



# Avaliação dos parâmetros de RPE em função do tipo de ligante periférico em ftalocianinas

## *EVALUATION OF EPR PARAMETERS AS A FUNCTION OF PERIPHERAL LIGAND TYPE IN PHTHALOCYANINES*

Eduardo Augusto de Foggi Carioli\*; Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Marilene Turini Piccinato<sup>†</sup>;  
Dr. Daniel Farinha Valezi<sup>‡</sup>.

### RESUMO

Foram estudadas diferentes amostras de ftalocianinas utilizando a técnica espectroscópica de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE). Através dos espectros de RPE foi verificada as características de cada amostra de ftalocianina utilizada, e avaliado se a modificação no ligante periférico das amostras alteraria os parâmetros espectroscópicos e a intensidade do sinal. Para isso, foram analisadas cinco amostras de ftalocianinas com o átomo central sendo o zinco. As medidas por RPE foram realizadas em banda-X, com amplitude de modulação de 5 e 20 Gauss. Verificou-se, para as amostras estudadas, que o fator giromagnético não se altera, porém há diferenças significativas entre as concentrações de spins.

**Palavras-chave:** Ftalocianinas, Ressonância Paramagnética Eletrônica, ESR.

### ABSTRACT

Different samples of phthalocyanines were studied using the Electron Paramagnetic Resonance (EPR) spectroscopic technique. Through the EPR spectra the characteristics of each used phthalocyanine sample were verified, and evaluated if the modification in the peripheral ligand of the samples would alter the spectroscopic parameters and the signal intensity. For this, five samples of phthalocyanines with the central atom being zinc were analyzed. The measurement by EPR was performed in X-band, with modulation amplitude of 5 and 20 Gauss. It was verified, for the studied ones, that the gyromagnetic factor does not change, but there are important differences between the spin concentrations.

**Keywords:** Phthalocyanines, Electron Paramagnetic Resonance, ESR.

## 1 INTRODUÇÃO

A ressonância paramagnética eletrônica (RPE), se trata de uma técnica espectroscópica de alta resolução para detecção de espécies contendo elétrons desemparelhados, ou seja, paramagnéticas. A cada espécie paramagnética pode-se associar um momento de dipolo magnético total  $\mu$  expresso em termos de seus momentos angulares de spin ( $S$ ) e orbital ( $L$ ). Para  $L = 0$ , tem-se que  $\mu$  é:

$$\mu = -g\beta S \quad (1)$$

\* Engenharia Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, PR, Brasil; carioli@alunos.utfpr.edu.br

<sup>†</sup> Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina; mpiccinato@utfpr.edu.br

<sup>‡</sup> Universidade Estadual de Londrina, Londrina, PR, Brasil; dfvalezi@uel.br

com  $g$  sendo o fator giromagnético de spin,  $\beta$  o magnéton de Bohr e  $S$  o spin do elétron. Com a presença de um campo magnético externo  $H$ , a interação desse elétron com o campo será dada pela Hamiltoniana:

$$H = -\mu H = g\beta SH \quad (2)$$

Tal Hamiltoniana descreve a “interação Zeeman do elétron com o campo magnético externo e sua solução fornece as possíveis energias para o sistema” (MATTOS CATTANI, 1995, p. 19). Para o caso do campo magnético  $H$  aplicado na direção  $Z$ , tem-se:

$$H = g\beta HS_z \Rightarrow E(m_s) = g\beta H m_s \quad (3)$$

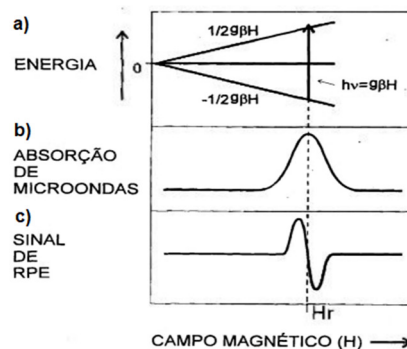
onde  $m_s$  são as projeções do spin ao longo do eixo de quantização  $Z$ . No caso de um único elétron, “as possíveis projeções do spin são  $m_s = \pm \frac{1}{2}$  e as respectivas energias são dadas por” (ORTON (1968) apud PICCINATO (2009)):

$$E\left(+\frac{1}{2}\right) = +\frac{1}{2}g\beta H \quad \text{e} \quad E\left(-\frac{1}{2}\right) = -\frac{1}{2}g\beta H \quad (4)$$

O fenômeno da ressonância paramagnética eletrônica consiste na transição entre os dois possíveis estados de spin através da absorção de energia de micro-ondas incidentes na amostra (Fig. 1). Na condição de ressonância, a energia da radiação incidente deverá coincidir com a diferença de energia entre os dois níveis. Como  $\Delta E = h\nu$ , tem-se:

$$h\nu = g\beta H = \text{constante} \quad (5)$$

**Figura 1 – Fenômeno de Ressonância: a) Desdobramento Zeeman; b) Espectro de absorção; c) Espectro de RPE gerado**



**Fonte: Adaptado de Mattos Cattani (1995)**

Através do espectro gerado, “registrado na forma de primeira derivada do espectro de absorção de micro-onda” (IKEYA, 1993), pode-se obter os parâmetros referentes à amostra, como fator giromagnético ( $g$ ), obtido através da Eq. (5); largura de linha pico a pico ( $\Delta H_{pp}$ ), que representa a diferença entre o campo magnético do pico inferior e superior, em Gauss; e concentração de spin, que representa a quantidade de elétrons desemparelhados na amostra, que, por sua vez, é calculado através da “dupla integração do espectro de RPE correspondente à amostra” (NIELSEN & ROBINSON, 2004).

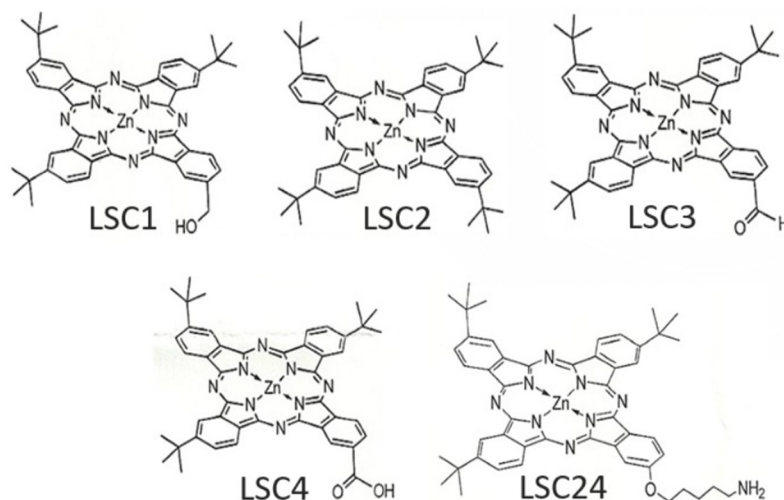


As amostras utilizadas no estudo em questão são as ftalocianinas, que consistem num composto orgânico com alta capacidade de absorção de comprimentos de onda variando dos comprimentos visíveis até o ultravioleta. Atribui-se a designação de ftalocianinas a cada um dos derivados metálicos da ftalocianina por coordenação de um átomo metálico em seu centro, assim como as amostras estudadas. Entre tais compostos, encontram-se importantes corantes, como, por exemplo, a ftalocianina cúprica azul, de grande estabilidade térmica e química, utilizada na elaboração de esmaltes, acabamentos para automóveis, tintas de impressão, entre outros. No entanto, as aplicações das ftalocianinas vão além das indústrias de tintas, podendo também ser utilizadas nas indústrias alimentícia e cervejeira, e até mesmo na recuperação ambiental. Assim, por serem amplamente utilizadas pelas indústrias e, por serem passíveis de manipulação em suas estruturas, seja no ligante central, ou no periférico, o estudo em questão se justifica.

## 2 PROCEDIMENTOS OPERACIONAIS DA PESQUISA

As ftalocianinas, objeto de estudo deste trabalho, foram sintetizadas pelo CICAT (*Centro de Investigaciones en Catálisis*) da Universidade Industrial de Santander, Bucaramanga, Colômbia. As amostras, totalizando um número de 5 ftalocianinas, foram sintetizadas com diferentes ligantes periféricos tendo como átomo central o zinco (Fig. 2).

Figura 2 – Ftalocianinas analisadas por RPE



Fonte: Autoria própria (2021)

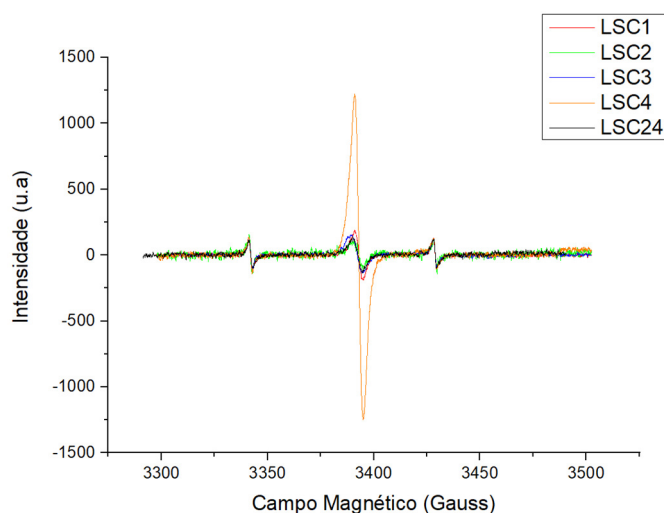
Todas as amostras de ftalocianinas foram submetidas à análise por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), em um espectrômetro da marca JEOL (JES-PE-3X), operando em banda-X (~9 GHz). Este equipamento pertence ao LARPE, Laboratório de Ressonância Paramagnética Eletrônica, da Universidade Estadual de Londrina, Londrina – PR. As análises foram realizadas à temperatura ambiente com o MgO: Mn<sup>2+</sup> ( $g_M = 1,981$ ) como marcador de campo magnético. Os registros ocorreram com amplitude de modulação de 5 e de 20 Gauss, e frequência de modulação de campo magnético de 100 kHz.



### 3 RESULTADOS

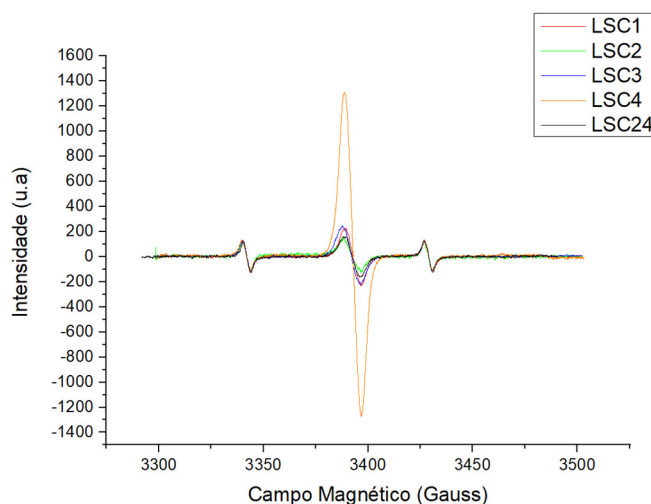
Os espectros de RPE registrados para as ftalocianinas são característicos de espécies paramagnéticas com spin  $\frac{1}{2}$ . Notando que a linha central é a linha relacionada à ftalocianina, utilizou-se as linhas laterais, relativas ao marcador de campo ( $\text{MgO: Mn}^{2+}$ ), para normalizar as intensidades. Os espectros obtidos com modulações de 5 G e 20 G, normalizados, estão apresentados nas Fig. 3 e 4.

**Figura 3 – Espectros de RPE para ftalocianinas, registrados com modulação de 5 Gauss.**



**Fonte: Autoria própria (2021)**

**Figura 4 – Espectros de RPE para ftalocianinas, registrados com modulação de 20 Gauss.**



**Fonte: Autoria própria (2021)**

Após a normalização dos espectros, foram tomados os valores de largura de linha pico a pico ( $\Delta H_{pp}$ ) e os valores de campo magnético central, relacionados às ftalocianinas, e também à quarta linha do marcador de campo magnético ( $\text{MgO: Mn}^{2+}$ ) localizada à direita da linha correspondente à ftalocianina. Os valores de



campo magnético central, para a ftalocianina e para o marcador de campo, foram representados por  $H_F$  e  $H_M$  respectivamente. Uma vez que os valores de  $h$ ,  $v$  e  $\beta$  são constantes, pode-se calcular o fator giromagnético da amostra ( $g_F$ ), através da Eq. (6), visto que o fator giromagnético do marcador é conhecido ( $g_M = 1,981$ ):

$$g_F H_F = g_M H_M \quad (6)$$

Com os valores obtidos de  $H_F$  e  $H_M$  foram calculados os valores de  $g_F$  para cada amostra, os quais se encontram apresentados no Quad. 1.

**Quadro 1 – Fator giromagnético ( $g_F$ ) e largura de linha pico a pico ( $\Delta H_{PP}$ ) para as diferentes amostras de ftalocianinas registradas com modulações de 5G e 20G.**

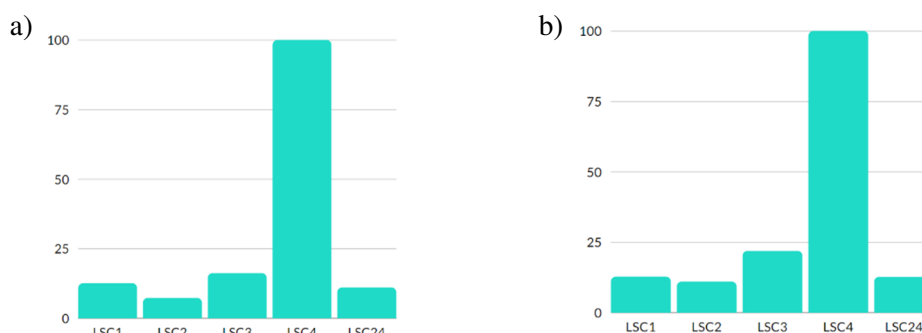
Ftalocianinas	$g_F$	$\Delta H_{PP}$	$g_F$	$\Delta H_{PP}$
	Modulação de 5 G		Modulação de 20 G	
LSC1	2,002	3,6	2,002	7,7
LSC2	2,002	4,4	2,002	8,4
LSC3	2,002	6,0	2,002	8,2
LSC4	2,002	4,0	2,002	8,0
LSC24	2,002	4,1	2,002	7,7

Fonte: Autoria própria (2021).

As mudanças estruturais nas ftalocianinas, com a presença de ligantes periféricos distintos, não modificaram a interação do elétron desemparelhado com sua vizinhança, como pode ser notado através dos valores de  $g_F$  calculados. Dentro da precisão permitida pelo marcador de campo magnético utilizado, não houve diferença entre os valores de  $g$  para as ftalocianinas estudadas. Apesar dos valores para o fator espectroscópico serem iguais, as larguras de linha pico a pico possuem diferenças consideráveis. No entanto, pode-se observar através das Fig. 3 e 4, que a mudança de modulação de 5 Gauss para 20 Gauss proporcionou uma melhora na relação sinal-ruído. Como a relação sinal-ruído prejudica a determinação dos parâmetros, e uma amplitude de modulação excessiva pode causar distorções na linha de RPE, não se pode concluir acerca dos valores obtidos.

Por fim, fora analisada a quantidade de elétrons desemparelhados nas amostras e apresentada na Fig. 5.

**Figura 5 – Concentração de spin para: a) modulação de 5 Gauss; b) modulação de 20 Gauss.**



Fonte: Autoria própria (2021).



A obtenção da quantidade de elétrons desemparelhados nas amostras se deu pela dupla integração do espectro registrado por RPE, no intervalo de campo magnético relativo à ftalocianina. Assim como a tomada de valores de  $H_F$  e  $H_M$ , a dupla integração foi realizada cinco vezes para diminuir o erro no intervalo definido, utilizando-se do valor médio para a comparação entre as ftalocianinas. A amostra contendo a maior concentração de spins, ou maior quantidade de elétrons desemparelhados, foi representada por 100% (Fig. 5).

Através dos gráficos apresentados na Fig. 5, pode-se perceber que as amostras de ftalocianinas seguiram a mesma tendência, em termos da concentração de spins, quando analisadas com as amplitudes de modulação de 5 G e 20 G. Este resultado está de acordo com o apresentado por NIELSEN & ROBINSON (2004). Com a análise dos valores das concentrações de spin obtidos, foi possível identificar que a amostra LSC4 possui a maior quantidade de elétrons desemparelhados, uma vez que resultou num maior valor de concentração de spin em ambas as modulações, 5 e 20 Gauss, seguidas pelas amostras LSC3, LSC1, LSC24 e LSC2.

#### 4 CONCLUSÃO

Todos os espectros obtidos para as diferentes ftalocianinas possuem a mesma característica, sendo composto por uma única linha de ressonância.

A presença de ligantes periféricos distintos não alterou os valores de  $g$ .

Com base nos resultados obtidos não foi possível estabelecer comparações determinantes entre as amostras analisadas e o tempo de relaxação, visto que, apesar da modulação de 20 Gauss melhorar a relação sinal-ruído, esta distorce a linha do espectro, e, o tempo de vida da amostra no estado excitado seria calculado utilizando-se os valores de largura de linha pico a pico.

Em termos da concentração de spins, ou seja, quantidade de elétrons desemparelhados na amostra, o maior valor obtido foi para a amostra LSC4, seguida em ordem decrescente pelas amostras LSC3, LSC1, LSC24 e LSC2. Sendo assim, para futuras aplicações com a utilização destas amostras, em que a concentração de spins for um dos aspectos relevantes para a seleção da amostra, o estudo aqui realizado poderá auxiliar nesta escolha, uma vez que tais valores já foram obtidos e apresentados.

#### AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Eduardo Di Mauro pela disponibilização de toda a estrutura do LARPE. Ao CICAT pelo fornecimento das amostras utilizadas neste trabalho.

#### REFERÊNCIAS

- IKEYA, M. **New Applications of Electron Spin Resonance**: Dating, Dosimetry and, Microscopy. London: World Scientific Co. Pte. LTDA, 1993.
- MATTOS CATTANI, Marta. Estudo por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) em Grãos e Farináceos Irrradiados com CO. **IPEN**, [s. l.], 1995.
- NIELSEN, Robert D.; ROBINSON, Bruce H. The Effect of Field Modulation on a Simple Resonance Line Shape. **Wiley InterScience**, [s. l.], 21 Jun. 2004. DOI 10.1002/cm.r.a.20018. Disponível em: [www.interscience.wiley.com](http://www.interscience.wiley.com). Acesso em: 10 set. 2021.
- PICCINATO, Marilene T. **RPE aplicada à caracterização de radicais livres orgânicos em diesel marítimo**. 2009. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009.