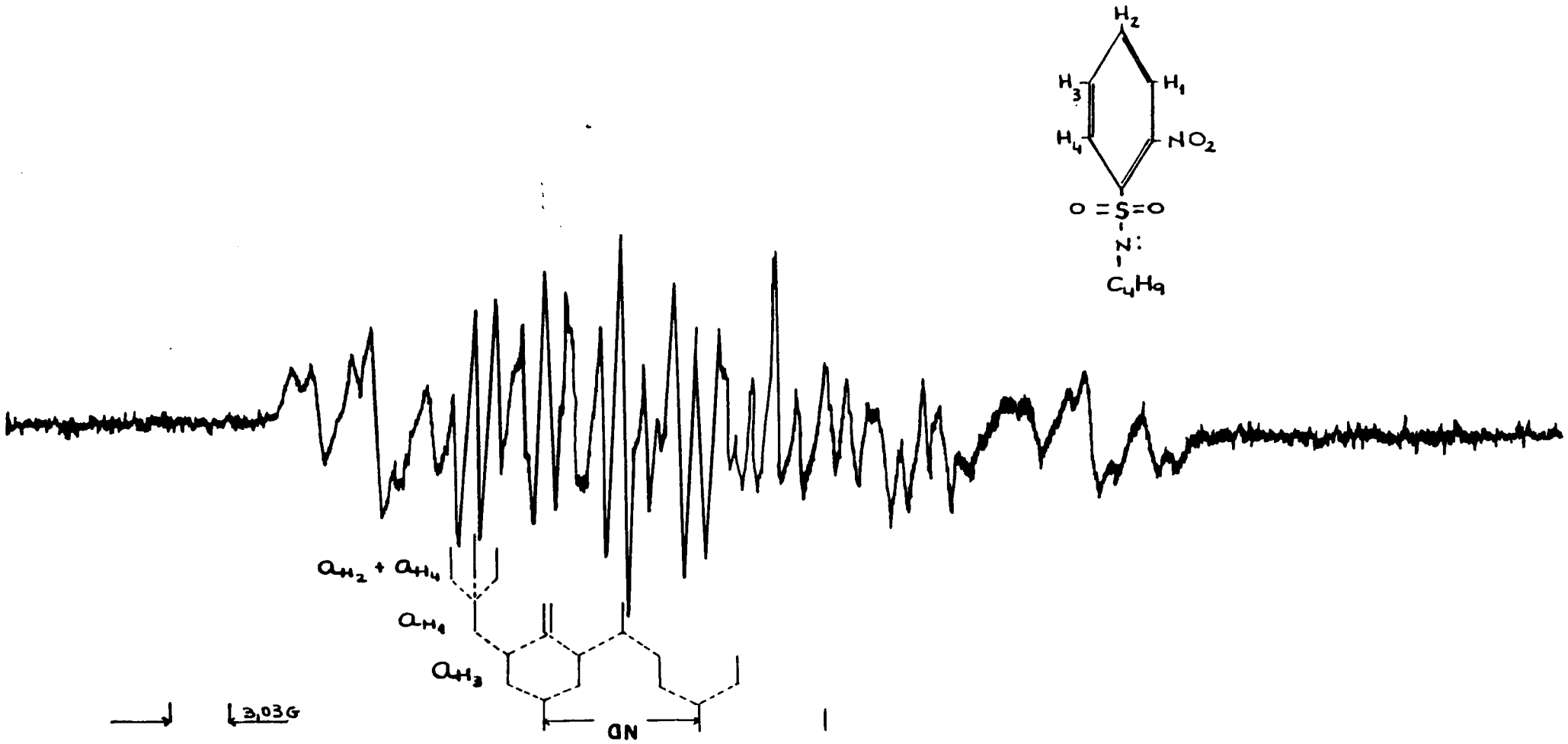


Fig.(IV.7). Espectro de EPR do composto orto-butilamida no final de eletrólise e no segundo potencial de E_2 = -2,10V com mod = 0,2G, H = 80G, G = $1,6x10^4$, ν = 9.131GHz, P = 1mW, Ho = 3222G, c.t = 0,064 sec.

Neste espectro não se observa a interação com o grupo **N-H**, o que indica mudanças significativas no mecanismo de reação desse isômero após a segunda transferência de carga.

Vemos também que a densidade de spin continua localizada mais próxima ao grupo nitro, pois o nitrogênio possui o maior valor da constante hiperfina. Observamos ainda a presença de outras linhas que não puderam ser interpretadas pelo diagrama de barras mas que, após comparações qualitativas e quantitativas entre os espectros, foi possível atribuí-las à uma outra espécie paramagnética, como será discutido no próximo capítulo.

IV.2.4 - Para-anilida

Eletrólise do isômero para-anilida no segundo potencial E_2 = **-1,60 V**, origina um radical estável o qual é responsável por um espectro de **EPR** com 27 linhas bem resolvidas, como mostra a figura IV.8 . A análise desse espectro revela três linhas com intensidades **1:1:1** devidas à interação do radical com o nitrogênio do grupo NO_2 . Cada uma dessas linhas sofrem dois desdobramentos sucessivos de três linhas com intensidades **1:2:1** devido aos dois pares de hidrogênios equivalentes.

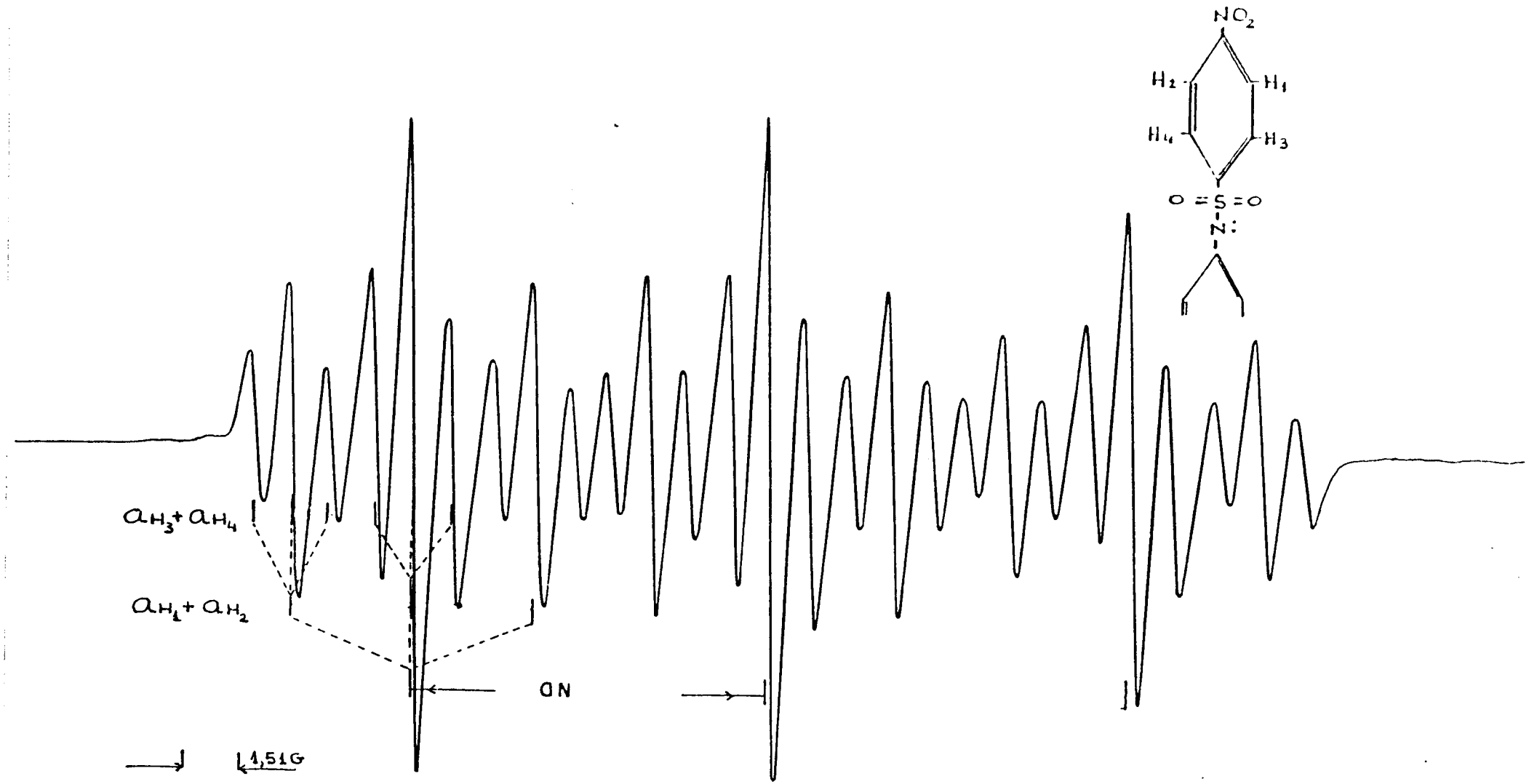


Fig.(IV.8). Espectro de EPR do composto para-anilida no final de eletrólise e no segundo potencial de E_2 = -1,60V com mod = 0,02G, H = 40G, G = $1,6x10^2$, ν = 9,137GHz, P = 1mW, Ho = 3248G, c.t = 0,032 sec.

As constantes de acoplamento hiperfino (gauss) são

$$a_N = 9{,}68 \pm 0{,}05$$

$$a_{H_1} = 3{,}30 \pm 0{,}05$$

$$a_{H_2} = 3{,}30 \pm 0{,}05$$

$$a_{H_3} = 1{,}03 \pm 0{,}05$$

$$a_{H_4} = 1{,}03 \pm 0{,}05$$

IV.2.5 - Meta-anilida

O espectro de **EPR** *para a meta-anilida, no final da eletrólise e à temperatura ambiente, no potencial de* E_2 = **-1,60 V**, *é mostrado na figura IV.9 .*

Observa-se três linhas com intensidades **1:1:1**, *resultantes da interação do radical com o nitrogênio do grupo* NO_2 , *que por sua vez desdobram-se em outras quatro linhas (cada uma), sendo que estas últimas originam-se da interação com dois hidrogênios não equivalentes. A seguir há um novo desdobramento decorrente de interação com um par de hidrogênios equivalentes, o que resulta em três novas linhas , com intensidades* **1:2:1** , *para cada uma das anteriores.*

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

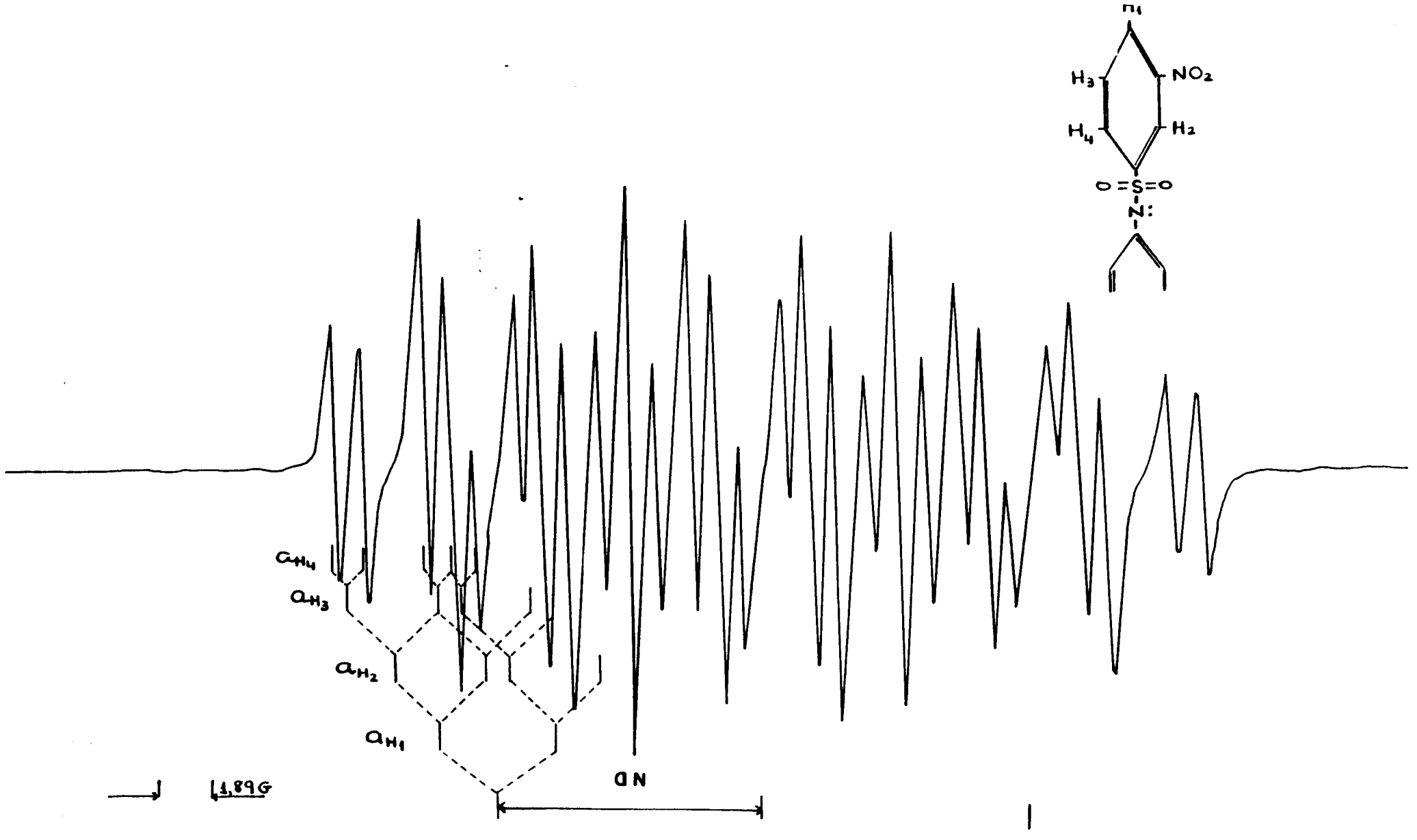


Fig.(IV.9). Espectro do composto meta-anilida no final de eletrólise e no segundo potencial de E_2 = -1,60V com mod = 0,05G, H = 50G, G = $6,3x10^2$, ν = 9,440GHz, P = 2mW, Ho = 3360 G, c.t = 0,032 sec.

Os valores das constantes hiperfinas (gauss) são :

$$a_N = 9{,}74 \pm 0{,}06$$

$$a_{H_1} = 4{,}18 \pm 0{,}06$$

$$a_{H_2} = 3{,}24 \pm 0{,}06$$

$$a_{H_3} = 3{,}25 \pm 0{,}06$$

$$a_{H_4} = 0{,}95 \pm 0{,}06$$

IV.2.6 - **Orto-anilida**

O final de eletrólise do isômero orto-anilida no potencial E_2=-2,00V, à temperatura ambiente, *apresenta o espectro de* EPR *que pode ser visto na figura IV.10 . O desdobramento das linhas segue a mesma rotina do caso anterior mas as constantes hiperfinas são diferentes :*

$$a_N = 7{,}5 \pm 0{,}1$$

$$a_{H_1} = 3{,}9 \pm 0{,}1$$

$$a_{H_2} = 1{,}1 \pm 0{,}1$$

$$a_{H_3} = 3{,}5 \pm 0{,}1$$

$$a_{H_4} = 1{,}1 \pm 0{,}1$$

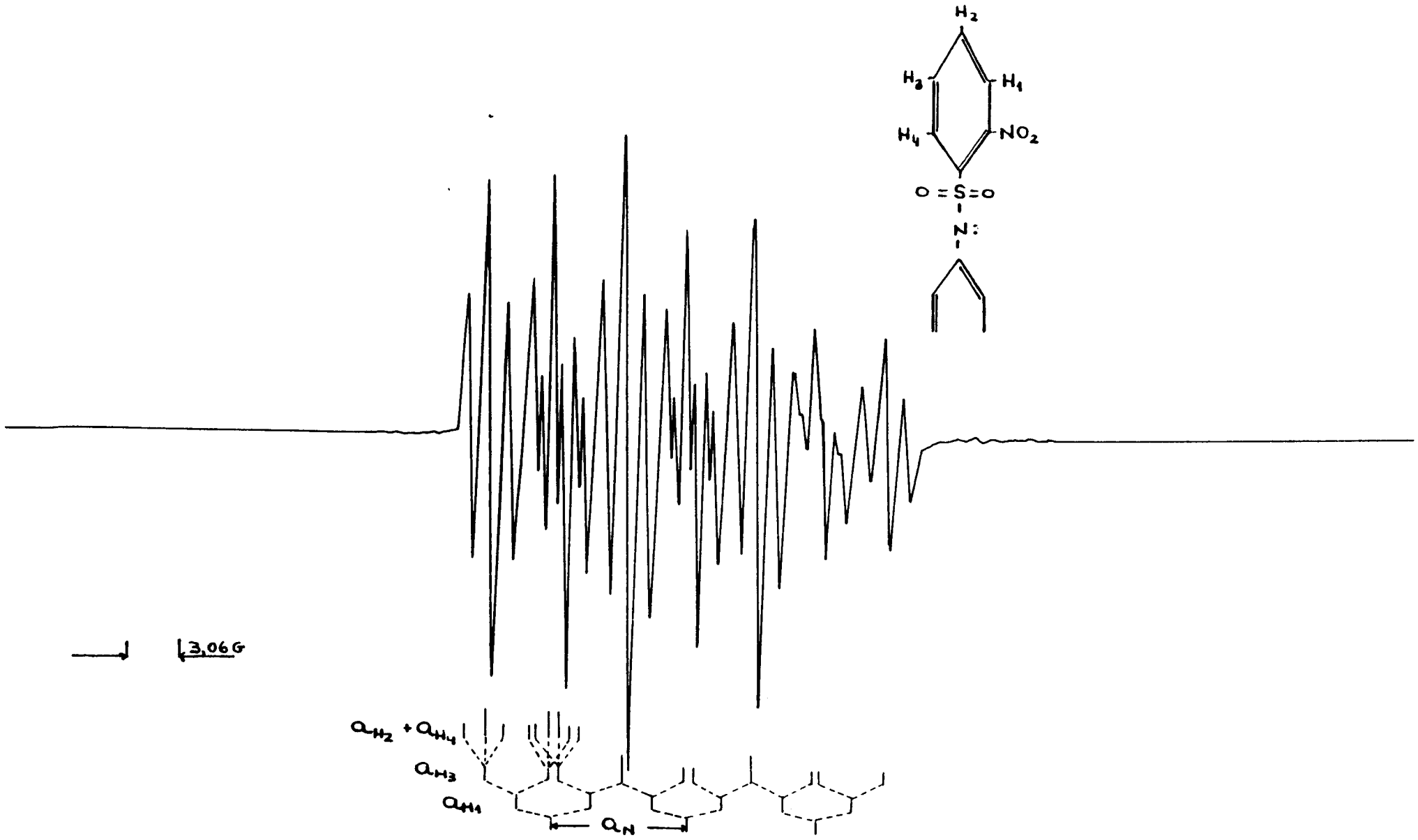


Fig.(IV,10). Espectro do composto orto-anilida no final de eletrólise e no segundo potencial de E_2 = -2,00V com mod = 0,2G, H = 80G, G = 3.2×10^3, ν = 9,434 GHz, P = 5mW, Ho = 3358G, c.t = 0,128 sec.

IV.2.7 - Para-di-butilamida

No potencial E_2 = - 2,00 V, final de eletrólise, o espectro de EPR à temperatura ambiente apresenta um total de 40 linhas agrupadas em sete conjuntos: dois contendo cinco linhas e os restantes com seis linhas, como pode ser verificado na figura IV.11. A sobreposição de linhas transparece no diagrama de barras.

Observamos que há desdobramentos resultantes da interação do radical com o nitrogênio do grupo nitro e com quatro hidrogênios não equivalentes do anel. Neste caso, porém, a análise das intensidades das linhas espectrais, evidencia a existência de um quinto hidrogênio com menor desdobramento hiperfino.

Este fato associado à ausência de interação com o nitrogênio do grupo di-butilamida são demonstrativos de alteração na estrutura da molécula, após a segunda transferência de carga.

Temos as seguintes constantes hiperfinas (gauss):

$$a_N = 5{,}91 \pm 0{,}06$$

$$a_{H_1} = 3{,}35 \pm 0{,}06$$

$$a_{H_2} = 2{,}98 \pm 0{,}06$$

$$a_{H_3} = 0{,}95 \pm 0{,}06$$

$$a_{H_4} = 0{,}47 \pm 0{,}06$$

$$a_{H_5} = 0{,}47 \pm 0{,}06$$

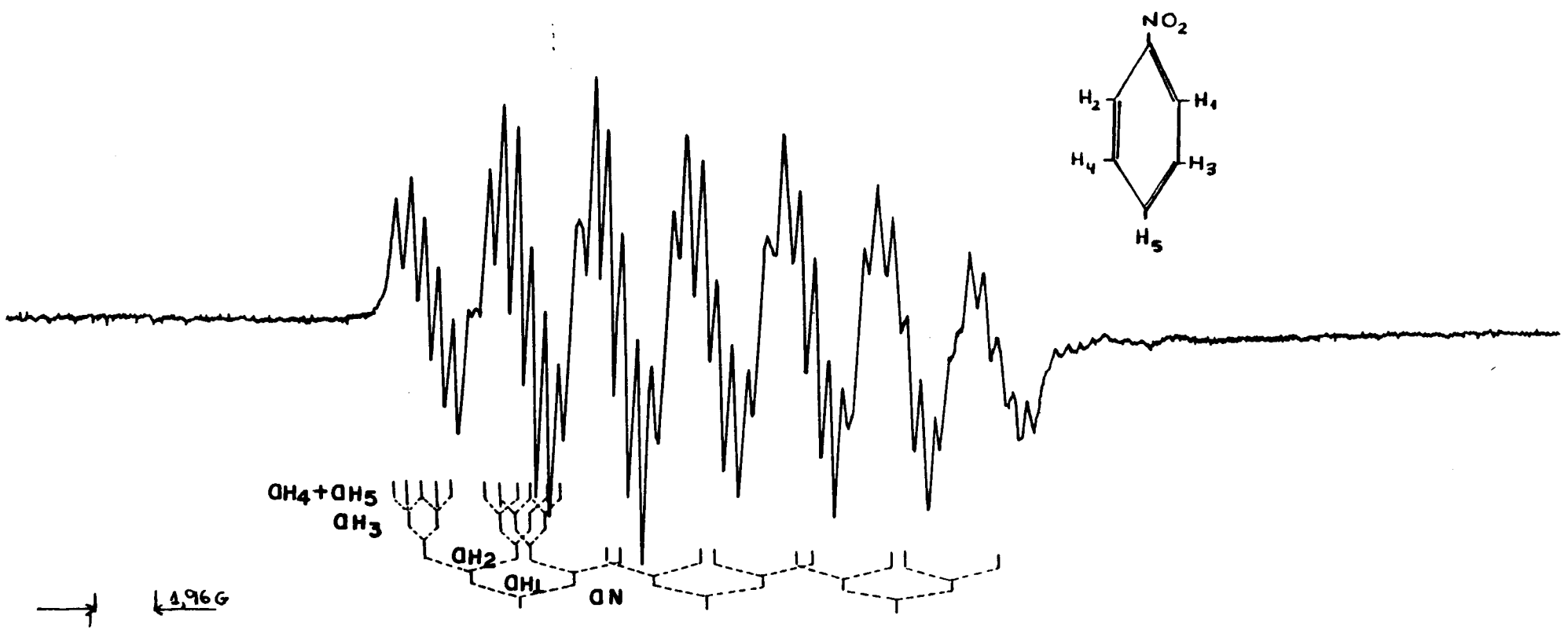


Fig.(IV.11). Espectro do composto para-di-butilamida no final de eletrólise e no segundo potencial de E_2 = -2,00V com mod = 0.05G, H = 50G, G = $5x10^3$, ν = 9,439GHz, P = 2mW, Ho = 3360G, c.t = 0,032 sec.

Como foi mencionado para as **butilamidas**, *tanto as* **anilidas** *quanto as* **di-butilamidas** *também possuem a densidade de spin localizada mais próxima do grupo nitro* NO_2 , *pois, dentre as constantes hiperfinas,* a_N *é a maior. Na tabela IV-1 estão resumidos todos os valores das constantes hiperfinas dos vários compostos mostrados ao longo desse capítulo.*

TABELA IV-1

Constantes de Acoplamento Hiperfino (gauss)

	potencial		a_N	a_{H_1}	a_{H_2}	a_{H_3}	a_{H_4}	a_{H_5}	a_{N-H}	a_{N_2}
BUTILAMIDAS	p	1	7,35	3,18	3,18	1,00	1,00	-	-	-
		2 i	7,34	3,14	3,14	0,80	0,80	-	-	0,25
		2 f	9,62	3,30	3,30	1,06	1,06	-	-	-
	o	1	8,90	4,18	1,09	3,02	0,99	-	0,23	-
		2	7,9	4,1	1,4	3,5	1,4	-	-	-
	m	1	-	-	-	-	-	-	-	-
		2	9,94	3,98	3,32	3,32	1,08	-	-	-
ANILIDAS	p	1	-	-	-	-	-	-	-	-
		2	9,68	3,30	3,30	1,03	1,03	-	-	-
	o	1	-	-	-	-	-	-	-	-
		2	7,5	3,9	1,1	3,5	1,1	-	-	-
	m	1	-	-	-	-	-	-	-	-
		2	9,74	4,18	3,24	3,25	0,95	-	-	-
DIBUT	p	1	6,98	3,47	3,47	0,81	0,80	-	-	0,41
		2	5,91	3,35	2,98	0,95	0,47	0,47	-	-

p - para

o - orto

m - meta

i - início de eletrólise

f - final de eletrólise

C A P Í T U L O V

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

V.1 - Anilidas

Análise por Cromatografia Líquido-Gasosa dos produtos formados após eletrólise no primeiro potencial dos isômeros para, meta e ortonitrobenzenosulfonanilidas indicam a ausência do hidrogênio ou próton da ligação **N-H**.

Soluções de **10mM** *desses isômeros, eletrolisadas em potenciais correspondentes ao primeiro pico de redução, diferem das alifáticas por não apresentarem sinal de* **EPR**, *o que reflete um mecanismo, segundo o qual o elétron captado pela molécula, devido à presença de enxofre ligado a dois oxigênios, dirige-se ao grupo* **N-H** *favorecendo a saída do átomo de hidrogênio e emparelha-se com o elétron do nitrogênio, resultando em um composto diamagnético estável, como ilustra a figura V.1a .*

Por este mecanismo é evidenciada a saída de um hidrogênio, ao invés de um próton, o que certamente tornaria estas amostras paramagnéticas, o qual serve de subsídio para interpretações posteriores.

Estudos de Voltametria Cíclica constataram que a velocidade de ruptura da ligação **N-H** varia de acordo com a posição do grupo nitro (**NO_2**) no anel aromático e com a espécie substituinte (aromática ou alifática).

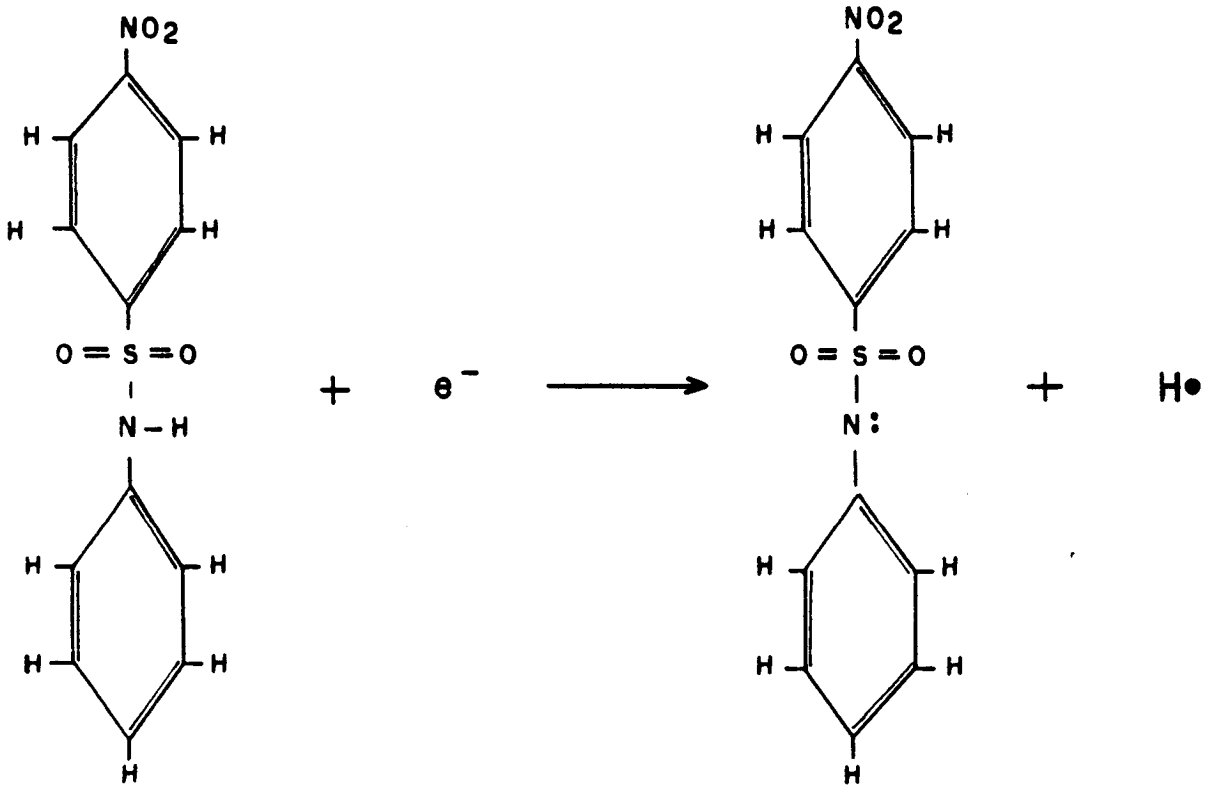
Devido à maior eletro-atratividade dos substituintes aromáticos, a ligação **N-H** é mais enfraquecida do que na presença de cadeias alifáticas, o que aumenta a competitividade do elétron proveniente da eletrólise em relação à ligação do nitrogênio com o hidrogênio, promovendo a rápida saída do último.

A presença dos dois oxigênios atribui uma densidade de carga positiva ao enxofre, contribuindo para a deslocalização dos elétrons do grupo **N-H**. A proximidade do grupo nitro ao enxofre minimiza o enfraquecimento da ligação **N-H**, pois seus elétrons também serão deslocalizados.

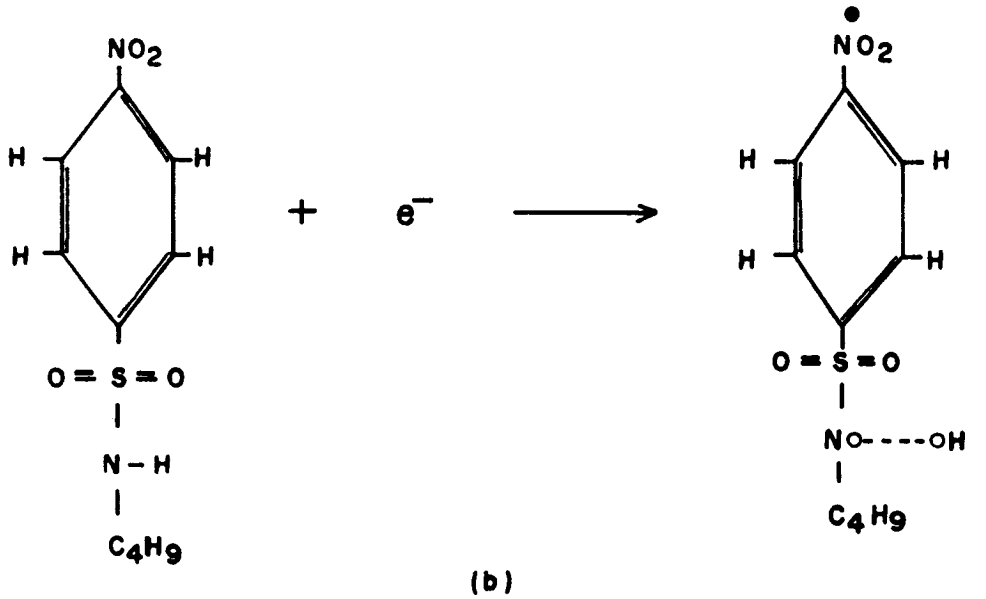
Quando soluções dos isômeros para,meta e orto-anilida foram submetidas a potenciais referentes à segunda transferência de elétron, registramos intensos sinais de **EPR** com desdobramentos hiperfinos correspondentes ao elétron mais densamente localizado no grupo **NO_2** do anel .

A diferença observada nos valores das constantes hiperfinas entre os três isômeros é devida aos diferentes posicionamentos do grupo nitro em relação ao enxofre. Ao aproximarmos o grupo **NO_2** do enxofre, a densidade de spins sobre este grupo diminui, resultando numa menor constante de acoplamento hiperfino entre o elétron desemparelhado e o nitrogênio.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA



(a)



(b)

Fig.V.1. Mecanismos de reação propostos para: a) anilidas; b) para-butilamida no primeiro potencial.

V.2 - Butilamidas

O espectro de EPR observado para a solução do composto para-nitrobenzenosulfonamida, no final de eletrólise e no primeiro potencial, é coerente com o mecanismo proposto para as anilidas eletrolisadas no mesmo potencial. Entretanto, devido a diferença na velocidade de ruptura da ligação N-H entre as anilidas e butilamidas, um espectro com linhas de fracas intensidades é detectado, correspondendo a um estágio no qual o hidrogênio ainda permanece fracamente ligado ao nitrogênio. Isto origina espécies paramagnéticas instáveis e de baixa concentração.

No início da eletrólise no segundo potencial, o composto de para - butilamida apresenta um espectro semelhante ao do mesmo isômero no primeiro potencial mas com linhas mais resolvidas. Sua análise indica a interação do elétron desemparelhado com o nitrogênio do grupo amida, confirmando nossa suposição de que o sinal registrado no primeiro potencial provém de espécies paramagnéticas que têm seu hidrogênio fracamente ligado ao nitrogênio. A afirmação de ser esta uma ligação fraca é reforçada pelas seguintes observações :

1) A ausência do hidrogênio na ligação gera compostos diamagnéticos.

2) O hidrogênio ligado covalentemente ao nitrogênio daria origem a um espectro com desdobramentos correspondentes à interação do elétron desemparelhado com um spin nuclear $I = \frac{3}{2}$ ($I_N = 1$ e $I_H = \frac{1}{2}$) resultando em quatro linhas com intensidades 1:2:2:1, o que não é observado.

3) Uma fraca interação entre nitrogênio e hidrogênio na para-butilamida possibilita maior densidade de spin sobre o grupo N-H o que diminui a concentração do radical no

anel e implica numa diminuição das constantes hiperfinas em relação às da orto-butilamida, o que é de fato observado.

O mecanismo proposto acima está ilustrado na figura V.1b.

A interação do radical com o nitrogênio do grupo amida , observada no espectro de para-butilamida, no início de eletrólise e no segundo potencial, revela maior delocalização da densidade de spin no anel do que na para-anilida, onde tal interação não ocorre por causa do excesso de carga negativa sobre o nitrogênio deste grupo. Isto é enfatizado pelas maiores constantes hiperfinas da para-anilida.

Como era esperado, amostras de orto-butilamida no final de eletrólise e no primeiro potencial, dão espectros com linhas intensas e bem definidas, onde verificamos claramente a interação do elétron desemparelhado com o grupo **N-H**, o que evidencia uma maior dificuldade de quebra dessa ligação em relação aos outros isômeros.

Moléculas de orto-butilamida e orto-anilida , nos primeiro e segundo potenciais, respectivamente, apresentam o mesmo comportamento existente no caso das para-butilamida/anilida , ou seja, a ausência de interação entre o nitrogênio do grupo **N-H** e o radical, nessas anilidas.

Mas as constantes hiperfinas a_N e a_{H_1} são maiores enquanto as demais são ligeiramente menores para essas orto-butilamidas do que para as orto-anilidas, o

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

contrário do que ocorre nas para-butilamida/anilida. Isto acontece porque nas orto-anilidas o excesso de carga negativa no nitrogênio do grupo amina está mais próximo do NO_2 do que nas para-anilidas, o que provoca um aumento da densidade de spin sobre os hidrogênios do anel, o que não ocorre com as orto-butilamidas.

No final da eletrólise, realizada no segundo potencial, dos compostos para, meta e orto-butilamida os principais produtos formados foram estimados pela técnica de GLC que revelou a imediata produção de butilamina com diferentes proporções entre os isômeros : **para-13%** , **meta-27%** e **orto-73%** . Por esta razão, são possíveis dois comportamentos após a segunda transferência de carga, como veremos a seguir.

Foi verificado e discutido que cada isômero butilamida, no final de eletrólise e no primeiro potencial, apresenta dois produtos resultantes cuja diferença é a clivagem, ou não, da ligação **N-H**. A presença do primeiro elétron adicional, emparelhado ao elétron do nitrogênio, atribui um excesso de densidade de carga negativa em torno deste nitrogênio, tornando-o não susceptível à entrada do segundo elétron que, desse modo, dirige-se ao outro centro receptor de elétrons, o grupo nitro, originando um composto paramagnético.

Por outro lado, a fração de moléculas cuja ligação **N-H** não foi rompida, apresenta um sinal de **EPR** no qual se verifica a interação do elétron desemparelhado, mais densamente localizado no grupo nitro, com o nitrogênio e nitrogênio-hidrogênio do grupo **N-H** em compostos de para e orto-butilamida, respectivamente, permanecendo ainda o **N-H** como captador de elétron. Quando a segunda transferência de carga é efetuada, o

excesso de densidade de spins sobre o grupo N-H, que é maior do que no caso anterior, promove a ruptura da ligação S-N.

As porcentagens de quebra da ligação S-N, observadas por GLC, mais uma vez confirmam a diferença de estabilidade da ligação N-H entre os isômeros.

Devido a esses mecanismos de reação, os espectros de EPR dos compostos para e meta-butilamida, obtidos após eletrólise no segundo potencial, apresentam um sinal intenso do radical mais densamente localizado no grupo nitro do anel, correspondente à maior fração de moléculas cuja ligação S-N não fora clivada. Superposto ao primeiro, há um outro sinal de menor intensidade atribuído à pouca porcentagem de espécies paramagnéticas formadas após a quebra desta ligação.

Verificamos que o sinal principal não apresenta desdobramentos resultantes da interação do radical com o nitrogênio do grupo amina. Isto é explicado pelo excesso de densidade de carga negativa sobre este átomo, impossibilitando a interação do spin eletrônico com o spin nuclear do nitrogênio, e provocando o aumento da densidade de spins sobre o anel. Comportamento este, caracterizado pelas maiores constantes de acoplamento hiperfino em relação às do primeiro potencial.

A despeito da impossibilidade de resolução das linhas referentes às moléculas clivadas, a ruptura da ligação S-N pode permitir que a segunda carga emparelhe-se com o elétron do nitrogênio do grupo amina, com o elétron desemparelhado do enxofre ou mesmo com o elétron localizado no anel, devido ao orbital π existente.

A figura V.2 ilustra a sequência de reação da espécie para-butilamida no

segundo potencial.

Uma comparação quantitativa entre as constantes de acoplamento hiperfino dos isômeros para e meta-butilamida/anilida, salienta a importância do posicionamento do grupo nitro conjugado à espécie substituinte na distribuição do radical sobre as moléculas, já que todas, neste caso, possuem uma carga adicional no nitrogênio do grupo amina.

Apesar dos compostos para-anilida e para-butilamida possuírem grupos substituintes distintos, observamos constantes hiperfinas idênticas no segundo potencial, o que mostra a pouca influência destes grupos na redistribuição da densidade de spin. Isto acontece porque o NO_2 está muito afastado dos hidrogênios situados próximos ao enxofre, acarretando numa pequena densidade de spin nesses hidrogênios.

Já as moléculas de meta-butilamida apresentam maiores constantes hiperfinas para o nitrogênio do NO_2 e um hidrogênio quando comparadas às da meta-anilida, ambas no segundo potencial, devido ao efeito de repulsão eletrônica exercida pelas cadeias alifáticas. O grupo nitro na posição meta é mais sensível às características do grupo substituinte, justificando o aumento dessas constantes em relação aos isômeros para.

O espectro de EPR da orto-butilamida, no segundo potencial, possui dois sinais superpostos com proporções distintas.

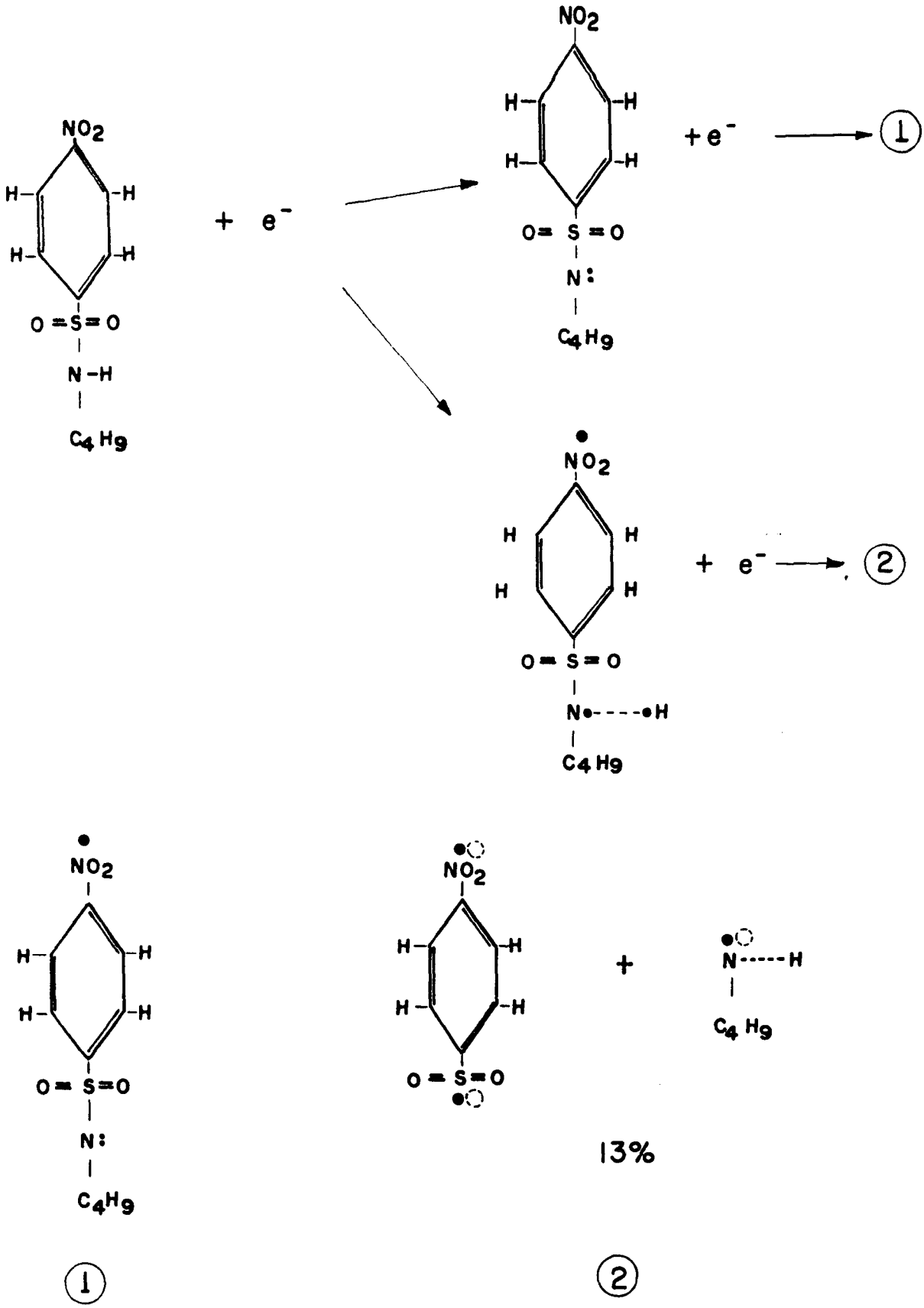


Fig.V.2. Espécies derivadas da para-butilamida após a captura de um e dois elétrons.

Dados fornecidos pela Voltametria Cíclica para este isômero, no segundo potencial, mostram a imediata entrada de um terceiro elétron em moléculas que tiveram a ligação **S-N** clivada. Como conseqüência, dois dos elétrons adicionados emparelham-se aos elétrons provenientes da quebra desta ligação, originando apenas um centro paramagnético com o radical localizado no anel aromático. No entanto, moléculas não clivadas não são susceptíveis à entrada do terceiro elétron, o que resulta num centro equivalente ao dos isômeros para e meta não rompidos. Tal mecanismo é apresentado na figura V 3 .

O sinal mais intenso do espectro da orto-butilamida e suas constantes hiperfinas são parecidos com os da orto-anilida, o que sugere radicais localizados em estruturas moleculares semelhantes, ou seja, este sinal deve corresponder às espécies que tiveram a ligação **N-H** rompida, apesar da maior porcentagem de moléculas com a ligação **S-N** clivada.

A diferença apresentada em algumas constantes entre orto-anilida e orto-butilamida, no segundo potencial, é causada pela ação distinta dos dois grupos substituintes, já que ambos os compostos possuem excesso de carga negativa no nitrogênio do grupo amina. A maior eletroatratividade da cadeia aromática atrai os elétrons deste nitrogênio, aumentando a densidade de carga positiva já existente no átomo de enxofre. Este, por sua vez, provoca maior delocalização da densidade de spin no grupo nitro.

Este comportamento é justificado por uma menor constante hiperfina para o nitrogênio do grupo nitro da orto-anilida em relação à da orto-butilamida.

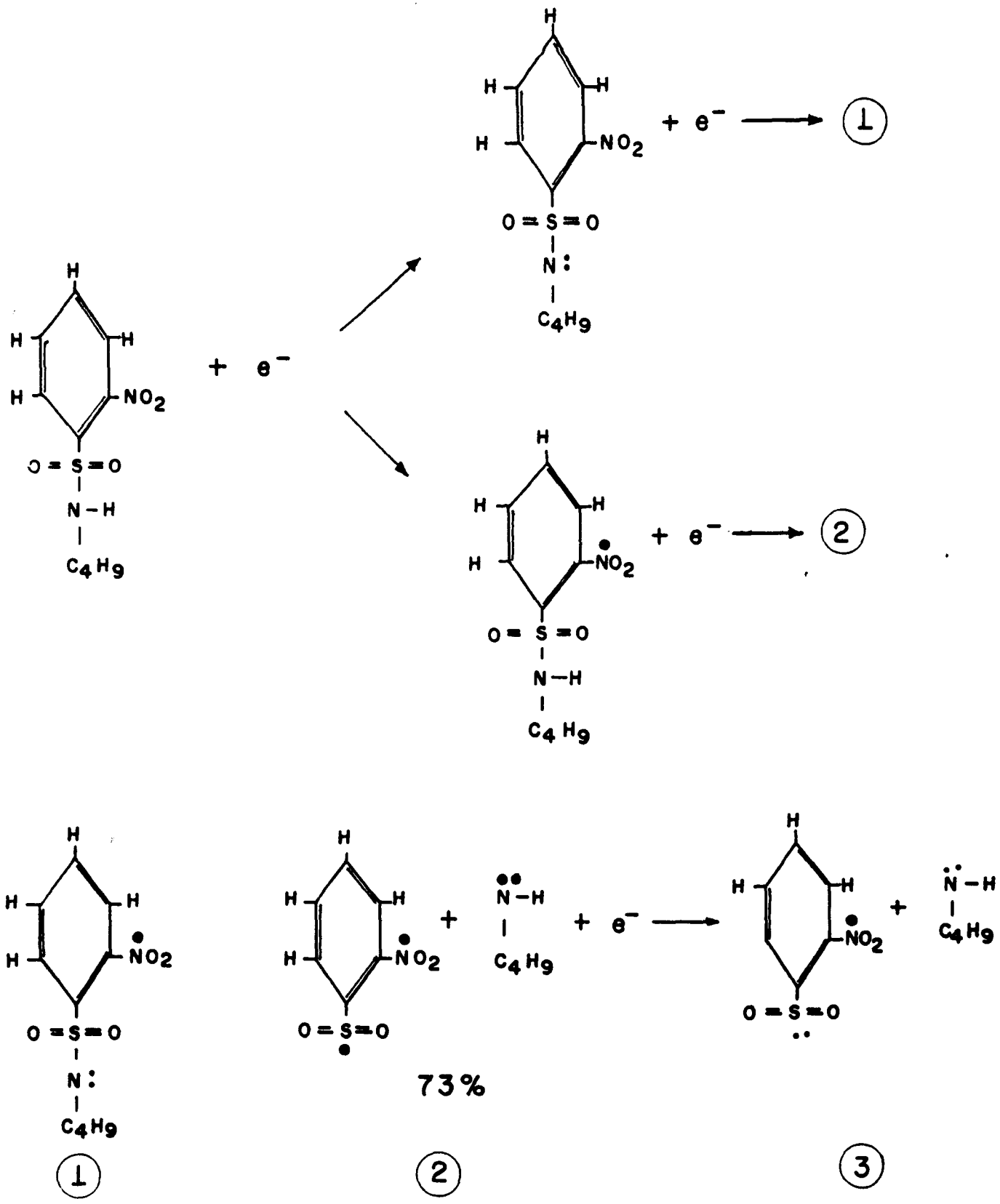


Fig.V.3. Sequência de reação para o composto orto-butilamida no primeiro e segundo potencial.

V.3 - Para-di-butilamida

Estas espécies, quando eletrolisadas nos dois potenciais, apresentam comportamentos distintos. Por **GLC**, *observa-se que após a segunda transferência de carga, a clivagem da ligação* **S-N** *ocorre em grande porcentagem das moléculas, podendo um hidrogênio ligar-se ao produto sulfinato formado.*

Ao contrário dos compostos anteriores, o para-di-butilamida, quando eletrolisado no primeiro potencial, apresenta um intenso sinal de **EPR** *caracterizado pela interação do radical mais densamente localizado no grupo nitro, com os hidrogênios do anel e um nitrogênio secundário. Esta diferença é ocasionada pela existência de ligações estáveis e, porisso, pouco modificadas pela presença do enxofre. Assim, quando a primeira transferência de carga é efetuada, o elétron adicional é captado pelo anel.*

O espectro de **EPR** *obtido no segundo potencial mostra desdobramentos que correspondem à interação do elétron desemparelhado, mais densamente localizado sobre o grupo nitro, com cinco hidrogênios, confirmando resultados de* **GLC**, *onde verifica-se a quebra da ligação* **S-N** *e a presença de um hidrogênio extra, ligado ao produto sulfinato.*

A espécie formada contendo a cadeia di-butilamida não apresenta paramagnetismo por causa do emparelhamento da segunda carga adicionada ao elétron do nitrogênio secundário.

A mudança verificada nas constantes hiperfinas, quando a amostra de para-dibutil é eletrolisada no segundo potencial , evidencia a ausência das duas cadeias alifáticas, que exerciam o efeito de minimizar a densidade de spin sobre o nitrogênio a elas ligado. E, por consequência, há um aumento na densidade de spin no anel.

Apesar da para-butilamida possuir apenas uma cadeia alifática, a presença do elétron adicional no nitrogênio do grupo amina exerce maior efeito eletro-repulsivo do que as duas butilas, provocando um aumento na densidade de spin no anel. Isto é enfatizado por maiores constantes hiperfinas na para-butilamida no segundo potencial . A figura V.4 ilustra esta análise.

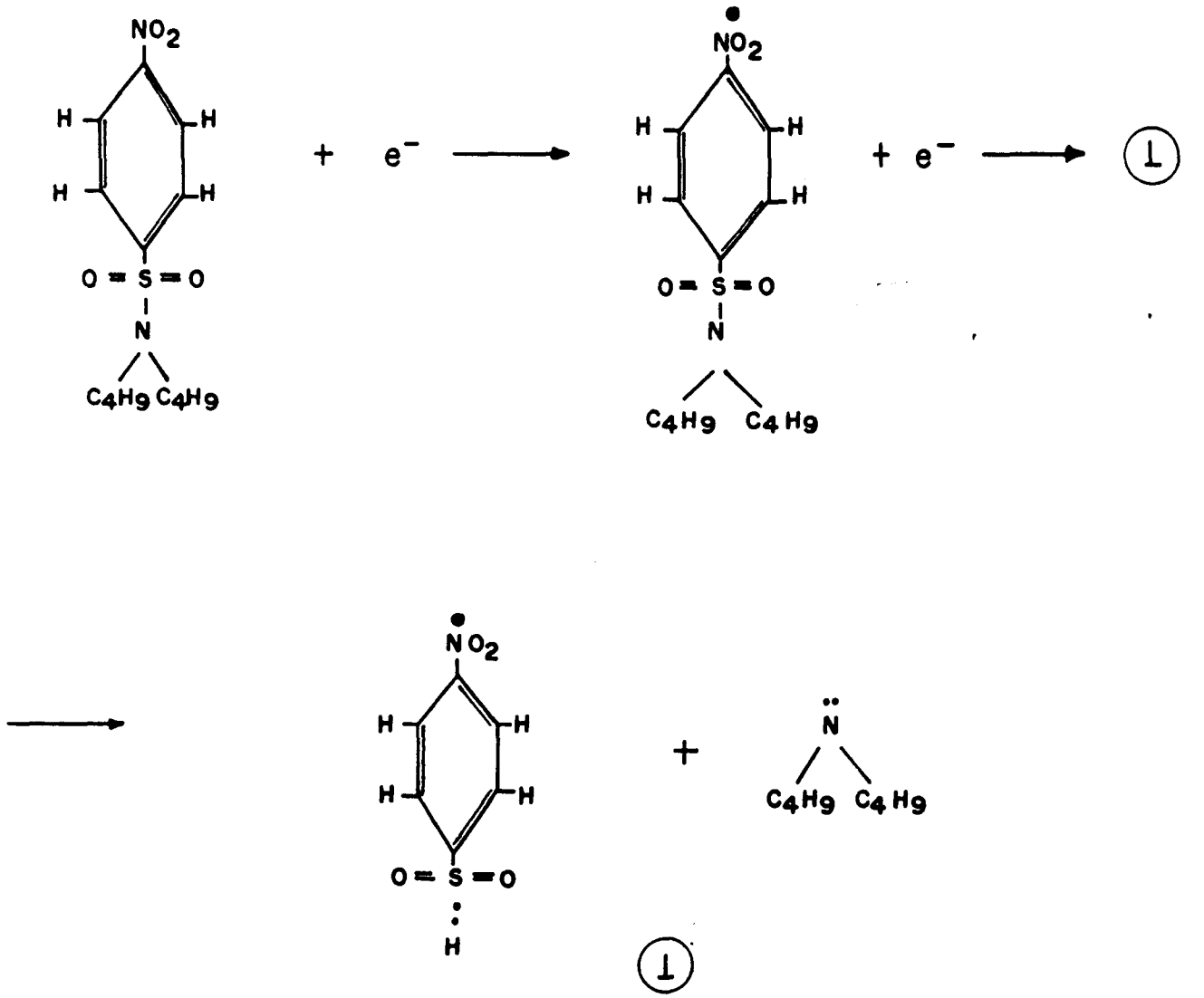


Fig.V.4. Sequência de reação para o composto para-di-butilamida após eletrólise no primeiro e segundo potencial.

C A P Í T U L O VI

CONCLUSÕES

Dados resultantes da análise dos espectros de **EPR**, em conjunto com os oferecidos por outras técnicas, tais como: determinação dos potenciais de eletrólise (**Voltametria Cíclica**), identificação dos produtos formados após eletrólise (**GLC**) e o número de elétrons transferidos (**Coulometria**), foram essenciais na elucidação de grande parte dos mecanismos de reação .

Podemos aglutinar grande parte do que foi discutido no capítulo anterior e derivar as seguintes conclusões :

1- Verifica-se a saída de um átomo de hidrogênio ao invés de um próton da ligação **N-H**, no primeiro potencial.

2- Em todas as anilidas observa-se a rápida ruptura da ligação **N-H**.

3- Dois comportamentos são observados para cada isômero butilamida, no primeiro potencial, que consistem da ruptura ou não da ligação **N-H**.

4- Os grupos substituintes e a posição do grupo nitro no anel determinam as diferentes velocidades de quebra da ligação **N-H**, na seguinte ordem : para, meta e orto-anilida, para, meta e orto-butilamida, sendo a primeira delas a mais veloz.

5- A segunda carga gera espécies paramagnéticas ou promove a clivagem da ligação **S-N** em moléculas cuja ligação **N-H** fora, ou não, rompida, respectivamente.

6- O posicionamento do grupo nitro no anel é o fator predominante na determinação das constantes hiperfinas em espécies que possuem o mesmo grupo substituinte, para o mesmo potencial [21—22].

7- Em especies com diferentes grupos substituintes não apenas o grupo nitro mas tambem a presença de carga adicional no nitrogênio ao grupo amina e as caracteristicas distintas dos grupos substituintes, são fatores que determinam essas constantes.

Queremos registrar a importância de se ter uma célula de eletrólise instalada diretamente na cavidade do espectrômetro o que permitiria o completo monitoramento do espectro de **EPR** com o tempo de eletrólise, o que seria de muito interesse no estudo de compostos tão instáveis como no caso das anilidas.

E por fim, devido à importância do grupo protetor mencionada no primeiro capítulo, propomos a realização de um estudo semelhante em compostos onde os grupos substituintes sejam aminoácidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. " *Biophysical Chemistry* " - *Vol. II*

   Ed. by W. H. Freeman and Company

   D. R. Cantor, P. R. Schimmel

2. " *Free Radicals In Biology* " - *Vol. I- Chapter 3*

   Ed. by William A. Pryor, Academic Press, N.Y., 1976

   D. C. Borg

3. " *Electron Spin Resonance Spectra Of Oriented Radicals* "

   National Research Council of Canada, no.8067

   J. R. Morton

4. " *Advances in Magnetic Resonance*"- *Vol. 5*

   Ed. by John S. Waugh, Academic Press, N.Y., 1977

   H. A. Farach and C. P. Poole,Jr.

5. " *Quantum Mechanics* "

   McGraw-Hill, New York, 1949

   L. I. Schiff

6. " *Principles Of Magnetic Resonance* "

   Harper & Row, New York, Evanston & London and John Weatherhill, Inc., Tokyo- 1963

   C. P. Slichter

7. " Introduction Of Magnetic Resonance "

Harper & Row, New York, 1957

A. Carrington and A. D. McLachlan

8. R. A. Frosh and M. Foley

Phys. Rev. 88 , 1337 (1952)

9. H. Zeldes, G. T. Trammel, R. Livingstone, and R. W. Holmberg

J. Chem. Phys., 32, 618 (1960)

10. " Radiation Efects - ESR and Endor Analysis "

Academic Press, New York, 1977

Harold C. Box

11. " Magnetic Resonance Of Biomolecules "

John Wiley & Sons, London, 1976

P. F. Knowles, D. Marsh, and H. W. E. Rattle

12. " Paramagnetic Resonance "

W. A. Benjamin, Inc., New York, 1962

G. E. Pake

13. " The Molecular Orbital Theory Of Conjugated Systems "

W. A. Benjamin, Inc., New York, 1966

L. Salem

14. " Estudo da Ressonância de Spin Eletrônico de Nitrobenzenosulfonamidas Reduzidas Eletroquímicamente "
VI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 28 à 30/06/88- USP-SP
M. V. B. Zanoni, N. R. Stradiotto, E. F. Koury e O. R. Nascimento

15. " Sinthetic Organic Electrochemistry "
Harper & Row, N.Y., 1972
A. J. Fry

16. " Electrochemistry " - Vol. I
John Wiley & Sons, Inc., N. York and Chapman & Hall, Ltd., London, 1951
Creighton and Koenler

17. " The Principles Of Electrochemistry "
Dover Publications, Inc., N. York, 1961
Duncan A. MacInnes

18. " Comprehensive Treatise Of Electrochemistry " - Vol. I
Plenum ed., N. York, 1980

19. " Electron Spin Resonance - A Comprehensive Treatise Of Experimental Techniques "
John Wiley & Sons, New York, 1967
C. P. Poole, Jr.

20. " Physical Methods Of Organic Chemistry " - part IV
Interscience Publishers, Inc., New York, 1960
G. K. Fraenkel

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

21. A. H. Maki and D. H. Geske

J. Am. Chem. Soc. 83, 1852 (1961)

22. A. H. Maki and D. H. Geske

J. Am. Chem. Soc. 82, 2671 (1960)