



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

FAUSTO NEVES SILVA

**RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA NO
ESTUDO DE ESTRUTURAS PORFIRÍNICAS**

Londrina
2009

FAUSTO NEVES SILVA

**RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA NO
ESTUDO DE ESTRUTURAS PORFIRÍNICAS**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós -
Graduação, em Física, da Universidade
Estadual de Londrina, como requisito parcial
à obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Di Mauro

Londrina
2009

FAUSTO NEVES SILVA

**RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA NO ESTUDO DE
ESTRUTURAS PORFIRÍNICAS**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós -
Graduação, em Física, da Universidade
Estadual de Londrina, como requisito parcial
à obtenção do título de Mestre.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Eduardo Di Mauro
UEL – Londrina – PR
(Orientador)

Prof. Dr. Walter Sano
USP – São Paulo – BR

Prof. Dr. Alexandre Urbano
UEL – Londrina – PR

Prof. Dr. Walter Maigon Pontuschka
USP – São Paulo – BR
(Suplente)

Prof. Dr. Américo Tsuneo Fujii
UEL – Londrina – PR
(Suplente)

Londrina, 03 de agosto de 2009.

Ao Prof. Dr. Eduardo Di Mauro, por seus ensinamentos, cobranças e paciência em várias ocasiões durante estes anos.

À minha família por todo apoio e carinho.

Aos meus amigos, pelo apoio constante.

AGRADECIMENTOS

A todos que direta ou indiretamente colaboraram para a efetivação deste trabalho.

À minha família pelo incentivo e apoio.

A Vanessa e toda sua família pelo apoio.

Ao professor Dr. Eduardo Di Mauro, pela orientação, disponibilidade e atenção oferecidas durante a realização deste trabalho.

A todos os professores, que contribuíram para minha formação acadêmica.

Aos amigos que conquistei durante estes dois anos.

À Universidade Estadual de Londrina

SILVA, Fausto Neves. **Ressonância paramagnética eletrônica no estudo de estruturas porfirínicas.** 2009. 75 p. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

RESUMO

Metal corboxifenilporfirinas: TcPPM, M = H₂, Fe, Co, Ni, Cu e Zn, livres e ancoradas em TiO₂ foram sintetizadas e caracterizadas por espectroscopia de RPE. Os espectros de RPE foram medidos na banda X (9 GHz), banda Q (34GHz) e banda W (94 GHz), em temperatura ambiente e em 77 K. Os espectros de RPE TcPPH₂, TcPPCo, TcPPNi e TcPPZn exibiram apenas uma linha que atribuídos a radicais livres, enquanto na TcPPM ancorada em TiO₂ (TcPPM/TiO₂) o sinal apresentou uma menor intensidade (cerca de 300 vezes menos intenso), que está de acordo com a estimativa no número de moléculas de porfirinas livres e ancoradas. Os espectros de RPE de TcPPCu e TcPPFe exibiram linhas bem resolvidas das espécies Cu²⁺ e Fe³⁺, respectivamente, na TcPPFe foram detectadas linhas de Mn²⁺, estas são devidas a impurezas no material, provavelmente provenientes dos reagentes utilizados. Para TcPPCu foram determinados com exatidão os parâmetros espectroscópico: $g_{//} = 2,186$; $g_{\perp} = 2,049$; $A_{//} = 178 \text{ Gauss}$; $A_{\perp} = 8 \text{ Gauss}$ $A'_{Cu-N} \sim 16 \text{ Gauss}$. Os espectros de RPE indicaram que a ligação formada entre o grupo funcional carboxil na posição meso das porfirinas e TiO₂ não influenciou os sinais dos radicais livres.

Palavras Chave: RPE. Carboxifenilporfirinas. TiO₂. Cu²⁺ e Fe³⁺.

SILVA, Fausto Neves. **Ressonância paramagnética eletrônica no estudo de estruturas porfirínicas**. 2009.75 p. Dissertation (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

ABSTRACT

Corboxyphenylporphyrins metal: TcPPM, M = H₂, Fe, Co, Ni, Cu e Zn, free and anchored on TiO₂ was synthesized and characterized by EPR spectroscopy. The EPR spectra were measured in X- (9 GHz), Q- (34 GHz) and W bands (94 GHz), at room temperature as well at 77 K. The TcPPH₂, TcPPCo, TcPPNi and TcPPZn RPE spectra showed only one line which is due to free radicals, while in the TcPPM anchored on TiO₂ (TcPPM/TiO₂) the signal showed lower intensity than the free porphyrins (about of 300 times less intense) , which is in agreement with the molecule number esteem in the free and anchored porphyrins. The EPR spectra of TcPPCu and TcPPFe exhibited resolved lines of Cu and Fe species respectively, besides Mn²⁺ species was detected in TcPPFe as impurities. For TcPPCu spectroscopic parameters were accurately determined: $g_{//}=2,186$ and $g_{\perp}=2,049$ and $A_{//}=178$ Gauss e $A_{\perp}=8$ Gauss and $A'_{Cu-N}\sim 16$ Gauss. The RPE spectra have indicated that the bonding between the carboxyl functional group in the meso position of the porphyrins and TiO₂ did not have influence on the radical free signal.

Key-words: EPR. Carboxifenilporphyrins. TiO₂. Cu²⁺ e Fe³⁺.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Estruturas do pirrol (esquerda) e porfirina (direita)	15
Figura 2.2 – Porfirina de primeira geração.....	17
Figura 2.3 – Porfirina de segunda geração.....	18
Figura 2.4 – Porfirina de terceirageração.....	19
Figura 3.1 – Desdobramento dos níveis de energia do spin eletrônico na presença de um campo magnético B, a forma da linha de absorção de energia do campo de microondas e sua derivada. (BAFFA, 1984, p.20).....	33
Figura 3.2 – Desdobramento hiperfino para spin nuclear I 1	37
Figura 3.3 – Espectro de pó de uma proteína de cobre a -150°C (BOLTON; SWARTZ; BORG et al 1972).	39
Figura 3.4 – Elementos básicos de um espectrômetro de RPE.....	41
Figura 3.5 – Esquema da válvula Klystron.....	43
Figura 3.6 – Configuração básica de um espectrômetro de RPE	47
Figura 3.7 – Representação do T-Mágico.....	47
Figura 4.1 – Esquema de abreviação nos nomes das porfirinas e metaloporfirinas	49
Figura 4.2 – Espectro de RPE de MgO:Mn ²⁺ à temperatura ambiente, na banda X.	53
Figura 5.1 – Espectros de RPE das porfirinas: TcPPH ₂ , TcPPZn, TcPPCo e TcPPNi a temperatura ambiente, em banda X.....	54
Figura 5.2 – Espectros de RPE das porfirinas: TcPPH ₂ , TcPPZn, TcPPCo e TcPPNi a baixa temperatura (77K), em banda X.....	55
Figura 5.3 – Espectro de RPE da porfirina TcPPCu a temperatura ambiente, em banda-X. Setas pretas: 1 ^a , 2 ^a , 3 ^a e 4 ^a linhas paralelas. Seta vermelha: Única linha perpendicular. Seta verde: Radical Livre	56
Figura 5.4 – Espectro de RPE da porfirina de TcPPFe a temperatura ambiente, em banda-X. Setas pretas: Impurezas de Mn ²⁺	58
Figura 5.5 – Esteroestruturas de alguns compostos (LAN et al. 2007).....	61

Figura 5.6 – Espectros de RPE de TcPPH ₂ /TiO ₂ , TcPPZn/TiO ₂ , TcPPCo/TiO ₂ e TcPPNi/TiO ₂ a temperatura ambiente, em banda X.....	63
Figura 5.7 – Espectro de RPE de TcPPFe a baixa temperatura (77 K), em banda-X . Setas azuis: Impurezas de Mn ²⁺	64
Figura 5.8 – Espectro de RPE de TcPPFe/TiO ₂ em temperatura ambiente, na banda X.....	66
Figura 5.9 – Espectro de RPE de TcPPCu e sua simulação em temperatura ambiente, na banda Q. Setas azuis: 1 ^a , 2 ^a , 3 ^a e 4 ^a linhas paralelas. Seta verde: Única linha perpendicular. Seta preta: Radical livre	67
Figura 5.10 – Detalhe (radical livre) do espectro de RPE de TcPPCu a baixa temperatura (77K), em banda X. Setas vermelha: Interações hiperfinas com átomos de nitrogênio.....	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Fatores g para alguns compostos representativos de interesse biológico (BOLTON, 1972, p. 24).....	35
Tabela 3.2 – Frequências de operação dos espectrômetros de RPE	42
Tabela 4.1 – Condições experimentais das porfirinas	52
Tabela 5.1 – Dados: Radical Livre em Porphirinas	57
Tabela 5.2 – Parâmetros dos espectros de RPE dos compostos (LAN et al, 2007).....	62

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 PORFIRINAS	14
2.1 NOMENCLATURA	15
2.2 CLASSIFICAÇÃO	16
2.3 APLICAÇÕES DAS PORFIRINAS	19
2.3.1 Contraste para Técnica de Diagnóstico por Ressonância Magnética (RMN)	20
2.3.2 Catalisadores	21
2.3.3 Transferência de Energia	24
2.3.4 Sistemas Supramoleculares	25
2.4 METALAÇÃO DE PORFIRINAS.	25
2.5 CARACTERIZAÇÃO DAS PORFIRINAS E METALOPORFIRINAS: USO DE ESPECTROSCOPIA	26
2.5.1 Caracterização por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)	27
3 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA	29
3.1 O FATOR g	34
3.2 O DESDOBRAMENTO HIPERFINO	36
3.3 RPE DE RADICAL LIVRE	38
3.4 ESPECTRO DE RPE DE COBRE	38
3.5 ESPECTRÔMETRO DE RPE	40
3.5.1 Fonte de Radiação	41
3.5.2 ELETROÍMÃS	44
3.5.3 Célula de Absorção	45
3.5.4 Detector	46
3.5.5 Guias de Onda	46
4 EXPERIMENTAL	49
4.1 PREPARO DAS AMOSTRAS	49
4.2 SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS	50
4.3 REGISTRO DOS ESPECTROS DE RPE	51

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
CONCLUSÕES	70
REFERÊNCIA	71

1 INTRODUÇÃO

A espectroscopia de microonda começou a ser realmente estudada após a 2^a Guerra Mundial, quando os avanços tecnológicos, ocasionados pela utilização dos radares, produziram novos componentes de guias de onda e geradores de microondas.

Já as primeiras observações experimentais de transições induzidas entre níveis Zeeman de elétrons foram feitas por Zavoisky no ano de 1945, em Kazan, antiga URSS. Nesse estágio, a teoria envolvida com a técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) era bastante intrincada e sua conexão com os dados experimentais não era clara (ABRAGAM, 1951).

Foi em 1951, Abragam e Pryce introduziram pela primeira vez o conceito Hamiltoniano de Spin, o que facilitou consideravelmente a interpretação dos resultados experimentais (ABRAGAM, 1951).

Atualmente a técnica de RPE é utilizada para estudo dos mais diversos sistemas, em grande parte devido ao seu caráter não-destrutivo, além da extraordinária seletividade da técnica e ao fato de os dados experimentais serem interpretados com base no conceito de Hamiltoniano Spin.

Deve-se levar em conta ainda que devido ao chamado “efeito macrolítico”, os tetraazamacrociclos ao se associarem aos íons metálicos, conferem a estes uma estabilidade não usual de oxidação, como pode ser observado em alguns tipos de porfirinas. Tais estabilidades, juntamente com a versatilidade dos sistemas macrocíclicos, possuem grande relevância biológica. Diante então dessas prerrogativas, a oxidação tem, atualmente, gerado várias pesquisas em relação a esses compostos, como por exemplo: os protótipos em modificação de superfícies - filmes finos (MAGALHÃES ET al, 2002); confecção de sistemas supramoleculares – supermoléculas (ARAKI; TOMA et al, 2002; TOMA et al, 2000), reconstituição de hemoproteínas (LA MAR et al, 1984), além do biomimetismo de hemoproteínas por meio de complexos modelos (FATORUSSO et al, 1998).

Dentre os macrociclos, as porfirinas apresentam grande realce, devido à relevância de suas implicações biológicas, constituindo-se no grupamento prostético de várias hemoproteínas (LINDOY, 1989).

No caso desta pesquisa, tem-se por objetivo apresentar a aplicação da técnica de RPE no estudo das estruturas de espécies porfirinas, a fim de determinar as espécies paramagnéticas presentes e os prováveis arranjos geométricos desses compostos.

2 PORFIRINAS

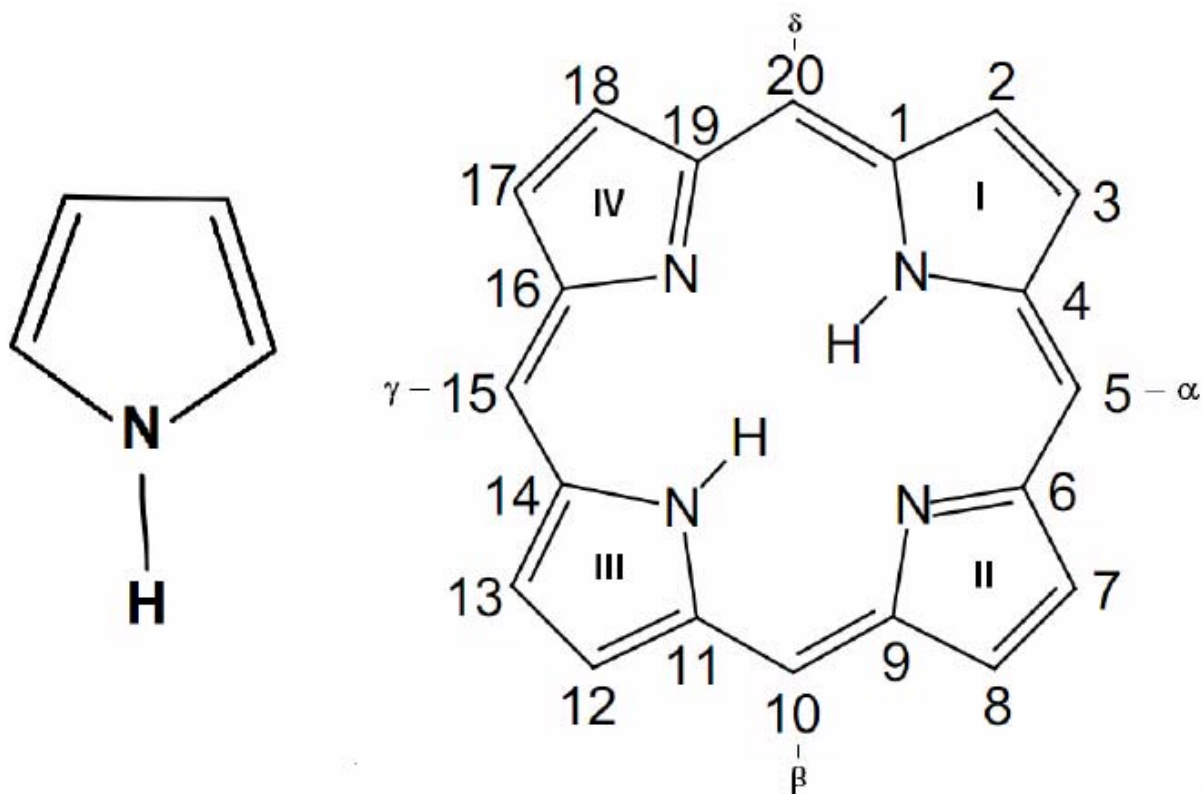
As porfirinas pertencem a um grupo de substâncias que, associadas a diversas proteínas, possuem grande importância nos processos bioquímicos naturais, atuando como cofatores nos sistemas biológicos. Elas podem ser encontradas na hemoglobina (pigmento vermelho do sangue), na mioglobina e na clorofila (pigmento verde encontrado nos vegetais), e estão relacionadas com o transporte de gases respiratórios, armazenamento de oxigênio e fotossíntese, respectivamente. Estão ainda envolvidas no transporte de elétrons em citocromos (por exemplo, citocromo c), além de auxiliar na oxidação de compostos orgânicos (por exemplo, hidroxilação e epoxidação) nos sistemas catalíticos envolvendo citocromo P-450. (VOET; VOET, 1995).

As porfirinas formam também uma importante classe de compostos que contém quatro unidades de pirrol (Figura 2.1), ligadas por pontes de CH (metino), e possuem um sistema eletrônico altamente conjugado, formado por 22 elétrons π . Por conta dessa conjugação, as transições eletrônicas ($\pi \rightarrow \pi^*$) encontram-se na faixa do visível e ultravioleta próximo (ALLINGER et. al., 1978). Apresentam, portanto, um macrociclo central formado por 20 átomos de carbonos e 4 átomos de nitrogênio, chamado de porfirina (Figura 2.1) (BRUICE, 2006).

Sua estrutura em anel e seu sistema eletrônico conjugado determinam sua propriedade de absorver luz em comprimentos de onda próximos a 410 nm, confere ao sólido desse composto a pigmentação púrpura. A presença de um íon de metal no centro porfirínico pode, no entanto, afetar estas características devido ao rearranjo de orbitais moleculares causados pela mudança de simetria do anel da porfirina. Coordenados ao anel porfirínico, esses íons metálicos podem ainda se arranjar com um ou mais ligantes nas posições axiais (BRUICE, 2006).

As porfirinas diferem entre si pela disposição dos substituintes ligados ao anel porfirínico. A Figura 2.1 mostra as posições mais comumente utilizadas (BRUICE, 2006; GOUTERMAN, 1978).

Figura 2.1 – Estruturas do pirrol (esquerda) e porfirina (direita).



Os quatro anéis pirrólicos são enumerados empregando-se algarismos romanos de I a IV e os carbonos 5, 10, 15 e 20 são identificados pelas letras α , β , γ e δ (posições meso), respectivamente, conforme figura acima (Figura 2.1). Já o macrociclo possui dois átomos de nitrogênio imínicos, capazes de aceitar prótons, e dois nitrogênios amínicos capazes de ceder prótons. Da remoção dos prótons dos nitrogênios dos anéis I e III, e pela coordenação de diferentes íons de metais com os quatros nitrogênios, dá-se origem a uma grande variedade de metaloporfirinas; isso porque o metal coordena-se fortemente aos quatro átomos de nitrogênio do sistema planar (SMITH, 1975).

2.1 NOMENCLATURA

A nomenclatura das porfirinas depende das posições dos grupos substituintes no anel porfirínico. As alquilporfirinas, por exemplo, são porfirinas que possuem substituintes alifáticos e as arilporfirinas possuem substituintes nos

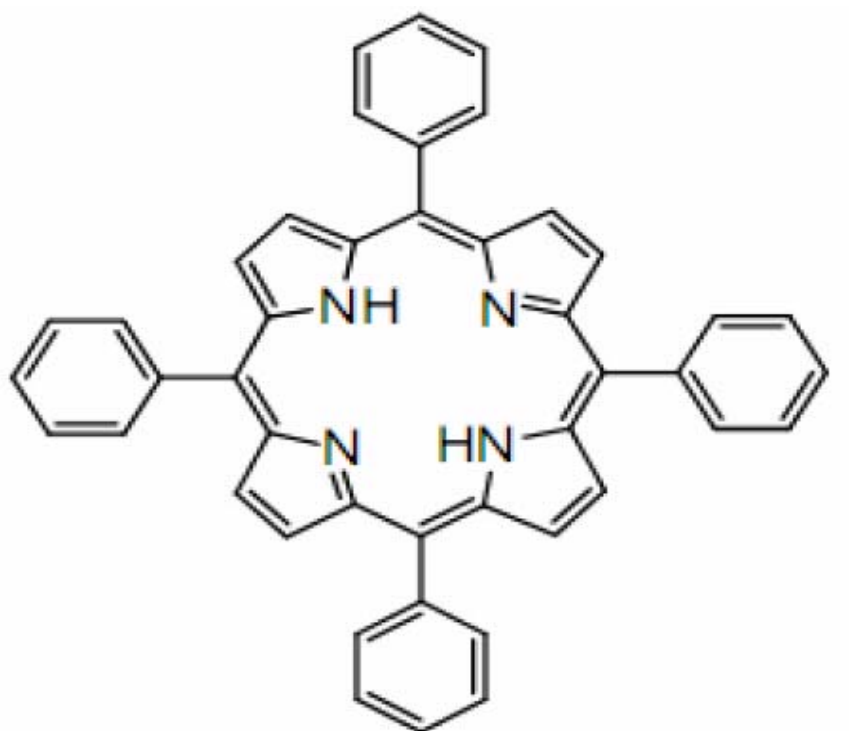
anéis aromáticos. Quando os substituintes das posições *meso* (5, 10, 15 e 20) do anel porfirínico são iguais, usa-se o prefixo *tetrakis* (Figura 2.1).

2.2 CLASSIFICAÇÃO

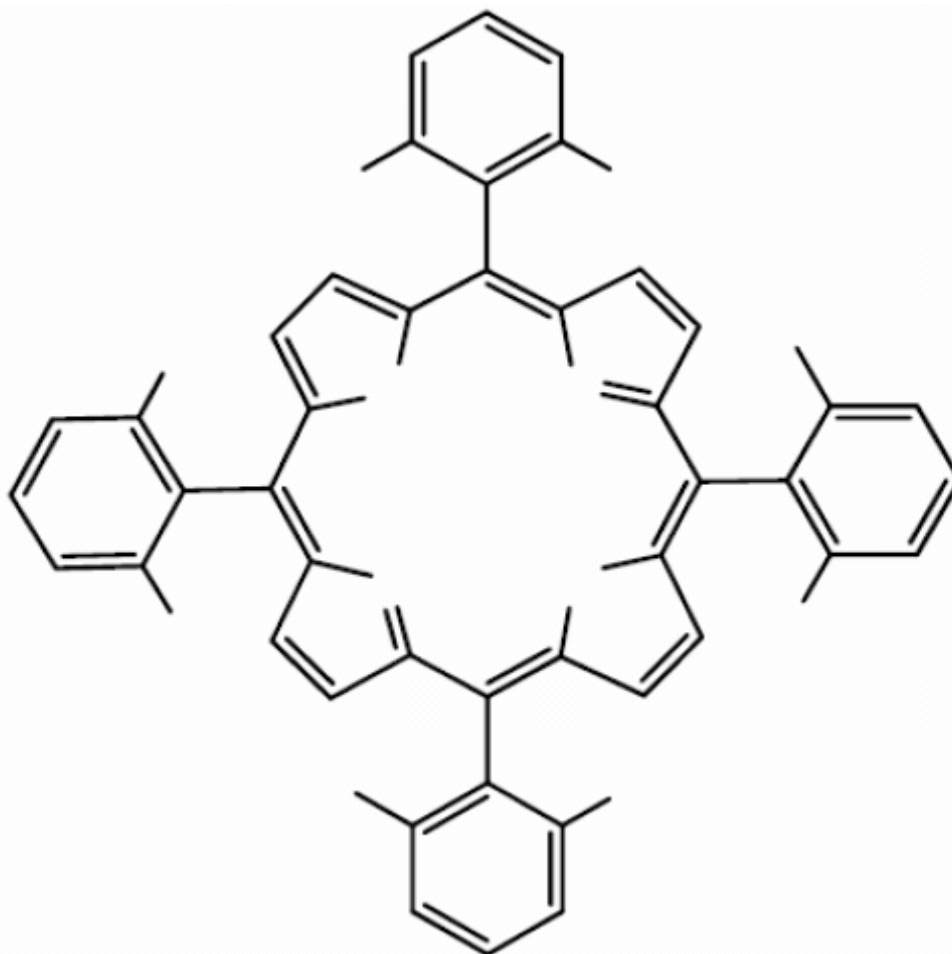
As porfirinas denominadas base livre não possuem metais complexados no centro do anel macrocíclico, onde existem dois átomos de hidrogênio ligados a nitrogênios amínicos. O centro da porfirina possui um raio de aproximadamente 70 pm (10^{-12} m) (KAIM; SCHWEDERSKI, 1994).

As porfirinas base livre não apresentam atividade catalítica na oxidação de substratos orgânicos. Porphirinas substituídas nas posições *meso* do anel, com grupos fenila ou arila, representam a classe de porfirinas denominadas de primeira geração, por terem sido as primeiras porfirinas estudadas com fins catalíticos; são também denominadas de *meso*-substituídas. Na Figura 2.2, pode-se verificar a estrutura da 5, 10, 15,20-tetrafenilporfirina, (TPPH₂), uma porfirina de primeira geração. Nas porfirinas de primeira geração (Figura 2.2), os grupos fenílicos promovem uma baixa ativação do anel porfirínico frente à reação de oxidação pelo fato de não possuírem grupos retiradores de elétrons. Por esse motivo, exibem uma baixa atividade catalítica nas reações de oxidação (DOLPHIN; TRAYLOR; XIE, 1997).

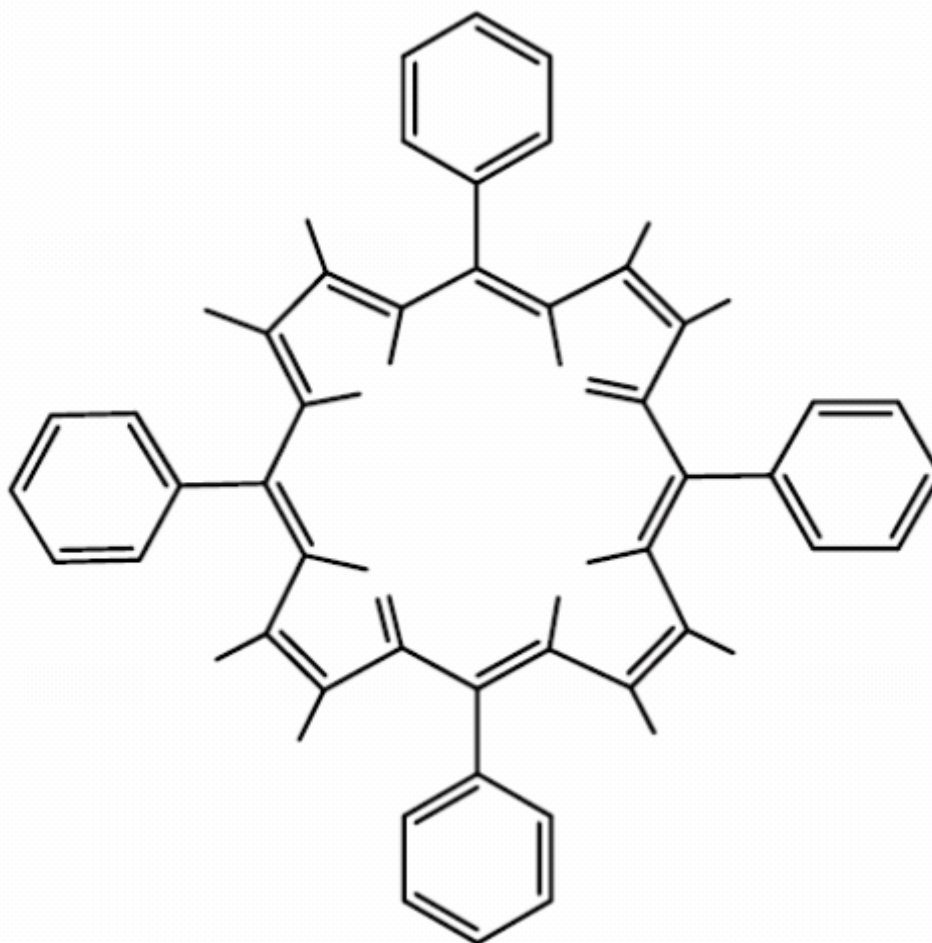
Figura 2.2 – Porfirina de primeira geração.



As porfirinas de segunda geração (Figura 2.2) possuem, por sua vez, uma maior ativação do anel frente a reações de oxidação, pois possuem halogênios nos grupos fenílicos das posições *meso*. A presença de halogênios melhora significativamente a atividade catalítica da porfirina pelo fato de atuarem como retiradores de densidade eletrônica do anel porfirínico.

Figura 2.3 – Porfirina de segunda geração.

Já as porfirinas de terceira geração (Figura 2.4) são aquelas que apresentam halogênios ou outros tipos de substituintes volumosos nas posições β -pirrólicas do anel (posições 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17 e 18). A presença de grupos volumosos (R) nas posições β -pirrólicas confere a essas porfirinas maior proteção à destruição oxidativa e impede ou minimiza a formação de espécies diméricas (MONTANARI, 1994). Além da proteção contra a destruição oxidativa pode ainda facilitar a formação e ativação da espécie catalítica ativa devido à presença de grupos substituintes eletronegativos (FRIEDERMANN, 2005).

Figura 2.4 – Porfirina de terceira geração.

2.3 APLICAÇÕES DAS PORFIRINAS

Entre as diversas aplicações das porfirinas destaca-se sua importância na medicina, uma vez que possuem alta afinidade por tecidos tumorais e pela atividade fotodinâmica. Essa propriedade da porfirina é eficaz para diagnóstico e o tratamento de câncer, sobretudo em uma nova modalidade de tratamento chamada Terapia Fotodinâmica (PDT) (SIMPLICIO; MAIONCHI; HIOKA, 2002; MACHADO, 2000).

Os resultados do uso de porfirinas na Terapia Fotodinâmica têm se mostrado promissores, devido à sua alta fotoestabilidade, pouca toxicidade e alta absorção óptica na região espectral $\lambda > 600$ nm, cujos tecidos biológicos são relativamente transparentes (SIMPLICIO; MAIONCHI; HIOKA, 2002; MACHADO, 2000).

Gollnick, em 1968, foi quem primeiro associou a atividade tumorocida da PDT à ação de radicais livres. Reações envolvendo radicais livres têm sido confirmadas tanto por experimentos de fotólise (flash photolysis), em sistemas modelo, quanto em técnicas de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR spin trapping), em sistemas biológicos.

O sucesso do uso da Terapia Fotodinâmica no tratamento do câncer é decorrente da ação do oxigênio singlete na morte ou inviabilização de células tumorais; procedimento que tem sido evidenciado de diversas formas. Korytowski et al., em 1992, isolaram compostos característicos da degradação da hematoporfirina por via fotoquímica, inclusive o oxigênio singlete; com isso, a fosforescência do oxigênio singlete foi detectada em suspensões contendo células tumorais submetidas à fotólise na presença de 5-(N-hexadecanoil) amino eosina.

Os agentes fototerapêuticos podem ainda destruir o tumor indiretamente pelo dano ao endotélio vascular, levando o tecido à morte por apóia.

A PDT é uma técnica relativamente nova que tem como principal aplicação o diagnóstico e tratamento de células neoplásicas. Apesar de boa parte do uso da PDT estar centrada nessa doença, outras aplicações têm sido adotadas, tais como: na degeneração macular da retina, no tratamento da psoríase, da artrite reumatóide sistêmica, de micoses fungóides, em infecções bacterianas resistentes aos tratamentos tradicionais, na remoção de verrugas da laringe, em arteriosclerose, na AIDS, na desativação do vírus da Herpes (Herpes simplex, Herpes zoster), dentre outros usos (SIMPLICIO; MAIONCHI; HIOKA, 2002; MACHADO, 2000).

Além da atividade fotodinâmica, alguns derivados metalados das porfirinas são capazes de promover a oxidação catalítica de alcanos, os quais geralmente não reagem em condições brandas devido à grande estabilidade da ligação C-H. Além disso, observa-se também um aumento de seletividade nas reações promovidas por elas (SIMPLICIO; MAIONCHI; HIOKA, 2002; MACHADO, 2000).

2.3.1 Contraste para Técnica de Diagnóstico por Ressonância Magnética (RMN)

A técnica de imagens por RMN explora um fenômeno que ocorre em escala nuclear e foi descoberto por Felix Bloch e Edward Purcell, em 1946

(MACOMBER, 1998). Quando a amostra de uma determinada substância ou tecido vivo é colocada sob a ação de um intenso campo magnético, resultante do alinhamento de seus *spins* nucleares com a direção desse campo, adquire magnetização. Também no caso do hidrogênio, que consiste em um único próton, existem duas possibilidades de orientação: paralela e antiparalela. Se o hidrogênio estiver em equilíbrio térmico com o ambiente, ocorre uma predominância de estados paralelos ao campo magnético externo, o que concorre para a formação de uma magnetização sutil. (MACOMBER, 1998).

Mas se um pulso de radiofrequência (RF) deslocar esses *spins* na direção em que estavam orientados, eles serão levados a um estado de energia excitado. A tendência é que esses voltem à sua condição inicial, emitindo a energia excedente na forma de radiação eletromagnética. É essa radiação que, ao ser detectada pelo equipamento, permite a formação de imagens anatômicas (COVOLAN et. al., 2004).

Essa imagem é formada a partir do contraste entre as intensidades do próton na água em diferentes ambientes químico-biológicos. Vale destacar que a intensidade gerada é decorrente da concentração de água e do tempo de relaxação do próton. Tendo em vista que essas propriedades às vezes não são suficientes para gerar uma imagem nítida, faz-se necessário o uso de substâncias químicas que alterem a relaxação da água no tecido (LIEGEL, 1996).

Tais substâncias são complexas de metais paramagnéticos, como o Fe(III), Mn(III) e Gd(III), cujos elétrons desemparelhados interagem com o núcleo dos prótons da água pertencentes à sua esfera de coordenação, alterando assim o tempo de relaxação dos prótons e a intensidade do sinal de RMN (LIEGEL, 1996).

As porfirinas, por sua vez, podem formar complexos com esses metais diminuindo sua toxicidade. Além disso, aumenta a especificidade da droga, pois as porfirinas tendem a se acumular em tecidos cancerosos. (LIEGEL, 1996)

2.3.2 Catalisadores

A reação de oxidação catalítica de hidrocarbonetos tornou-se, atualmente, alvo de estudo de muitos pesquisadores, pois são encontrados em

grandes quantidades na composição do gás natural e no petróleo. Os hidrocarbonetos, porém, são pouco reativos devido à estabilidade das ligações C-H e C-C, o que os torna um obstáculo para seu aproveitamento. Há uma grande dificuldade em encontrar reagentes capazes de quebrar essas ligações, de maneira seletiva e em condições brandas (SCHIAVON ET al, 2000).

Também a oxidação de hidrocarbonetos saturados em álcoois ou cetonas é de difícil controle, já que esses produtos oxidam-se com mais facilidade do que os hidrocarbonetos. Um exemplo interessante disso é a síntese do cicloexanol e da cicloexanona, produzidos industrialmente por oxidação do cicloexano e que são usados para a confecção de *Nylon*. Estima-se uma produção anual de um milhão de toneladas desses dois compostos através do processo de *Dutch States Mines*; procedimento em que o cicloexano é oxidado no ar a 160°C, em presença de sais de cobalto como catalisador. Essa oxidação gera vários subprodutos com um rendimento de apenas 4%, tornando-se, portanto, um método pouco eficaz. Por isso é necessário a busca de novos compostos mais seletivos, que possam atuar como catalisadores em condições brandas (SCHIAVON et al, 2000).

Tendo em vista que o cicloexanol e a cicloexanona são substâncias pouco eficazes para as reações de oxidação de hidrocarbonetos é que há um grande interesse pela síntese de porfirinas e derivados, por já terem demonstrado grande eficiência nessa função. Alguns tipos de porfirinas metaladas têm chamado à atenção de muitos pesquisadores, por também atuarem como catalisadores em diversas reações, como a hidroxilação do ciclohexano; ciclopropanações; reações de epoxidação; detecção de oxigênio e modelos para eficiência catalítica do citocromo P-450, entre outras. Esse grande número de aplicações pode ser explicado pela afinidade do oxigênio, proveniente de moléculas doadoras de oxigênio, como o iodosilbenzeno e o peróxido de hidrogênio, pela metaloporfirina. (GUIMARÃES; SANTOS; MORAES, 2004). Muitas propriedades das porfirinas podem ser alteradas através de pequenas mudanças no anel, as quais promovem alterações na simetria do complexo, mudando sua planaridade (GUIMARÃES; SANTOS; MORAES, 2004).

As porfirinas podem ainda atuar como catalisadores no processo de hidroxilação de alcanos, uma vez que os átomos de carbono e hidrogênio têm eletronegatividades muito próximas e, portanto, as ligações C-H são pouco

polarizadas. Isso significa que essas ligações não são afetadas pela maioria das bases. O fato de os alcanos não possuírem elétrons não compartilhados para oferecer campo para o ataque dos ácidos, explica o motivo de serem originariamente chamados de parafinas, do latim *parum affins*, que significa pouca afinidade (SMITH; MARCH, 2001).

A baixa reatividade dos alcanos está relacionada com a falta de par de elétrons livres e de orbitais vazios. A ligação C-H é bastante forte, com energia de dissociação variando entre 90 e 110 Kcal.mol⁻¹ e não está acessível ao ataque de reagentes, pois os orbitais *HOMO* (σ) estão em um nível muito baixo e os *LUMO* (σ^*), em um nível muito alto.

Isso, no entanto, não significa que os alcanos não sofram nenhum tipo de reação. Sabe-se que os alcanos reagem violentamente com o oxigênio quando a mistura é inflamada e, quando aquecidos também reagem com cloro e bromo e explosivamente com o flúor (SMITH; MARCH, 2001).

Para que ocorra ativação de hidrocarbonetos saturados, é necessário que ocorra uma doação de densidade eletrônica para o orbital antiligante da ligação C- H ou a retirada de densidade eletrônica do orbital ligante. Como a reatividade entre nucleófilos e alcanos é muito baixa, a primeira alternativa deixa de ser viável. Por outro lado, ácidos de Lewis são capazes de atacar eletronicamente essa ligação, formando íons carbânions, assim denominados pelo fato de o eletrófilo apresentar carga positiva

No carbono; daí o eletrófilo receber o nome de íon carbônico ou carbocátion (SHELDON, 1994).

Uma terceira forma de ativação dos alcanos é por meio de reações radicalares. A cisão homolítica das ligações C-C e C-H pode ser induzida por diversos agentes, entre eles, os complexos metálicos. Não sendo os radicais muito seletivos, pois extremamente reativos, eles podem combinar-se entre si, formando novos compostos ou novos radicais (SHELDON, 1994).

A oxidação de ligações C-H é catalisada por diferentes classes de enzimas, como as desidrogenases, monooxigenases, dioxigenases e peroxidases, em sistemas biológicos como o citocromo P-450 (HALMA, 2004), que é uma hemeproteína. Recebeu esse nome pelo fato de ter alta absorção na região de 450 nm para o complexo P-450-Fe (II)-CO. O citocromo P-450 pode ser encontrado em

plantas, animais, fungos e bactérias; nos mamíferos, essa enzima metaboliza diferentes substratos, gerando metabólitos hidroxilados para serem mais facilmente excretados (HALMA, 2004).

Nas reações de catálise usando porfirinas, a formação do complexo de alta valência - através da reação de uma metaloporfirina com um doador de oxigênio iodosilbenzeno, hipoclorito de sódio, oxigênio molecular ativado, ânion superóxido, peróxidos de alquila, peróxido de hidrogênio, entre outros – tem se mostrado dependente da natureza do oxidante e da estrutura da porfirina (FRIEDERMANN, 2005).

A oxidação de alcanos por metaloporfirinas ocorre a partir da formação de espécies metal-oxo; situação em que o metal adquire alto estado de oxidação. Essa espécie de metal retira um átomo de hidrogênio do hidrocarboneto, gerando um radical, que pela sua baixa estabilidade pode atacar outras moléculas ou radicais, dependendo da sua disponibilidade no meio da reação. Além de alcanos, as metaloporfirinas podem oxidar olefinas através de dois mecanismos: 1) oxidação alílica; e 2) adição à dupla ligação, podendo levar a uma epoxidação. A síntese de epóxidos leva a posterior formação de vários produtos industriais de grande interesse, como os inseticidas, detergentes e, também, solventes (SCHIAVON ET AL, 2000).

2.3.3 Transferência de Energia

As porfirinas também têm sido usadas como sistemas modelos para entender o processo de fotossíntese e, assim, buscar sistemas para aproveitamento da energia solar. Ainda têm sido estudadas para testar descrições teóricas sobre a transferência de elétrons, assim como para desenvolver novos materiais ópticos baseados no *design* e na síntese de modelos biomiméticos contendo porfirinas (metaloporfirinas) (SHELDON, 1994).

A transferência de energia ocorre quando uma molécula (átomo ou íon) que está em um estado previamente excitado transfere, total ou parcialmente, essa energia para outra molécula. Esta transferência pode ocorrer de duas maneiras, através: 1) de transferência radiativa, envolvendo a emissão de um fóton do doador e reabsorção pelo receptor; 2) de transferência não radiativa, causada pela interação entre os centros doadores e receptores. Tais interações podem

ocorrer por transferência de elétrons a curta distância ou por interação dipolo-dipolo à longa distância. (SHELDON, 1994).

Alguns fatores tornam as porfirinas cromóforos vantajosas em relação a outros sistemas doadores, seja pelo grande número de vias sintéticas, pelos altos valores de coeficiente de absorvidade molar ou pelos rendimentos quânticos de emissão, bastante significativos. Por esses motivos, um grande número de pesquisas têm se valido dos sistemas porfirínicos como doadores-receptores, sobretudo em estudos de transferência de elétrons e energia induzidos fotoquimicamente (SHELDON, 1994).

2.3.4 Sistemas Supramoleculares

Os sistemas supramoleculares visam à obtenção de associações de moléculas para uma determinada propriedade ou funcionalidade. Assim sendo, as supermoléculas têm sido projetadas com propriedades específicas, a fim de favorecer a automontagem, o reconhecimento molecular, o transporte, a transformação, a sinalização e a transferência vetorial de elétrons e energia, esta última relacionada aos fenômenos de conversão de luz solar em energia química ou elétrica. O desenvolvimento de espécies moleculares funcionais poderá ainda levar à criação de dispositivos baseados em sistemas químicos integrados, em áreas como a eletrônica e a fotoeletrônica molecular. A formação de uma supermolécula deve estar baseada em determinado propósito de funcionalidade (ARAKI; TOMA, 2002).

2.4 METALAÇÃO DE PORFIRINAS

A síntese de uma metaloporfirina é feita, geralmente, a partir de uma porfirina base livre com posterior metalação, utilizando sais do metal requerido, sob refluxo em DMF a aproximadamente 140°C (ADLER; LON GO; SHERGALIS, 1967).

A reação geral de metalação pode ser representada pela reação abaixo:



onde X_{+2} representa um metal bivalente e H_2P , uma porfirina base livre.

A substituição dos dois átomos de hidrogênio centrais ligados ao nitrogênio amínico do anel na molécula da porfirina base livre por um cátion metálico, concorre para a formação de uma porfirina metalada. Esse processo é conhecido como metalação da porfirina, que causa uma mudança significativa na simetria do anel porfirínico, cuja conformação do anel e estabilidade da metaloporfirina são influenciadas pelo tamanho do cátion. O anel central da porfirina possui 70 pm (10^{-12} m) e os íons de vanadila e de ferro (III) possuem 60 pm e 65 pm, respectivamente. Esses valores são considerados ideais para a formação de metaloporfirinas, já que as metaloporfirinas com ferro são facilmente encontradas na natureza e as metaloporfirinas com vanadila são encontradas em óleo cru. Estes íons podem ser facilmente trocados por outros cátions. O cátion cobre (II) (73 pm), por apresentar um raio muito grande, não é encontrado em porfirinas naturais (KAIM; SCHWEDERSKI, 1994).

2.5 CARACTERIZAÇÃODAS PORFIRINASE METALOPORFIRINAS: USO DE ESPECTROSCOPIA

As técnicas espectroscópicas são muito utilizadas tanto na análise de elementos simples, referente à estrutura química de compostos inorgânicos, quanto na análise de grupos funcionais de uma substância orgânica, utilizando radiação eletromagnética. A análise pode ser destrutiva ou não destrutiva; as análises mais interessantes são aquelas que não destroem as amostras e, das quais, resultem dados precisos (SOLOMONS; FRYHLE, 2000). Os resultados das análises espectroscópicas de uma amostra providenciam dados sobre a estrutura do analito, tais como geometria de ligação, natureza química de ligantes de um dado átomo, comprimentos de ligações químicas, etc. A base da espectroscopia é a natureza ondulatória e corpuscular das radiações eletromagnéticas, cuja variável é a frequência fundamental (LIEGEL, 1996).

Sempre quando se excita uma substância com uma fonte de energia, ela pode tanto emitir quanto absorver radiação em determinado comprimento de onda, permitindo, dessa forma, observar algum fenômeno.

São três os principais tipos de processo pelos quais, a radiação interage com a amostra e é analisada, a saber, espectroscopia de absorção: correlaciona a quantidade da energia absorvida em função do comprimento de onda da radiação incidente; espectroscopia de emissão: analisa a quantidade de energia emitida por uma amostra contra o comprimento de onda da radiação absorvida. Consiste fundamentalmente na re - emissão de energia previamente absorvida pela amostra; espectroscopia de espalhamento (ou de dispersão): determina a quantidade da energia espalhada (dispersa) em função de parâmetros, tais como o comprimento de onda, ângulo de incidência e o ângulo de polarização da radiação incidente (LIEGEL, 1996).

Inicialmente, a caracterização das porfirinas base livre e metaladas se dão por espectroscopia eletrônica na região do UV-Visível. Quando a porfirina base livre sofre metalação, observa-se um deslocamento na banda *Soret* para a região de mais alta energia, e as bandas Q reduzem-se a duas. Tal processo é útil para acompanhar o desenvolvimento da reação de metalação de uma porfirina base livre. Após metalada, a estrutura sintetizada precisa ser confirmada e as técnicas empregadas que poderão ser usadas são: espectroscopia de UV-Vis, espectroscopia de IV, Ressonância Magnética de Hidrogênio e Carbono-13 e RPE (LIEGEL, 1996).

Neste trabalho tomamos como objeto de análise a caracterização por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), explicada brevemente abaixo.

2.5.1 Caracterização por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

A RPE é o nome dado ao processo de absorção ressonante de microondas por átomos, íons ou moléculas paramagnéticas, com ao menos um elétron desemparelhado e na presença de um campo magnético estático. É usada para mapear a distribuição de um elétron desemparelhado em uma molécula, podendo, a partir disso, fornecer várias informações sobre os níveis de energia de complexos. Pode comprovar a estrutura estática de sistemas sólidos e líquidos, e é também muito utilizada no estudo de processos dinâmicos. Os espectrômetros mais comuns trabalham na faixa de 9-10 GHz (banda X), no entanto, o desenvolvimento da eletrônica tem facilitado o aparecimento de espectrômetros trabalhando em

faixas de frequências de centenas de MHz até centenas de GHz. (WEIL; BOLTON; WERTZ, 1994).

A técnica de RPE tem se mostrado muito importante na caracterização das porfirinas e metaloporfirinas no que se refere à planaridade e simetria do anel (WHITE et al, 1968).

Quando em uma substância existem elétrons não pareados, seus spins estão alinhados ao acaso, mas quando submetidos a um campo magnético, cada um dos elétrons terá uma direção preferencial, girando no sentido horário ou anti-horário em torno do campo aplicado (BAFFA FILHO, 1984). A espectroscopia de RPE, nesse caso, encarrega-se de medir a energia necessária para reverter o spin de um elétron não pareado (BAFFA FILHO, 1984).

Uma substância é classificada como paramagnética quando cada átomo que a constitui possui um momento dipolar magnético (μ) não nulo. Na presença, portanto, de um campo magnético externo (H), os momentos magnéticos de cada átomo assumem uma orientação preferencial, originando um momento magnético líquido da substância (POOLE, 1967).

No que tange aos experimentos de RPE, mantemos fixa a frequência da radiação de microondas incidente e variamos o campo magnético estático até que a separação entre os níveis de energia do sistema seja igual ao quantum de energia da radiação (POOLE, 1967).

3 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

O campo de radiação engloba os campos elétrico e magnético perpendiculares um ao outro. Na grande maioria nas técnicas de espectroscopia o componente do campo elétrico é responsável pela interação com os elétrons causando mudança na energia. Em RPE, a frequência da radiação está compreendida de 1-100

GHz e é o campo magnético da radiação que atua sobre os dipolos magnéticos (WEIL; BOLTON; WERTZ, 1994).

A energia necessária para ocorrer a transição entre estado de energia de uma molécula é absorvida na forma de fóton (energia $h\nu$, onde h é a constante de Planck e ν é a frequência do fóton). Para ocorrer a absorção duas condições devem ser satisfeitas:

- 1 A energia do fóton, $h\nu$, deve corresponder à diferença de energia, ΔE , entre dois estados eletrônicos da molécula; esta condição é conhecida como condição de ressonância.
- 2 A componente elétrica (ou magnética) da radiação eletromagnética deve ser capaz de estimular dipolos elétricos (ou magnéticos) em uma molécula; se isso acontece podemos dizer que a transição é permitida.

Dipolos magnéticos são geralmente conhecidos pela grandeza momento de dipolo magnético, $\vec{\mu}$, definido em sua interação com um campo magnético externo já conhecido. Com efeito, podemos entender que $\vec{\mu}$ mede a intensidade do dipolo magnético que é uma grandeza vetorial.

O momento magnético, $\vec{\mu}$ procura sempre se orientar em campos magnéticos B que seja aplicado exteriormente. A energia de interação entre $\vec{\mu}$ e \vec{B} é dada por (WERTZ; BOLTON, 1972):

$$\begin{aligned}
 U &= -\vec{\mu}\vec{B} \\
 U &= -\mu \cdot B \cos \theta \\
 U &= -\mu_z \cdot B
 \end{aligned}
 \tag{3.1}$$

onde μ é a intensidade de $\vec{\mu}$, e μ_z é a projeção μ de ao longo do eixo z, ou seja, indicando a direção do campo magnético externo. Nesse sentido, o argumento representa o ângulo entre $\vec{\mu}$ e B .

Da equação 3.1 podemos dizer que há um mínimo de energia quando $\theta=0$, ou seja, quando o dipolo é paralelo ao campo \vec{B} , então $U = -\mu \cdot B$; e o máximo ocorre quando $\theta = \pi$, ou seja, antiparalelo ao campo \vec{B} , então $U = \mu \cdot B$.

Todos os elétrons têm um spin intrínseco, caracterizado pelo momento angular \vec{P} . \vec{P} e $\vec{\mu}$, sempre proporcionais.

$$\vec{\mu} = \gamma \cdot \vec{P} \quad (3.2)$$

Onde é chamado de fator giromagnético.

Supondo que a componente P_z do momento angular de spin está associada a relações de quantização (WEIL; BOLTON; WERTZ, 1994), a equação tem

$$P_z = M_s \left(\frac{h}{2\pi} \right) \quad (3.3)$$

$$P_z = M_s \cdot \hbar$$

Sendo assim, M_s vai diferir de uma unidade e varia de $-s$ até $+s$, sendo que s tem um valor único, $s = \frac{1}{2}$. Então M_s assume os valores $\pm \frac{1}{2}$ o que é número quântico de spin.

Seja \hat{H} o operador Hamiltoniano para a energia do sistema, e E_i é o autovalor de energia, que corresponde à autofunção Ψ_i .

$$\hat{H}\Psi_i = E_i\Psi_i. \quad (3.4)$$

O Operador de spin para a componente z é definido por \hat{S}_z e as suas possíveis autofunções são $|\alpha\rangle$ e $|\beta\rangle$ ou seja:

$$\hat{S}_z|\alpha\rangle = +\frac{1}{2}|\alpha\rangle \quad (3.5)$$

$$\hat{S}_z|\beta\rangle = -\frac{1}{2}|\beta\rangle \quad (3.6)$$

Sendo assim, os autovalores de \hat{S}_z são $M_S = \pm\frac{1}{2}$, podendo então reescrever a questão (2):

$$\hat{\mu} = \gamma\hat{S}\hbar \quad (3.7)$$

para o elétron (WERTZ et al., 1972):

$$\gamma = -\frac{g e}{2mc} \quad (3.8)$$

Substituindo (3.8) em (3.7), teremos

$$\hat{\mu} = -\frac{g e\hbar}{2mc} \hat{S} = -g\beta\hat{S} \quad (3.9)$$

onde

$$\beta = \frac{e\hbar}{2mc} \text{ (Magnéton de Bohr)} \quad (3.10)$$

Portanto a equação (3.1) pode reescrever o operador Hamiltoniano como:

$$\hat{H} = -\hat{m}_s B = g\beta\hat{S}_z B. \quad (3.11)$$

Onde $|\alpha\rangle$ e $|\beta\rangle$ são autofunções do Hamiltoniano

$$\begin{aligned} \hat{H}|\alpha\rangle &= g\beta B\hat{S}_z|\alpha\rangle = +\frac{1}{2}g\beta B|\alpha\rangle \\ \hat{H}|\beta\rangle &= g\beta B\hat{S}_z|\beta\rangle = -\frac{1}{2}g\beta B|\beta\rangle \end{aligned} \quad (3.12)$$

ou

$$E = \pm \frac{1}{2}g\beta B \quad (3.13)$$

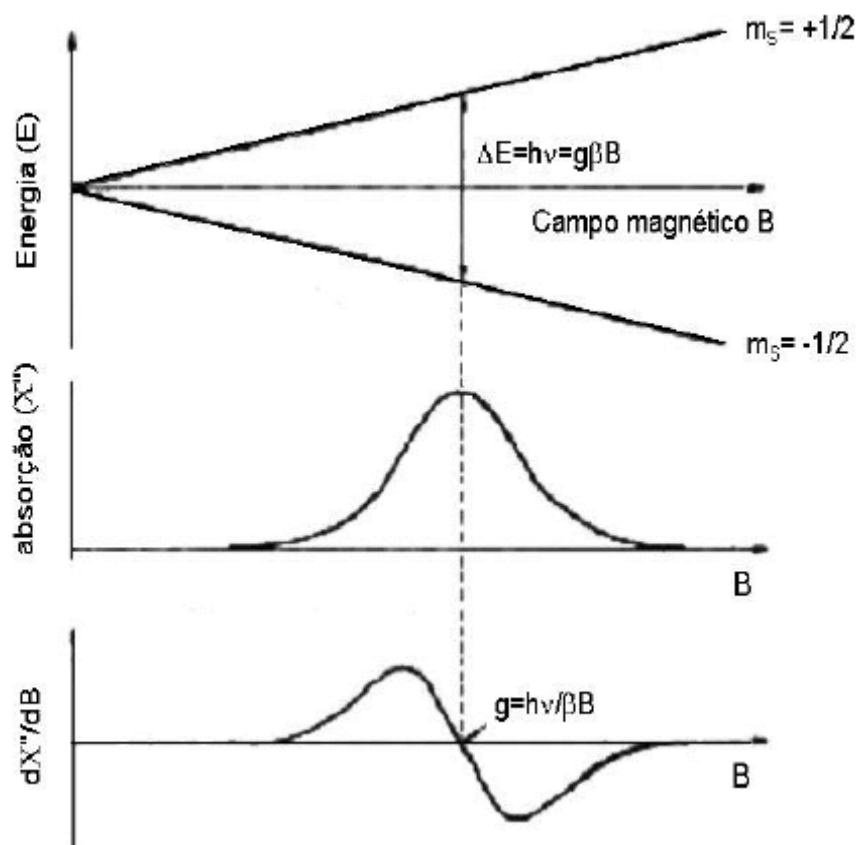
Podemos, portanto, a partir do que foi demonstrado, dizer que somente espécies contendo elétrons desemparelhados irão exibir espectro de RPE. A quantização do momento angular de spin tem somente dois valores possíveis para z (projeção do vetor dipolo magnético sobre o eixo de quantização z). Dessa forma, os elétrons podem, sempre aos pares, ocupar um determinado orbital e, só podem se acomodar, se seus momentos magnéticos de spin forem opostos, obedecendo assim ao princípio de exclusão de Pauli; por isso, usamos o termo “elétrons emparelhados”. Pelo cancelamento do momento magnético eletrônico de um par de elétrons, somente moléculas contendo “elétrons desemparelhados” obterão momento magnético total não nulo, podendo assim serem detectados por RPE (POOLE, 1967).

Se a amostra é irradiada com radiação eletromagnética, haverá campo magnético \vec{B} , no qual ocorrerá condição de ressonância, ou seja, será absorvido por um fóton. Se aplicarmos a primeira condição para absorção para um certo \vec{B} , a energia do fóton $h\nu$ deve ser igual à separação do nível de energia eletrônico; com isso temos condição de ressonância (POOLE, 1967):

$$h\nu = g\beta B_r. \quad (3.14)$$

Essa energia faz, portanto, que ocorra uma transição do momento magnético de uma posição paralela ao campo magnético B_r para outra posição antiparalela a este. A diferença de energia é fornecida pela exposição do sistema a um campo de microondas de frequência fixa e perpendicular ao campo B_r sendo B_r variado uniformemente até que ocorra a transição. No momento da transição o sistema absorve a energia do campo de microondas e essa absorção, ou usualmente sua primeira derivada, pode ser detectada por um sistema eletrônico apropriado, que faz parte dos espectrômetros de RPE. A Figura 3.1 resume essas informações (BAFFA FILHO, 1984).

Figura 3.1 – Desdobramento dos níveis de energia do spin eletrônico na presença de um campo magnético B, a forma da linha de absorção de energia do campo de microondas e sua derivada. (BAFFA, 1984, p.20).



No entanto, nem sempre as situações possuem essa simplicidade.

Usualmente o spin resultante é diferente de $\frac{1}{2}$, isso porque ele está cercado por cargas elétricas de momentos magnéticos dos núcleos. Além disso, a interação do spin com o campo magnético externo, associado à interação com os núcleos vizinhos origina a interação hiperfina (BOLTON; SWARTZ; BORG, 1972).

3.1 O FATOR g

O fator g na Eq. 3.14 é uma constante universal e característica do elétron ($g_e = 2,0023$), considerando que B_r é o campo magnético sobre o elétron. A aplicação de um campo magnético externo pode, porém, gerar um campo magnético interno na amostra que então será subtraído ou adicionado ao campo externo. Por conveniência, B_r na Eq. 3.14 será definido como o campo magnético externo de ressonância e o fator g efetivo será (BAFFA FILHO, 1984):

$$g = \frac{h\nu}{\beta B_r}. \quad (3.15)$$

Deste modo, o fator g desloca-se para o elétron livre, sempre de acordo com as interações da vizinhança, e reflete as características da molécula dos elétrons desemparelhados. Quando temos um sinal desconhecido, a determinação do fator g é valiosa para auxiliar na identificação da origem desse sinal. Na tabela abaixo apresentamos alguns exemplos de espécies de interesse biológico (BOLTON; SWARTZ; BORG, 1972).

Tabela 3.1 – Fatores g para alguns compostos representativos de interesse biológico (BOLTON, 1972, p. 24).

Compostos	Campo de g
Magnésio e outras porfirinas catiônicas (Ex. Clorofila catiônica)	2,0024 – 2,0028
Flavosemiquinones (Ex. lumiflavin semiquinone)	2,0030 – 2,0040
Benzosemiquinones (Ex. platosemiquinones)	2,0040 – 2,0050
Nitroxidos (Ex. di-t-butil nitroxido)	2,0050 – 2,0060
Radicais Peróxidos	2,01 – 2,02
Enxofre contendo radical	2,02 – 2,06
Complexos de Cu^{2+}	2,0 – 2,4
Complexo de Fe^{3+} (baixo spin)	1,4 – 3,1
Complexo de Fe^{3+} (alto spin)	2,0 – 9,7

Os campos magnéticos locais têm como principal origem o momento magnético orbital, e é isso que faz com que ocorra um desvio de g em relação à g_e ; reação de uma mistura de estados excitados no estado fundamental (IKEYA, 1993).

Na maioria das moléculas, essa mistura de estado excitado é não-isotrópica (ou anisotrópica, tudo depende da orientação), o que concorre para que o deslocamento do fator g em relação à g_e dependa da orientação da molécula em relação ao campo B_r ; a anisotropia de g , por sua vez, é reduzida à forma de tensor de segunda ordem. Mas se por um lado tivermos um tensor simétrico com $g_{xy} = g_{yx}$, então teremos seis elementos independentes; por outro lado, contudo, algumas vezes existe um sistema de coordenadas de eixos principais X, Y, Z , onde o tensor g só apresenta elementos diagonais (IKEYA, 1993);

$$g_{diagonal} = \begin{bmatrix} g_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & g_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & g_{zz} \end{bmatrix}. \quad (3.16)$$

Os elementos da diagonal principal são conhecidos como valores principais do tensor g , onde X, Y, Z são equivalentes como no octaedro, tetraedro ou em um cubo: $g_{xx} = g_{yy} = g_{zz}$ (ORTON, 1968).

Já em um sistema com simetria axial, a equação será $g_{xx} = g_{yy} \neq g_{zz}$. É muito comum apontar os fatores g como sendo $g_{||}$, ou seja, paralelo ao eixo de simetria, e g_{\perp} , para g perpendicular ao eixo de simetria ($g_{||} = g_{zz}$ e $g_{\perp} = g_{xx} = g_{yy}$) (ALGER, 1968).

Na grande maioria das situações, as entidades paramagnéticas são orientadas ao acaso, pois o espectro representará ou a média dos valores possíveis de $2g_B$ (solução pouco viscosa, movimento rápido), ou a superposição dos valores possíveis de B_r , que corresponde a todas as orientações possíveis (espectro de pó ou de solução congelada) (ALGER, 1968).

3.2 O DESDOBRAMENTO HIPERFINO

O desdobramento hiperfino tem origem na interação do momento magnético eletrônico com o momento magnético dos núcleos vizinhos. Nos íons dos metais de transição, a interação hiperfina dominante vem do núcleo do íon paramagnético; sendo que a interação superhiperfina aparece da interação com os núcleos dos ligantes, cujos metais comuns são o nitrogênio. Vale destacar que esta última possui desdobramentos em geral menores (IKEYA, 1993).

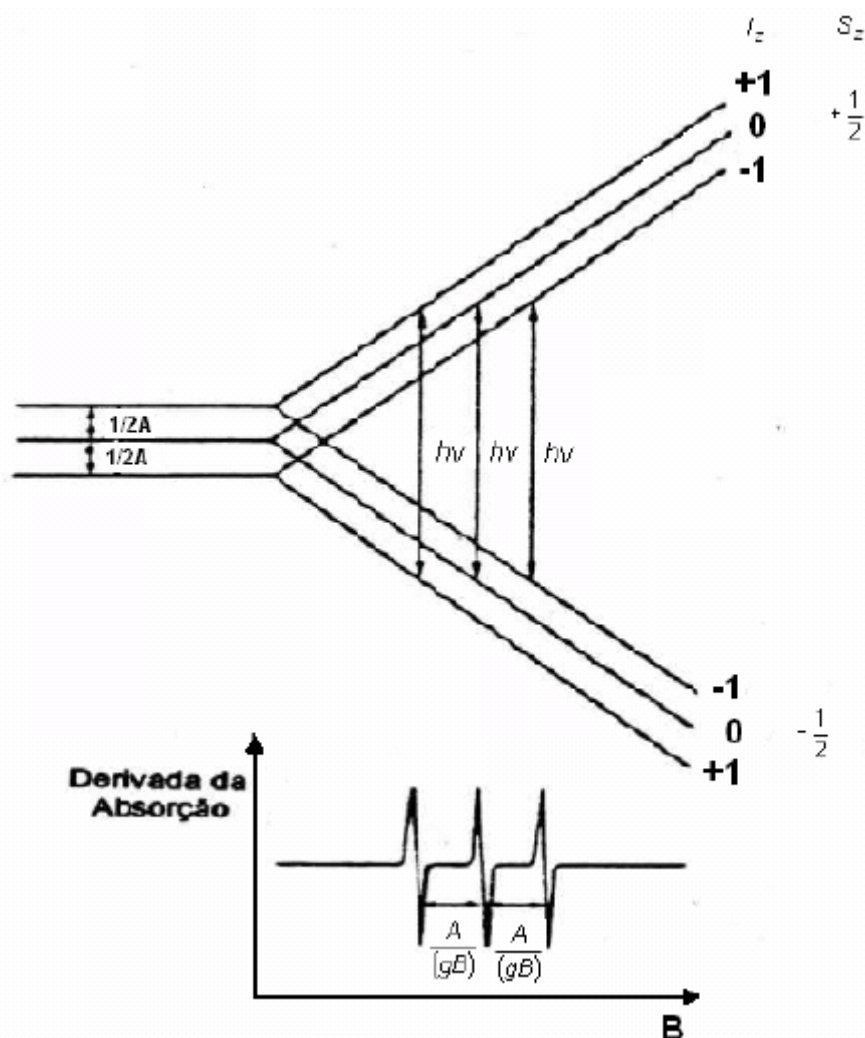
O número de hiperfinas de certo núcleo depende de seu spin nuclear I , que pode ter valores inteiros ou semi-inteiros. O componente do spin nuclear no eixo de coordenada z é quantizado e é caracterizado pelo número quântico m_I . Assim se o spin nuclear é I vamos ter $2I + 1$ estados nucleares de possíveis spins. Se considerarmos, por exemplo, o nitrogênio que tem spin nuclear $I = 1$, quantizado, há três possíveis orientações de igual probabilidade, as quais correspondem às projeções do spin $I_z = -1, 0, +1$. Cada núcleo dá origem a três linhas como pode ser observado na Figura 3.2, que mostra o desdobramento hiperfino nos níveis de

energia é dado por $\left(\frac{1}{2}\right)A$ onde A é a constante de desdobramento hiperfino, porque a energia de interação hiperfina é dada por $A \cdot I_z \cdot S_z$. Então, quando temos a contribuição da interação hiperfina, a equação (3.14) será

$$h\nu = g\beta H \pm \left(\frac{1}{2}\right)Am_i, \quad (3.17)$$

onde m_i são os prováveis valores de I_z . A constante A será dada em unidades de energia, cm^{-1} , ou em unidades de campo magnético $\frac{A}{(gB)}$, Gauss (IKEYA, 1993). Essas linhas são utilizadas para identificar o núcleo que deu origem ao desdobramento hiperfino no espectro de RPE.

Figura 3.2 – Desdobramento hiperfino para spin nuclear $I = 1$



As múltiplas linhas de um único núcleo ou múltiplas linhas de diversos núcleos equivalentes podem ser diferenciadas, sendo que estas últimas,

embora igualmente espaçadas, possuem intensidades diferentes; enquanto um único núcleo, com maior momento nuclear, dá origem a linhas de intensidades iguais (ALGER, 1968).

3.3 RPE DE RADICAL LIVRE

Os radicais livres são espécies químicas que apresentam um elétron desemparelhado, detectáveis pela técnica espectroscópica de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE). O elétron desemparelhado favorece a recepção de outras moléculas, o que torna os radicais extremamente reativos (inclusive com moléculas orgânicas) e altamente instáveis, capazes de grandes alterações químicas em tempo muito curto. Geralmente possuem vida média de milésimos de segundo, podendo tornar-se estáveis após as reações.

No estudo por RPE de radicais livres, muitas informações podem ser obtidas em relação à sua estrutura e natureza. A estrutura hiperfina é uma característica particular do grupo químico que forma o radical livre e também do grupo químico no qual o elétron livre está orbitando (ASSEINHEIM, 1966).

Em muitos radicais livres, os elétrons estão livres para moverem-se por toda a molécula e, com isso, interagir com muitos momentos nucleares, apresentando interação superhiperfina (BUNCE, 1987).

A natureza molecular dos radicais livres é muito pouco conhecida, e isso se deve a multiplicidade de sua estrutura molecular que causa o aparecimento de um único sinal de RPE não resolvido (SCOTTI; MONTANARI, 1998).

Para o caso mais simples, de um elétron desemparelhado estabilizado por RPE, a hamiltoniana de spin desse elétron é dada por (ASSEMHEIM, 1966):

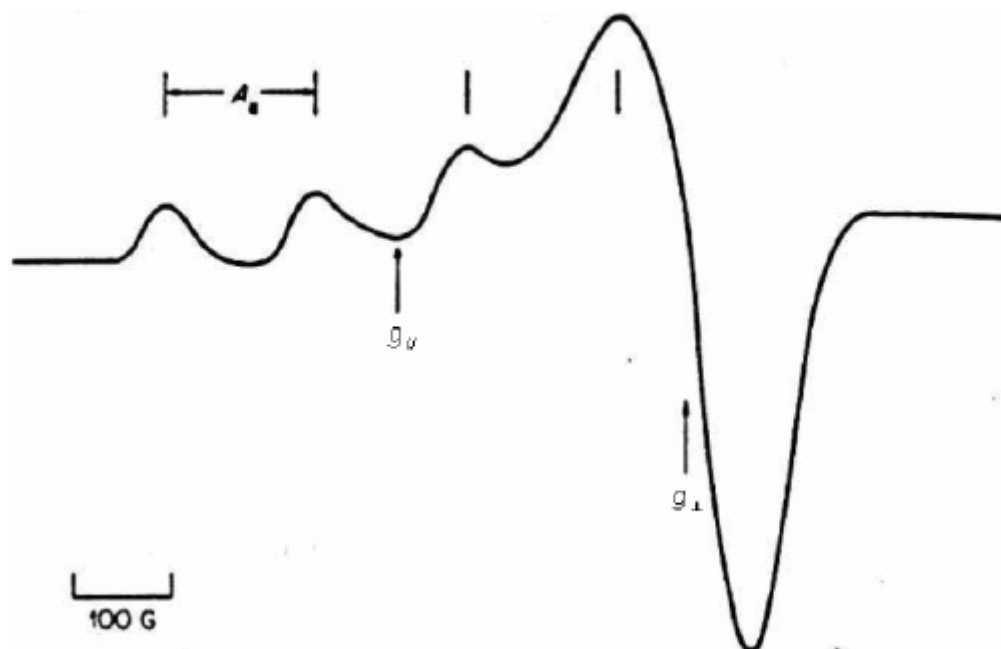
$$h\nu = g\beta H \quad (3.18)$$

3.4 ESPECTRO DE RPE DE COBRE

O espectro de RPE de cobre (II) fornece informações valiosas a respeito do estado de oxidação, tipo de ligante e simetria do composto em

estudo. O cobre (^{63}Cu ou ^{65}Cu) tem spin nuclear $I = 3/2$, o qual dá origem ao desdobramento hiperfino, entre o elétron desemparelhado e o próprio núcleo. Assim, um espectro de RPE de complexos de Cu (II) consiste em quatro linhas. Mas para muitos compostos, os elétrons d estão deslocalizados em uma considerável extensão, por sobre os ligantes e, assim, se os átomos dos ligantes tiverem, eles mesmos, um spin nuclear, então se pode esperar por desdobramentos superhiperfinos sobrepostos a linhas hiperfinas (JAMESON, 1981)

Figura 3.3 – Espectro de pó de uma proteína de cobre a -150°C (BOLTON; SWARTZ; BORG, 1972).



Para centros paramagnéticos com simetria axial, como na Figura 3.3, por exemplo, quando $g_{||}$ e g_{\perp} diferem significativamente ($g_{||} > g_{\perp}$), os valores individuais podem ser obtidos, da forma que se segue. Como observamos, a ressonância pode ocorrer somente numa faixa de campo entre $g_{||}$ e g_{\perp} , sendo que o campo mínimo (B_{min}), no qual a ressonância ocorrerá, é dado por

$$B_{min} = \frac{h\nu}{g_{||}\beta}, \quad (3.18)$$

Abaixo de B_{\min} não há ressonância; ela só sucederá em $\vec{B} = B_{\min}$, somente quando moléculas com eixo de simetria (Z), praticamente paralelo a B , contribuírem para o sinal. O campo máximo (B_{\max}) no qual a ressonância ocorrerá é

$$B_{\max} = \frac{h\nu}{g_{\perp}\beta}, \quad (3.19)$$

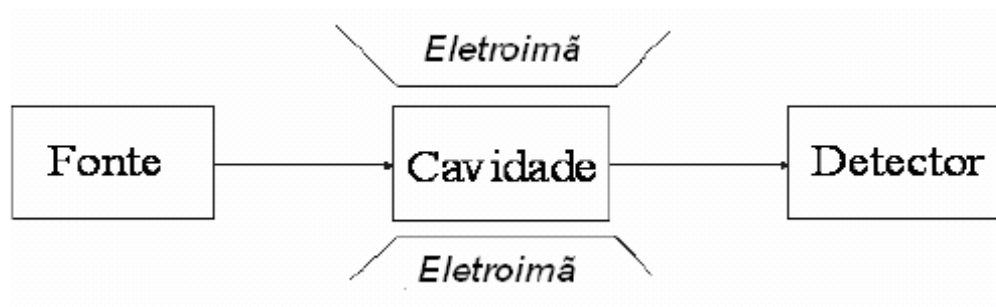
À medida que \vec{B} aproxima-se de B_{\max} , o sinal alcança seu valor máximo. A razão para isso é que um número muito maior de moléculas terão seus eixos de simetria em um plano praticamente perpendicular a B do que moléculas com eixos de simetria paralelos a \vec{B} (BOLTON; SWARTZ; BORG, 1972).

Na figura acima, a distância entre os picos em campo baixo corresponde ao desdobramento hiperfino A_{\parallel} . O valor de g_{\perp} é encontrado medindo-se o valor do campo para o pico maior, e o valor do campo para o pico menor; a diferença entre eles corresponde ao campo substituído na Equação (18), determinando assim o valor de g_{\perp} . Já o valor de A_{\perp} é muito difícil de encontrar diretamente ao espectro, pois possui um valor muito pequeno (WEIL; BOLTON; WERTZ, 1994).

3.5 ESPECTRÔMETRO DE RPE

O fundamental para todos os espectrômetros e, sobretudo para o RPE é a capacidade que este tem para detectar pequenas mudanças da susceptibilidade magnética complexa de uma amostra. Como todas as espectroscopias por absorção, os espectrômetros de RPE são constituídos, fundamentalmente, por uma fonte de radiação, um eletroímã, uma célula de absorção que contém a amostra e um detector (Figura 3.4) (ASSEMHEIM, 1966).

Figura 3.4 – Elementos básicos de um espectrômetro de RPE.



3.5.1 Fonte de Radiação.

Na maioria dos espectrômetros de RPE em operação, a fonte de radiação é um oscilador de microondas com válvula Klystron, que requer como fonte de alimentação uma tensão de corrente contínua de valor alto. Os Klystrons são empregados como geradores de potência de microondas em um intervalo de frequências que vai de 500 a 95000 MHz (POOLE, 1967). Alguns são produzidos para fornecer potência de onda contínua acima de 25 KW, e outros para fornecer potência pulsada acima de 10^4 W; porém, em espectrômetros de ressonância paramagnética eletrônica, o Klystron fornece menos de 1 W de saída de onda contínua (ALGER, 1968).

A transmissão da radiação de microondas é feita através de guias de onda com seções retangulares ou cilíndricas cujas dimensões são da ordem do comprimento de onda da microonda utilizada (emitida pelo Klystron). Para espectrômetros operando na banda X, faixa onde se faz a maioria dos experimentos em RPE e onde o Klystron emite microondas a uma frequência de 9,75 GHz e comprimento de onda de 0,03 m, faz-se necessário a utilização de uma guia de ondas com dimensões da ordem do comprimento de onda, ou seja, 0,03 m. Os experimentos de RPE podem ser ainda realizados nas bandas L, S, Q e W, cujas frequências emitidas pela válvula Klystron estão listadas na Tabela 3.2 (ALGER, 1968).

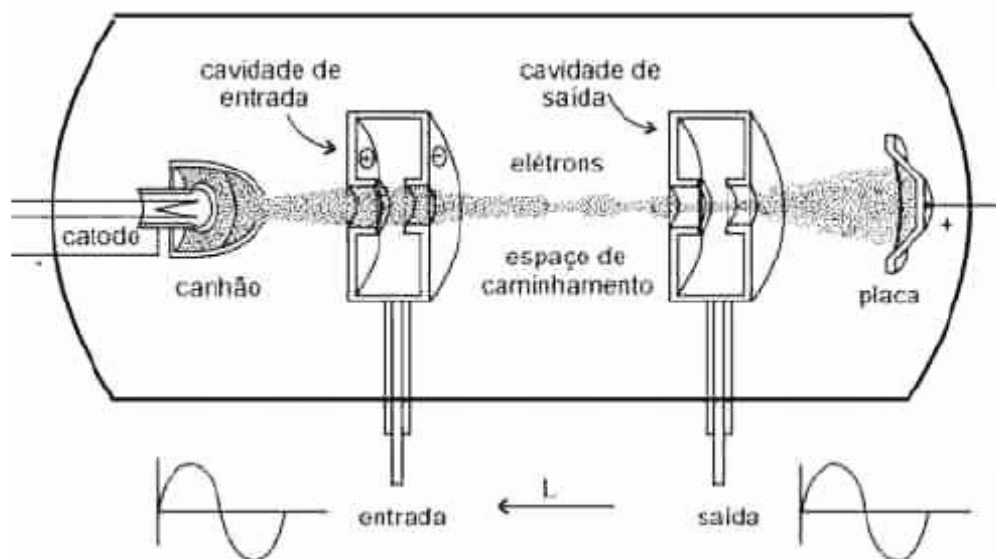
Tabela 3.2 – Freqüências de operação dos espectrômetros de RPE.

Banda	<i>Freqüência</i> (GHz)
Banda – L	1,1
Banda – S	3,0
Banda – X	9,75
Banda – Q	34
Banda – W	94

Fonte: Bruker

A válvula osciladora Klystron (Figura 3.5) consiste em um cátodo aquecido por corrente contínua, em um ânodo e em um eletrodo refletor. O ânodo é uma cavidade adjacente a uma espécie de “jaula”, cujas paredes em frente ao cátodo e ao refletor são grades metálicas. Essa cavidade é formada pelo corpo principal da válvula de modo que o ânodo está no potencial de terra. Lateralmente, o ânodo termina em uma janela de material isolante, acoplada ao guia de onda. As dimensões da cavidade determinam o comprimento de onda da freqüência fundamental (ORTON, 1968).

Figura 3.5 – Esquema da válvula Klystron



Por meio de um parafuso de sintonia, a frequência de oscilação da válvula Klystron pode ser modificada, de modo a tornar a frequência de oscilação e a frequência de ressonância da cavidade em sintonia (POOLE, 1983).

Para se controlar a sintonia da cavidade e do Klystron, os espectrômetros possuem um sistema de travamento de frequência ou controle automático de frequência (sistema CAF) (GRANT, 1949), que se baseia na modulação do potencial do refletor da válvula Klystron com um pequeno sinal alternado de alguns kHz. Se a frequência de microondas produzida pela válvula Klystron não coincidir com a frequência de ressonância da cavidade, a modulação do potencial do refletor, aplicada ao refletor, dá origem a uma tensão de erro na saída do detector que está em fase. É a partir dessa polaridade da tensão de erro que é possível identificar se o desvio ocorre para cima ou para baixo da frequência de ressonância da cavidade (ORTON, 1968).

Para que o sistema CAF funcione satisfatoriamente, é necessário que o oscilador de microondas opere na mesma frequência que a ressonância da cavidade. Isso implica que o sistema não deve operar livremente, pois tanto o oscilador quanto a cavidade estão sujeitos a variações. Para se contornar esse problema é determinante que a sintonia da cavidade acompanhe os desvios do oscilador ou que a frequência do oscilador seja ajustada para que a cavidade permaneça sintonizada (ORTON, 1968).

3.5.2 Eletroímãs

Os eletroímãs são capazes de gerar campo magnético suficientemente homogêneo sobre a amostra. É possível variar linearmente o campo magnético por meio do acréscimo de corrente elétrica nas bobinas do eletroímã. Isso pode ser feito por meio de um *loop* de realimentação, que funcionaria como sistema de controle eletrônico da corrente, que então controlaria a voltagem de saída da fonte do eletroímã e asseguraria o fornecimento estável da unidade de controle da corrente (ASSEMHEIM, 1966). Para tanto, o campo magnético deve ser homogêneo no espaço da amostra e também constante no tempo. Essa homogeneidade é obtida através de peças polares convenientemente adaptadas para cada aplicação (IKEYA, 1993).

Para que a condição de ressonância seja atingida, deve-se variar a frequência de microondas mantendo o campo magnético estático ou então variar o campo magnético mantendo a frequência de microondas estática (ASSEMHEIM, 1966). A dificuldade em se variar a frequência do oscilador de microondas em uma faixa razoavelmente larga, deve-se ao fato de que o oscilador de microondas e a cavidade ressonante precisam estar sintonizados a fim de que a condição de ressonância seja atingida. Nessas condições é mais fácil variar o campo magnético do que a frequência de microonda (IKEYA, 1993).

O espectro é decorrente da varredura do campo magnético, o que torna necessária a existência de um dispositivo que atue de forma automática na velocidade de deslocamento do sistema de registro, de modo que se estabeleça uma perfeita correspondência entre a posição do espectro registrado e o campo magnético. Esse dispositivo permite que o deslocamento do registro no campo seja feito manualmente para melhor inspeção visual de um determinado ponto do espectro (IKEYA, 1993).

A sensibilidade do sinal detectado pode ser aumentada utilizando-se o recurso de modulação do campo magnético estático aplicado à amostra, por um sinal alternado de alguns kHz. Esse procedimento é realizado pelas bobinas de modulação de campo (bobina de HELMOLTZ) dispostas interna ou externamente à cavidade, e muito próximas a esta, nas quais é aplicado o sinal de 100 kHz. Esse sistema de modulação de campo apresenta especialmente duas vantagens: a primeira refere-se ao ruído que, por não estar próximo à frequência de 100 kHz

utilizada na modulação, melhora a relação sinal-ruído; em segundo lugar, sendo o sinal resultante da detecção AC, muito mais fácil de amplificar do que um sinal DC, produz na saída um sinal mais intenso (IKEYA, 1993).

3.5.3 Célula de Absorção

A célula de absorção consiste em uma cavidade ressonante onde a radiação de microondas se concentra sobre a amostra em questão. A cavidade ressonante é uma caixa, que assim como a guia de ondas é fabricada com metal de alta condutividade, cujas dimensões devem ser comparáveis ao comprimento de onda da microonda utilizada. Essa onda localiza-se entre as peças polares de um eletroímã, que é capaz de sustentar e também amplificar as oscilações de microondas por meio de múltiplas reflexões das microondas em suas paredes, formando um padrão de interferência (mantendo a mesma configuração) que incide sobre a amostra (POOLE, 1983). A quantidade de radiação que penetra na cavidade pode ser controlada por meio de pequenas aberturas variáveis denominadas íris. Elas situam-se na parede que liga o guia de ondas propriamente dito à cavidade, que pode ser considerada como sendo uma extensão do guia de ondas (ALGER, 1968).

As exigências fundamentais para o bom desempenho de uma cavidade ressonante estão relacionadas não só à sintonia da cavidade na mesma frequência do oscilador (Klystron), como também que ela esteja situada na posição onde o campo magnético gerado pelo eletroímã seja o mais homogêneo possível. Dentro da cavidade a amostra deve estar inserida na região de máximo campo magnético da microonda (ORTON, 1968), e ainda não pode conter materiais de forte absorção dielétrica na região de campo elétrico da microonda em questão, ou seja, materiais com perdas dielétricas (água, por exemplo) (ALGER, 1968).

A amostra é introduzida na cavidade por um tubo - próprio para medidas por RPE -, de modo que sua posição coincida com o máximo de campo magnético da onda estacionária de microondas, o que dará máxima absorção à ressonância. Essas exigências certamente restringem o tamanho da amostra, mas se caso tais precauções não forem tomadas, sintonizar a cavidade torna-se um procedimento de difícil realização (ALGER, 1968).

3.5.4 Detector

O detector usado nesse sistema é sensível à fase (Phase - Sensitive Detector- PSD), também chamado de detector coerente ou amplificador *lock in*. O detector sensível à fase opera através da comparação do sinal vindo do detector da ponte de microondas, tomando como referência a frequência de 100 kHz das bobinas de modulação. O oscilador que produz a referência de 100 kHz é preparado de forma que sua saída possa sofrer um ajuste de fase de modo a tornar o sinal observado mais intenso. Como o sinal de modulação, o campo que efetivamente é aplicado à amostra dispõe de uma componente de tensão à saída do detector e uma componente alternada na frequência de modulação (100 kHz) (ORTON, 1968).

3.5.5 Guias de Onda

No sistema apresentado para um espectrômetro de RPE (Figura 3.6), a potência de microondas gerada pela válvula Klystron segue por meio de guia de ondas até uma estrutura de guias de ondas denominada Híbrido-T ou T-Mágico (Figura 3.7) (POOLE, 1967). Nesse dispositivo, a potência incidente na sua entrada A é dividida entre o braço B, que segue para a cavidade, e o braço de referência C. A potência refletida desses dois braços dirigem-se para o detector ao final do braço D. Quando o sistema está fora da condição de ressonância, a microonda refletida pelo braço de referencia é ajustada de modo que sua amplitude seja igual à microonda refletida pela cavidade, porém com fase oposta. Desse modo, as microondas provenientes do braço de referencia e da cavidade interferem-se destrutivamente enviando potência zero ao diodo detector (ASSEMHEIM, 1966).

Figura 3.6 – Configuração básica de um espectrômetro de RPE

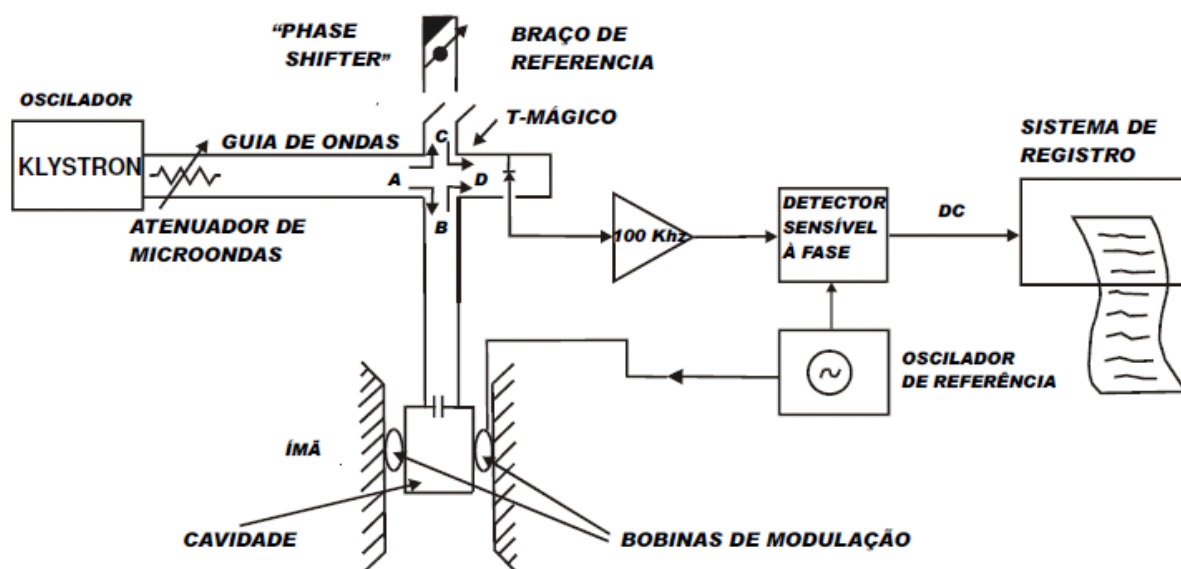
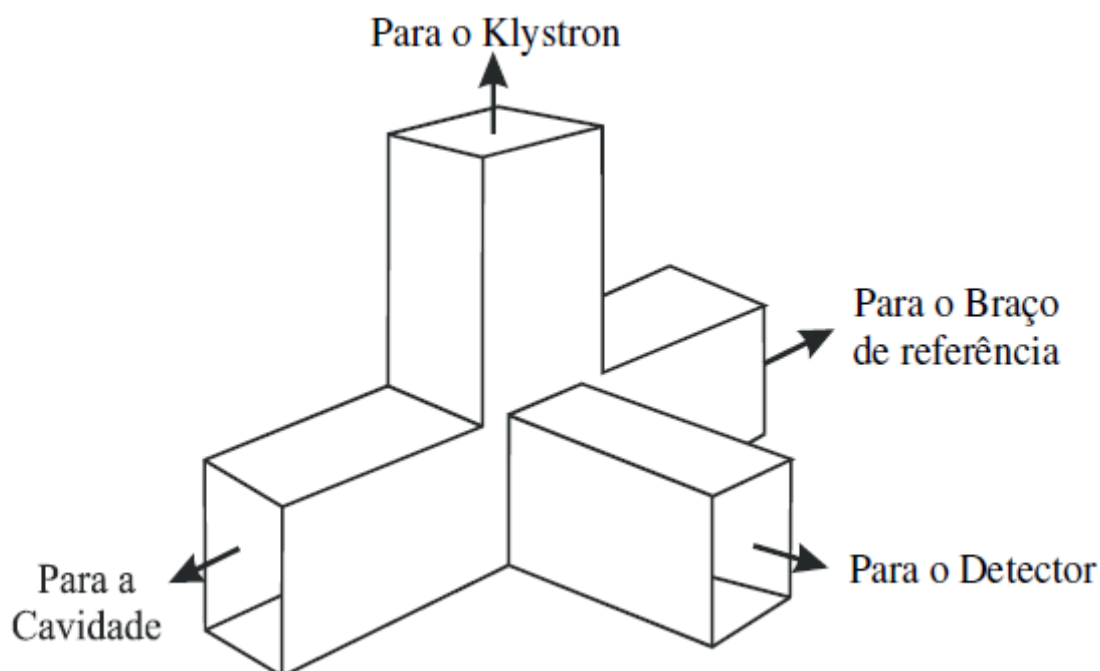


Figura 3.7 – Representação do T-Mágico.



Quando a amostra presente na cavidade entra em ressonância, por efeito do campo magnético estático homogêneo e do campo de microondas, aumenta a absorção no braço B, destruindo o equilíbrio e enviando potência ao braço D, que é sentida no detector (PAKE, 1962).

Em um espectrômetro de RPE, o T-Mágico está ligado à válvula Klystron através de um isolador e um atenuador. O isolador é um dispositivo de ferrita, onde os sinais de microondas encontram baixa atenuação quando circulam no sentido Klystron cavidade, e alta atenuação quando circulam em sentido contrário. Assim, os sinais refletidos pela cavidade são impedidos de retornar ao Klystron, o que poderia causar instabilidade nas oscilações e danos ao mesmo. Já o atenuador consiste em uma peça de material dielétrico de superfície condutora que se introduz no guia de onda para absorver a fração da potência gerada pela válvula Klystron (POOLE, 1967).

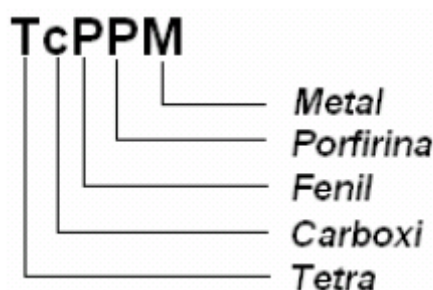
4 EXPERIMENTAL

4.1 Preparo das Amostras

As amostras foram preparadas pelo grupo CICAT da Universidade Industrial de Santander, Bucaramanga, Colômbia.

A síntese das porfirinas e das metaloporfirinas, meso-5, 10, 15,20-tetrakis (4-carboxifenil) porfirina (TcPPM, vide Figura 4.1), M = Zn (II), Co (II), Ni (II), Fe (III), Cu (II) e H₂) ocorreu conforme descrição abaixo:

Figura 4.1 – Esquema de abreviação nos nomes das porfirinas e metaloporfirinas.



As porfirinas foram preparadas segundo a metodologia de Adler (ADLER; LONGO; SHERGALIS, 1967). O Pirrolo (30 mmol) foi acrescentado a uma mistura de 4-carboxibenzaldeído (30 mmol), ácido propionico (105 mL) e nitrobenzeno (45 mL), aquecidos a 120 °C por 1 hora. Depois de esfriar e retirado o solvente a vácuo, a porfirina foi dissolvida em 250 mL de 0,1M NaOH. Em seguida, a porfirina foi precipitada em uma solução de 1M HCl. A essa mistura de o etanol foi dissolvido, o que gerou recristalização pela evaporação do solvente, restando assim somente a porfirina sem metal (TcPPH₂). As porfirinas metálicas, por sua vez, foram preparadas tomando-se (0.33 mmol) de TcPPH₂, cloreto decahidratado com Cu (II), acetato dihidratado com Zn (II), (num total correspondente a 1.82 mmol), dissolvidos em N,N-dimetilformamida (70 mL) por 2 horas, a fim de preparar a TcPPCu e a TcPPZn, respectivamente. O DMF (N, N-dimetilformamida) foi retirado por destilação; a seguir, o precipitado foi dissolvido numa solução de 0.1 M NaOH (hidróxido de sódio) e recristalizado, e novamente adicionado em uma solução de 1M HCl (ácido clorídrico). Finalmente, as porfirinas foram filtradas e secaram em temperatura ambiente.

Algumas dessas porfirinas (Fe, Ni, Co, Zn) foram submetidas a outro processo para que fossem “dopadas” com dióxido de titânio (TiO₂), visto que esse composto é de baixo custo e altamente reagente à luz visível, aumentando assim a capacidade de absorção luminosa da porfirina (uma das propriedades da porfirina) (CLIFFORD et al, 2002). A absorção de TiO₂ ocorrida pela superfície TcPPMs (porfirinas e metaloporfirinas) foi feita de acordo com o procedimento a seguir (CLIFFORD et al, 2002): 0,25 g de TiO₂ (Degussa P25) foram adicionados a 250 mL de solução etanólica 0,2 mM TcPPMs. A mistura foi agitada magneticamente durante 2 horas a 60°C. Em seguida, o sólido foi filtrado, lavado com etanol para remover o corante não absorvido, e seco em temperatura ambiente.

A seguir, as onze amostras de porfirinas foram colocadas em tubos de quartzo, diâmetro quatro milímetros e, posteriormente, foram enviadas para a Universidade Estadual de Londrina, a fim de que fossem investigadas no Laboratório de Fluorescência e Ressonância Paramagnética Eletrônica.

4.2 SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS

As análises foram realizadas em temperatura ambiente e em baixa temperatura, em um espectrômetro de Ressonância Paramagnética Eletrônica, JEOL (JES-PE-3X), operando em banda-X (9 GHz). O equipamento está localizado no LAFLURPE (Laboratório de Fluorescência e Ressonância Paramagnética Eletrônica), Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Londrina, Londrina – Paraná.

O espectrômetro utilizado consiste basicamente em uma fonte de microonda (Klystron), um eletroímã, uma cavidade ressonante onde são introduzidas as amostras, e um sistema de aquisição de dados.

Para medidas realizadas em baixa temperatura (77 K), os tubos de quartzo, contendo amostras de porfirina, foram inseridos em um *dewar* (recipiente térmico) contendo nitrogênio líquido.

Medidas de RPE com porfirina de cobre (TcPPCu) na banda W (94 GHz) foram realizadas em um espectrômetro BRUKER ELEXSYS E680, na BRUKER, localizada na cidade de Rheinstetten, na Alemanha. Na mesma localidade, o procedimento se repetiu, mas em banda Q e com um espectrômetro BRUKER ELEXSYS E500.

4.3 REGISTRO DOS ESPECTROS DE RPE

Ainda que a maioria das medidas de RPE das amostras de porfirinas terem sido realizadas em temperatura ambiente ($T \approx 25^{\circ}C$), algumas outras foram analisadas em baixa temperatura (77 K), com a finalidade de proporcionar melhor resolução nas linhas dos espectros de RPE.

As condições de análise das amostras por RPE estão descritas na tabela 4.1., abaixo:

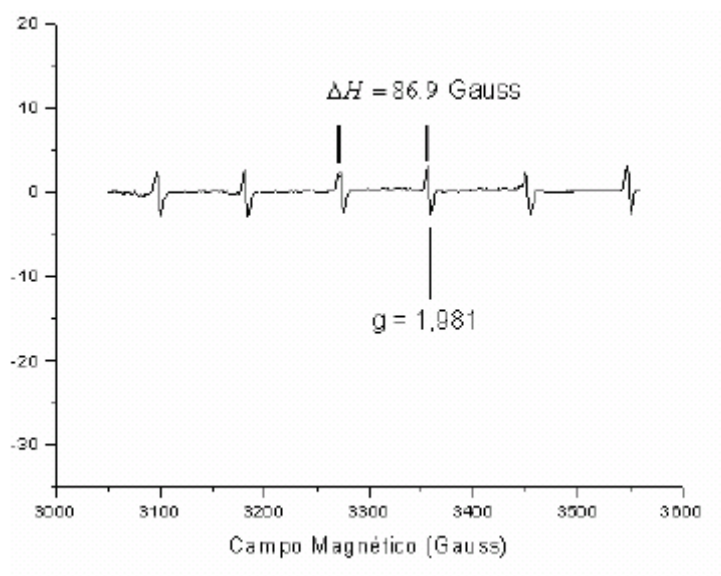
Tabela 4.1 – Condições experimentais das porfirinas.

Porfirinas	Temperatura	Varredura (Gauss)	Frequência (GHz)	Modulação (Gauss)	Tempo de Varredura
TcPPNi	Ambiente	3320-3520	9,57	1	4 min
	77K	3220-3420	9,30	1	4 min
TcPPFe	Ambiente	0-5000	9,56	3,2	4 min
	77K	0-5000	9,30	3,2	4 min
TcPPZn	Ambiente	3320-3520	9,56	1	4 min
	77K
TcPPCu	Ambiente	2420-4420	9,56	1	4 min
	77K	2600-3600	9,35	1	4 min
TcPPCo	Ambiente	3320-3520	9,56	1	4 min
	77K	3230-3420	9,34	1	4 min
TcPPH ₂	Ambiente	3320-3520	9,58	1	2 min
	77K
TcPPNi/TiO ₂	Ambiente	3320-3520	9,56	2	1 min
	77K	3250-3450	9,360	2	1 min
TcPPFe/TiO ₂	Ambiente	0-5000	9,555	20	4 min
	77K	0-500	9,300	5	4 min
TcPPZn/TiO ₂	Ambiente	3320-3520	9,570	1	4 min
	77K
TcPPCo/TiO ₂	Ambiente	3320-3520	9,570	10	4 min
	77K	3220-3420	9,335	10	4 min
TcPPH ₂ /TiO ₂	Ambiente	3320-3520	9,560	1	4 min
	77K

É significativo dizer que para determinar com maior precisão os valores de g dos radicais livres foi utilizado um padrão de MgO: Mn²⁺ não associado com as mostras; ele apresenta linhas de RPE com g conhecido.

A figura abaixo (Figura 4.2) mostra as linhas de absorção do MgO:Mn^{2+} com o valor de g no quarto pico de absorção e a distância ΔH entre a 3ª e a 4ª linhas do espectro.

Figura 4.2 – Espectro de RPE de MgO:Mn^{2+} à temperatura ambiente, na banda X.



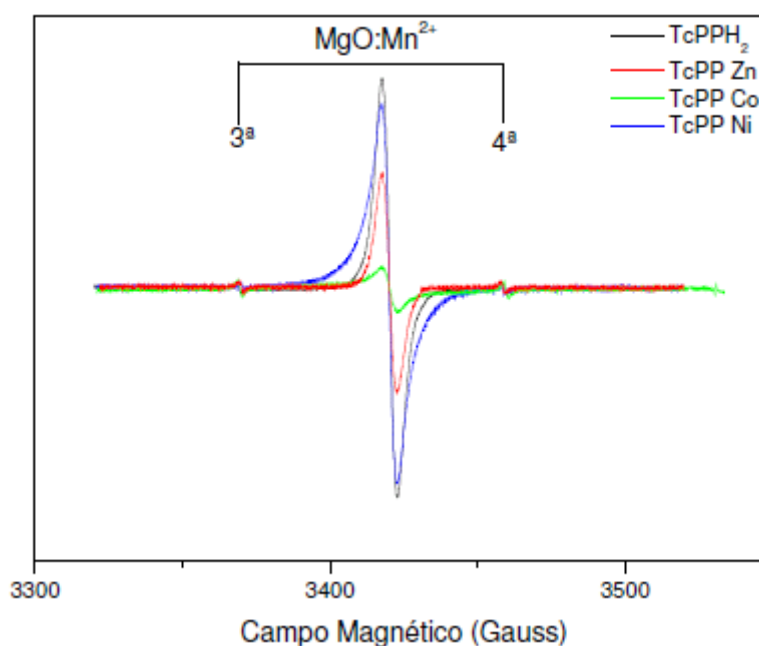
Sendo a condição de ressonância dada pela equação $h\nu = g\beta H$, a relação entre as absorções em um mesmo espectro é:

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras foram medidas diretamente, uma vez que não foi necessário adicionarmos nenhum tipo de “spin-trapping” para que obtivéssemos os sinais de radicais livres presentes nas porfirinas. Isso se deve ao fato de esses sinais de radicais livres das porfirinas são estáveis e podem ser medidos sem artifício.

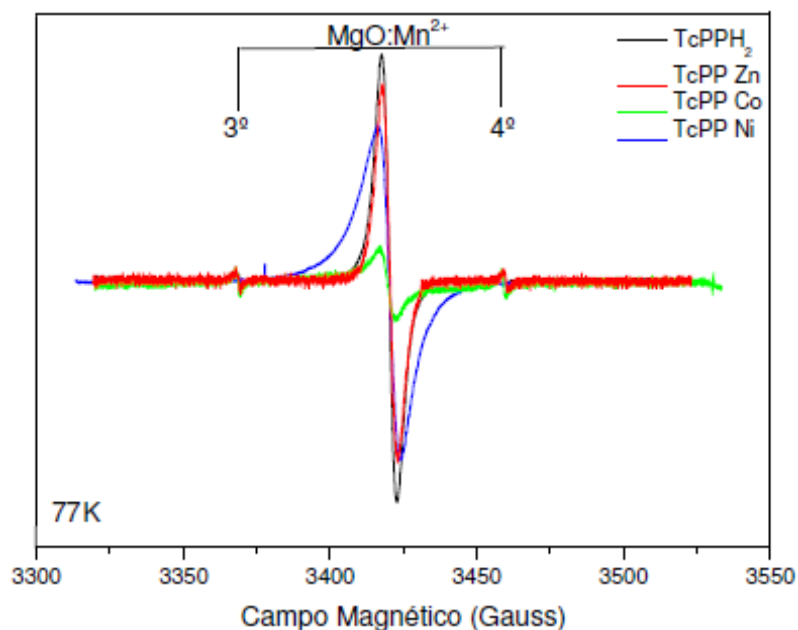
Essas porfirinas apresentam sinais intensos de radicais livres, como podemos observar na Figura 5.1, o que sugere que os radicais livres produzidos pelas porfirinas podem ser obtidos nos espectros de RPE em temperatura ambiente. Essa é uma característica interessante, pois podemos utilizar as porfirinas como biossensores, para medidas em tempo real.

Figura 5.1 – Espectros de RPE das porfirinas: TcPPH₂, TcPPZn, TcPPCo e TcPPNi em temperatura ambiente, em banda X.



Como se pode comprovar na Figura 5.1, os espectros de RPE de TcPPH₂, TcPPZn, TcPPCo e TcPPNi exibiram só uma linha e não mostraram diferenças significativas entre a temperatura ambiente e baixa temperatura (77 K)(Figura 5.2).

Figura 5.2 – Espectros de RPE das porfirinas: TcPPH₂, TcPPZn, TcPPCo e TcPPNi a baixa temperatura (77K), em banda X.



Já os sinais simples de RPE foram atribuídos aos radicais livres nas moléculas porfirínicas. Essa constatação se deve ao fato de os elétrons desemparelhados estarem na órbita- π da porfirina, uma vez que a molécula de porfirina é um sistema macro-conjugado. Além disso, deve-se levar em conta que o centro paramagnético foi protegido pelo efeito ressonante e pelos grupos funcionais (LAN et. al. 2007).

Nesse sentido, pode-se afirmar que os radicais livres produzidos por porfirinas são estáveis e podem ser medidos e determinados os seus parâmetros diretamente pelo espectro de RPE na temperatura ambiente (ZHENG et al, 2008).

Quanto às amostras de porfirinas analisadas por RPE, pode-se dizer que elas possuem espectros semelhantes (Figuras 5.1 e 5.2), diferenciando-se somente na intensidade dos sinais. Já os espectros das porfirinas de Cobre (Figura 5.3) e de Ferro (Figura 5.4) mostraram sinais característicos desses íons; as demais amostras apresentaram linhas de RPE, características de radicais livres com g em torno de 2,003, conforme apresentado na Tabela 5.1.

Figura 5.3 – Espectro de RPE da porfirina TcPPCu a temperatura ambiente, em banda- Setas pretas: 1ª, 2ª, 3ª e 4ª linhas paralelas. Seta vermelha: Única linha perpendicular. Seta verde: Radical Livre.

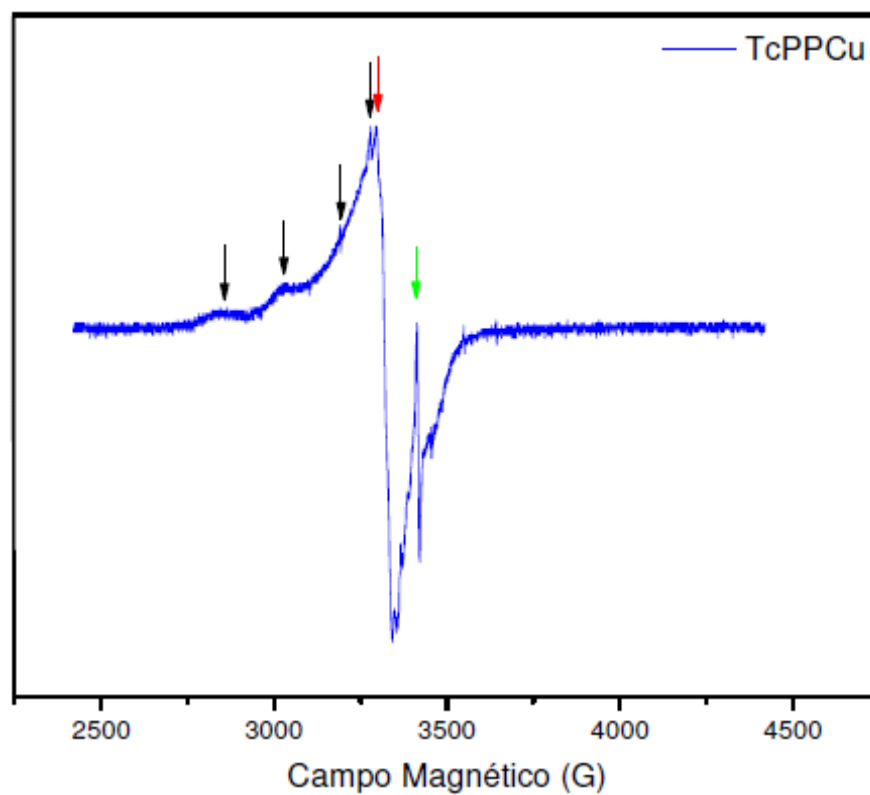
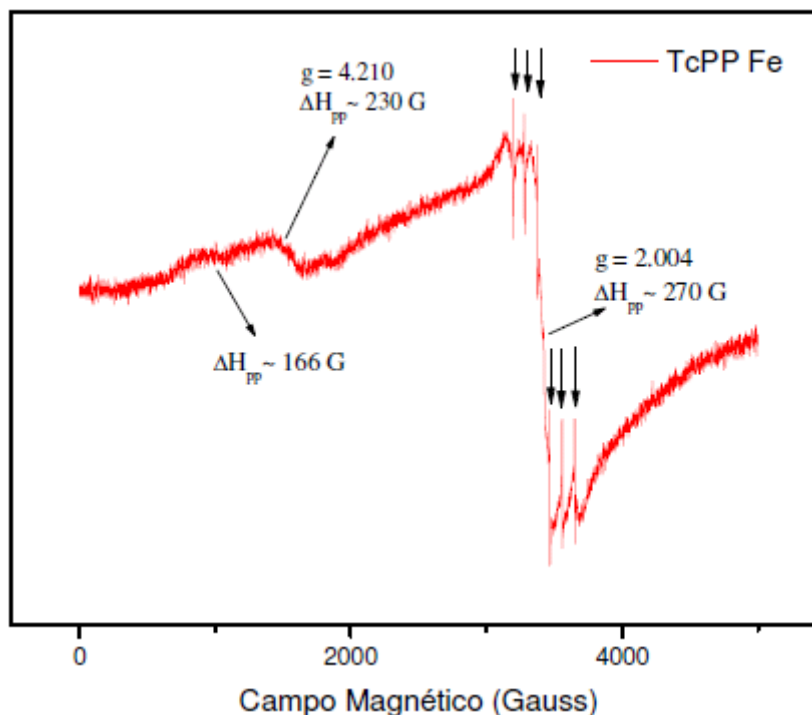


Tabela 5.1 – Dados: Radical Livre em Porfirinas

<i>Porfirinas</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Fator g</i>	ΔH_{PP} (Gauss)	$\Delta H_{1/2}$ (Gauss)	<i>Modulação (Gauss)</i>
TcPPNi	Ambiente	2,003	5,25	13,46	1
	77K	2,004	7,59	20,38	1
TcPPFe	Ambiente	3,2
	77K	3,2
TcPPZn	Ambiente	2,004	5,07	10,65	1
	77K
TcPPCu	Ambiente	2,003	7,50	15,79	1
	77K	2,003	8,54	18,23	1
TcPPCo	Ambiente	2,003	4,95	12,51	1
	77K	2,003	6,82	20,68	1
TcPPH ₂	Ambiente	2,003	5,00	10,76	1
	77K
TcPPNi/TiO ₂	Ambiente	2,003	5,46	17,57	2
	77K	2,003	5,19	21,18	2
TcPPFe/TiO ₂	Ambiente
	77K	2,003	12,09	22,38	5
TcPPZn/TiO ₂	Ambiente	2,003	5,53	13,23	1
	77K
TcPPCo/TiO ₂	Ambiente	2,001	10
	77K	2,003	9,89	19,83	10
TcPPH ₂ /TiO ₂	Ambiente	2,003	5,04	10,95	1
	77K

Figura 5.4 – Espectro de RPE da porfirina de TcPPFe em temperatura ambiente, em banda-X. Setas pretas: Impurezas de Mn²⁺.



Foi observado que os sinais de RPE de porfirinas são originados dos dois centros paramagnéticos: um único elétron localizado no anel de porfirina e outro do radical dependente de oxigênio (LIN; YUAN, 1985).

O formato das moléculas de porfirinas possibilita uma estrutura hiperfina do espectro de RPE. A estrutura hiperfina decorre da interação do elétron desemparelhado com os núcleos magnéticos dos átomos (nitrogênio e hidrogênio), principalmente átomos de nitrogênio que estão no centro da porfirina. Tendo em vista que quatro átomos de nitrogênio (Figura 2.2) no anel de porfirina e todos eles podem interagir com o elétron desemparelhado, são esperadas nove linhas de ressonância, sendo quatro nitrogênios, cada um com spin nuclear $I = 1$, num total de $I = 4$, e o número de estados possíveis é sempre $2I+1$, totalizando então nove linhas de ressonância (IKEYA, 1993).

Tanto o espectro de RPE em temperatura ambiente quanto a 77 K de TcPPM, M = H₂, Fe, Co, Ni, Cu e Zn não exibiram linhas hiperfinas esperadas na interação do elétron desemparelhado com os átomos de nitrogênio da porfirina (Figura 5.1) (LAN et al, 2007).

Quanto aos radicais dependentes do oxigênio, a intensidade das linhas de RPE dependeu do efeito de saturação da potência de microonda relacionada ao ponto isoelétrico (valor de pH); isso significa que quando uma amostra é submetida a níveis excessivos de radiação de microondas, os dois estados de spin tendem a ficar igualmente populados resultando em absorção nula. Esse fenômeno é conhecido como saturação de potência, uma vez que apresenta carga elétrica líquida igual a zero (ponto isoelétrico) (LAN et al, 2007).

Também a reação fotoquímica é de ordem zero para radical dependente do oxigênio, que foi controlada pela difusão do oxigênio tripleto ao local circunvizinho da porfirina no estado excitado (LIN; YUAN, 1985).

Conforme se pode verificar nas Figuras 5.1 e 5.2, os sinais de RPE apresentam-se intensos; isso porque os espectros de RPE de porfirinas foram criados a partir da reação entre as porfirinas e a molécula do oxigênio. Como sabemos as porfirinas podem gerar $^1\text{O}_2$, e sua eficiência é fortemente dependente de suas estruturas químicas (CANNISTRARO; VAN VORST; JORIT, 1976).

Abaixo os fatores principais que influenciaram nos sinais de porfirinas e, por consequência, nos resultados de RPE (MURAKOSHI et al, 1995):

- 1 As propriedades de grupos funcionais ligados à molécula de porfirina.
- 2 As condições em que o elétron está disposto no íon do metal que está no centro da molécula de porfirina.
- 3 Os efeitos dos elétrons, impedimento estérico e estrutura cristalina dos compostos.

Enquanto as estruturas hiperfinas da TcPPM são claramente observadas nos e espectros de RPE (LAN et al,2007), para outras combinações com diferentes grupos meso-substituente, as estruturas hiperfinas, no entanto, são pouco intensas, ou até mesmo imperceptíveis nos espectros de RPE (Figuras 5.1 e 5.2). Vale destacar que as estruturas hiperfinas são geradas pela interação do spin eletrônico do átomo e os núcleos paramagnéticos (nitrogênio e hidrogênio) (LAN et. al. 2007).

Para as formas básicas do espectro de RPE, porém, todas as combinações são as mesmas, ou seja, todas apresentam sinais simples e intensos, gerando sinais de radicais dependentes do oxigênio (ASSUR et al, 1963).

Quando os grupos meso-substituintes forem muito semelhantes, a quantidade de absorção de O_2 pode ser considerada aproximada, já quando os grupos funcionais substituídos na posição meso são grupos grandes, ou seja, de uma ordem maior, mais protegido fica o centro paramagnético, daí serem observados sinais de RPE, mais estáveis e intensos.

Na figura 5.4., Lan et al (2007) mostraram que tanto a TPP quanto o TPPeCOOH têm os mesmos ângulos de ligação ($70,6^\circ$), enquanto os grupos carboxilas, substituídos na posição meso, têm maior volume. O resultado da medida de RPE mostrou que o TPPeCOOH teve maior sensibilidade, ou seja, um sinal de radical livre de melhor qualidade no espectro de RPE, como podemos constatar pela Tabela 5.2 do artigo de Lan et al (2007).

Figura 5.5 – Esteroestruturas de alguns compostos (Lan et al. 2007).

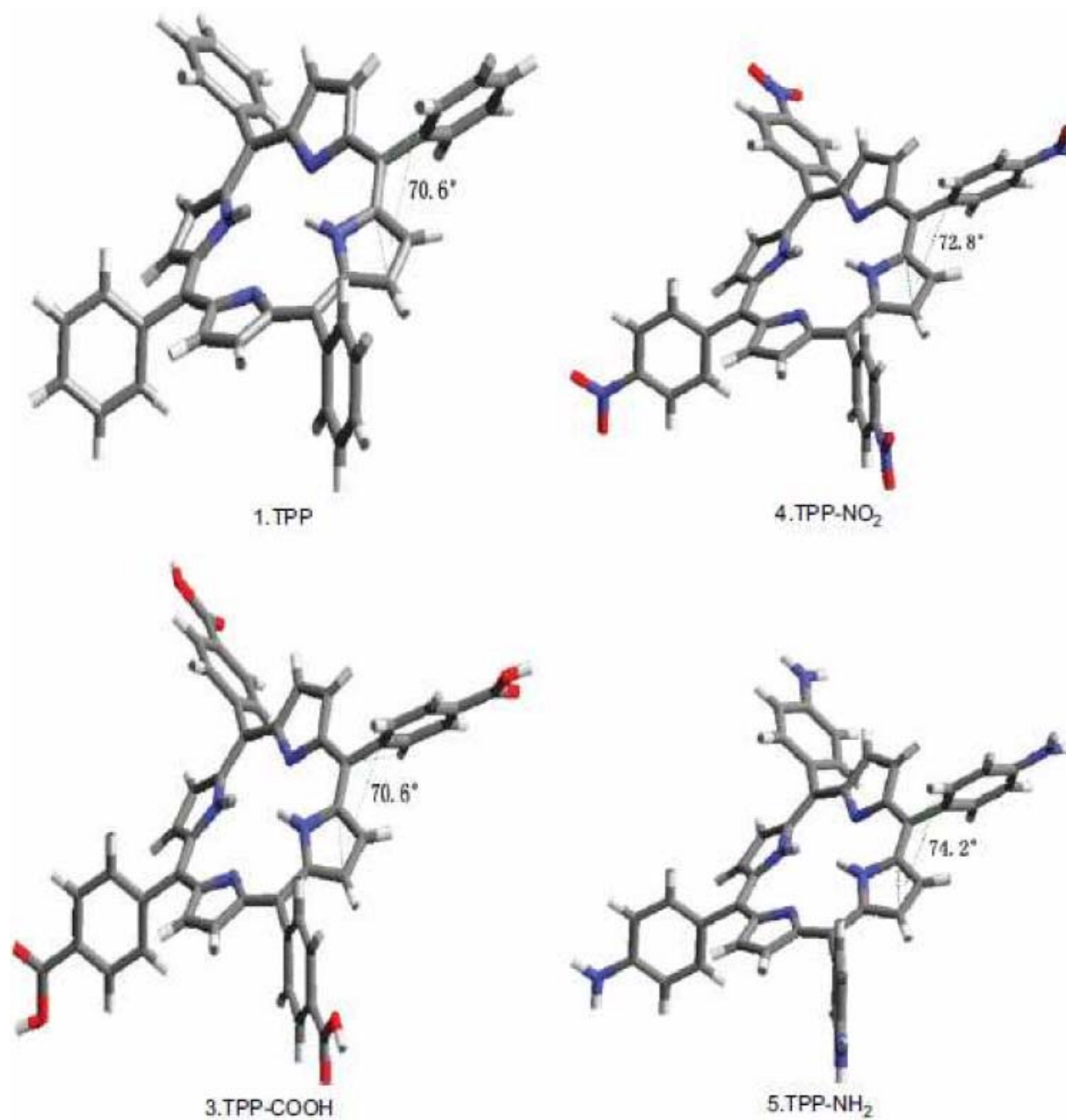


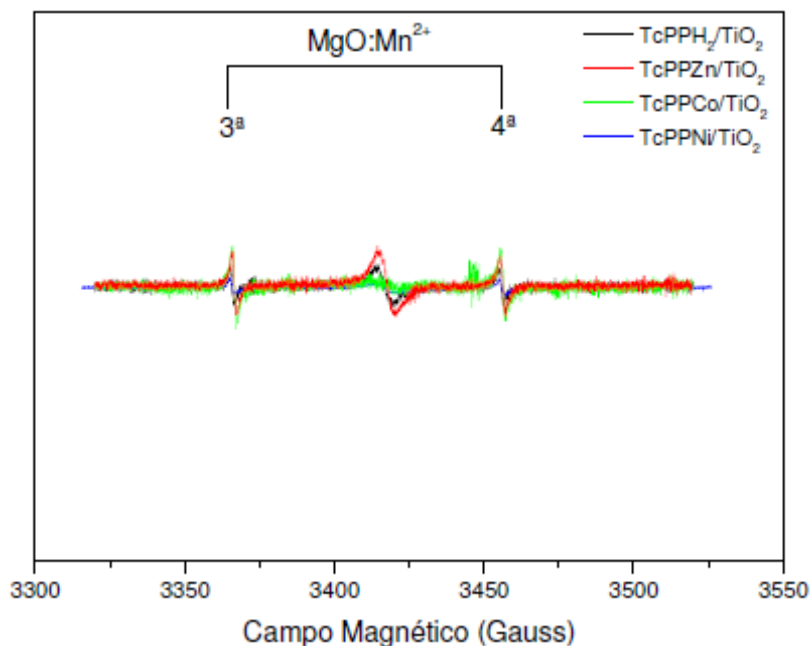
Tabela 5.2 – Parâmetros dos espectros de RPE dos compostos (Lan et al, 2007).

Compostos	Ganho	Campo Médio (G)	Varredura de Campo (G)
1	$1,25 \times 10^5$	3480	500
2	$1,25 \times 10^5$	3480	500
3	4×10^4	3480	500
4	$1,25 \times 10^5$	3480	500
6	2×10^3	3480	2000
7	$1,25 \times 10^5$	3480	500

Como se pode constatar, o sinal de RPE das porfirinas do tipo meso-tetrakis (p-carboxilfenil) porfirina são mais sensíveis do que os outros tipos de porfirinas (Figura 5.5). Isso se dá porque quando os efeitos do impedimento estérico são menores, o elétron desemparelhado exibe uma maior influência nos sinais de RPE. Além disso, com uma absorção similar de O_2 , a intensidade do sinal de RPE é notavelmente mais forte, criando mais facilmente combinações capazes de produzirem anion superóxido O_2^- (ASSUR et al, 1963).

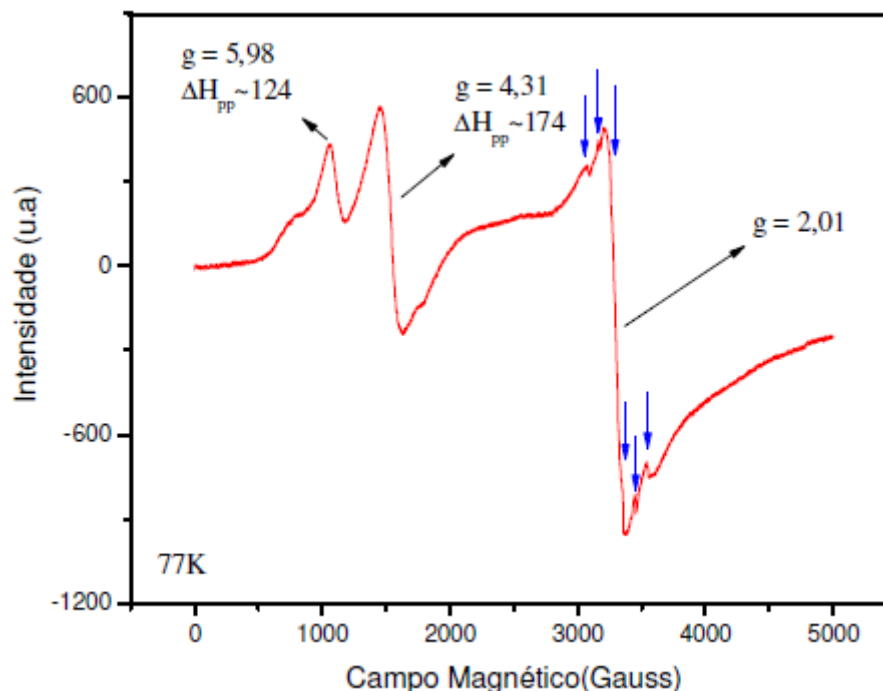
As mesmas combinações fixadas em TiO_2 (Figura 5.6) mostraram intensidade mais baixa nos sinais de RPE do que nas porfirinas livres (cerca de 300 vezes menos intenso); esse fator está relacionado com o número de moléculas livres, ou seja, que não tiveram TiO_2 devidamente fixadas (GRANADOS-OLIVEROS et al, 2009).

Figura 5.6 – Espectros de RPE de TcPPH₂/TiO₂, TcPPZn/TiO₂, TcPPCo/TiO₂ e TcPPNi/TiO₂ a temperatura ambiente, em banda X.



Os espectros de RPE de TcPPFe (Figura 5.4) mostraram três sinais de radicais livres com $g=6,0$, $4,3$ e $2,0$, que correspondem a sinais característicos de complexos do Fe (III) ($S=5/2$). Estes sinais são característicos de espécies de porfirinas de ferro com ligação entre o Fe (III) e o nitrogênio, por uma ponte de oxigênio (GROVES; WATNABE, 1988; MAHY et al, 1988). Além desse sinais, outros múltiplos na região de $g=2$ (Figura 5.4 e Figura 5.7) podem ser observados; eles correspondem a traços de impurezas de manganês nos materiais, provavelmente provenientes dos reagentes químicos utilizados na preparação das porfirinas. Os sinais a $g=6,0$ e a $g=4,3$ no espectro TcPPFe de RPE mostraram simetria axial bem definida (Figura 5.7), o que é esperado para um complexo com fracas ligações na quinta e sextas posições do ferro (SCHIAVON et al, 2001).

Figura 5.7 – Espectro de RPE de TcPPFe a baixa temperatura (77 K), em banda-X. Setas azuis: Impurezas de Mn^{2+} .



O sinal com $g = 4,3$ é simétrico (Figura 5.7), como esperado para espécies com distorções axiais e rômbricas (FEHER, 1970).

Foi desenvolvido um método extremamente simples e objetivo visando diferenciar as conformações planar (axial) e distorcida (rômbrica) das ferroporfirinas (TcPPFe), baseado nos valores do tensor g . Esse método consiste na determinação do somatório dos quadrados dos valores das componentes do tensor g , ou seja, Σg^2 , sendo que quando esse valor for aproximadamente 16, a conformação do anel porfirínico é planar e quando esse valor for inferior a 14, essa conformação é distorcida (CHEESMAN; WALKER, 1996; GALARDON et al, 2001; RIVERA et al, 2002).

Apesar da simplicidade desse método, ele é uma excelente ferramenta para o estudo das configurações eletrônicas dos complexos de ferro, que, no entanto, é questionado por McGarvey, particularmente no que tange aos sistemas nos quais a determinação dos valores de g não é obtida com grande precisão (MAGARVEY, 1988).

Este fato, portanto, torna imprescindível que a análise dos espectros de ressonância paramagnética eletrônica seja cuidadosa, a fim de que tanto os dados por ele apresentados quanto as implicações conformacionais sejam confiáveis.

Além dessa metodologia, a técnica de RPE destaca-se por apresentar espectros característicos para cada conformação, fenômeno causado pelas diferentes simetrias adquiridas pelas ferro-porfirinas.

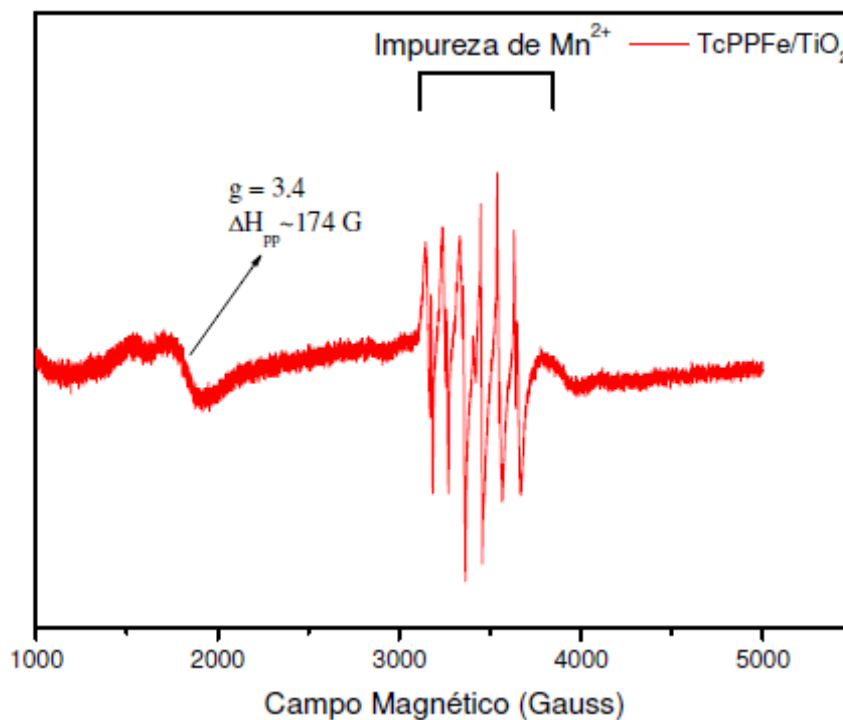
A diferenciação representativa em espectros de RPE para as possíveis simetrias ocorre, basicamente, em função do grau de deslocalização do elétron desemparelhado, que é significativamente distinto nas configurações planar e distorcida, o que promove diferentes momentos angulares para o sistema porfirínico (BASU, 2001; KETTLE, 1996).

Essa maior ou menor deslocalização da densidade de spin paramagnético afeta drasticamente os espectros, que está intrinsicamente relacionado com os valores de g apresentados. Quando a porfirina é planar, Σg^2 em torno de 16, equivale dizer que a contribuição do momento angular orbital é bastante significativa, pois o elétron desemparelhado está ligeiramente deslocalizado, ou seja, dividido entre os orbitais d_{xz} e d_{yz} . Entretanto, na conformação distorcida essa deslocalização não ocorre.

Já nos sistemas (d_{xy}) (MAGALHÃES, 2002) “puros” praticamente toda a contribuição do momento angular orbital é suprimida, repercutindo na diminuição do valor de g , o que justifica Σg^2 estar em torno de 14 para anéis distorcidos (WALKER et al, 1996), pois o elétron desemparelhado apresenta uma probabilidade desprezível de interagir com outros orbitais além do d_{xy} . Esta análise pode ser ilustrada demonstrada nos espectros apresentados nas Figuras 5.4 e 5.7.

Na figura 5.8., pode-se dizer que embora os espectros de RPE da TcPPFe/TiO₂ mostrarem os mesmos sinais da TcPPFe, os sinais em $g = 5,9$; $4,3$ e $2,0$ apresentaram baixa intensidade; já o sinal intenso na região $g = 2$ (Figura 5.8) dá-se devido à presença de vestígios de impurezas de manganês no material, que tem seus parâmetros espectroscópicos resolvidos com precisão, como demonstra a Figura 5.8 acima citada. Um grupo com seis linhas pode ser observado em ambos os espectros; linhas características de Mn²⁺ (3d⁵) com parâmetros espectroscópicos: $g_{xx}=g_{yy}=g_{zz} = 2,000$, $A_{xx} = A_{yy} = 98$ Gauss, $A_{zz} = 101$ Gauss e $\Delta H = 25$ Gauss.

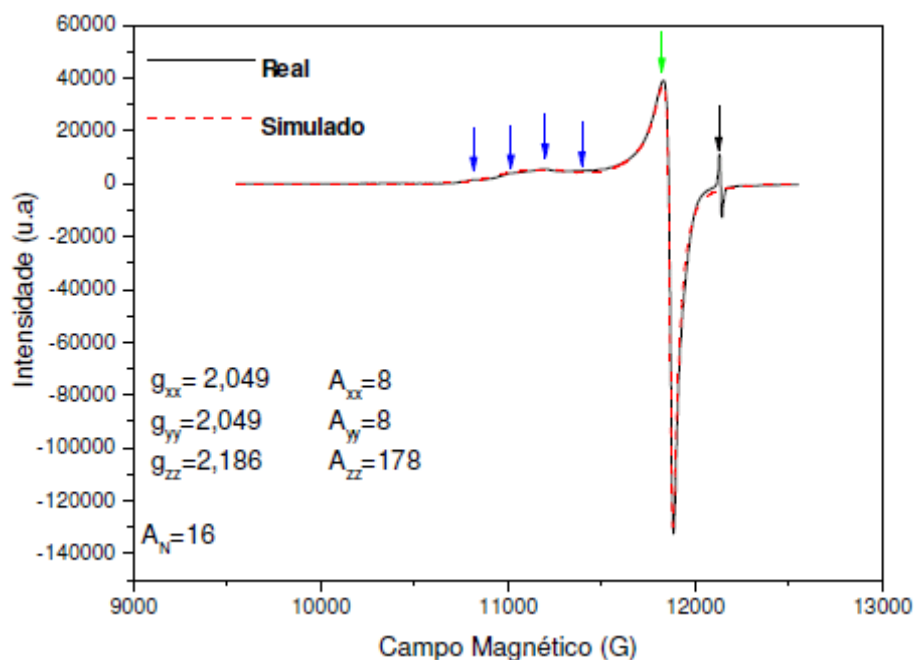
Figura 5.8 – Espectro de RPE de TcPPFe/TiO₂ em temperatura ambiente, na banda X.



Devido aos radicais livres uma linha pode ser observada no centro das linhas de manganês ($g = 2, 010$), resultado de porfirina sem metal. Além dessas linhas, um sinal pode ser observado com $g = 3,4$, que pode ser atribuído a complexos de ferro não porfirinicos; dado observado em todos os espectros de TcPPFe e TcPPFe/TiO₂ (FALK, 1964).

Enquanto a Figura 5.3 mostra os espectros de RPE da TcPPCu na banda X, a Figura 5.9 mostra o espectro de RPE da TcPPCu na banda-Q; em ambos estão explícitas as propriedades do metal exibidas pela porfirina de metal livre.

Figura 5.9 – Espectro de RPE de TcPPCu e sua simulação em temperatura ambiente, na banda Q. Setas azuis: 1^a, 2^a, 3^a e 4^a linhas paralelas. Seta verde: Única linha perpendicular. Seta preta: Radical livre.



O Cu^{2+} tem propriedades paramagnéticas, pois possui um elétron desemparelhado no orbital d . Além disto, um grupo de quatro linhas resolvidas (direção paralela) e uma única linha (direção perpendicular) para as espécies de metais de Cu em TcPPM podem ser observadas (Figura 5.9). Essas linhas são características de Cu^{2+} ($3d^9$), com $S=1/2$ e $I=3/2$. Já a estrutura hiperfina de TcPPCu^{2+} (Figura 5.9) é esperada da interação do elétron desemparelhado com seu próprio núcleo ($I=3/2$).

Através da simulação foi possível determinar, os parâmetros espectroscópico para TcPPCu (Figura 5.9): $g_{\parallel} = 2,186$, $g_{\perp} = 2,049$; $A_{\parallel} = 178$ Gauss; $A_{\perp} = 8$ Gauss.

As Figuras 5.3 e 5.9 mostram que a intensidade dos sinais de RPE gerados pelo íon de Cu^{2+} não foi o suficiente para mascarar os sinais dos radicais livres nas porfirinas. Tal fato permitiu que também fosse observada a superposição de uma linha, atribuída aos radicais livres em porfirina.

Além desses sinais, foi observado um grupo de linhas hiperfinas (Figura 5.10) que, localizadas de modo perpendicular e/ou paralelas à quarta linha do Cu^{2+} , são resultado da interação entre o elétron desemparelhado do íon de cobre

e os núcleos magnéticos, principalmente dos átomos de nitrogênio da molécula de porfirina (LAN et al, 2007).

As linhas hiperfinas da porfirina de cobre (TcPPCu) foram observadas por Basu, que encontrou os seguintes valores para g ; $g_{//} = 2,195$ e $g_{\perp} = 2,078$ e constante hiperfina $A_{//} = 95$ Gauss (BASU, 2001). Esses valores não podem ser comparados de forma direta, pois Basu diluiu as porfirinas de cobre em tolueno. Para podermos comparar os resultados dos espectros de pó com os resultados dos espectros diluídos, temos que utilizar a seguinte equação;

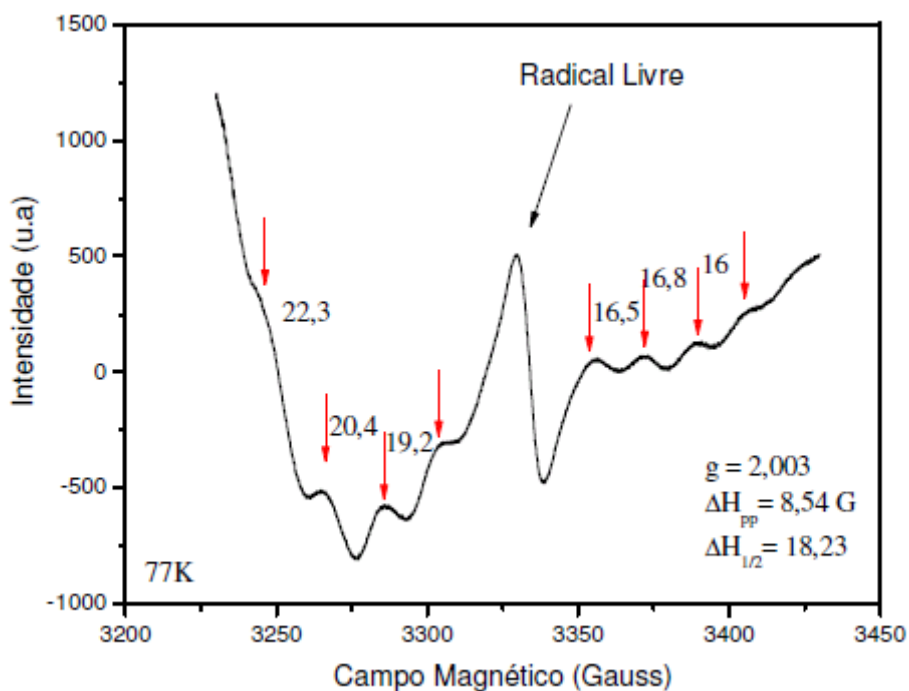
$$g_{\text{diluido}} = \frac{1}{3}(g_{//} + 2g_{\perp}) \text{ e } A_{\text{diluido}} = \frac{1}{3}(A_{//} + 2A_{\perp}), \quad (5.1)$$

Ao substituímos os valores de $g_{//}$ e g_{\perp} dos espectros de pó na equação (5.1), podemos observar que o resultado é o valor de $g_{\text{diluido}} = 2,095$, diferente, portanto, do valor encontrado por Basu, $g \sim 2,117$ (BASU, 2001). A porfirina tratada pelo estudioso é diferente da porfirina que tratamos no presente trabalho, assim é de se esperar que o valor de g seja também diferente.

Com relação ao resultado da interação hiperfina do elétron desemparelhado com o próprio núcleo quando substituímos os valores do espectro simulado na equação (5.1), encontramos um valor para $A_{\text{diluido}} \sim 65$ Gauss, igual ao valor encontrado por Basu, $A_{\text{diluido}} = 65$ Gauss (BASU, 2001). O que se espera para a interação hiperfina é sempre um valor aproximadamente igual, mesmo havendo diferenças entre as porfirinas; do ponto de vista das interações hiperfinas o arranjo geométrico é bastante similar.

Ainda no que tange à interação hiperfina – relação entre o elétron desemparelhado e os átomos de nitrogênio -, Basu encontra um valor, $A_N = 14$ Gauss, muito próximo daquele de nossa simulação, $A_N = 16$ Gauss.

Figura 5.10 – Detalhe (radical livre) do espectro de RPE de TcPPCu a baixa temperatura (77K), em banda X. Setas vermelha: Interações hiperfinas com átomos de nitrogênio.



Como existem quatro átomos de nitrogênio no anel de porfirina, sendo cada um com $I = 1$, e visto que todos podem interagir com o elétron desemparelhado, potencialmente são esperadas nove ressonâncias (hiperfinas), já que o spin nuclear total dos átomos de nitrogênio é $I = 4$; temos então $2I+1$ estados possíveis, ou seja, $2 \cdot 4 + 1 = 9$ (LIN; YUAN, 1988; BASU, 2001), resultado que pode ser observado no espectro de RPE (Figura 5.9) que exibiu nove linhas distintas com parâmetro hiperfino $A'_{\perp} \sim 16$ Gauss.

CONCLUSÕES

Conforme demonstrado anteriormente, todas as porfirinas analisadas, TcPPM ($M = H_2, Zn, Co, Ni, Cu, e Fe$) por RPE, sejam elas livre ou com TiO_2 ancorada ao grupo funcional carboxil, apresentaram espectros de RPE. Esses espectros indicaram que a ligação formada entre o grupo funcional carboxil na posição meso, não influenciou nos sinais de radicais livre, seja nas porfirinas livres (TcPPM) ou nas porfirinas com TiO_2 ancoradas aos grupos funcionais.

Os compostos porfirínicos examinados apresentaram sinais de radicais livres, que foram mais intensos nas porfirinas sem óxido de titânio, intensidade cerca de 300 vezes maior do que as porfirinas com óxido de titânio fixado no grupo funcional carboxil; como se pode verificar na comparação dos gráficos das figuras 5.1 e 5.5, pois a quantidade de porfirina com TiO_2 é de aproximadamente 300 vezes menor.

A natureza dos grupos funcionais e seus impedimentos estéricos podem alterar a atmosfera de elétrons da molécula de porfirina e afetar as interações entre o elétron desemparelhado e o oxigênio, alterando assim o sinal de radical livre das porfirinas. Além disso, o impedimento estérico e os efeitos eletrônicos dos grupos meso-sustituídos e as características de diferentes íons metálicos são parâmetros que influenciam nos sinais de RPE.

A partir da simulação realizada sobre o espectro em banda Q, em que obtivemos valores de g ($g_{//}$ e g_{\perp}) diferentes dos encontrados por Basu (2001), a porfirina TcPPCu apresentou os sinais de RPE característicos do íon de Cu^{2+} . Os outros resultados encontrados são decorrentes dos valores das interações hiperfinas; tanto a interação de elétron desemparelhado com o próprio núcleo quanto do elétron desemparelhado com os núcleos de nitrogênio são, de fato, muito próximos, pois o arranjo geométrico é muito similar (BASU, 2001).

Tendo em vista que a TcPPFe também mostrou sinais de RPE característicos do íon Fe^{3+} , concluímos que esse composto pode apresentar tanto simetria axial quanto simetria rômbrica; já os valores dos parâmetros espectroscópicos do íon de ferro estão de acordo com os encontrados na literatura.

REFERÊNCIA

- ADLER, A.D.; LONGO, F.R.; SHERGALIS, W. Mechanistic Investigations of porphyrin syntheses I: preliminary studies on *ms*-tetraphenylporphin. **J. Am. Chem. Soc.**, Philadelphia, v. 86, n.15, p. 3145-3149, 1964.
- ALGER, R.S. **Electron paramagnetic resonance-technique and applications**. New York: John Wiley & Sons Inc., 1968.
- ALLINGER, N.L. et al. **Química orgânica**. 2 ed. Rio de Janeiro: LTC, 1978. p. 690-694.
- ARAKI, K.; TOMA, H.E. Chemistry of supramolecular systems containing porphyrins and metal complexes. **Quim. Nova**, São Paulo, v. 25, n. 6, p. 962-975, 2002.
- ASSEINHEIM, H.M. **Introduction to electron spin resonance**. New York: Plenum Press, 1966.
- ASSOUR, J.M; HARRISON, S.E. On the Origin of Unpaired Electrons in Metal-Free Phthalocyanine. **J. Phys. Chem.**, [S.I.], v. 68 , n.4, p. 872–876, 1964.
- BAFFA FILHO, O. **Estudos Estruturais das mioglobinas de “Aplysia brasiliana” e “Dermochelis cortacea” por técnicas ópticas e ressonância paramagnética eletrônica**. 1984. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1984.
- BASU PARTHA. Use of EPR spectroscopy in elucidating electronic structures of paramagnetic transition metal complexes. **J. Chem. Edu.**, [S.I.], v. 78, n. 5, p. 666-669, 2001.
- BOLTON, J.R.; SWARTZ, H.M.; BORG, D.C. **Biological applications of electron spin resonance**. New York: John Wiley & Sons Inc., 1972.
- BRUICE, P. Y. **Organic chemistry**. 4 ed. New Jersey: Prentice-Hall, 2006.
- BUNCE, N. Introduction to the interpretation of electron spin resonance spectra of organic radicals. **Journal of Chemical Education**, [S.I.], v.64, n. 11, p.907-914, 1987.
- CANNISTRARO, S.; VAN VORST, A; JORIT, G. EPR studied on singlet oxygen production by porphyrins. **Photochem Photobiol**, [S.I.], v.28, p.257-259, 1978.
- CHEESMAN, M.R.; WALKER, F. A. **J. Am. Chem. Soc.**, [S.I.], v.118, p.7313, 1996.
- CLIFFORD, J. et al. Molecular control of recombination dynamics in dye sensitised nanocrystalline TiO₂ films. **Chem. Commun.**, [S.I.], v.12, p. 1260-1261, 2002.

COVOLAN, R. et al. Ressonância magnética funcional: as funções do cérebro reveladas por spins nucleares. **Cienc. Cult.**, Campinas, v. 56, n. 1, p. 40-42, 2004.

DOLPHIN, D.; TRAYLOR, T. G.; XIE, L. Y. Polyhaloporphyrins: unusual ligands for metals and metal-catalyzed oxidations. **Acc. Chem. Res.**, Washington, v. 30, 6, p. 251-259, 1997.

FALK, H. Variational treatment of the Heisenberg antiferromagnet. **Phys. Rev.**, [S.I.], v. 133, p. 1382-1389, 1964.

FEHER, G. Electron paramagnetic resonance with applications to selected problems in biology. **Science**, New York, 1970.

FRIEDERMANN, G.R. **Estudo de porfirinas base livre e seus derivados de manganês por eletroquímica e espectro-eletroquímica de RPE e UV-Vis.** 2005. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

GALARDON, E. et al. **Organomet. Chem.**, [S.I.], v. 145, p. 629, 2001.

GOUTERMAN, M.; DOLPHIN, D. **The porphyrins.** New York: Academic Press, 1978. 3 v.

GRANADOS-OLIVEROS, G. et al. **Marc. degradation of atrazine using metalloporphyrins supported on TiO₂ under visible light irradiation.** Environmental: Applied catalysis section B, 2009, p. 448-454.

GROVES, J.T.; WATANABE, Y.J. **Am. Chem. Soc.**, [S.I.], v. 110, p. 5756, 1988.

GUIMARÃES, C. A.; SANTOS, M.C.; MORAES, M. Efeitos da β -Polinitração na eficiência catalítica de rutenioporfirinas em reações de oxidação de cicloexano. **Quim. Nova**, São Carlos, v. 27, n. 2, p. 199-205, 2004.

HALMA, M. **Síntese e caracterização de ferroporfirinas imobilizadas em hidróxidos duplos lamelares:** estudo das diferentes estratégias de imobilização e investigação da atividade catalítica. 004. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

IKEYA, M. **New applications of electron spin resonance – dating, dosimetry and microscopy.** London: World Scientific Co. Pte. LTDA, 1993.

AMESON, R. F. IN: **Metal ions in biological systems;** H. Sigel, Ed.; Dekker, New York, 1981, 12, p. 1-30.

KAIM, W.; SCHWEDERSKI, B. **Bioinorganic Chemistry:** inorganic elements in the chemistry of life. New York: John Wiley & Sons INC., 1994.

KETTLE, S. F. A. **Physical inorganic chemistry.** 1 st. ed. [S.I.], Oxford Spektrum Academic Publishers, 1996.

LAN, M. et al. Absorption and EPR spectra of some porphyrins and metalloporphyrins. **Dyes and Pigments**, [S.I.], v. 74, p.357-362, 2007.

LIEGEL, R.M. **Porfirinas e metaloporfirinas catiônicas aquossolúveis: síntese e caracterização de derivados benzilpiridínio substituídos**. 1996. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.

LIN, Q.S.; YUAN, S. Study of ESR spectra and photochemical reaction of porphyrin derivatives. **Microwave Radio-frequency Spectrosc.**, [S.I.], v. 2, n. 3, p.243-247, 1985.

MACHADO, A. E. H. Terapia Fotodinâmica: princípios, potencial de aplicação e perspectivas. **Quim. Nova**, Uberlândia, v. 23, n. 2, p. 237-243, 2000.

MAGALHÃES, J. L. et al. **Surf. Interface Anal.**, [S.I.], v. 33, p. 293, 2002.

MAHY, J.P. et al. **Inure. Chem.**, [S.I.], v.27, p.353,1988.

MCGARVEY, B. R. (Coord). **Chem. Rev.**, [S.I.], v.75, p. 70, 1998.

MONTANARI, F. Biomimetic oxygenations catalyzed by metalloporphyrins and metalloporphyrinoids bearing co-catalytic functions. **Pure & Appl. Chem.**, Milão, v. 66 n.7, p. 1519-1526, 1994.

MURAKOSHI, K. et al. Importance of binding states between photosensitizing molecules and the TiO₂ surface for efficiency in a dye-sensitized solar cell. **J. Electroanal. Chem.**, [S.I.], v. 396, n. 1-2, p.27-34,1995.

ORTON, J. W. **Electron paramagnetic resonance**. London: Liffé Books LTDA, 1968.

PAKE, G.E. **Paramagnetic resonance – an ntroductory monograph**. USA: W.A.Benjamin Inc., 1962.

POOLE, C.P. **Electron spin resonance – a comprehensive treatise on experimental techniques**. New York: John Wiley & Sons Inc. 1967.

RIVERA, M. et al. título? **J. Am. Chem. Soc.**, [S.I.], v.124, p.6077, 2002.

SCHIAVON, M.A. et al. título? **J. of Mol. Catalysis A: Chemical**, [S.I.], v.174, p. 213- 222, 2001.

SCHIAVON, M.A. et al synthesis and characterization of a novel series of *Meso*(Nitrophenyl) and *Meso*(CarboxyPhenyl) substituted porphyrins. **J. Braz. Chem. Soc.**, Ribeirão Preto, v. 11, n. 5, p. 458-466, 2000.

SCOTTI, R.; MONTANARI, L. **Molecular structure and intermolecular interaction of asphaltenes by FI-IR, NMR, EPR**: structures and dynamics of asfhalenes. New York: Plenum Press, 1998. p.79-113.

SHELDON, R.A. **Metalloporphyrins in catalytic oxidations**. New York: Marcel Dekker, 1994. p. 42-57.

SHI, T.S. et al. Studies on preparation and spectroscopic properties of tetra-(p-nitrophenyl) porphyrinatometal complexes. **Acta Scientiarum Naturalium Universities**, Jilinensts, v.3, p.99 -104, 1992.

SIMPLICIO, F. I.; MAIONCHI, F.; HIOKA, N. Terapia Fotodinâmica: Aspectos Farmacológicos, Aplicações e Avanços Recentes no Desenvolvimento de Medicamentos. **Quim. Nova**, Maringá, v. 25, n. 5, p. 801-807, 2002.

SMITH, K.M. **General features of the structure and chemistry of porphyrin compounds, porphyrins and metalloporphyrins**. Amsterdam: Elsevier Scientific, 1975. p. 20-27.

SMITH, M. B.; MARCH, J. **Advanced organic chemistry: reactions, mechanisms and Structure**. 5a. ed. New York: John Wiley & Sons, 2001. p. 907-911.

SOLOMONS, T. W. G; FRYHLE, C. B. **Organic chemistry**. 7 ed. New York: John Wiley & Sons, 2000. p 366-370.

VOET, D.; VOET, J. **Biochemistry**. 2 ed.. New York: John Willey & Sons, 1995. p. 13- 61.

WALKER, F. A. (Coord). Título? **Chem. Rev.**, [S.l.], v. 471, p.185-186, 1999.

WEIL, J.A.; BOLTON, J.R.; WERTZ, J.E. **Electron paramagnetic ressonance. elementary theory and applications**. New York: John Wiley & Sons Inc., 1994.

WERTZ J.E.; BOLTON, J.R. **Electron spin resonance: elementary theory and practical applications**. New York: McGraw-Hill, 1972.

ZHENG, W. et al. UVevisible, fluorescence and EPR properties of porphyrins and metalloporphyrins. **Dyes and Pigments**, [S.l.], v.77,p.153 -157, 2008.

SCOTTI, R.; MONTANARI, L. **Molecular structure and intermolecular interaction of asphaltenes by FI-IR, NMR, EPR: structures and dynamics of asfhalenes**. New York: Plenum Press, 1998. p.79-113.

SHELDON, R.A. **Metalloporphyrins in catalytic oxidations**. New York: Marcel Dekker, 1994. p. 42-57.

SHI, T.S. et al. Studies on preparation and spectroscopic properties of tetra-(p-nitrophenyl)porphyrinatometal complexes. **Acta Scientiarum Naturalium Universities**, Jilinensts, v.3, p.99 -104, 1992.

SIMPLICIO, F. I; MAIONCHI, F.; HIOKA, N. Terapia fotodinâmica: aspectos farmacológicos, aplicações e avanços recentes no desenvolvimento de medicamentos. **Quim. Nova**, Maringá, v. 25, n. 5, p. 801-807, 2002.

SMITH, K.M. **General features of the structure and chemistry of porphyrin compounds.porphyrin and metalloporphyrins.** Amsterdam: Elsevier Scientific, 1975. p. 20-27.

SMITH, M. B.; MARCH, J. **Advanced organic chemistry:** reactions, mechanisms and structure. 5a. ed. New York: John Wiley & Sons, 2001. p. 907-911.

SOLOMONS, T. W. G; FRYHLE, C. B. **Organic Chemistry.** 7 ed. New York: John Wiley & Sons, 2000. p 366-370.

VOET, D.; VOET, J. **Biochemistry.** 2 ed.. New York: John Willey & Sons, 1995. p. 13 - 61.

WALKER, F. A. (Coord). Título? **Chem. Rev.**, [S.I.], v.471, p.185-186, 1999.

WEIL, J.A.; BOLTON, J.R.; WERTZ, J.E. **Electron paramagnetic ressonance. elementary theory and applications.** New York: John Wiley & Sons Inc., 1994.

WERTZ J.E.; BOLTON, J.R. **Electron spin resonance:** elementary theory and practical applications. New York: McGraw-Hill, 1972.

ZHENG, W. et al. UVevisible, fluorescence and EPR properties of porphyrins and metalloporphyrins. **Dyes and Pigments**, [S.I.], v.77,p.153 -157, 2008.