UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

ESTUDOS POR RPE DE RADICAIS
NITRÓXIDOS EM MATRIZES DIA-
MAGNÉTICAS : DETERMINAÇÃO
DOS TENSORES $\bar{g}$ E $\bar{A}$ E INTE-
RAÇÕES MAGNÉTICAS.

ANTONIO ALONSO

Dissertação apresentada ao IFQSC, para
obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador:

Marcel Tabak

Departamento de Física e Ciência dos Materiais
São Carlos - 1982

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE _____

Antonio Alonso

APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 24 DE setembro DE 1982.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. Otaciro Rangel Nascimento - Orientador
Substituto

Dr. Renê Ayres Carvalho

Dr. Roberto Luzzi

AGRADECIMENTOS

Seria difícil mencionar todas as pessoas que direta ou indiretamente me ajudaram na realização deste trabalho. Mas, dentre todos, gostaria de destacar aqueles cujas colaborações foram mais preciosas.

Ao meu orientador, o Professor Marcel Tabak, por ter acompanhado o trabalho passo a passo com sua orientação segura e o incentivo de sua amizade.

À Professora Yvone Mascarenhas pela sua preciosa colaboração nos estudos de cristalografia, pelo incentivo e amizade.

Ao Professor Otaciro R. Nascimento pela boa vontade em acompanhar o trabalho com seus ensinamentos interessantes e o apoio de sua amizade.

Ao Professor Sérgio Mascarenhas pelo seu esforço no desenvolvimento da Biofísica, propiciando maiores facilidades para o trabalho.

Aos meus colegas de laboratório: Prof. Aldo, Prof. João Rugiero, Márcio Colombo, Ignez Caracelli, Prof. Oswaldo Baffa, Prof.^a Rosemary, Heloísa e outros por colaborações, amizades e incentivos.

Ao Sanches e Isabel pela importante colaboração e amizade.

A Sra. Wilma e Sra. Cristina pela datilografia perfeita e ao Paulinho pelos desenhos.

Ao CNPq pela bolsa durante dois anos e FAPESP pela bolsa durante meio ano.

RESUMO

Os radicais nitróxidos tem sido muito utilizados em estudos de sistemas biológicos através do método de marcação de spin. Apesar do grande número de publicações sobre aplicações, o número de estudos das propriedades intrínsecas dos nitróxidos é bem reduzido. A importância de tais estudos é grande uma vez que o estudo de um sistema simples permite avaliar e interpretar os resultados dos sistemas biológicos, geralmente mais complicados.

Assim no presente trabalho estudou-se o espectro do RPE do 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil piperidinoxil (I) introduzido como impureza na sua matriz diamagnética 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil piperidina (II). Este processo de dopagem muito utilizado em física do estado sólido permitiu a determinação dos tensores $\bar{g}$ e $\bar{A}$. Os valores obtidos $g_{xx} = 2.0098$, $g_{yy} = 2.0061$, $g_{zz} = 2.0024$, e $A_{xx} = 5.3$ G, $A_{yy} = 7.0$ G, $A_{zz} = 35.0$ G, encontram-se dentro do esperado sendo que o valor de $g_o = 2.0061$ e $A_o = 15.8$ G evidencia a interação do fragmento N-O com ponte de hidrogênio (de hidroxila na posição 4 de uma molécula vizinha). A existência de dois centros paramagnéticos inequivalentes é interpretada como devido a presença de duas possíveis conformações do fragmento N-O. As larguras das linhas de RPE observadas são grandes e em certas orientações do campo magnético ocorre o desdobramento da transição eletrônica num dubleto devido a interação com o hidrogênio da hidroxila que faz ponte com o N-O.

A temperatura de cerca de -140°C é observada uma mudança sensível nos espectros de RPE evidenciando a desapareição da estrutura hiperfina na região de A_{xx} e A_{yy} . Esta mudança está relacionada com o congelamento da rotação dos grupos metila afetando assim a interação dos protons destes grupos com o eletron do fragmento N-O. O sistema estudado parece ser extremamente interessante do ponto de vista do estudo de influência de protons na relaxação eletrônica do radical nitróxido. É evidenciada a forte dependência das propriedades paramagnéticas do nitróxido em relação à estrutura da vizinhança do fragmento N-O.

ABSTRACT

Nitroxide radicals are being used in many studies of biological systems through the spin label method. Despite the great number of publications involving the application of nitroxides only a reduced number of works about nitroxides themselves is known. These studies are important because the knowledge of the properties of simple systems could be used in the interpretation of results in biological systems, normally more complicated.

In the present work the EPR spectra of 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl piperidine-1 oxyl (I) introduced as impurity in the diamagnetic matrix of 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl piperidine (II) were studied. This process commonly used in solid state physics made it possible the determination of the $\bar{g}$ and $\bar{A}$ tensors. The values obtained: $g_{xx} = 2.0098$, $g_{yy} = 2.0061$, $g_{zz} = 2.0024$, $A_{xx} = 5.3G$, $A_{yy} = 7.0G$, $A_{zz} = 35.0G$ are typical for nitroxides. The mean values $g_o = 2.0061$ and $A_o = 15.8G$ are consistent with the presence of hydrogen bond to the N-O fragment (this bond is made with the proton of a hydroxyl in position 4 of a neighbour molecule). The existence of two magnetically inequivalent centers is interpreted so that two different conformations for the N-O fragment are possible.

The linewidths of the EPR lines are quite

great and for some orientations of the magnetic field a splitting of the electronic transition into a doublet occurs. This splitting is due to the interaction of the electron in the N-O fragment with the hydroxyl hydrogen which is bonded to the nitroxide group.

At a temperature around -140°C a change in the EPR spectra is observed, when the hyperfine nitrogen structure in the region of A_x and A_y disappears. This change is related to the freezing of the rotation of the methyl groups affecting the interaction of the protons of these groups with the electron in the N-O.

The system studied in the present work seems to be very interesting from the point of view of the influence of the protons in the electronic relaxation in the nitroxide radical. In this context the strong dependency of the properties of the nitroxide relative to the structure of the neighbouring of the N-O fragment becomes evident.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1 - O MÉTODO DE MARCAGEM DE SPIN

1. Introdução	1
2. O sinal de RPE dos nitroxidos	2
3. Análise dos espectros de amostras diluídas	15

CAPÍTULO 2 - DETERMINAÇÃO DOS TENSORES $\bar{g}$ e $\bar{A}$

1. Dependência angular do fator-g	25
2. Determinação do tensor $\bar{g}$	29
3. Determinação do tensor $\bar{A}$	35

CAPÍTULO 3 - INTERAÇÃO DE SPINS

1. Interação dipolar	39
2. Interação de intercâmbio	42

CAPÍTULO 4 - MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

1. Introdução	44
2. Preparação das amostras	45
3. Cristalografia	46
4. Medidas de RPE no monocristal dopado	48
5. Medidas de RPE em policristal e solução	49
6. Tratamento de dados de RPE	50

CAPÍTULO 5 - RESULTADOS

1. Cristalografia	51
2. Medidas de RPE no monocristal dopado	79
3. Espectro de $p\bar{o}$	81
4. Espectro da solução diluída	81

5. Espectro da solução congelada	81
6. Transição $\Delta M = 2$	84
7. Medidas a baixa temperatura	84

CAPÍTULO 6 - DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

1. Determinação dos tensores $\bar{g}$ e $\bar{A}$	97
2. Interações magnéticas	101
3. Conclusões	108

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	110
----------------------------------	-----

APÊNDICE A	112
------------------	-----

APÊNDICE B	113
------------------	-----

CAPÍTULO 1

O MÉTODO DE MARCADORES DE SPIN

1. INTRODUÇÃO

A maioria dos sistemas biológicos são diamagnéticos e assim não produzem sinais de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE). Um recurso para se estudar estes sistemas através da técnica de RPE é utilizando o método de marcadores de spins.

O marcador de spin é uma molécula orgânica portadora de um radical livre paramagnético. É importante que o radical seja estável nas condições de pH, temperatura e concentração salina normalmente encontradas nos sistemas biológicos.

Estes marcadores de spins, uma vez introduzidos nos sistemas biológicos dão informações sobre o meio em que se encontram. Seu sinal de RPE, de interpretação relativamente fácil é sensível à polaridade, viscosidade, acidez, estrutura e ordem do meio e também depende de possíveis restrições de seu movimento.

Uma classe de marcador de spin muito utilizada nos últimos anos é a do radical nitróxido. Isto se deve à estabilidade destes radicais e numerosas possibilidades de reações químicas sem o envolvimento do elemento paramagnético.

A estrutura química do radical nitróxido é dada pela fórmula química geral mostrada na figura 1.a.

O sinal de RPE é produzido pelo elétron desemparelhado da ligação N-O. Há uma probabilidade de 80 a 90% da presença do elétron no orbital $2p\pi$ do átomo de nitrogênio (figura 6). O radical pode ser ligado a uma molécula maior através de R_1 e R_2 , formando assim os diversos marcadores de spins de radicais nitróxidos.

Há duas maneiras de inserção do radical no sistema de estudo. A primeira seria através de uma ligação química covalente em que o radical fica fortemente preso às moléculas do sistema. Este processo é chamado de marcagem de spin. Um exemplo deste tipo de ligação é o marcador maleimida (figura 1.b) que é muito usado na marcagem de mioglobinas e hemoglobinas. Uma segunda maneira seria simplesmente difundir o radical no sistema de estudo. **Aqui** o marcador tem maior liberdade de movimento e pode ser considerado uma sonda de spin. O marcador tempol (figura 1.c) é um marcador típico usado neste processo.

O desenvolvimento da química dos radicais nitróxidos é a base para a técnica de marcador de spin que é muito utilizada em físico-química e biologia molecular.

2. O SINAL DE RPE DOS NITRÓXIDOS

Quando um dipolo magnético é colocado na presença de um campo magnético sua tendência é ficar paralelo à direção do campo. Esta é a orientação de mínima energia para um momento magnético em um campo magnético. A energia magnéti

Fig.1: a) fórmula química do nitróxido, b) marcador maleimida, c) marcador tempo.

Fig.2: Cones representando as posições do momento magnético do eletrão; a) $S_z = \frac{1}{2}$; b) $S_z = -\frac{1}{2}$

ca é dada por:

$$E = \vec{\mu} \cdot \vec{H}$$

onde $\vec{\mu}$ é o vetor momento magnético (erg/gauss) e $\vec{H}$ é o vetor campo magnético (gauss).

As propriedades fundamentais de um elétron são: a sua carga, massa, momentum angular intrínseco (spin) e seu momento magnético.

A componente do vetor de spin $\vec{S}$ ao longo de uma direção z, especificada por um experimento, pode assumir somente os valores $S_z = m_s h$, onde m_s é o número quântico de spin. Para um elétron em que $S = 1/2$, o número de valores que m_s pode assumir é igual a $(2S+1) = 2$ e os valores são $m_s = -1/2, 1/2$.

O momento magnético do elétron depende de seu momentum angular intrínseco $\vec{S}$ com a seguinte expressão

$$\vec{\mu} = - \frac{g \beta \vec{S}}{h} \quad ; \quad \beta = \frac{e h}{2mc}$$

onde g é o fator - g de Landé e $g = 2,0023$ para o elétron livre; β é o magneton de Bohr do elétron que tem o valor $0,92732 \times 10^{-20}$ erg/gauss.

Na presença de um campo magnético $\vec{H}_0$, o vetor momento magnético eletrônico só pode assumir as orientações que estão representadas na figura 2 por dois cones e o seu movimento é de precessão em torno de $\vec{H}_0$ com a frequência angular de Larmor dada por:

$$\vec{\omega}_0 = g \left(\frac{e}{2mc} \right) \vec{H}_0$$

Cada cone representa um nível diferente de en
er
gia:

$$E = g \beta H_0 \frac{S_z}{h} = g \beta H_0 m_s = \pm \frac{1}{2} g \beta H_0$$

O nível de menor energia (estado fundamental) é aquele em que a projeção do spin, S_z , está no sen
tido contrário ao campo e normalmente tem a maior população de spin.

Estes dois níveis de energia que aparecem com a aplicação do campo são chamados de "níveis de Zeeman". A se
paração entre eles é proporcional ao campo como ilustra a figura 3, e a diferença de energia entre eles é dada por:

$$\Delta E = g \beta H_0$$

A ressonância ocorre quando se excita o sistema magnético de modo a induzir transições do nível de energia mais baixo para o de energia mais alto. Isto ocorre quando se aplica um quantum de energia ($h\nu_0$) igual à diferença de energia entre os níveis (ΔE).

→ Esta energia é fornecida por um campo magnético de microonda variável dado por $2H_1 \cos 2\pi\nu_0 t$, que, oscilando perpendicularmente a $\vec{H}_0$ no mesmo sentido e com a mesma frequência angular da precessão do momento magnético eletrônico exerce um acoplamento com ele causando a in
versão da orientação da componente S_z em relação ao campo. Isto está ilustrado na figura 4. A frequência ν_0 em que a ressonância ocorre é chamada frequência de ressonância e para os experimentos de RPE estas frequências estão situadas

Fig.3: Níveis de Zeeman em função do campo magnético para um único eletrôn

Fig.4: Diagrama vetorial ilustrando a transição de spin.

na região das frequências de microondas.

Nos radicais nitróxidos o momento magnético do elêtron desemparelhado não interage somente com o campo magnético externo mas também com o momento magnético nuclear do nitrogênio vizinho. Esta interação, chamada de interação hiperfina, produz outros desdobramentos dos níveis.

O nitrogênio tem spin nuclear $I = 1$, por isso cada nível resulta em três devido aos três valores permitidos do número quântico de spin nuclear ($m_I = -1, 0, 1$). Veja a figura 5.

Quando existe interação hiperfina a condição de ressonância se transforma em:

$$h\nu_0 = g \beta H_0 + \frac{1}{2} A m_I$$

onde A é a constante de desdobramento hiperfino (erg).

A condição de ressonância é satisfeita para três valores do campo, dando origem ao espectro de três linhas de ressonância.

O fator-g define a posição da linha central em relação ao campo e o desdobramento hiperfino A pode ser representado no espectro como a distância em gauss entre duas linhas adjacentes.

Na ausência do campo magnético os spins da amostra estão aleatoriamente orientados e a magnetização $\vec{M}$, definida como o vetor soma dos momentos magnéticos eletrônicos, é nula. O campo polariza os spins, criando um novo equilíbrio onde há uma magnetização $\vec{M}_{z_0}$ alinhada a $\vec{H}_0$ e proporcional a n_0 que é a diferença de população entre os níveis no estado de equilíbrio.

Fig.5: Níveis de Zeeman do radical nitróxido ($S=\frac{1}{2}$ e $I = 1$) e ilustração da ressonância.

Fig.6: a) Os eixos principais (x, y, z) dos tensores $\bar{g}$ e $\bar{A}$, b) Ilustração da interação do eletrão com o meio polar

O campo de microonda perturba o sistema de spin podendo deslocá-lo do equilíbrio, criando uma pequena magnetização transversal (M_x, M_y) e mudando $\vec{M}_{z0}$ para um valor $\vec{M}_z$.

No retorno ao equilíbrio $\vec{M}_z$ relaxa para $\vec{M}_{z0}$ com uma constante de tempo intrínseca característica T_1 da ordem de 10^{-6} s chamada relaxação longitudinal ou spin-rede. Neste processo de relaxação os spins eletrônicos do nível de energia mais alto, liberam energia para graus de liberdade de todo sistema molecular, usualmente chamado a rede. Para que isto ocorra eficientemente é necessário que a frequência de vibração da rede seja tal que possa receber a energia doada pelo spin.

Ao mesmo tempo a magnetização transversal relaxa para zero com a constante de tempo T_2 da ordem de 10^{-8} s chamada relaxação transversal ou spin-spin. Este processo de relaxação não envolve troca de energia com a rede e pode ser visto como uma perda de coerência entre os momentos magnéticos ou um aumento de entropia no sistema de spin.

O comportamento da relaxação pode ser descrito pelas equações fenomenológicas de Bloch.

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1}$$

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2}$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2}$$

Uma propriedade importante dos radicais nitróxidos é a anisotropia de fator-g e de desdobramento hiperfino.

Fig.7: Espectro de $p\tilde{o}$ (distribuição aleatória) e os espectros com o campo magnético ao longo dos eixos principais.

Estas anisotropias são representadas pelos tensores de 2ª ordem $\bar{g}$ e $\bar{A}$ que têm seus eixos principais orientados na molécula da seguinte forma: o eixo x normalmente coincide com a direção da ligação N-O, o eixo z está ao longo do orbital $2p\pi$ e o eixo y perpendicular a esses dois eixos. Veja a figura 6.a. Os eixos principais dos tensores $\bar{g}$ e $\bar{A}$ normalmente coincidem, porém, esta coincidência não é obrigatória.

O estudo destas anisotropias é feito usando monocristais dopados com uma pequena quantidade do radical, onde se pode tirar os espectros de variação angular do campo em três planos perpendiculares e onde se conhece o sistema de coordenada molecular.

Quando o campo está paralelo ao eixo z um grande desdobramento hiperfino $A_{zz} \approx 32G$ é observado (veja a figura 7) e um desdobramento menor na direção de x e y: $A_{xx} \approx A_{yy} \approx 6G$. Ao mesmo tempo a posição da linha central varia com os valores de g ($g_{zz} \approx 2,0027$; $g_{yy} \approx 2,0060$; $g_{xx} \approx 2,0090$). O espectro de pó tem a forma em que aparecem as contribuições de todas as orientações possíveis.

Se os cristais forem dissolvidos estas anisotropias desaparecem devido ao movimento rápido de rotação do radical em solução produzindo os valores médios isotrópicos: $A_o = \frac{1}{3} (A_{xx} + A_{yy} + A_{zz})$ e $g_o = \frac{1}{3} (g_{xx} + g_{yy} + g_{zz})$.

No entanto, se o movimento do radical é anisotrópico estas anisotropias não desaparecem completamente e assim é possível obter informações sobre a ordem do radical no sistema.

Estes resultados podem ser descritos quantitativamente em termos da hamiltoniana de spin:

$$\mathcal{H} = \beta \vec{H} \vec{g} \vec{S} + \vec{I} \vec{A} \vec{S}$$

onde $\vec{g}$ e $\vec{A}$ são tensores, $\vec{S}$ é o operador de spin do elétron e $\vec{I}$ é o operador de spin nuclear.

O sucesso e a importância da técnica de marcadores de spin baseiam-se no fato de que pequenas mudanças das características do meio circundante, tal como polaridade, viscosidade ou estrutura podem causar efeitos dramáticos na forma do sinal.

Para a maioria dos marcadores de spins o desdobramento hiperfino varia de 13 a 17G com a polaridade do solvente. Isto porque os solventes polares estabilizam a forma dipolar do marcador. Veja a situação (B) da figura 6.b.

Desde que o desdobramento hiperfino aumenta com a densidade de spin próxima do nitrogênio, ao aumentar as contribuições para a forma polar aumenta-se o valor do desdobramento. Mas efeitos de movimento também contribuem para o valor do desdobramento e isto limita as possibilidades de medida da polaridade do solvente através do valor do desdobramento.

No experimento de RPE, o campo magnético que atua sobre o elétron é dado por:

$$\vec{H} = \vec{H}_0 + \vec{H}_m \cos w_m t + \vec{H}_\ell^z(t) + \Delta \vec{H}_z + 2\vec{H}_1 \cos wt$$

onde H_0 é o campo do eletroímã, $H_m \cos w_m t$ é o campo de modulação instrumental, $H_\ell^z(t)$ é o campo local devido aos momentos magnéticos vizinhos e ΔH_z é o incremento instrumental de varredura do campo.

Quando o módulo do campo de microonda H_1 é aumen

tado gradualmente (até $\sim 0,3G$) a diferença de população entre os níveis de energia diminuindo para zero. Os mecanismos de relaxação não são suficientes para liberar a energia absorvida e o sistema de spin é parcialmente ou totalmente saturado.

Normalmente se usa um pequeno campo H_1 ($\sim 0,01G$) onde o sistema alcança um estado de equilíbrio estável em que a diferença de população n está próxima de seu valor no estado de equilíbrio n_0 . Nesta situação de não-saturação os mecanismos de relaxação são bastante eficazes. Há pouca ou nenhuma mudança de energia no sistema de spin. A intensidade do sinal é proporcional a H_1 e por isso esse tipo de experimento é chamado de experimento de resposta linear.

No estudo de amostras em solução é conveniente definir o parâmetro tempo de correlação τ_c como o tempo de reorientação da principal componente de movimento do marcador.

Se um marcador está com seu orbital $2p\pi$ paralelo a H_0 a um dado tempo t_0 e depois perpendicular a H_0 a $t_0 + \tau_c$ devido a reorientação molecular, então o valor do desdobramento hiperfino variou entre duas linhas de ressonância distantes de Δ_a em unidades de frequência. Em um meio isotrópico para movimento rápido em que $\tau_c \ll 1/\Delta_a \sim 10^{-7}s$, um mesmo marcador contribui para estas duas linhas de ressonância nesse intervalo de tempo. Com isto as anisotropias do desdobramento hiperfino ficam promediadas e o espectro é constituído de três linhas finas e igualmente intensas. Para movimentos mais lentos em que $\tau_c \geq 1/\Delta_a$ ficam limitadas as possibilidades de um mesmo marcador contribuir para estas duas linhas de ressonância e começa a aparecer no espectro os efeitos da anisotropia fazendo com que as linhas

do espectro se alarguem. Depois quando τ_c aumenta ainda mais o espectro aproxima-se assintoticamente do espectro de pó originado de uma distribuição aleatória totalmente imobilizada.

Em conclusão o sinal de resposta linear é bastante insensível a movimentos mais lentos que $1/\Delta_a$. Para esta região dos valores do tempo de correlação ($\tau_c > 10^{-7}$ s) foram desenvolvidas as técnicas de resposta não linear, principalmente com os trabalhos pioneiros de Hyde, Dalton e McConnell^(1,2,3).

O fato físico importante neste tipo de experimento é que sob condições de saturação o sistema é sensível à velocidade de passagem do campo pelo seu valor de ressonância.

Para um marcador de spin de dada orientação esta velocidade de passagem depende da amplitude e frequência do campo de modulação:

$$\frac{dH}{dt} \propto \omega_m H_m$$

Devido a reorientação molecular o campo local $H_\ell^z(t)$ varia com o tempo funcionando como modulação do campo e fazendo o campo passar pelo seu valor de ressonância.

$$\frac{dH_\ell^z}{dt} \propto \frac{1}{\tau_c} \cdot H_\ell^z$$

Desde que o sistema de spin perde toda memória no tempo de relaxação spin-rede T_1 , este tipo de experimento depende desta passagem do campo sempre que $\tau_c > T_1$.

Existem outros fatores que influenciam o espectro:

- a concentração do marcador. Acima de 5% ocorre a intera
ção spin-spin;
- o tipo de molécula portadora do radical. A orientação do
orbital $2p\pi$ em relação ao eixo molecular longo quando exis
te um tal eixo;
- a geometria global da amostra. Pode ser planar quando obti
da por pressão do material entre placas de quartzo, cilín
dricas quando obtidas em capilares e isotrópica quando sim
plesmente em solução não orientada.

3. ANÁLISE DOS ESPECTROS DE AMOSTRAS DILUIDAS

Em amostras diluídas o tempo de correlação τ_c é quase sempre o parâmetro mais importante. Neste tipo de análise é conveniente distinguir três regiões de valores de τ_c .

A região de movimento rápido para $\tau_c < 10^{-9}$ s, de movimento intermediário para 10^{-9} s $< \tau_c < 10^{-7}$ s, e de movi
mento lento para $\tau_c > 10^{-7}$ s.

A aplicação da técnica de marcadores de spin no estudo de sistemas biológicos em solução permite geralmente, obter informações sobre o movimento do marcador no sistema. A partir destas informações se pode estudar a dinâmica, es
trutura e ordem dos sistemas.

Na análise dos espectros de líquidos anisotrôpi
cos muitas vezes é preciso fazer uma simulação dos espec
tros para se obter informações mais detalhadas. Estas simu
lações dos espectros envolvem cálculos bastante extensos e

considerações teóricas no sentido de aproximar os resultados. Contudo, existem maneiras de se obter informações através de cálculos mais simples.

a) Região de movimento rápido: $\tau_c < 10^{-9}$ s

Esta é a região dos valores de τ_c onde os espectros de resposta linear mostram a melhor sensibilidade.

Em amostras diluídas, devido ao efeito de movimento, a hamiltoniana de spin tem uma dependência do tempo e podemos escrevê-la como:

$$\mathcal{H}(t) = \overline{\mathcal{H}(t)} + [\mathcal{H}(t) - \overline{\mathcal{H}(t)}] = \mathcal{H}_{ef} + \mathcal{H}_1(t)$$

isto é, um valor médio no tempo somado com o desvio da média. Isto ainda pode ser escrito como a soma de uma hamiltoniana efetiva e outra parte dependente do tempo representada por $\mathcal{H}_1(t)$. Para movimento rápido $\mathcal{H}_1(t)$ é pequeno resultando na condição que $|\mathcal{H}_1(t)| \cdot \tau_c \ll 1$. Assim a teoria da perturbação dependente do tempo pode ser aplicada e a posição das linhas é determinada a partir dos autovalores da hamiltoniana efetiva.

Em amostras planares orientadas, muitas vezes existe um movimento preferencial em torno de um eixo de simetria z' . O desdobramento hiperfino depende de β , o ângulo entre z' e H_0 .

$$A = (A_{||}^2 \cos^2 \beta + A_{\perp}^2 \sin^2 \beta)^{1/2}$$

$A_{||}$ e $A_{\perp}$ são medidos nos espectros, com o campo H_0

na direção paralela e perpendicular a z' . Veja figura 8.

A partir de medidas diretas nos espectros dos parâmetros $S_{||}$ e $A_{||}$ se pode avaliar a hamiltoniana para $\beta = 0^\circ$,

$$\mathcal{H}_{||} = 3 H_0 g_{||} S_z + A_{||} S_z M$$

onde M é o número quântico de spin $(-1, 0, +1)$.

O mesmo pode ser feito para avaliar $\mathcal{H}_{\perp}$ com $\beta = 90^\circ$.

A matriz de ordem $||S_{ij}||$ definida por Saupe⁽⁴⁾ é habitualmente usada para descrever a orientação dos eixos principais x, y, z em relação a z' .

$$S_{ii} = S_i = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta_i - 1) \quad i = 1, 2, 3$$

$$\cos \theta_1 = \vec{x} \cdot \vec{z}', \quad \cos \theta_2 = \vec{y} \cdot \vec{z}'$$

$$\text{e } \cos \theta_3 = \vec{z} \cdot \vec{z}', \quad \sum_{i=1}^3 S_i = 0$$

O conhecimento de $A_{||}$ e $A_{\perp}$ permite uma pré-avaliação do parâmetro de ordem S_3 .

$$S_3 = \frac{A_{||} - A_{\perp}}{A_{zz} - \frac{1}{2}(A_{xx} + A_{yy})} \sim \frac{a}{a'}; \quad a' = \frac{1}{3}(A_{||} + 2A_{\perp})$$

o fator $\frac{a}{a'}$ é uma correção para efeitos de polaridade.

Ambos S_3 e $A_{||}$ são usados para caracterizar bicamadas lipídicas, vesículas de membranas e são sensíveis a transições de fase em cristais líquidos.

Se o meio é isotrópico, τ_c pode ser avaliado pela lei de Stokes.

Fig.8: Espectros de amostras orientadas. a) O campo está na direção do eixo de simetria, b) perpendicular, c) amostra de geometria cilíndrica.

Fig.9: Definição de parâmetros usados para determinar T_c . A linha contínua é o espectro parcialmente imobilizado e a linha tracejada é o espectro totalmente i mobilizado.

$$\tau_c = \eta \frac{4/3 \pi r^3}{KT}$$

onde " η " é a viscosidade do meio e " r " é o raio molecular, assumindo forma esférica.

Como existem outras maneiras de avaliar τ_c , pode-se usá-lo nessa expressão para calcular a viscosidade lo cal ou o raio molecular.

Nesta região de movimento rápido, τ_c pode ser ob tido da expressão para o tempo de relaxação spin-spin em termos do número quântico de spin nuclear⁽⁵⁾.

$$\frac{1}{T_2(M)} = A + B M + C M^2$$

onde

$$B = \frac{4}{15} b (\Delta\gamma) H_o \cdot \tau_c = B' \cdot \tau_c$$

$$C = \frac{1}{8} b^2 \cdot \tau_c = C' \cdot \tau_c$$

$$b = \frac{4}{3} \pi (A_{||} - A_{\perp})$$

$$\Delta\gamma = \frac{\beta}{h} g_{zz} - \frac{1}{2} (g_{xx} - g_{yy})$$

Substituindo $M = 0$ se obtém que a largura da li nha central é igual ao parâmetro A .

$$\frac{1}{T_2(0)} = A$$

Como B e C são funções de τ_c pode-se escrever:

$$\frac{1}{T_2(-1)} = A + (-B' + C') \cdot \tau_c$$

$$\frac{1}{T_2(-1)} - \frac{1}{T_2(0)} = (-B' + C') \cdot \tau_c$$

$$\frac{T_2(0)}{T_2(-1)} - \frac{T_2(0)}{T_2(0)} = \frac{T_2(0)}{T_2(-1)} - 1 = T_2(0) \cdot (-B' + C') \cdot \tau_c$$

$$\tau_c = \frac{1}{-B' + C'} \cdot \frac{1}{T_2(0)} \frac{T_2(0)}{T_2(-1)} - 1$$

Considerando que a área da curva de absorção, da da pelo produto da intensidade da linha pelo quadrado da largura da linha é constante, pode-se chegar a uma expressão mais conveniente para τ_c .

$$h(M) \cdot (\Delta H)^2 = \underline{cte}$$

$$h(M) \cdot \left(\frac{1}{T_2(M)}\right)^2 = \underline{cte}$$

$$\frac{1}{T_2(M)} = \sqrt{\frac{cte}{h(M)}}$$

$$\frac{1/T_2(-1)}{1/T_2(0)} = \frac{T_2(0)}{T_2(-1)} = \sqrt{\frac{h(0)}{h(-1)}}$$

$$\tau_c = \frac{1}{-B' + C'} \cdot \Delta H(0) \cdot \sqrt{\frac{h(0)}{h(-1)}} - 1$$

onde $(-B' + C')^{-1} = 6,5 \times 10^{-10}$.

b) Região de movimento intermediário: $10^{-9} \text{ s} < \tau_c < 10^{-7} \text{ s}$

Para movimento mais lento as oscilações no valor

da hamiltoniana são maiores. $|\psi_1(t)| \cdot \tau_c \sim 1$ e a teoria da perturbação não pode mais ser aplicada.

Nesta região os espectros obtidos por simulação a apresentam uma forte dependência do modelo de reorientação escolhido. A reorientação molecular não depende somente de τ_c , mas também do tamanho relativo de soluto e solvente. Por exemplo, a difusão browniana explica satisfatoriamente o espectro de uma macromolêcula em solução aquosa, enquanto a difusão por saltos não correlacionados é mais conveniente quando soluto e solvente são de tamanhos comparáveis.

Nos espectros mais imobilizados, os marcadores que contribuem para as linhas extremas do desdobramento hiperfino são aqueles que possuem o eixo z de seus tensores paralelos a H_0 . Como consequência os desvios da simetria axial, que poderiam afetar o centro do espectro, não tem efeito sobre as extremas que podem ser ajustadas separadamente nos cálculos. Usando um modelo isotrópico de difusão browniana, se pode ter, da simulação destas extremas, informações da reorientação do eixo principal z e medidas do seu tempo de correlação, mesmo em situação anisotrópica.

Tem sido proposto vários tipos de calibração dos espectros com os valores do tempo de correlação. Nestas calibrações são assumidos modelos de reorientação e todas envolvem as posições ou larguras das linhas extremas.

Goldman, Bruno e Freed⁽⁶⁾ definiram um parâmetro S para caracterizar os espectros.

$$S = \frac{A'_z}{A_z}$$

O valor de A_z é a metade da diferença de campo magnético entre as posições das linhas extremas no espectro de total imobilização e A'_z é a mesma grandeza para movimento lento do marcador. A figura 9 mostra a definição destas grandezas.

O valor de S aumenta monotonicamente com τ_c e a simulação dos espectros fornece a seguinte fórmula empírica para τ_c .

$$\tau_c = a(1-S)^b$$

- para difusão browniana $a = 5,4 \times 10^{-10} \text{ s}$, $b = -1,36$ com erro de 3%:
- para difusão por salto $a = 2,55 \times 10^{-9} \text{ s}$, $b = 0,615$ com erro de 2%.

McCalley, Shimshick e McConnell⁽⁷⁾ utilizaram a medida do deslocamento para dentro da linha de campo alto em relação ao espectro de total imobilização. Este deslocamento está relacionado com S e funciona bem para τ_c maior que 10^{-7} s .

$$\Delta H \propto \tau_c^{-2/3} \quad \text{ou} \quad \Delta H \propto \left(\frac{T}{\eta}\right)^{2/3}$$

Um outro método de calibração, proposto por Mason e Freed⁽⁸⁾, relaciona o valor de τ_c com a mudança da largura das linhas extremas e produz uma boa estimativa de τ_c mesmo superior a 10^{-6} s .

$$\tau_c = a(W-1)^{-b} \quad ; \quad W = \frac{\Delta'_i}{\Delta i} \quad i = h, \ell$$

- para difusão livre $a = 1,31 \times 10^{-8}$, $b = 1,033$
 - para difusão browniana $a = 1,16 \times 10^{-8} \text{ s}$, $b = 0,943$
- c) Região de movimento lento: $\tau_c > 10^{-7} \text{ s}$ (9).

Nesta região o espectro de resposta linear é insensível às mudanças em τ_c , pois os espectros são do tipo bastante imobilizados. Para se obter informações do movimento molecular nesta região foi necessário desenvolver as técnicas de resposta não linear que parecem promissórias. Ainda aqui o parâmetro importante é o tempo de correlação.

Hyde e Dalton⁽¹⁾ estudaram o sistema de tempol em sec-butilbenzeno, no qual é conhecida a viscosidade em função da temperatura e τ_c pode ser calculado pela lei de Stokes. Nesse sistema foi registrado o sinal de dispersão para diferentes valores de τ_c e diferentes frequências de modulação (W_m) e observou-se que os espectros em que o produto: $W_m \cdot \tau_c = \text{constante}$, são bem semelhantes.

O que se faz neste tipo de experimento é formar espectros-modelos bem definidos para servir como espectros de referência para obter τ_c em outros sistemas através da comparação.

No estudo de Hyde e Thomas⁽¹⁰⁾ de hemoglobinas marcadas com maleimidas, a viscosidade do solvente aquoso foi mudada por adição de glicerol. De uma comparação qualitativa dos espectros com aqueles de tempol em sec-butilbenzeno houve concordância nos tempos de correlação estimados.

Este método permite obter informações da dinâmica molecular em um intervalo de reorientação de 10^{-7} s a 10^{-4} s .

O bom êxito da técnica de marcadores de spin depende da escolha das amostras, da precisão da análise dos espectros, do conhecimento das propriedades do marcador tal como seu local e tipo de ligação e seus eventuais efeitos no sistema.

Comparada com outras técnicas tem duas vantagens:

1. A sua sensibilidade. O recente avanço nos equipamentos de RPE melhorou muito o sinal em relação ao ruído.
2. Os espectros permitem o estudo do movimento em um grande intervalo de tempo de reorientação (10^{-11} s a 10^{-4} s).

Em vista disso, os marcadores de spin são um bom instrumento para estudos comparativos, especialmente em sistemas biológicos.

CAPÍTULO 2

DETERMINAÇÃO DOS TENSORES $\bar{g}$ e $\bar{A}$

No Capítulo 1 foi apresentada a hamiltoniana de spin:

$$\mathcal{H}_s = \beta \vec{H} \cdot \bar{g} \cdot \vec{S} + \vec{I} \cdot \bar{A} \cdot \vec{S}$$

onde $\bar{g}$ e $\bar{A}$ são tensores que representam a anisotropia do fator-g e do desdobramento hiperfino respectivamente. O que veremos neste capítulo é como determinar estes tensores a partir das medidas experimentais de variação angular.

1. DEPENDÊNCIA ANGULAR DO FATOR - g

Em um sistema de coordenadas cartesianas qualquer (a, b, c) o tensor $\bar{g}$ se expressa como:

$$\bar{g}_{abc} = \begin{bmatrix} g_{aa} & g_{ab} & g_{ac} \\ g_{ab} & g_{bb} & g_{bc} \\ g_{ac} & g_{bc} & g_{cc} \end{bmatrix} \quad \dots (2.1)$$

O tensor $\bar{g}$ é simétrico $g_{ij} = g_{ji}$.

Diagonalizando a matriz correspondente se obtém o mesmo tensor no sistema de eixos principais (x, y, z). A

orientação destes eixos no radical nitróxido está mostrada na fig. 6.a).

$$\bar{g}_D = \begin{bmatrix} g_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & g_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & g_{zz} \end{bmatrix} \quad \dots (2.2)$$

Existe uma matriz de transformação R que transforma o tensor $\bar{g}$ do sistema arbitrário (a, b, c) no tensor diagonal através da operação matricial:

$$\bar{g}_D = R^t \cdot \bar{g}_{abc} \cdot R \quad \dots (2.3)$$

onde R^t é a matriz transposta de R .

Esta matriz R é formada pelos cossenos diretores entre o sistema abc e o sistema dos eixos principais xyz.

$$R = \begin{bmatrix} \cos\theta_{ax} & \cos\theta_{ay} & \cos\theta_{az} \\ \cos\theta_{bx} & \cos\theta_{by} & \cos\theta_{bz} \\ \cos\theta_{cx} & \cos\theta_{cy} & \cos\theta_{cz} \end{bmatrix} \quad \dots (2.4)$$

Estes ângulos estão mostrados na fig. 10.

Estes cossenos diretores se relacionam com os elementos g_{ij} de $\bar{g}_{abc}$ através das fórmulas:

$$g_{ij} = g_{xx} \cos\theta_{ix} \cos\theta_{jx} + g_{yy} \cos\theta_{iy} \cos\theta_{jy} + g_{zz} \cos\theta_{iz} \cos\theta_{jz}$$

Fig.10: Os cossenos diretores entre o sistema arbitrário abc e o sistema de eixos principais xyz

Fig.11: A direção do campo magnético H em coordenadas esféricas.

$$g_{ii} = g_{xx} \cos^2 \theta_{ix} + g_{yy} \cos^2 \theta_{iy} + g_{zz} \cos^2 \theta_{iz} \quad \dots (2.5)$$

O efeito da matriz $\mathbb{R}$ na equação (2.3) é girar o sistema de referência até coincidir com o sistema de referência dos eixos principais.

No caso destes dois sistemas já possuírem um dos eixos em comum, $\mathbb{R}$ assume uma forma bem mais simples. Por exemplo, se o eixo "a" for coincidente ao eixo "x" o efeito de $\mathbb{R}$ seria o de fazer o sistema de referência girar um certo ângulo em torno do eixo "x" fazendo os dois sistemas coincidirem totalmente. Nesta situação particular $\mathbb{R}$ é dada por:

$$\mathbb{R}\phi_x = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\phi & \sin\phi \\ 0 & -\sin\phi & \cos\phi \end{bmatrix} \quad \dots (2.6)$$

onde $\phi_x = \theta_{by}$ e $\sin\phi = \cos\theta_{bz}$.

Do mesmo modo nas rotações em torno de "y" e "z" as formas da matriz $\mathbb{R}$ são:

$$\mathbb{R}\phi_y = \begin{bmatrix} \cos\phi & 0 & \sin\phi \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin\phi & 0 & \cos\phi \end{bmatrix} ; \mathbb{R}\phi_z = \begin{bmatrix} \cos\phi & \sin\phi & 0 \\ -\sin\phi & \cos\phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Para uma orientação genérica a matriz $\mathbb{R}$ é dada por:

$$R = R\phi_x \cdot R\phi_y \cdot R\phi_z \quad \dots (2.7)$$

2. DETERMINAÇÃO DO TENSOR $\vec{g}$

A parte da hamiltoniana de spin que depende do fator-g pode ser escrita na forma matricial como:

$$\mathcal{H} = \beta (\vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S}) \quad \dots (2.8)$$

Em relação ao sistema de referência do laboratório temos:

$$\mathcal{H} = \beta \begin{bmatrix} H_a & H_b & H_c \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g_{aa} & g_{ab} & g_{ac} \\ g_{ab} & g_{bb} & g_{bc} \\ g_{ac} & g_{bc} & g_{cc} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_a \\ S_b \\ S_c \end{bmatrix} \quad \dots (2.9)$$

A direção de quantização do spin eletrônico não é a mesma direção do campo $\vec{H}$, aliás, a anisotropia do tensor $\vec{g}$ se deve ao fato que o spin eletrônico não está exatamente orientado ao longo da direção do campo. Também há que considerar a interação do spin com o campo de microonda $\vec{H}_1$ que oscila perpendicularmente a $\vec{H}$. Considerando um sistema com uma componente na direção do vetor $\vec{H} \cdot \vec{g}$, que podemos denotar pelo vetor unitário $\vec{N}$. E as outras duas componentes perpendiculares, sendo muito menores, podem ser desprezadas nos tratamentos quantitativos. Esta aproximação é chamada de aproximação de primeira ordem⁽¹¹⁾. Dessa

forma podemos escrever:

$$\mathcal{H} = \beta |\vec{H} \cdot \vec{g}| S_N \quad \dots (2.10)$$

A energia é dada por:

$$E = \beta |\vec{H} \cdot \vec{g}| M_S = \pm \frac{1}{2} \beta |\vec{H} \cdot \vec{g}| \quad \dots (2.11)$$

É usual escrever a equação (2.11) em termos dos valores principais do tensor $\vec{g}$ e das projeções dos eixos principais na direção do campo $\vec{H}$. Denominando estas projeções por ℓ , m , n temos:

$$\vec{H} = (\ell, m, n) H \quad \dots (2.12)$$

$$\vec{g} = \begin{bmatrix} g_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & g_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & g_{zz} \end{bmatrix} \quad \dots (2.13)$$

$$\vec{H} \cdot \vec{g} = (g_{xx}\ell, g_{yy}m, g_{zz}n)H \quad \dots (2.14)$$

portanto, da equação (2.11) temos:

$$E = \pm \frac{1}{2} \beta H \sqrt{g_{xx}^2 \ell^2 + g_{yy}^2 m^2 + g_{zz}^2 n^2} = \pm \frac{1}{2} g \beta H \quad (2.15)$$

Para que haja transições entre os dois níveis de energia da equação (2.15) é necessário um quantum $h\nu$ de energia, tal que:

$$h\nu = \Delta E = g\beta H \quad \dots (2.16)$$

ou

$$H = \frac{h\nu}{g\beta} \quad \dots (2.17)$$

A equação (2.17) define a posição da linha central do espectro em relação ao campo, mas aqui "g" é anisotrópico e dado pela expressão:

$$g^2 = g_{xx}^2 \ell^2 + g_{yy}^2 m^2 + g_{zz}^2 n^2 \quad \dots (2.18)$$

Indicando a direção do vetor $\vec{H} \cdot \vec{g}$ pelo vetor unitário $\vec{N}$ e o módulo por Hg_N podemos escrever:

$$\vec{H} \cdot \vec{g} = Hg_N \vec{N} \quad \dots (2.19)$$

onde o número g_N é o momento magnético efetivo quando o spin é quantizado ao longo da direção $\vec{N}$. Dessa forma a equação (2.11) pode ser escrita como:

$$E = \pm \frac{1}{2} g_N \beta H \quad \dots (2.20)$$

A diferença de energia entre os dois níveis é igual a $g_N \beta H$ e de acordo com a equação (2.19) podemos escrever:

$$(\Delta E)^2 = g_N^2 \beta^2 H^2 = \beta^2 (\vec{H} \cdot \vec{g}) \cdot (\vec{g} \cdot \vec{H}) = \beta^2 \vec{H} \cdot \vec{g}^2 \cdot \vec{H} \quad \dots (2.21)$$

onde $\vec{g}^2$ é o quadrado do tensor $\vec{g}$.

Consideremos agora a medida ^x experimental do valor aparente de g , g_N , quando o campo $\vec{H}$ está na direção indicada na figura 11. Em relação ao sistema de eixos do laboratório, as componentes de $\vec{H}$ em coordenadas esféricas são:

$$\vec{H} = (\cos\phi\sin\theta, \sin\phi\sin\theta, \cos\theta) H \quad \dots (2.22)$$

e assim encontramos:

$$(g_N)^2 = \begin{bmatrix} \cos\phi\sin\theta & \sin\phi\sin\theta & \cos\theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} (g^2)_{aa} & (g^2)_{ab} & (g^2)_{ac} \\ (g^2)_{ab} & (g^2)_{bb} & (g^2)_{bc} \\ (g^2)_{ac} & (g^2)_{bc} & (g^2)_{cc} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos\phi\sin\theta \\ \sin\phi\sin\theta \\ \cos\theta \end{bmatrix} \quad \dots (2.23)$$

$$(g_N)^2 = \begin{bmatrix} \cos\phi\sin\theta & \sin\phi\sin\theta & \cos\theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} (g^2)_{aa}\cos\phi\sin\theta + (g^2)_{ab}\sin\phi\sin\theta + (g^2)_{ac}\cos\theta \\ (g^2)_{ab}\cos\phi\sin\theta + (g^2)_{bb}\sin\phi\sin\theta + (g^2)_{bc}\cos\theta \\ (g^2)_{ac}\cos\phi\sin\theta + (g^2)_{bc}\sin\phi\sin\theta + (g^2)_{cc}\cos\theta \end{bmatrix} \quad \dots (2.24)$$

$$\begin{aligned} (g_N)^2 = & \cos\phi\sin\theta \{ (g^2)_{aa}\cos\phi\sin\theta + (g^2)_{ab}\sin\phi\sin\theta + (g^2)_{ac}\cos\theta \} + \\ & + \sin\phi\sin\theta \{ (g^2)_{ab}\cos\phi\sin\theta + (g^2)_{bb}\sin\phi\sin\theta + (g^2)_{bc}\cos\theta \} + \\ & + \cos\theta \{ (g^2)_{ac}\cos\phi\sin\theta + (g^2)_{bc}\sin\phi\sin\theta + (g^2)_{cc}\cos\theta \} \end{aligned} \quad \dots (2.25)$$

1) Fazendo $\theta = \pi/2$ e variando ϕ obtemos a expressão que nos dá a variação angular das medidas do fator-g no plano ab.

$$g^2(\phi) = (g)_{aa}^2 \cos^2 \phi + (g)_{bb}^2 \sin^2 \phi + 2(g)_{ab}^2 \sin \phi \cos \phi$$

.... (2.26)

2) Fazendo $\phi = 0$ e variando θ obtemos a mesma expressão no plano ac.

$$g^2(\theta) = (g)_{aa}^2 \sin^2 \theta + (g)_{cc}^2 \cos^2 \theta + 2(g)_{ac}^2 \sin \theta \cos \theta$$

.... (2.27)

3) Fazendo $\phi = \pi/2$ e variando θ obtemos a mesma expressão no plano bc.

$$g^2(\theta) = (g)_{bb}^2 \sin^2 \theta + (g)_{cc}^2 \cos^2 \theta + 2(g)_{bc}^2 \sin \theta \cos \theta$$

.... (2.28)

Os valores dos elementos diagonais do tensor $(g)_{aa}^2$, $(g)_{bb}^2$ e $(g)_{cc}^2$ são o quadrado das medidas diretas do fator-g nas direções "a", "b" e "c" respectivamente. Para determinar os elementos não diagonais $(g)_{ab}^2$, $(g)_{bc}^2$ e $(g)_{ac}^2$ é necessário obter as medidas de "g" com variação angular nos planos e determinar o melhor ajuste do valor desses elementos nas equações (2.26), (2.27) e (2.28).

A figura 12 mostra a representação geométrica do fator-g no plano ab, ilustrando a função do elemento não diagonal. A figura 13 é a mesma representação na forma grá

Fig.12: Representação geométrica do fator-g no plano "ab".

Fig.13: A mesma representação da figura 12 na forma gráfica

fica do fator-g versus ângulo. Experimentalmente cada curva da figura 13 representa a variação angular das posições, em relação ao campo, da linha central do espectro.

Para definir o sinal dos elementos não diagonais foi considerado o seguinte sentido dos ângulos positivos nos planos: $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow a$.

O processo usual de determinação do tensor $\bar{g}$ é compor o tensor $\bar{g}_{abc}^2$ (no sistema de laboratório) a partir das medidas experimentais. E diagonalizando o tensor $\bar{g}_{abc}^2$, se obtêm: o quadrado dos auto-valores na diagonal do tensor $\bar{g}_D^2$ e os auto-vetores são os vetores colunas da matriz de transformação U (equação 2.3).

3. DETERMINAÇÃO DO TENSOR $\bar{A}$

A hamiltoniana de spin que representa as interações de Zeeman e hiperfina pode ser escrita na forma matricial como:

$$\mathcal{H} = \beta (\vec{H} \cdot \bar{g} \cdot \vec{S}) + \vec{S} \cdot \bar{A} \cdot \vec{I} \quad \dots (2.29)$$

As medidas experimentais do desdobramento hiperfino A , têm a dependência do fator g . No caso do fator- g ser isotrópico e o desdobramento hiperfino anisotrópico, a determinação do tensor hiperfino $\bar{A}$ envolve procedimentos análogos ao do tensor $\bar{g}$ e somente o segundo termo da equação (2.29) é usado. Entretanto, o que se encontra na maioria dos casos é a anisotropia dos dois parâmetros g e A ao mesmo tempo. Assim, no desenvolvimento teórico da determi

nação do tensor $\bar{A}$ é necessário manter as relações entre g e A .

Como o primeiro termo da equação (2.29) é muito maior que o segundo, podemos desprezar os termos de segunda ordem e reescrever a hamiltoniana como:

$$\mathcal{H} = \beta |\vec{H} \cdot \vec{g}| S_N + S_N \frac{\vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \bar{A}}{g_N H} \cdot I_N' \quad \dots (2.30)$$

O spin eletrônico é quantizado na direção do vetor $\vec{H} \cdot \vec{g}$ que é a direção de $\vec{N}$. A direção de quantização do spin nuclear é a mesma do vetor $\vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \bar{A}$, denotada na equação (2.30) por $\vec{N}'$. Assim nessa equação foi considerado apenas os efeitos de primeira ordem, ou seja, foram desprezados os efeitos das componentes dos operadores de spin que não estão na direção em que foi assumida a quantização.

A energia, com termos até primeira ordem, é dada por:

$$E = g \beta H M_S + A_{\text{exp}} M_S M_I \quad \dots (2.31)$$

onde

$$A_{\text{exp}} = \frac{1}{g_N H} \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \bar{A} \quad \dots (2.32)$$

Denotando a direção do campo pelo vetor unitário $\vec{\ell}$, podemos expressar A_{exp} na seguinte notação matricial:

$$A_{\text{exp}}^2 = \frac{1}{2} \frac{1}{g_N} \vec{\ell} \cdot \vec{g} \cdot \bar{A}^2 \cdot \vec{g} \cdot \vec{\ell} \quad \dots (2.33)$$

Para simplificar a notação podemos definir uma nova matriz K^2 .

$$\bar{K}^2 = \bar{g} \cdot \bar{A} \cdot \bar{g} \quad \dots (2.34)$$

assim,

$$A_{\text{exp}}^2 = \frac{1}{2} \frac{\vec{\ell}}{g_N} \cdot \bar{K}^2 \cdot \vec{\ell} \quad \dots (2.35)$$

Com desenvolvimento análogo ao do tensor $\bar{g}$ podemos deduzir expressões, análogas das equações (2.26), (2.27) e (2.28), que relacionam as medidas experimentais de variação angular nos planos com os elementos do tensor $\bar{K}_{abc}^2$.

$$A_{\text{exp}}^2(\phi) g^2(\phi) = (K)_{aa}^2 \cos^2 \phi + (K)_{bb}^2 \sin^2 \phi + 2(K)_{ab}^2 \sin \phi \cos \phi \quad \dots (2.36)$$

$$A_{\text{exp}}^2(\theta) g^2(\theta) = (K)_{aa}^2 \sin^2 \theta + (K)_{cc}^2 \cos^2 \theta + 2(K)_{ac}^2 \sin \theta \cos \theta \quad \dots (2.37)$$

$$A_{\text{exp}}^2(\theta) g^2(\theta) = (K)_{bb}^2 \sin^2 \theta + (K)_{cc}^2 \cos^2 \theta + 2(K)_{bc}^2 \sin \theta \cos \theta \quad \dots (2.38)$$

A medida de $A_{\text{exp}}(\theta)$ é a metade da diferença em gauss entre as posições das linhas de desdobramento hiperfino. Estas medidas de $A_{\text{exp}}(\theta)$ e $g(\theta)$ permitem a determinação do tensor $\bar{K}_{abc}^2$. E por inversão da equação (2.34) podemos determinar o tensor $\bar{A}_{abc}^2$.

$$\bar{K}_{abc}^2 = \bar{g}_{abc} \cdot \bar{A}_{abc}^2 \cdot \bar{g}_{abc} \quad \dots (2.34.a)$$

$$(\bar{g})_{abc}^{-1} \cdot \bar{K}_{abc}^2 \cdot (\bar{g})_{abc}^{-1} = (\bar{g})_{abc}^{-1} \cdot \bar{g}_{abc} \cdot \bar{A}_{abc}^2 \cdot \bar{g}_{abc} \cdot (\bar{g})_{abc}^{-1} \quad \dots (2.34.b)$$

$$\bar{A}_{abc}^2 = (g)_{abc}^{-1} \cdot \bar{K}_{abc}^2 \cdot (g)_{abc}^{-1} \quad \dots (2.39)$$

Na seção anterior temos os procedimentos de determinação do tensor $\bar{g}_{abc}^2$. O tensor $\bar{g}_{abc}$ pode ser obtido do tensor $\bar{g}_{abc}^2$ como segue:

Como a matriz de transformação R só muda o sistema de referência sem alterar o valor do tensor, então a mesma matriz que diagonaliza $\bar{g}_{abc}^2$ também diagonaliza $\bar{g}_{abc}$. Assim, da equação (2.3) temos:

$$\bar{g}_D^2 = R_1^t \cdot \bar{g}_{abc}^2 \cdot R_1 \quad \dots (2.3.a)$$

Obtido $\bar{g}_D^2$ para extrair a raiz quadrada do mesmo é simples; basta extrair a raiz de seus elementos (diagonais). Com $\bar{g}_D$ e R_1 podemos determinar $\bar{g}_{abc}$. Como a matriz R é ortogonal a sua matriz inversa é igual à sua matriz transposta. Então temos:

$$\bar{g}_D = R_1^t \cdot \bar{g}_{abc} \cdot R_1 \quad \dots (2.3.b)$$

$$R_1 \cdot \bar{g}_D \cdot R_1^t = R_1 \cdot R_1^t \cdot \bar{g}_{abc} \cdot R_1 \cdot R_1^t \quad \dots (2.3.c)$$

$$\bar{g}_{abc} = R_1 \cdot \bar{g}_D \cdot R_1^t \quad \dots (2.40)$$

Invertendo o tensor $\bar{g}_{abc}$ e aplicando-o na equação (2.39) obtemos finalmente o tensor $\bar{A}_{abc}^2$. Diagonalizando este tensor obtemos o quadrado dos autovalores em $\bar{A}_D^2$ e os autovalores em R .

CAPÍTULO 3

INTERAÇÃO DE SPINS

Quando a concentração molar de um marcador mo norradical aumenta, há um aumento da probabilidade de interação entre os spins eletrônicos.

As interações entre marcadores de spins dão origem a uma variedade de efeitos interessantes no espectro de RPE. O espectro varia com o número de spins que estão interagindo ao mesmo tempo, com o movimento dos marcadores de spins, a orientação e a distância entre eles.

Existem dois tipos de interação de spin que são representados por dois novos termos na hamiltoniana de spin. A hamiltoniana de interação dipolar eletrônica ($\mathcal{H}_D$) e a hamiltoniana de intercâmbio eletrônico ($\mathcal{H}_E$).

a) Interação dipolar eletrônica

A interação de dois momentos magnéticos $\vec{\mu}_1$ e $\vec{\mu}_2$ produz a energia de interação dipolar (12).

$$E_d = \frac{\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2}{r^3} - \frac{3 (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r}) (\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} \dots \quad (3.1)$$

onde $\vec{r}$ é o vetor que une os dois dipolos magnéticos.

A relação entre o momento magnético e o spin $\vec{\mu} = -g \beta \vec{S}$ é usada para converter a equação (3.1) na equação que representa o termo de interação dipolar da hamiltoniana de spin.

$$E_d = g^2 \beta^2 \left[\sum_{k>j} \frac{\vec{S}_j \cdot \vec{S}_k}{r_{jk}^3} - \frac{3 (\vec{S}_j \cdot \vec{r}_{jk}) (\vec{S}_k \cdot \vec{r}_{jk})}{r_{jk}^5} \dots \right] \quad (3.2)$$

Na figura 14 está a representação esquemá-

tica da interação dipolar.

Fig. 14 - a) Representação esquemática da interação dipolar;
b) sua versão simplificada

A figura 14.b ilustra uma maneira mais simples de considerar a interação dipolar. S_{iz} e S_{jz} são as projeções dos spins na direção do campo magnético externo e o campo magnético adicional que o spin "j" produz no spin "i" a uma distância " r_{ij} " é considerado.

$$\vec{H}_{jz} = g \beta \vec{S}_{jz} (1 - 3 \cos^2 \theta) / r_{ij}^3 \quad \dots (3.3).$$

ou

$$\vec{H}_{jz} = \pm \frac{1}{2} g \beta (1 - 3 \cos^2 \theta) / r_{ij}^3 \quad \dots (3.4)$$

Isto faz com que o campo magnético total que atua no eletro "i" tenha dois valores com uma pequena diferença dada por:

$$\Delta H = g \beta (1 - 3 \cos^2 \theta) / r_{ij}^3 \quad \dots (3.5)$$

Esta diferença de campo magnético faz com que o eletro "i" encontre a ressonância para dois valores de frequência com a diferença $\Delta \nu$. A diferença de energia devido a essa interação é:

$$E_d = h (\Delta \nu) = g \beta (\Delta H) \quad \dots (3.6)$$

Usando a equação (3.5) temos:

$$E_d = g^2 \beta^2 (1 - 3 \cos^2 \theta) / \vec{r}_{ij}^3 \quad \dots (3.7)$$

Esta interação eletrôn-eletrôn normalmente ocorre para marcadores de spin quando estão próximos entre si. O efeito desta interação é desdobrar a linha de ressonância num dubleto (cujo centro seria a posição da linha sem a interação).

Caso a interação seja com um proton vizinho basta usar na equação (3.5) o valor do fator g do proton (g_N) e o magneton de Bohr do proton (β_N) e a equação que dá a energia de interação pode ser escrita como:

$$E_d = g_e \beta_e g_N \beta_N (1 - 3 \cos^2 \theta) / \vec{r}_{ij}^3 \quad \dots (3.8)$$

Em geral vários spins contribuem para o campo magnético local e o campo magnético total que atua sobre o eletrôn "i" é dado pela equação:

$$\vec{H}_{total} = \vec{H}_z + \sum_{j>k} g \beta \cancel{S}_{jz} (1 - 3 \cos^2 \theta) / \vec{r}_{ij}^3 \quad \dots (3.9)$$

O campo total sendo dado pela equação (3.9) a frequência de Larmor de um eletrôn "i" é alterada de acordo com o campo local. Dependendo da estrutura do meio o campo local varia de spin para spin e suas frequências de precessão ficam diferenciadas por um valor que podemos designar por $\delta\omega = \omega_i - \omega_j$, que é proporcional ao campo local.

As transições para os vários spins ocorrem em frequências de ressonância ligeiramente diferentes. Assim a forma global da linha é alargada e como mostra a figura 15, pode ser vista como um envelope de linhas estreitas correspondentes às transições de spins sujeitos a campos locais diferentes.

Como a distribuição do campo local de um sistema randômico é aproximadamente gaussiana, a forma da linha com alargamento devido a interação dipolar é gaussia-na.

b) Interação de intercâmbio

Esta interação resulta do intercâmbio entre dois estados de spins devido a sobreposição das funções de onda dos eletrons desemparelhados. Por exemplo, há intercâmbio quando a função de onda $\alpha_1 \beta_2$ muda para $\alpha_2 \beta_1$.

Se a integral de intercâmbio J_{ij} for definida em termos das funções de onda Ψ_A e Ψ_B de dois eletrons A e B separados pela distância r_{ij} temos que:

$$J_{ij} = \iint \Psi_A^*(\vec{r}_i) \Psi_B^*(\vec{r}_j) \left(\frac{e^2}{r_{ij}} \right) \Psi_A(\vec{r}_j) \Psi_B(\vec{r}_i) d\tau_i d\tau_j \quad (3.8)$$

O termo da hamiltoniana de spin que representa a interação de intercâmbio pode ser escrito como:

$$\mathcal{H}_E = - \sum J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (3.9)$$

A interação de intercâmbio J cai muito rapidamente com a distância e geralmente ocorre em colisões dos marcadores. Neste caso o espectro depende do número de possíveis colisões e isto está relacionado com a concentração local, a viscosidade do meio e características de difusão do marcador.

Fig. 15 - O efeito da variação do campo local que atua em um eletron desemparelhado.

Existe também a interação de super intercâmbio. Esta interação é um intercâmbio indireto que ocorre entre dois ions magnéticos apesar de suas funções de onda terem sobreposições desprezíveis. Neste caso a função da onda de um ou mais ions diamagnéticos sobrepõe ambas funções de onda dos ions magnéticos e pode-se dizer que existe um caminho favorável à interação mesmo que os centros paramagnéticos estejam a uma distância razoável.

Os efeitos das mudanças de concentração do marcador na interação de intercâmbio, em sólidos, são bastante complicados devido aos efeitos de parâmetros estruturais específicos na integral de sobreposição J.

Geralmente ambos tipos de interação influem fortemente sobre a forma da linha de RPE e o seu estudo requer uma análise cuidadosa da forma de linha.

CAPÍTULO 4

MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

1. INTRODUÇÃO

Os radicais livres nitróxidos e seus espectros de RPE foram muito estudados, nos últimos anos, particularmente pela sua importância biológica como marcadores de spin (13,14,15).

Suas propriedades mais importantes são a sua estabilidade química, a simplicidade e sensibilidade de seus espectros em relação às mudanças que ocorrem no meio circundante. Muitas vezes é possível obter, das mudanças dos espectros, informações sobre as características estruturais e eletrônicas do sistema em que o radical se encontra. Estas mudanças geralmente provêm das interações de transferência de carga, de ligações de hidrogênio ou de ligações de contato intermolecular do tipo van der Waals. Recentemente surgiram estudos dos radicais nitróxidos em estruturas cristalográficas com o intuito de obter relações entre estrutura do cristal e propriedades físicas, tal como interações de cargas e transformações de fase.

Os espectros de RPE de monocristais de radicais nitróxidos possuem uma única linha larga. Isto devido a fortes interações dipolares e de intercâmbio que existem quando os radicais estão muito próximos entre si. Neste ca

so não é possível determinar os tensores $\bar{g}$ e $\bar{A}$. Uma maneira de contornar o problema é usar o método de dopagem onde as distâncias entre os radicais, na estrutura cristalina, são bem maiores. Com os espectros de variação angular se determina os autovalores e a orientação dos tensores $\bar{g}$ e $\bar{A}$ no cristal. Com a orientação desses tensores se estuda a orientação da molécula do radical no cristal e a partir das mudanças nos autovalores, às vezes, é possível estudar as interações e tipos de ligações com a estrutura cristalina.

Neste trabalho é usado o método de dopagem para estudar o marcador tempol em uma matriz diamagnética que tem a sua molécula semelhante à do tempol. Na figura abaixo são vistas as moléculas do marcador (I) e da matriz (II).

(I)

(II)

2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

a) O monocristal da matriz

Os monocristais da molécula diamagnética 4-hidroxí-2,2,6,6 tetrametilpiperidina (II) são obtidos pelo método da evaporação lenta em éter a partir da dissolução do composto obtido comercialmente da Aldrich Co.

b) O monocristal dopado

No processo de cristalização do composto (II) foi adicionado como impureza uma pequena quantidade (menor que 5%) da molécula paramagnética 4-hidroxi-2,2,6,6 tetrametil piperidina-1 oxil, conhecida como marcador de spin tempol (I). Esta molécula (I) também participa da cristalização formando o monocristal de (II) dopado com (I). Quando a quantidade de (I) adicionada é grande (acima de 15%) o crescimento do cristal não ocorre. A forma externa dos monocristais assim obtidos é bem definida e está mostrada na figura (16). As dimensões são aproximadamente as seguintes: 2 mm para a diagonal maior, 1,5 mm para a diagonal menor e 0,5 mm de espessura.

c) Outros marcadores

Foram feitas tentativas de dopar o cristal de (II) com os seguintes marcadores; 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil e 4-cloro-2,2,6,6 tetrametilpiperidina-1 oxil. A forma externa é semelhante à do cristal de (II) puro.

3. CRISTALOGRAFIA

Os estudos de cristalografia foram feitos em colaboração com a Profa. Dra. Yvone Mascarenhas. Usando um difratômetro modelo CAD-4 da Enraf-Nonius foi determinada toda a estrutura cristalográfica. A estrutura é ortorrômbica e os eixos cristalográficos (a,b,c) em relação ao formato externo do cristal estão mostrados na figura (16). A diagonal maior corresponde ao eixo "c", a diagonal menor ao

Fig.16: A forma do monocristal e os eixos cristalográficos
"abc"

eixo "b" e o eixo "a" perpendicular a esses dois eixos.

Com o fim de visualizar melhor a estrutura do cristal foi construído um modelo da cela unitária representando os átomos por bolas de isopor.

4. MEDIDAS DE RPE NO MONOCRISTAL DOPADO

a) A temperatura ambiente

Inicialmente, a face maior do monocristal foi colocada em um cristal cúbico de KCl, a fim de obter as medidas de variação angular do campo nos três planos perpendiculares determinados pelos eixos cristalográficos. Este cristal de KCl com o monocristal foi colocado em um "dedo" de cobre (de 3 mm de diâmetro) usado para introduzir a amostra na cavidade de ressonância.

Os espectros foram tirados com um espectrômetro Varian, modelo E-109, banda X, usando a cavidade cilíndrica. As condições de medidas foram as seguintes: $H_0 = 3420$ G, frequência ≈ 9.520 GHz, $\Delta H = 160$ G, tempo de varredura de 2 minutos, modulação de 1,6 G, frequência de modulação de 100 KHz, constante de tempo de 0,128 s, ganho de $\sim 1,0 \times 10^4$ e potência de 1 mw.

Os espectros de variação angular foram obtidos variando a posição do eletroímã (ou a direção do campo) de $+90^\circ$ a -90° com passos de 10° .

Como padrão do fator-g foi usada uma amostra contendo simultaneamente DPPH ($g = 2,0036$) e Cr^{3+} em MgO ($g = 1,9797$).

Além disso a dependência dos espectros com a potência

cia de microondas foi medida mantendo a orientação e outros parâmetros dos espectros e variando apenas a potência do Klystron.

b) A baixa temperatura

As medidas a baixa temperatura foram realizadas usando-se um aparelho acessório especialmente construído para esta função. Este aparelho possui um "dewar" metálico onde é colocado nitrogênio líquido. O "dedo" de cobre que contém a amostra fica em contato com o nitrogênio e envolvido por um tubo de quartzo onde é produzido vácuo de 10^{-4} torr. A medida da temperatura é feita usando um termopar de cobre - constantan, sendo que a junção fica em contato com o "dedo" de cobre em um ponto bem próximo da amostra.

Quando o nitrogênio evapora totalmente a temperatura começa a subir lentamente. Isto permite obter os espectros com variação da temperatura. Antes de esfriar a amostra é possível obter os espectros na ausência de oxigênio. Neste caso também foi medida a variação angular do espectro da maneira descrita acima.

5. MEDIDAS DE RPE EM POLICRISTAL E SOLUÇÃO

a) Espectro de pó

O espectro de pó foi obtido de um cristal moído inserido na cavidade de ressonância através de um tubo de quartzo.

b) Solução diluída (temperatura ambiente)

Este espectro foi obtido da solução de um cristal dissolvido em metanol, utilizando uma cela plana especial. Neste caso o número de marcadores foi comparado com o de uma solução padrão.

c) Solução congelada

O tubo de quartzo contendo a solução diluída foi mergulhado em nitrogênio contido em um "dewar" de quartzo e introduzido na cavidade. Quando a ebulição do nitrogênio diminuiu o suficiente, foi tirado o espectro da solução congelada na temperatura do nitrogênio líquido (77°K).

6. TRATAMENTO DE DADOS DE RPE

Com os espectros de variação angular nos três planos (ab, ac, bc) foram construídos os gráficos da posição da linha de ressonância versus ângulo.

Para ajustar as curvas centrais do espectro correspondentes ao tensor $\bar{g}$, foi utilizado um programa, que está apresentado no Apêndice A e o computador usado foi o WAX-11. Este programa, operando com as equações (2.26) a (2.28) dá o melhor ajuste da curva sobre os pontos e determina o elemento não diagonal que compõe o tensor $\bar{g}_{abc}^2$.

Neste programa, inicialmente são arquivadas as 19 medidas experimentais de variação angular correspondente à curva a ser ajustada. A partir das medidas do fator-g nos dois eixos cristalográficos que definem o plano e de um valor arbitrário do elemento não diagonal, é gerado 19 valores teóricos e calculada a dispersão em relação aos valores

experimentais. Variando o valor do elemento não diagonal se obtém o melhor ajuste da curva quando o valor da dispersão for mínimo.

Para traçar as curvas do desdobramento hiperfino e determinar os valores dos elementos não diagonais do tensor $\bar{K}_{abc}^2$, foi usado um programa semelhante ao citado acima. Neste programa são usadas as equações (2.36) a (2.38) e o mesmo está no Apêndice B.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS

1. CRISTALOGRAFIA

A estrutura do monocristal de (II) é ortorrômbica (cela de oito moléculas) com grupo espacial C_{2221} . As dimensões da cela são: $a = 10.129 \text{ \AA}$, $b = 14.135 \text{ \AA}$ e $c = 13.375 \text{ \AA}$.

Na tabela I encontram-se as coordenadas atômicas. As distâncias interatômicas e os ângulos entre as ligações na molécula estão na figura 17. A molécula tem conformação do tipo cadeira sendo que o plano $C_2-C_4-C_5$ forma um ângulo de 45.4° com o plano C_2-N-C_5 e de 52.5° com $C_3-C_4-C_5$.

TABELA I: COORDENADAS ATÔMICAS

ATOM	X/A	Y/B	Z/C
N	0,3314(3)	0,2523(9)	-0,1414(2)
H(N)	0,339(4)	0,250(6)	-0,205(3)
C(2)	0,2683(8)	0,160(1)	-0,1099(8)
C(3)	0,231(1)	0,1638(9)	-0,0036(9)
C(4)	0,1502(3)	0,252(1)	0,0234(2)
O	0,1175(3)	0,2486(9)	0,1274(2)
H(O)	0,035(5)	0,22(1)	0,132(3)
C(5)	0,230(1)	0,337(1)	-0,0018(9)
C(6)	0,267(1)	0,341(1)	-0,1163(7)
C(7)	0,375(1)	0,420(1)	-0,128(1)
C(8)	0,145(1)	0,363(1)	-0,181(1)
C(9)	0,367(1)	0,085(1)	-0,129(1)
C(10)	0,148(1)	0,131(1)	-0,172(1)

A estrutura do cristal consiste de camadas de moléculas com seus planos da "cadeira" paralelos ao eixo "b". Cada nitrogênio está ligado ao oxigênio de duas das

Fig. 17: Distâncias interatômicas na molécula e ângulos entre as ligações.

moléculas vizinhas por pontes de hidrogênio. As direções destas ligações estão no plano "ac" como mostra a figura 18.

A estrutura de (II) é diferente da estrutura do radical nitróxido (I) onde existe apenas uma ponte de hidrogênio entre o nitrogênio e o hidrogênio de hidroxila de uma molécula vizinha e o ampacotamento é feito através de uma cadeia linear e não no plano.

A Tabela II mostra as distâncias interatômicas e os ângulos nas ligações de hidrogênio.

TABELA II

A	B	C	D(AB)	D(BC)	ângulo
H _N	N	O ⁱ	0.86	2.90	88.5°
H _N	N	O ⁱⁱ	0.86	3.13	4.7°
N	H _N	O ⁱⁱ	0.86	2.28	173.5°
N	HOi	O ⁱ	2.09	0.92	143.5°
O ⁱⁱ	N	O ⁱ	2.90	3.13	84.2°
HOi	O ⁱ	N	0.92	2.90	25.5°

Cota de simetria $i = 0.5 + x; 0.5-y; -z$

$ii = 0.5-x; 0.5-y; 0.5+z$

Desta tabela e da figura 18 pode-se ver que as duas ligações por pontes de hidrogênio para um átomo de nitrogênio estão apontadas aproximadamente nas direções dos eixos "c" e "a".

Fig. 18: As direções das pontes de hidrogênio estão no pla
no "ac".

2. MEDIDAS DE RPE NO MONOCRISTAL DOPADO

a) Temperatura ambiente

Nas figuras 19 e 20 estão mostrados alguns espectros em diversas orientações do campo magnético em relação ao cristal. Nos três planos cristalográficos estes espectros apresentam uma forte dependência da orientação e apesar das linhas serem largas ($\sim 10G$) tentamos determinar as posições das linhas na forma usual.

As figuras 21, 22 e 23 apresentam os gráficos da variação das intensidades relativas das linhas em função da potência do campo de microonda. Podemos observar nesses gráficos que para potências de microondas acima de 5 mW os espectros deixam de ser de resposta linear, as linhas saturam e as intensidades máximas normalmente ocorrem para potências em torno de 10 mW. Além disso em algumas orientações há linhas que saturam com maior dificuldade. A saturação das linhas de RPE do marcador indica que o mesmo está fortemente ligado à rede cristalina ao contrário do marcador que se move livremente e cujo sinal não satura facilmente.

As figuras 24, 25 e 26 apresentam os gráficos das posições das linhas em função da orientação do campo nos planos cristalográficos "bc", "ac" e "ab" respectivamente. Uma análise dos pontos experimentais indicados nesses gráficos nos sugere a existência de seis linhas de ressonância, o que corresponde a dois centros paramagnéticos na cela unitária, uma vez que cada centro contribui com o

Fig. 19: a) Espectro com a direção do campo magnético ao longo do eixo "a"; b) a 20° do eixo "a" no plano "ab"; c) a 20° do eixo "a" no plano "ac"; d) a 40° do eixo "a" no plano "ac".

Fig. 20: a) Espectro com a direção do campo magnético a 45° do eixo "c" no plano "b"; b) ao longo do eixo "b"; c) ao longo do eixo "c".

Fig. 21: Intensidade das linhas versus a raiz da potência (a numeração das linhas foi iniciada pela linha de campo baixo). O espectro é o da fig. 19d.

Fig. 22: Intensidade versus raiz da potência para o espectro da fig. 20a.

Fig. 23: Intensidade versus raiz da potência para o espectro da fig. 19a.

Fig. 24: Gráfico das posições das linhas dos espectros de variação angular da direção do campo no plano "bc".

Fig. 25: Gráfico das posições das linhas dos espectros de variação angular da direção do campo no plano "ac".

Fig. 26: Gráfico das posições das linhas dos espectros de variação angular da direção do campo no plano "ab".

seu triplete.

Para determinar os tensores $\bar{g}$ e $\bar{A}$ é fundamental o ajuste correto das curvas sobre os pontos experimentais. No caso de existir mais de um centro paramagnético, devido a sobreposição das linhas de ressonância, este ajuste requer um estudo cuidadoso. Em nosso caso, em muitas das orientações estudadas, especialmente nos planos "ab" e "ac" as linhas são largas e a resolução é insuficiente e por isso decidimos fazer várias tentativas para interpretar os espectros e obtermos os parâmetros corretamente.

As curvas traçadas nas figuras 24, 25 e 26 são o primeiro do ajuste dos pontos experimentais. Deste ajuste obtemos os seguintes tensores relativos ao sistema de laboratório.

$$\bar{g}_{abc}^2(1) = \begin{pmatrix} 4.0244 & 0 & 0.0085 \\ 0 & 4.0224 & 0.015 \\ -0.0085 & 0.015 & 4.0244 \end{pmatrix}; \bar{g}_{abc}^2(2) = \begin{pmatrix} 4.0244 & 0 & 0.065 \\ 0 & 4.0244 & -0.0137 \\ 0.0065 & -0.0137 & 4.0244 \end{pmatrix}$$

$$\bar{k}_{abc}^2(1) = \begin{pmatrix} 13.0 & 0 & 3.0 \\ 0 & 159.3 & -150.0 \\ 3.0 & -150.0 & 159.3 \end{pmatrix}; \bar{k}_{abc}^2(2) = \begin{pmatrix} 13.0 & 0 & -3.0 \\ 0 & 159.3 & 150.0 \\ -3.0 & 150.0 & 159.3 \end{pmatrix}$$

onde os índices 1 e 2 entre parentesis referem-se aos dois centros paramagnéticos.

Usando a teoria apresentada no Capítulo 2 podemos determinar os autovalores e autovetores correspondentes desses tensores. Aqui ainda não apresentaremos os cálculos com mais detalhes. Isto será discutido nas determinações relativas ao terceiro e último ajuste das curvas. Na Tabela III são dados os autovalores dos tensores $\bar{g}$ e $\bar{A}$ e os ângulos entre seus eixos principais.

TABELA III

AUTOVALORES			ÂNGULOS (°)		
	centro(1)	centro(2)		centro(1)	centro(2)
g_{xx}	2.0103 ± 0.0005	2.0099			
g_{yy}	2.0061	2.0061	$g_{xx} - A_{xx}$	7.4	7.4
g_{zz}	2.0017	2.0022			
g_o	2.0060	2.0061	$g_{yy} - A_{yy}$	20.2	18.2
A_{xx}	$5.8G \pm 0.2$	5.8			
A_{yy}	7.5	7.5	$g_{zz} - A_{zz}$	20.8	17.4
A_{zz}	35.2	35.2			
A_o	16.2	16.2			

Os ângulos mencionados na Tabela III são calculados da matriz de transformação R que nos dá os cossenos diretores dos eixos principais do tensor. Para o centro (1) neste primeiro ajuste encontramos as seguintes matrizes R.

$$R_g(1) = \begin{pmatrix} 0.87 & -0.35 & -0.35 \\ 0.49 & 0.62 & 0.62 \\ 0 & 0.71 & -0.71 \end{pmatrix}$$

$$R_A(1) = \begin{pmatrix} 0.91 & 0.42 & 0.01 \\ 0.30 & -0.64 & -0.71 \\ 0.29 & -0.65 & 0.71 \end{pmatrix}$$

Os autovalores são ligeiramente diferentes dos existentes na literatura (2.0090, 2.0060, 2.0027) mas sabe

mos que a presença de cargas próximas do radical pode causar pequenas mudanças nos autovalores. No entanto, as orientações dos tensores $\bar{g}$ e $\bar{A}$ normalmente coincidem e em alguns trabalhos que tratam de situações em que a coincidência não ocorre, esta diferença de orientação é pequena. Há trabalhos que mencionam ângulos de 6 a 8° entre os eixos principais x dos dois tensores⁽¹⁶⁾. Portanto, os ângulos encontrados nesta primeira tentativa de ajuste não são concordantes com a literatura, ou então os tensores tem sistemas principais diferentes. Além disso, os eixos principais dos dois centros (1) e (2) são bem diferentes não mantendo nenhuma relação de simetria simples.

Uma segunda tentativa de ajuste das curvas dos planos "ac" e "ab" encontra-se nas figuras 27 e 28. Supomos que o plano "bc" não ofereça outra possibilidade de ajuste. Notemos que os planos "ac" e "ab" possuem o eixo "a" em comum e no ajuste deve haver coerência. Os planos "ac" e "bc" possuem o eixo "c" em comum; se no ajuste do plano "bc" (figura 24) deslocarmos de 5° a posição dos eixos, a coerência com o novo ajuste do plano "ac" é alcançada. No entanto, para que exista a coerência necessária com os outros planos é preciso ajustar o plano "ab" de uma maneira um tanto ousada, uma vez que a resolução experimental é absolutamente insuficiente. Para evidenciar esta possibilidade de ajuste na figura 28 indicamos por barras as larguras das linhas centrais dos espectros. Neste plano há sobreposição das linhas dos dois centros e para a maioria dos ângulos aparecem três linhas igualmente largas e igualmente intensas.

Fig. 27: Gráfico das posições das linhas dos espectros de variação angular da direção do campo no plano "ac" (2º ajuste).

Fig. 28: Gráfico das posições das linhas dos espectros de variação angular da direção do campo no plano "ab" (2º ajuste).

Para este segundo ajuste encontramos os seguintes tensores:

$$\bar{g}_{abc}^2(1) = \begin{pmatrix} 4.0175 & 0 & 0 \\ 0 & 4.0270 & 0.015 \\ 0 & 0 & 4.0195 \end{pmatrix}; \bar{g}_{abc}^2(2) = \begin{pmatrix} 4.0307 & 0 & 0 \\ 0 & 4.0195 & -0.015 \\ 0 & -0.015 & 4.0270 \end{pmatrix}$$

$$\bar{K}_{abc}^2(1) = \begin{pmatrix} 12.3 & 0 & 0 \\ 0 & 154.8 & -150.0 \\ 0 & -150.0 & 169.8 \end{pmatrix}; \bar{K}_{abc}^2(2) = \begin{pmatrix} 12.3 & 0 & 0 \\ 0 & 169.8 & 150.0 \\ 0 & 150.0 & 154.8 \end{pmatrix}$$

Na Tabela IV estão os autovalores e os ângulos entre os eixos principais de $\bar{g}$ e $\bar{A}$.

TABELA IV

	AUTOVALORES		ÂNGULOS	
	centro(1)	centro(2)	centro(1)	centro(2)
g_{xx}	2.0097 ± 0.0005	2.0097	$g_{xx} - A_{xx}$	4.7° 4.7°
g_{yy}	2.0044	2.0077		
g_{zz}	2.0020	2.0020	$g_{yy} - A_{yy}$	0° 0°
g_o	2.0054	2.0065		
A_{xx}	$6.9 \pm 0.2G$	6.9	$g_{zz} - A_{zz}$	4.7° 4.7°
A_{yy}	7.0	7.0		
A_{zz}	35.3	35.3		
A_o	16.4	16.4		

As matrizes R para o centro (1) são:

$$R_g(1) = \begin{pmatrix} 1.0 & 0 & 0 \\ 0 & 0.79 & 0.62 \\ 0 & 0.62 & -0.79 \end{pmatrix} ; \quad R_A(1) = \begin{pmatrix} 1.0 & 0 & 0 \\ 0 & 0.72 & 0.69 \\ 0 & 0.69 & -0.72 \end{pmatrix}$$

A pequena diferença de orientação dos eixos principais dos tensores $\bar{g}$ e $\bar{A}$ está em concordância com vários trabalhos publicados. No entanto, o autovalor referente ao eixo "y" do tensor $\bar{g}$ normalmente encontrado está em torno de 2.0060 e encontramos para o centro (1) o valor 2.0044, ou seja, 0.0016 abaixo do valor normal e para o centro (2) encontramos o valor 2.0077, ou seja, 0.0017 acima do valor normal. Observemos agora que há simetria em relação ao eixo "a" tanto no plano "ac" como no plano "ab" e isto faz com que os elementos não diagonais (referentes a esses dois planos) dos tensores no sistema abc sejam nulos. Assim a medida encontrada no eixo "a" nos dá um autovalor que no caso corresponde ao eixo principal "y". Variando esta medida variamos o autovalor e observamos que para o tensor $\bar{g}$ a medida que nos forneceria o autovalor 2.0060 se refere a posição intermediária das linhas dos dois centros. Isto nos faz pensar na existência de alguma interação que separa as linhas num dubleto (cada linha do dubleto consiste de um triplete característico do nitróxido). Assim o centro do dubleto nos dá a posição efetiva da linha (sem o efeito desta interação). Observemos que se não houvesse interação, todos os espectros do plano "ac" seriam constituídos de três linhas como no plano "ab" onde as linhas mais alargadas não permitiram a resolução do desdobramento devido a essa interação. Ou seja, no plano "ab" as largu-

ras das linhas são maiores do que a interação e só vemos três linhas largas enquanto que no plano "ac" como as larguras das linhas são menores ou iguais a interação então vemos dois tripletes ligeiramente deslocados. A existência de algum tipo de interação que alarga e/ou desdobra as linhas é evidente desde o início pelas larguras das linhas dos espectros que no nosso caso é de cerca de 10 Gauss (geralmente as larguras de linhas de nitróxidos são de cerca de 2 Gauss).

A fim de mostrar que o espectro na direção do eixo "a" pode ser interpretado como a superposição de dois tripletes com linhas largas separados por uma interação da ordem das larguras foi feita a simulação deste espectro.

Nesta simulação usamos a curva de Lorentz para definir a forma de cada linha. Como nossos espectros são dados pela primeira derivada das curvas de absorção, na simulação usamos diretamente a derivada da equação de Lorentz.

Para cada centro representamos um triplete como a soma de três curvas separadas pela constante A que representa o desdobramento hiperfino no eixo "a"

A equação da curva de Lorentz é dada por:

$$y(H) = y_{LM} \exp \left[-0.693 \left(\frac{H-H_0}{1/2 \Delta H} \right)^2 \right]$$

E a equação do triplete podemos escrever da seguinte maneira

$$y(H) = \sum_{m=+1,0,-1}^m y_{LM} \exp \left[-0.693 \left(\frac{H-H_0 + mA}{1/2 \Delta H} \right)^2 \right]$$

A derivada desta equação é dada por:

$$y'(H) = \sum_{+1,0,-1}^m y'_{LM} \left(\frac{H-H_0 + mA}{1/2 \Delta H_{pp}} \right) \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{H-H_0 + mA}{1/2 \Delta H_{pp}} \right)^2 \right]$$

onde y'_{LM} é a intensidade da linha pico a pico, ΔH_{pp} é a largura da linha pico a pico e H_0 é a posição da linha central do triplete.

Para obter a curva da superposição dos triplete referentes aos dois centros foi feita a soma de duas curvas, dadas pela equação acima, com H_0 diferentes. Esta diferença de posições das linhas centrais foi representada por $DELH_0$.

A figura 29 mostra o espectro simulado do eixo "a" e os parâmetros que dão o melhor ajuste com o espectro experimental.

No último ajuste das curvas consideramos o centro do dubleto como a posição da linha, nos casos em que há resolução da interação. Isto só modifica o ajuste no plano "ac" em relação ao primeiro ajuste. A figura 30 mostra o novo ajuste do plano "ac" e os ajustes nos planos "bc" e "ab" são aqueles mostrados nas figuras 24 e 26.

Para este último ajuste encontramos os seguintes tensores no sistema de referência "abc"

$$\bar{g}_{abc}^2(1) = \begin{pmatrix} 4.0246 & 0 & 0 \\ 0 & 4.0246 & 0.015 \\ 0 & 0.015 & 4.0246 \end{pmatrix}; \quad \bar{g}_{abc}^2(2) = \begin{pmatrix} 4.0246 & 0 & 0 \\ 0 & 4.0246-0.015 & \\ 0 & -0.015 & 4.0246 \end{pmatrix}$$

YLM = 5.6 DLLH = 9.0 DLLH0 = 2.0 R = 12.0

Fig. 29: Espectro simulado com a direção do campo ao longo do eixo "a".

Fig. 30: Gráfico das posições das linhas dos espectros de variação angular da direção do campo no plano "ac" (3º ajuste).

$$\bar{K}_{abc}^2(2) = \begin{pmatrix} 12.3 & 0 & 0 \\ 0 & 157.2 & -150.0 \\ 0 & -150.0 & 157.2 \end{pmatrix}; \bar{K}_{abc}^2(2) = \begin{pmatrix} 12.3 & 0 & 0 \\ 0 & 157.2 & 150.0 \\ 0 & 150.0 & 157.2 \end{pmatrix}$$

Agora apresentaremos com mais detalhes os cálculos usados para determinar os autovalores e autovetores dos tensores referentes ao centro (1), cuja parte teórica foi apresentada no Capítulo 2.

Diagonalizando o tensor $\bar{g}_{abc}^2$ obtemos o tensor $\bar{g}_D^2$ e a matriz R.

$$\bar{g}_D^2(1) = \begin{pmatrix} 4.0396 & 0 & 0 \\ 0 & 4.0246 & 0 \\ 0 & 0 & 4.0096 \end{pmatrix}; R_g(1) = \begin{pmatrix} 0 & 1.0 & 0 \\ 0.71 & 0 & -0.71 \\ 0.71 & 0 & 0.71 \end{pmatrix}$$

Os autovalores do tensor $\bar{g}$ estão na diagonal do tensor $\bar{g}_D$ e os autovetores são os vetores colunas da matriz R

$$\bar{g}_D(1) = \begin{pmatrix} 2.0099 & 0 & 0 \\ 0 & 2.0061 & 0 \\ 0 & 0 & 2.0024 \end{pmatrix}$$

O maior autovalor (2.0099) corresponde ao eixo principal "x". Como este autovalor apareceu, neste caso, na primeira coluna do tensor $\bar{g}_D$ então a orientação do eixo "x" é dada pelo primeiro vetor da coluna da matriz R. Ou seja, tem as coordenadas (0.00; 0.71; 0.71) em relação aos eixos "abc". O autovalor 2.0061 corresponde ao eixo

"y" que tem as coordenadas (1.00; 0.00; 0.00) e o autovalor 2.0024 corresponde ao eixo "z" com as coordenadas (0.00; -0.71; 0.71).

A figura 31 mostra a orientação dos eixos principais do tensor $\bar{g}$.

Para determinar o tensor $\bar{A}_{abc}^2$ temos que aplicar a equação (2.39) que transcrevemos aqui.

$$\bar{A}_{abc}^2 = \bar{g}_{abc}^{-1} \cdot \bar{K}_{abc}^2 \cdot \bar{g}_{abc}^{-1} \quad (2.39)$$

Onde o tensor $\bar{g}_{abc}$ é dado pela equação (2.40)

$$\bar{g}_{abc} = R \cdot \bar{g}_D \cdot R^t \quad (2.40)$$

Portanto temos:

$$\bar{g}_{abc}(1) = \begin{pmatrix} 0.00 & 1.00 & 0.00 \\ 0.71 & 0.00 & -0.71 \\ 0.71 & 0.00 & 0.71 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2.0099 & 0 & 0 \\ 0 & 2.0061 & 0 \\ 0 & 0 & 2.0024 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0.71 & 0.71 \\ 1.0 & 0 & 0 \\ 0 & -0.71 & 0.71 \end{pmatrix}$$

$$\bar{g}_{abc}(1) = \begin{pmatrix} 2.0061 & 0 & 0 \\ 0 & 2.0062 & 0.0038 \\ 0 & 0.0038 & 2.0062 \end{pmatrix}$$

Invertendo a matriz de $\bar{g}_{abc}$ obtemos:

$$\bar{g}_{abc}^{-1}(1) = \begin{pmatrix} 0.4985 & 0 & 0 \\ 0 & 0.4985 & -0.0009 \\ 0 & -0.0009 & 0.4985 \end{pmatrix}$$

Fig. 31: Orientação dos eixos principais dos tensores $\bar{g}$ e $\bar{A}$.

Substituindo na equação (2.39) e efetuando a multiplicação obtemos:

$$\bar{A}_{abc}^2(1) = \begin{pmatrix} 3.056 & 0 & 0 \\ 0 & 39.199 & -37.417 \\ 0 & -37.417 & 39.199 \end{pmatrix}$$

Diagonalizando este tensor encontramos:

$$\bar{A}_D^2(1) = \begin{pmatrix} 3.056 & 0 & 0 \\ 0 & 1.782 & 0 \\ 0 & 0 & 76.616 \end{pmatrix}; R_A(1) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0.71 & 0.71 \\ 0 & 0.71 & -0.71 \end{pmatrix}$$

As medidas do desdobramento hiperfino foram feitas em unidades de cm que corresponde a 4 gauss. Portanto, para obtermos os autovalores do tensor $\bar{A}$, em gauss, temos que extrair a raiz quadrada de seus elementos e multiplicá-los por 4.

$$\bar{A}_D(1) = \begin{pmatrix} 7.0 & 0 & 0 \\ 0 & 5.3 & 0 \\ 0 & 0 & 35.0 \end{pmatrix}$$

A orientação dos eixos principais do tensor $\bar{A}$ coincide com os de $\bar{g}$ e está mostrada na figura 31.

Na Tabela V estão os autovalores e ângulos do último ajuste.

TABELA V

AUTOVALORES		ÂNGULOS		
	centro(1)	centro(2)	centro(1)	centro(2)
g_{xx}	2.0099 ± 0.0005	2.0099		
g_{yy}	2.0061	2.0061	$g_{xx} - A_{xx}$	0° 0.8°
g_{zz}	2.0024	2.0024		
g_o	2.0061	2.0061	$g_{yy} - A_{yy}$	0° 0°
A_{xx}	$5.3 \text{ G} \pm 0.2$	5.3		
A_{yy}	7.0	7.0	$g_{zz} - A_{zz}$	0° 0.8°
A_{zz}	35.0	34.5		
A_o	15.8	15.6		

Podemos notar também a grande simetria dos centros(1) e (2): os eixos "y" coincidem para os dois enquanto que os eixos "x,z" estão deslocados no plano "bc" (figura 31).

3. ESPECTRO DE PÔ

O espectro de pô se encontra na figura 32. Os parâmetros obtidos são:

$$2A_{zz} = 17.4 \text{ cm} \times 4 \frac{\text{G}}{\text{cm}} = 69.6 \text{ G}$$

$$A_{zz} = 34.8 \text{ G}$$

$$g_{zz} = 0.7144487 \times \frac{9532 \text{ hz}}{3400 \text{ G}}$$

Fig. 32: Espectro de $p\bar{o}$.

$$g_{zz} = 2.0030$$

que concordam plenamente com os valores encontrados para os tensores.

4. ESPECTRO DA SOLUÇÃO DILUÍDA

Este espectro está na figura 33.

Os parâmetros obtidos são:

$$2A_o = 12.8 \text{ cm} \times 2.5 \frac{\text{G}}{\text{cm}} = 32 \text{ G}$$

$$A_o = 16 \text{ G}$$

$$g_o = 0.7144487 \times \frac{9532}{3394.7} \text{ hz G}$$

$$g_o = 2.0061$$

e novamente a concordância com os dados obtidos da média dos autovalores é boa.

5. ESPECTRO DE SOLUÇÃO CONGELADA.

Este espectro está na figura 34.

Os parâmetros obtidos são:

$$2A_{zz} = 14 \text{ cm} \times \frac{5 \text{ G}}{\text{cm}} = 70 \text{ G}$$

$$A_{zz} = 35 \text{ G}$$

$$g_{zz} = 0.7144487 \times \frac{9.135 \text{ hz}}{3259 \text{ G}}$$

Fig. 33: Espectro da solução diluída em metanol.

Fig. 34: Espectro de solução congelada.

$$g_{zz} = 2.0026$$

Este espectro foi obtido a fim de tentar ve rificar se a concentração de marcador usada no processo de dopagem era suficiente para a ocorrência da interação dipolar entre radicais vizinhos. No entanto o espectro é tí pico para monoradical.

6. TRANSIÇÃO $\Delta M = 2$

Foi feita a tentativa de detectar a transi ção $\Delta M = 2$ que ocorre no valor de campo $H_0 \approx 1600$ G e que é característico de interação spin-spin entre os radicais nitróxidos. Tanto no caso do monocristal (direção dos eixos "a", "b" e "c") como na solução congelada este sinal não foi observado.

7. MEDIDAS À BAIXA TEMPERATURA

A fim de tentar obter mais informações so bre a interação que alarga as linhas de RPE do radical na matriz e que em algumas orientações desdobra o sinal num dubleto, tiramos medidas no monocristal à baixa temperatura (nitrogênio líquido).

No processo de resfriamento da amostra é ne cessário inicialmente fazer vácuo. Os espectros de RPE da amostra no vácuo são semelhantes a amostra exposta ao ar. As larguras das linhas não mudam significativamente, a exceção de um pequeno sinal isotrópico que só aparece no

vácuo (figura 35). As variações angulares das posições das linhas na amostra à vácuo ou resfriada até temperaturas acima de cerca de -140°C são praticamente idênticas às amostras à temperatura ambiente. Na TABELA VI estão dadas algumas constantes dos espectros de RPE em função da temperatura para algumas orientações no cristal, onde a numeração das linhas foi iniciada pela linha de campo baixo e I é a intensidade da linha, ΔH é a largura da linha e A é o desdobramento hiperfino.

De modo geral os desdobramentos hiperfinos não variam (variam pouco) e as linhas tornam-se mais intensas e um pouco mais largas com o resfriamento indicando possivelmente o aumento na diferença de população entre os dois níveis eletrônicos.

Nas figuras 36 e 37 são apresentados os espectros nos eixos "b" e "c" a várias temperaturas. As larguras e intensidades em função da temperatura são apresentadas nas figuras 38a e 38b para a linha central.

No caso dos espectros nas direções do eixo "a" e a 45° do eixo "b" no plano "bc" mudanças significativas ocorrem em torno de -140°C . Nas figuras 39 e 40 os espectros nestas direções a várias temperaturas são apresentados. No caso do eixo "a" pode-se notar que o desdobramento hiperfino característico da superposição descrita anteriormente desaparece com o resfriamento abaixo de -140°C . Na direção que faz 45° com o eixo "b" no plano "bc" algumas das linhas na estrutura hiperfina também desaparecem. Esta orientação é muito interessante já que os eixos z dos tensores $\bar{g}$ e $\bar{A}$ coincidem com ela. Isto quer dizer que as linhas de campo mais alto e mais baixo representam um único dos dois centros paramagnéticos encontrados.

Fig. 35: Espectros a vácuo (temperatura ambiente).

TABELA VI: eixo "b"

I_1	ΔH_1	A_1	I_2	ΔH_2	A_2	I_3	ΔH_3	$t (^{\circ}C)$
4.3	3.2	6.75	7.1	3.2	5.5	2.8	3.9	-175
4.6	3.2	6.75	7.1	3.1	5.7	2.9	3.9	-161
4.0	3.1	6.7	6.0	3.1	5.6	2.5	3.9	-150
3.7	3.0	6.6	5.4	3.1	5.7	2.2	3.9	-141
3.8	3.0	6.55	5.5	3.0	5.7	2.3	4.0	-130
3.6	2.9	6.6	5.2	2.9	5.7	2.2	3.8	-120
3.5	2.9	6.65	4.8	2.9	5.8	2.1	3.8	-111
3.3	2.8	6.55	4.6	2.9	5.85	2.0	3.8	-101
3.3	2.9	6.5	4.3	3.0	5.9	1.8	3.9	-90
3.0	2.9	6.5	4.1	2.9	5.9	1.8	3.8	-80
2.8	2.8	6.6	3.8	2.9	5.8	1.7	3.9	-70
2.6	2.7	6.4	3.5	2.9	6.0	1.6	4.0	-60
2.6	2.8	6.5	3.4	3.0	5.9	1.6	4.0	-50
2.4	2.8	6.5	3.2	2.9	5.9	1.5	4.0	-38
2.2	2.8	6.4	2.8	2.9	6.0	1.3	3.9	-27
2.0	2.7	6.4	2.7	2.9	6.0	1.2	3.9	-18
1.8	2.7	6.3	2.3	2.9	5.4	0.9	5.2	-9

TABELA VI: eixo "c"

I_1	ΔH_1	A_1	I_2	ΔH_2	A_2	I_3	ΔH_3	$t(^{\circ}C)$
3.0	3.5	6.2	3.9	3.3	6.8	2.2	3.8	-178
3.2	3.4	6.2	4.0	3.4	6.7	2.3	4.1	-170
3.1	3.1	6.2	3.5	3.2	6.7	2.0	3.8	-158
2.8	3.0	6.2	3.1	3.0	6.7	1.8	3.7	-152
4.1	2.9	6.1	4.7	3.0	6.8	2.8	3.8	-139
4.2	3.0	6.2	5.0	3.0	6.75	2.9	3.6	-134
4.3	2.9	6.2	5.0	3.0	6.75	2.9	3.5	-123
4.0	2.9	6.2	4.3	3.0	6.75	2.5	3.4	-115
3.0	2.7	6.2	3.1	2.8	6.8	1.8	3.2	-105
3.1	2.6	6.2	3.3	2.8	6.8	2.0	3.2	-97
3.3	2.7	6.2	3.6	2.8	6.8	2.1	3.2	-86
3.1	2.6	6.2	3.3	2.7	6.8	2.0	3.2	-75
2.7	2.5	6.2	2.7	2.9	6.8	1.6	3.1	-61
2.7	2.7	6.2	2.9	2.8	6.8	1.7	3.0	-48
2.5	2.5	6.2	2.6	2.7	6.8	1.5	3.1	-39
2.3	2.5	6.1	2.5	2.8	6.7	1.4	3.1	-22
2.3	2.5	6.1	2.7	2.8	6.7	1.5	3.1	-15
2.6	2.5	6.1	2.8	2.7	6.8	1.6	3.1	-8
2.6	2.6	6.1	2.9	2.6	6.8	1.7	3.0	0
2.7	2.5	6.1	3.0	2.7	6.75	1.8	3.0	+10

TABELA VI: eixo "a"

I_1	ΔH_1	A_1	I_2	ΔH_2	A_2	I_3	ΔH_3	A_3	I_4	ΔH_4	I_0	ΔH_0	t
											8.4	5.4	-178
											5.9	5.4	-169
											5.5	5.4	-161
											5.5	5.5	-154
											5.5	5.5	-150
											5.8	5.6	-148
											6.7	5.6	-147
											5.4	5.6	-146
											7.2	5.7	-145
											7.9	5.9	-143
											8.0	5.9	-141
1.1	1.0	1.5	3.1	1.4	1.8	3.5	1.5	1.6	1.1	0.9	9.2	5.9	-132
1.2	0.9	1.6	3.7	1.2	1.65	3.6	1.2	1.6	1.2	0.8	8.3	5.8	-125
1.8	0.8	1.6	4.8	1.0	1.75	4.4	1.0	1.65	1.6	0.8	8.7	5.8	-115
1.6	0.8	1.6	3.9	1.0	1.6	3.6	1.0	1.6	1.4	0.8	6.3	5.7	-105
1.7	0.8	1.6	3.8	1.0	1.7	3.8	1.0	1.55	1.5	0.8	6.3	5.7	-95
1.8	0.8	1.6	4.4	1.0	1.65	4.2	1.0	1.6	1.6	0.8	6.9	5.7	-90
1.9	0.8	1.6	4.6	1.0	1.65	4.3	1.0	1.6	1.7	0.8	6.8	5.5	-80
1.8	0.8	1.6	4.4	1.0	1.6	4.2	1.0	1.6	1.6	0.8	6.4	5.6	-70
1.6	0.75	1.6	4.1	1.0	1.6	4.0	1.0	1.6	1.6	0.8	6.2	5.6	-60
1.4	0.8	1.6	3.3	1.0	1.6	3.2	1.0	1.6	1.3	0.8	4.9	5.5	-50
1.4	0.8	1.6	3.3	1.0	1.6	3.2	1.0	1.6	1.3	0.8	5.1	5.5	-35
1.2	0.7	1.6	3.0	0.9	1.6	2.9	0.9	1.55	1.3	0.8	4.6	5.5	-24
1.4	0.8	1.6	3.4	0.9	1.6	3.1	0.9	1.55	1.3	0.9	5.2	5.5	-10
1.5	0.75	1.6	3.4	0.9	1.6	3.2	0.9	1.55	1.4	0.8	5.5	5.5	+2
1.4	0.8	1.5	3.3	0.9	1.6	3.0	1.0	1.55	1.5	0.8	5.5	5.5	+10

TABELA VI: a 45° do eixo "b" no plano "bc"

I ₁	ΔH ₁	A ₁	I ₂	ΔH ₂	A ₂	I ₃	ΔH ₃	A ₃	I ₄	ΔH ₄	A ₄	I ₅	ΔH ₅	t(°C)
3.0	2.3								19.0	3.3	9.6	5.4	3.7	-189
3.0	2.3	4.0	0.6	0.7	4.0				17.4	3.3	9.5	5.4	3.7	-188
3.4	2.4	4.0	1.0	1.1	4.2				12.2	3.4	9.6	4.0	3.7	-171
3.3	2.4	4.0	0.8	1.1	4.2				15.0	3.5	9.5	4.6	3.7	-180
2.0	2.4	4.0	0.5	1.3	4.3				4.8	3.5	9.6	2.0	3.5	-160
1.5	2.4	3.8	0.5	1.2	4.6				4.0	3.5	9.2	1.9	3.4	-155
2.4	2.3	4.0	0.8	1.1	2.1	0.4	1.0	2.4	5.8	2.7	9.2	2.8	3.3	-145
1.8	2.3	4.0	0.9	1.3	2.1	0.6	1.1	2.4	4.0	2.4	9.1	2.4	3.2	-133
3.1	2.2	4.1	1.2	1.3	2.1	1.2	1.1	2.4	6.4	2.6	9.1	3.5	3.0	-120
1.7	2.2	4.0	1.2	1.3	2.1	0.9	1.0	2.4	3.4	2.4	9.2	1.9	2.8	-110
2.6	2.1	4.1	1.3	1.5	2.1	1.2	1.0	2.3	5.5	2.3	9.2	3.2	2.7	-100
2.8	2.1	4.0	1.3	1.5	2.1	1.4	1.0	2.3	5.6	2.3	9.2	3.2	2.7	-89
2.6	2.2	4.0	1.4	1.5	2.1	1.2	1.0	2.3	5.1	2.3	9.2	3.0	2.5	-79
2.2	2.1	4.0	1.4	1.4	2.1	1.1	1.0	2.4	4.5	2.2	9.2	2.5	2.5	-66
2.8	2.2	3.9	1.6	1.4	2.2	1.4	1.0	2.3	5.2	2.2	9.2	3.2	2.7	-56
2.6	2.1	4.1	1.5	1.3	2.2	1.1	1.0	2.4	5.2	2.1	9.3	2.8	2.7	-45
2.5	2.0	3.9	1.4	1.3	2.1	1.0	1.1	2.3	4.8	2.1	9.3	2.8	2.6	-25
2.5	2.0	3.8	1.4	1.3	2.4	0.9	1.0	2.3	5.0	2.4	9.3	2.6	2.5	-3

Fig. 36: Espectros de variação da temperatura com a direção do campo ao longo do eixo "b".

Fig. 37: Espectros de variação da temperatura com a direção do campo ao longo do eixo "c".

Fig. 38: a) Gráfico da largura da linha em função da temperatura. Os pontos referem-se aos espectros da Fig. 36 e as cruzes aos da Fig. 37.

Fig. 38: b) Gráfico da intensidade da linha em função da temperatura. Os pontos referem-se aos espectros Fig. 36 e as cruzes aos da Fig. 37.

Fig. 39: Espectros de variação da temperatura com a direção do campo ao longo do eixo "a".

Fig. 40: Espectros de variação da temperatura com a orientação do campo a 45° do eixo "c" no plano "bc".

Fig. 41: Gráficos da largura (esquerda) e da intensidade (direita) das linhas em função da temperatura para o espectro com a direção do campo ao longo do eixo "a".

Fig. 42: Gráficos da largura (esquerda) e da intensidade (direita) das linhas em função da temperatura para o espectro com a direção do campo a 45° do eixo "c" no plano "bc".

As larguras e intensidades para as orientações do eixo "a" e a 45° do eixo "b" no plano "bc" em função da temperatura são apresentadas nas figuras 41 e 42. No caso da direção 45° do eixo "b" foi escolhida uma linha que permanece e outra que desaparece no processo de resfiramento. No caso do eixo "a" escolhemos uma linha que satura e outra que não satura (Ver figura 23).

É interessante notar que uma transição em torno de -140°C foi observada no segundo momento da linha de NMR de proton para o marcador TEMPO sendo atribuída ao congelamento no movimento dos protons dos grupos metila.

CAPÍTULO VI

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

1. DETERMINAÇÃO DOS TENSORES $\bar{g}$ E $\bar{A}$

No sistema estudado encontramos uma considerável dificuldade para determinar os tensores $\bar{g}$ e $\bar{A}$. Isto se deve ao fato de que as linhas de RPE são largas e a resolução é insuficiente em muitas orientações do campo magnético, especialmente, nos planos "ab" e "ac". Esse alargamento das linhas, e em algumas orientações desdobramento, deve-se a existência de uma interação que limita o tempo de vida do radical nitróxido no estado excitado. Após várias tentativas para ajustar as variações angulares experimentais, apesar da má resolução, chegamos à determinação dos tensores $\bar{g}$ e $\bar{A}$.

A comparação de nossos resultados com os existentes na literatura é muito interessante. Na verdade, no caso do radical (I), apenas o tensor $\bar{g}$ havia sido determinado anteriormente para o monocristal de (II). Os valores obtidos são: $g_{xx} = 2.0095$, $g_{yy} = 2.0064$, $g_{zz} = 2.0027$ e $g_o = 2.0062$.

Ressaltamos que a comparação dos dados de cristalografia e RPE mostraram que o radical (I) no monocristal tem a conformação de cadeira sendo que os eixos "x", "z" do tensor $\bar{g}$ em relação à molécula de (I) estão o

rientados como na figura 43.

O eixo "x" do tensor $\bar{g}$ não está na direção da ligação N-O, mas encontra-se numa posição intermediária entre a ligação N-O e o plano "CNC". Isto porque o radical (I) não é plano e se caracteriza pela existência de uma ligação de hidrogênio intermolecular, sendo possível que o desvio do eixo "x" da ligação N-O deva-se a influência da ligação de hidrogênio. Isto é visto do fato que para o marcador Tempo, que não tem ponte de hidrogênio, o eixo "x" está ao longo da ligação N-O. Além disso, o valor de g_o medido para o radical (I) é $g_o = 2.0062$, menor que o valor do marcador Tempo ($g_o = 2.0067$), o que também é compatível com a presença de ligação de hidrogênio (o valor g_o em solução diminui com o aumento da polaridade). Desta forma a vizinhança pode perturbar a direção dos eixos principais dos tensores.

No nosso caso, os valores principais do tensor $\bar{g}$ obtidos são: $g_{xx} = 2.0098$, $g_{yy} = 2.0061$, $g_{zz} = 2.0024$ e $g_o = 2.0061$, enquanto que para o tensor $\bar{A}$ os valores obtidos são: $A_{xx} = 5.3 \text{ G}$, $A_{yy} = 7.0 \text{ G}$, $A_{zz} = 35.0 \text{ G}$ e $A_o = 15.8 \text{ G}$.

Vemos que o valor de g_o é compatível com o valor determinado anteriormente enquanto que A_o demonstra a existência de ponte de hidrogênio (no meio polar A_o aumenta enquanto g_o diminui).

Em nosso caso não é muito simples obter a orientação dos tensores $\bar{g}$ e $\bar{A}$ em relação à molécula do marcador. Isto se deve ao fato de que na matriz de (II) cada nitrogênio do grupo NH está ligado através de duas pontes

Fig. 43: Orientação dos eixos principais " x " e " z " em relação a direção da ligação $N-O$ para o marcador Tempo 1.

de hidrogênio a dois átomos de oxigênio de moléculas vizinhas (Figura 18). Quando introduzimos o radical (I) como impureza ele irá substituir a molécula de (II) na rede cristalina e essa substituição envolve a acomodação de um grupo N-O ao invés do grupo NH da molécula da matriz. Isto leva a que uma das pontes de hidrogênio não ocorre mais. Por outro lado em um trabalho da Acta Crist. (1980) (17) mostrou-se que existe uma forte tendência do N-O para formar pontes de hidrogênio. Desta forma cremos que a ponte de hidrogênio do N-O ao hidrogênio da hidroxila vizinha é mantida; ao mesmo tempo ocorre uma distorção da molécula para magnética na região da ligação N-O rompendo a ponte de hidrogênio existente anteriormente e procurando uma configuração mais estável.

As ocupações dos dois centros pelo marcador são igualmente prováveis. Isto é visto no plano "bc" onde as linhas isoladas de centros diferentes apresentam formas praticamente idênticas.

O fato de existirem dois centros paramagnéticos não significa que existem apenas duas orientações possíveis do marcador no cristal. Os tensores $\bar{g}$ e $\bar{A}$ apresentam simetria de 180° , isto é, dois marcadores que possuem uma diferença de orientação de 180° produzem o mesmo sinal e forma centros equivalentes.

Na hipótese do marcador ocupar por substituição posições de moléculas aleatórias do cristal, inclusive com a direção da ligação N-O coincidindo com a da ligação N-H, teríamos apenas um centro, pois na figura 18 vemos que todas as direções de N-H estão praticamente na direção do eixo "c".

A existência de dois centros pode ser interpretada supondo que existem duas conformações estáveis para o radical (I); a direção do eixo "x" está no plano "bc" a 45° abaixo ou acima do eixo "c", formando assim dois centros não equivalentes e defasados de 90° . No cristal do radical (I) o eixo "x" do tensor $\bar{g}$ faz um ângulo de 8.5° com a direção de N-O. Nossos dados não permitem obter a orientação do eixo "x" em relação a direção N-O já que ocorre a perturbação mencionada acima. Talvez fosse possível o cálculo das conformações possíveis para o N-O na vizinhança conhecida da matriz.

Até o momento nossa discussão só levou em conta o último ajuste onde o desdobramento nos planos "ac" e "ab" foi desprezado. Vejamos agora a influência sobre os tensores devido a esse desdobramento. Neste caso obtém-se (Ver o segundo ajuste de parâmetros) um valor de g_0 acima do valor 2.0061 e outro abaixo e no caso de A_0 os valores são praticamente os mesmos. Além disso o plano "xz" do tensor $\bar{A}$ está defasado de cerca de 5° em relação ao plano "xz" do tensor $\bar{g}$.

Isto mostra a importância de conhecer a estrutura de vizinhança dos radicais nitróxidos para realizar a determinação dos tensores $\bar{g}$ e $\bar{A}$. Conforme já mencionado esta vizinhança pode afetar consideravelmente os valores destes tensores.

2. INTERAÇÕES MAGNÉTICAS

Conforme mencionado no capítulo anterior as larguras das linhas de RPE do radical (I) na matriz (II) são bastante superiores aos valores encontrados geralmente pa-

ra nitróxidos. Além disso, para algumas orientações, especialmente nos planos "ab" e "ac" ocorre um desdobramento da transição eletrônica num dubleto. Isto nos levou a pensar na possibilidade da existência de alguma interação que provocasse esse alargamento e/ou desdobramento. Duas possibilidades devem ser discutidas: 1º a interação entre spins eletrônicos vizinhos, interação que pode ser direta ou indireta, 2º a interação entre spins eletrônicos e spins nucleares, especialmente os protons que tem spin nuclear $I = \frac{1}{2}$ e que existem em quantidade na matriz estudada.

Conhecendo as distâncias aproximadas entre os átomos envolvidos e a sua configuração espacial é possível fazer um cálculo destas interações. Nós fizemos a estimativa descrita a seguir:

a) cálculo da distância para a interação eletron-eletron.

No espectro de RPE na direção do eixo "a" foi encontrado o maior desdobramento resolvido com o valor de 7G. Para calcular a energia é conveniente transformar esta medida em hertz usando a relação de 2,8Mhz por Gauss.

$$E_d = h(\Delta\nu) = 6,6 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{seg} \times 7\text{G} \times 2,8 \times 10^6 \text{ hz/G}$$

$$E_d = 12,94 \times 10^{-20} \text{ erg}$$

A energia da interação dipolar eletron-eletron é dada pela equação 3.7 que transcrevemos aqui:

$$E_d = g_e^2 \beta_e^2 (1-3\cos^2\theta) / r^3 \quad (3.7)$$

Considerando que o coeficiente angular $(1-3\cos^2\theta)$ é igual a unidade temos que:

$$h(\Delta\nu) = 12,94 \times 10^{-20} \text{ erg} = g_e^2 \beta_e^2 / r^3$$

onde $g_e = 2.0023$, $\beta_e = 0.927 \times 10^{-20} \text{ erg/Gauss}$

$$r = \left[\frac{3,45 \times 10^{-40}}{12,94 \times 10^{-20}} \right]^{1/3}$$

$$r = 13,9 \text{ \AA}^0$$

O valor de "r" é a estimativa da distância entre os radicais que produziriam o desdobramento no eixo "a". Agora podemos estimar a distância média entre os radicais no monocristal.

Tomando em conta o volume da cela unitária ($V=1918 \text{ \AA}^3$) onde o número de moléculas é conhecido ($z = 8$), procuramos calcular o raio médio do espaço ocupado por uma molécula do radical em função de sua concentração. Dessa forma, a distância entre os radicais seria o dobro do raio médio estimado.

Na Tabela estão indicadas estas relações.

TABELA

C(%)	r(Å ⁰)	D(Å ⁰)
0,25	28,4	56,8
0,50	22,5	25,0
1,00	17,9	35,8
2,00	14,2	28,4
5,00	10,5	21,0

Estas distâncias são relativamente grandes e por isso as interações resultantes das mesmas são pequenas. Existem outras evidências de que o efeito observado no

caso não é devido a interação eletrôn-eletron: o espectro da solução congelada do monocristal dissolvido em metanol é típico de monoradical e também não se observa nenhum sinal correspondente a transição $\Delta M = 2$.

b) cálculo da distância para a interação eletrôn-proton:

Neste caso a energia de interação dipolar é dada pela equação (3.8):

$$E_d = g_e g_N \beta_e \beta_N (1 - 3 \cos^2 \theta) / r^3 \quad (3.8)$$

com $g_N = 5,5855$ e $\beta_N = 0,505 \times 10^{-23} \text{ erg/Gauss.}$

Assim temos:

$$E_d = 12,94 \times 10^{-20} \text{ erg} = g_e g_N \beta_e \beta_N / r^3$$

portanto

$$r^3 = \left[\frac{5,24 \times 10^{-43}}{12,94 \times 10^{-20}} \right]^{1/3}$$

$$r = 1,59 \text{ \AA}$$

Isto significa que a presença de um proton a pequena distância do eletrôn na ligação N-O poderia ser a causa do desdobramento ou alargamento das linhas de RPE.

No trabalho de D.Ondercin, T.Sandreczki e R.W.Kreilick (18), os deslocamentos de NMR de amostras policristalinas de radicais nitróxidos a baixa temperatura foram medidos e a partir destes as interações dipolar e de contacto eletrôn-núcleo foram medidas. No caso do tempol, utilizado no nosso trabalho existe um plano de simetria que passa pela ligação N-O e o carbono C1 e os protons de ambos os lados do plano são equivalentes.

(I)

O maior valor de constante hiperfina observado é para o proton da hidroxila (0-1). Este proton forma ponte de hidrogênio ao oxigênio do grupo N-O de um vizinho e está mais próximo a este grupo do que ao N-O da sua molécula. A constante de acoplamento é grande e negativa devido provavelmente a polarização direta do eletrón 1s pelo spin no grupo hidróxido vizinho. Os deslocamentos dipolares para este proton são muito dependentes da distribuição de spin no grupo nitróxido e isto leva a um limite de erro grande na constante hiperfina devido a variações do deslocamento com a distribuição de spin. O proton 1-1 do tempol tem constante relativamente grande e positiva.

Esse proton está também mais próximo do grupo N-O de uma molécula vizinha. O valor de constante é relativamente grande e positiva sugerindo que a delocalização de spin intramolecular via as ligações covalentes ocorre. A rotação dos protons do grupo metila a baixa temperatura no sólido é lenta e as constantes individuais podem ser observadas para cada proton. As amostras sólidas diferem do líquido onde a rotação das metilas é rápida e as constantes mediadas são observadas. No caso dos metilenos 2-1 e 2-2 a

interconversão dos protons é lenta no sólido e em solução e em ambos é possível observar os constantes individuais.

Na Tabela abaixo estão dadas essas constantes:

TABELA

Posição	A _{exp} (Gauss)	r _n (Å ⁰)
0-1	-2,66	2,42
1-1	0,57	2,70
2-1	-0,30	3,22
2-2	-0,76	3,84
4-1	2,55	3,53
4-2	-0,15	2,60
4-3	-0,76	3,01
5-1	-0,19	2,75
5-2	-0,50	2,46
5-3	0,23	3,01

Estes dados foram obtidos a baixa temperatura (entre 2°K e 40°K) e para a amostra policristalina do marcador (I). No entanto eles mostram que existem dois protons que contribuem bastante para a interação hiperfina com o eletron do N-O vizinho: o proton da hidroxila (0-1) e um proton dos grupos metila (4-1). Em nosso caso considerando que o radical introduzido como impureza liga-se por pontes de hidrogênio ao hidrogênio de uma hidroxila da molécula vizinha na rede e que isto leva a que o hidrogênio é mantido fixo, nós cremos que o desdobramento da transição eletrônica num dubleto deve-se ao hidrogênio da hidroxila. Isto se

deve ao fato de que a temperatura ambiente o hidrogênio da metila (4-1) tem um movimento considerável contribuindo provavelmente ao alargamento das linhas apenas. Ao reduzirmos a temperatura abaixo de -140°C a rotação das metilas é congelada o que leva ao aumento das contribuições dos protons das metilas, especialmente do proton 4-1.

Na direção do eixo "a" por exemplo, a estrutura hiperfina do nitrogênio desaparece (Figura 39) e apenas uma linha larga é observada. No plano "bc", na direção do eixo principal "z" dos tensores $\bar{g}$ e $\bar{A}$, isto é a 45° do eixo "b" também pode-se notar que ocorrem mudanças no espectro (Figura 40), principalmente na região da linha central. O eixo "a" coincide com a direção "y" do tensor dos dois centros enquanto que a direção do eixo "z" no plano "bc" corresponde a direção do eixo "x" do outro centro. Logo a estrutura hiperfina deixa de ser resolvida na direção dos eixos "x" e "y", que é a região em que o tensor hiperfino é o menor. Isto está de acordo com o efeito de alargamento produzido pelos protons dos grupos metila especialmente pelo 4-1.

É interessante notar que no trabalho foi observada uma mudança no 2º momento da linha de NMR dos protons para o marcador tempo na região de -140°C . Esta mudança no 2º momento de 31G^2 para 15G^2 acima de -140°C também foi interpretada como devido a ativação da rotação dos grupos metila.

Talvez fosse extremamente interessante estudar em detalhes a relaxação de protons, medindo T_1 em função da temperatura em torno da transição observada afim de obter informação sobre que tipo de interação leva ao a-

largamento das linhas, interação dipolar ou de contacto. Além disso, como a estrutura do cristal é conhecida seria interessante tentar-se calcular a orientação mais provável do grupo N-O e com isto poder-se-ia ter um modelo completo para as interações dos protons nos radicais nitróxidos. Vários trabalhos recentes mostram que estas interações são importantes, inclusive alguns trabalhos com nitróxidos deuterados tem mostrado que devido a interação superhiperfina as linhas de nitróxidos são extremamente largas, ficando bastante reduzidas ao substituírem-se os protons por deuterons.

3. CONCLUSÕES

1. Os tensores $\bar{g}$ e $\bar{A}$ do radical nitróxido (I) foram determinados no cristal de sua matriz (II) impurificado.

2. Os resultados de $\bar{g}$, $g_{xx} = 2.0098$, $g_{yy} = 2.0061$, $g_{zz} = 2.0024$ são consistentes com os da literatura mostrando a influência de ligação de hidrogênio.

3. Os resultados do tensor $\bar{A}$, $A_{xx} = 5.3G$, $A_{yy} = 7.0G$, $A_{zz} = 35G$, também confirmam a presença de pontes de hidrogênio.

4. Dois centros paramagnéticos são observados e defasados de 90^0 . Propôs-se a hipótese que isto corresponde a duas conformações do grupo N-O.

5. Foi verificada a presença de interação mag

nética que leva ao alargamento e desdobramento das linhas de RPE.

6. Em especial o desdobramento da transição eletrônica num dubleto foi observado sugerindo-se que o proton da hidroxila, que faz ponte de hidrogênio ao grupo N-O é a causa deste efeito.

7. Uma mudança no espectro de RPE ocorre a temperatura de -140°C onde a resolução da estrutura superfina na direção A_x e A_y desaparece. Este efeito está relacionado com o congelamento da rotação dos grupos metila levando ao aumento da interação dos protons destes grupos.

8. O cristal estudado poderia ser um sistema conveniente para estudar-se em detalhes os efeitos das interações de protons nos espectros de RPE dos radicais nitróxidos através de dois tipos de experiência: a) cálculos da conformação (ões) do grupo N-O na vizinhança conhecida e b) medidas de relaxação protônica em função da temperatura a baixas temperaturas.

9. Finalmente sugere-se o estudo com o radical deuterado a fim de verificar-se os detalhes das interações dos protons, especialmente os protons dos grupos metila.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Hyde, J.S., Dalton, L.R. - J. Chem. Phys. Lett. 16, 568 (1972).
2. Thomas, D.D., McConnell, H.M. - Chem. Phys. Lett. 25, 470 (1974).
3. Dalton, L.R., Robinson, B.H., Dalton, L.A., Coffey, P. - Advances in magnetic resonance, Vol. 8. New York: Academic Press (1975).
4. Saupe, A. - Angew Chem. (Engl.) 7, 97 (1968).
5. Kivelson, D. - J. Chem. Phys. 33, 1094 (1960).
6. Goldman, S.A., Bruno, G.V., Freed, J.H. - J. Phys. Chem. 76, 1858 (1972).
7. McCalley, R.C., Shimshick, E.J., McConnell, H.M. - Chem. Phys. Lett. 13, 115 (1972).
8. Mason, R.P., Freed, J.H. - J. Phys. Chem. 78, 1321 (1974).
9. Françoise, S.A. - Biophys Struct. Mechanism 2, 181-218 (1976).
10. Hyde, J.S., Thomas, D.D. - Ann. N. Y. Acad. Sci. 222, 680 (1973).
11. Pake, G., Esthe, T.L. - "Physical principles of EPR", Benjamin Inc. (1973).
12. Jackson, J.D. - "Classical Eletrodynamics" p. 162- Wiley, New York (1962).

13. Rosantsev, E.G. - "Free Nitroxyl Radicals". New York, Lon
don: Plenum (1970).
14. McConnell, H.M. - "Structural Chemistry and Molecular
Biology, pp. 117-149. San Francisco: Freeman (1968).
15. Berliner, L.J. - "Spin Labelling and Applications". Lon
don: Academic Press (1976).
16. Bière, R., Claxton, T.A., Ellinger, Y., Rey, P. - Depar
tament de Recherche Fondamentale, Centre d'Etudes Nu
cleaires de Grenoble, 85X, F. 38041 Grenoble Cedex,
France.
17. Chiou, B., Lajzērowicz - Bonneteau, J. - Acta Crist. B36,
998-1000 (1980).
18. Bordeaux D. et Lajzērowicz - Bonneteau, Briere, R., Le
maire, H. et Rassat, A. - Organic Magnetic Resonance,
Vol.5, N° 1 (1973).
19. Ondercin, D., Sandeczki, T. and Kreilick, R.W. - "Low
Temperature NMR Studies of Polycrystalline Nitroxide
Radicals". Journal of Magnetic Resonance 34, 151-169
(1979).

Apêndice A

```

DIMENSION H(19),HXP(19),TETA(19)
READ(4,5) (HXP(I),I=1,19)
5  FORMAT(10F14.7)
READ(4,6) F1,H0,RMA,RMI,ALF
6  FORMAT(5F14.7)
READ(5,10)RIN
10 FORMAT(F10.6)
F = 0.71449*F1
D = 0.0
DO 1 I=1,19
)  TETA(I) = ALF-10.*FLOAT(I)
TE = TETA(I)*3.141592/180.
CTE = COS(TE)
STE = SIN(TE)
G = SQRT(RMA*CTE*CTE+RMI*STE*STE+2.*RIN*CTE*STE)
A = (SQRT(AMA*CTE*CTE+AMI*STE*STE+2.*AIN*CTE*STE)/G)
H(I) = (F/G-H0)/4.0
D = D+(H(I)-HXP(I))**2
1  CONTINUE
D = SQRT(D/19.0)
DO 2 I =1,19
WRITE(6,3)TETA(I),H(I)
3  FORMAT(1H,10X,5HTETA=,F8.2,10X,2HH=,F14.7)
2  CONTINUE
WRITE(6,4)RMA,RMI,RIN,ALF,D
4  FORMAT(1H/,8X,4HRMA=,F7.4,8X,4HRMI=,F7.4,8X,4HRIN=,F7.4,18X,4HALF=,
1F6.2,8X,2HD=,G12.5)
CALL EXIT
END

```

Apêndice B

```

7  DIMENSION HXP(19),H(19),TET(19)
    READ(2,5)F1,ALF,RMA,RMI,RIN,AMA,AMI
    READ(2,6)(HXP(I),I=1,19)
    READ(5,7)AIN
    FORMAT(F9,6)
    F = 0.714456*F1
    D = 0.0
    ARG = 3.141592/180.
    DO 1 I=1,19
      TET(I) = ALF-10*I
      TE = TET(I)*ARG
      CTE = COS(TE)
      STE = SIN(TE)
      G = SQRT(RMA*CTE*CTE+RMI*STE*STE+2.*RIN*CTE*STE)
      A = SQRT((AMA*CTE*CTE+AMI*STE*STE+2.*AIN*CTE*STE))/G
      H(I) = 2.*A
      D = D+(H(I)-HXP(I))*2
1   CONTINUE
    D = SQRT(D/19.)
    DO 2 I=1,19
      WRITE(5,3)TET(I),H(I)
      WRITE(6,3)TET(I),H(I)
3   FORMAT(1H,10X,4HTET=,F14.7,10X,2HH=,F7.3)
2   CONTINUE
    WRITE(5,4)RMA,RMI,RIN,ALF,AMA,AMI,AIN,D
    WRITE(6,4)RMA,RMI,RIN,ALF,AMA,AMI,AIN,D
4   FORMAT(1H/,6X,4HRMA=,F9.6,6X,4HRMI=,F9.6,6X,4HRIN=,F9.6,
    16X,4HALF=,F9.2,/,6X,4HAMA=,F9.2,6X,4HAMI=,F9.2,6X,4HAIN=,
    2F9.2,6X,2HD=,G12.5)
5   FORMAT(7F12.6)
6   FORMAT(10F12.6)
    CALL EXIT
    END
```