

RESONANCIA MAGNETICAElementos de Magnetoquímica y Resonancia Paramagnética Electrónica

Prof. Dra. Hilda Pezzano.

AÑO 1969PROGRAMA

- 1.- Magnetoquímica. Hipótesis sobre propiedades magnéticas. Conceptos fundamentales usados en Magnetoquímica. Teorías del diamagnetismo. Comprobaciones experimentales.
- 2.- Teorías del paramagnetismo, Momentos magnéticos atómicos y moleculares. Vinculación del paramagnetismo con la estructura de los átomos y moléculas. Su dependencia de la temperatura.
- 3.- Propósitos generales de la Magnetoquímica. Métodos experimentales para la medición de susceptibilidades magnéticas. Correcciones. Resultados. Caso de las soluciones. Susceptibilidades iónicas.
- 4.- Intentos de una sistemática magnetoquímica. Anisotropía magnética molecular y su vinculación con el estudio de la distribución de densidad electrónica en las moléculas. Radicales libres: su formación en la oxidación - reducción por etapas univalentes.
- 5.- Iones de metales de transición. Relación de su momento magnético con el número de spines no apareados. Determinación experimental del momento magnético. Caso de sustancias bioquímicas conteniendo metales de transición. Determinación de la valencia del metal y del tipo de su unión con los ligandos.
- 6.- Resonancia paramagnética del electrón. Estados de energía del electrón en un campo magnético. Condición de resonancia. Espectroscopía de resonancia magnética del electrón; diferencias con la espectroscopía óptica. Posiciones y anchos de las líneas. Intensidad de absorción.
- 7.- Separación hiperfina en la absorción EPR. Interacciones de núcleos de hidrógeno y de nitrógeno. Ejemplos en diversas sustancias. Niveles de energía; su dependencia del campo magnético aplicado. Interacciones hiperfinas dipolares. Interacción de contacto de Fermi.

- 8.- Fenómenos de relajación. Poblaciones de los estados de spin. Tiempo de relajación spin-red. Tiempo de relajación spin-spin. Su relación con los anchos de línea. Mecanismos de relajación en sólidos. Mecanismos de relajación en líquidos. Causas de la inhomogeneidad de líneas obtenidas en sólidos. Idem en líquidos. Tipos de forma de líneas.
- 9.- El valor g . Influencia de interacciones magnéticas en el valor g . Anisotropía de g . Valores g en radicales libres. Factores que afectan la intensidad de las líneas. Medición del número absoluto de spins no apareados. Inconvenientes que afectan esta medición.
- 10.- Determinación de la distribución de spin en radicales orgánicos. Separación hiperfina causada por un único núcleo de spin $1/2$. Separación hiperfina causada por un único núcleo de spin 1 ó mayor. Efecto combinado de varios núcleos magnéticos equivalentes sobre el electrón no apareado. Intensidades relativas de las líneas. Distribución de spin. Ejemplos: radical metilo, etilo, ión negativo naftaleno, etc. Líneas satélites de ^{13}C .
- 11.- Estado triplete. Los tres niveles de energía de las moléculas triplete. Determinación de parámetros fundamentales en base al espectro EPR. Variaciones en estos parámetros con la estructura molecular del triplete. Espectroscopía de moléculas triplete orientadas al acaso en soluciones congeladas.
- 12.- Radicales inorgánicos. Radicales inestables. Complejos de metales. Relación del espectro EPR con el tipo de simetría del complejo. Centros F. Absorción EPR fotoinducida. Efecto Mössbauer. Resonancia ferromagnética y antiferromagnética.
- 13.- Doble resonancia. La distribución de moléculas en diferentes estados de energía de spin. Efecto Overhauser. Doble resonancia electrónica nuclear. (ENDOR). Bombeo óptico.
- 14.- Aplicaciones de EPR a química biológica. Reacciones entre radicales. Hiperconjugación. Ensanchamiento de líneas por transferencia electrónica. Efectos del solvente en la formación de radicales iónicos. Radicales libres en plásticos irradiados.
- 15.- Radicales libres como intermediarios en reacciones enzimáticas. Metaloproteínas. Variación de la valencia del metal en las metaloenzimas. Fotosíntesis: señales fotoinducidas y su rol en el proceso de fotosíntesis. Efectos de radiaciones del/ alta energía; su detección por EPR. Mecanismos del daño por irradiación.