

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

José Roberto Granado Neto

Espectroscopia de Fluorescência de Complexos de Hidroxiquinonas

SÃO CARLOS
2024

José Roberto Granado Neto

Espectroscopia de Fluorescência de Complexos de Hidroxiquinonas

Monografia apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para obtenção do bacharelado em química com ênfase fundamental.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Henrique Gehlen

SÃO CARLOS

2024

RESUMO

As propriedades fotofísicas das hidroxiquinonas 6,11-dihidroxi-5,12-naftacenodiona (DHN) e pururina e de seus complexos com cátions Al^{3+} e Zn^{2+} foram investigadas por cálculos quânticos, técnicas espectroscópicas e de microscopia de fluorescência. Os cálculos quânticos evidenciaram a presença do efeito de ligação de hidrogênio assistida por ressonância (RAHB) nos sistemas, além de fornecerem hipóteses para a estequiometria de complexação. A dependência do solvente no efeito RAHB foi investigada para as hidroxiquinonas em solvente prótico e aprótico. A complexação foi comprovada a partir de efeitos batocrônicos nos espectros de absorção e emissão dos sistemas, mudanças na absorção de infravermelho e nos decaimentos de fluorescência. A dependência do tempo de vida de fluorescência com a complexação varia com o sistema, e os valores médios tem máximo em 2 ns. Além disso, estudos em microdomínios mostraram que o confinamento micelar aumenta a interação intermolecular do sistema favorecendo o aumento dos tempos de vida médio de fluorescência, podendo dobrar estes valores. A cinética do processo fotofísico da fissão de singlete foi estudada por cálculos numéricos e convergiram claramente para dinâmica de duas fases no decaimento uma curta e outra muito longa. Deste modo, os resultados em sistemas micelares indicam uma nova perspectiva para o estudo da fissão de singlete envolvendo complexos em microdomínios.

Palavras-chave: Hidroxiquinonas, complexos, ligação de hidrogênio assistida por ressonância, espectroscopia, microdomínios, fissão de singlete.

ABSTRACT

The photophysical properties of the hydroxyquinones 6,11-dihydroxy-5,12-naphthacenedione (DHN) and purpurin, as well as their complexes with Al³⁺ and Zn²⁺ cations, were investigated using quantum calculations, spectroscopic techniques, and fluorescence microscopy. Quantum calculations revealed the presence of the resonance-assisted hydrogen bonding (RAHB) effect in the systems and provided hypotheses for the complexation stoichiometry. The solvent dependence of the RAHB effect was investigated for the hydroxyquinones in protic and aprotic solvents. Complexation was confirmed by bathochromic shifts in the absorption and emission spectra of the systems, changes in infrared absorption, and fluorescence decay times. The fluorescence lifetime dependence on complexation varies with the system, with average values peaking at 2 ns. Additionally, studies in microdomains showed that micellar confinement enhances the intermolecular interaction of the system, leading to increased average fluorescence lifetimes, potentially doubling these values. The kinetics of the photophysical singlet fission process were studied through numerical calculations, which clearly converged to a two-phase decay dynamic: one short and one very long. Thus, the results in micellar systems offers a new perspective for studying singlet fission involving complexes in microdomains.

Keywords: Hydroxyquinones, complexes, resonance-assisted hydrogen bonding, spectroscopy, microdomains, singlet fission.

SUMÁRIO

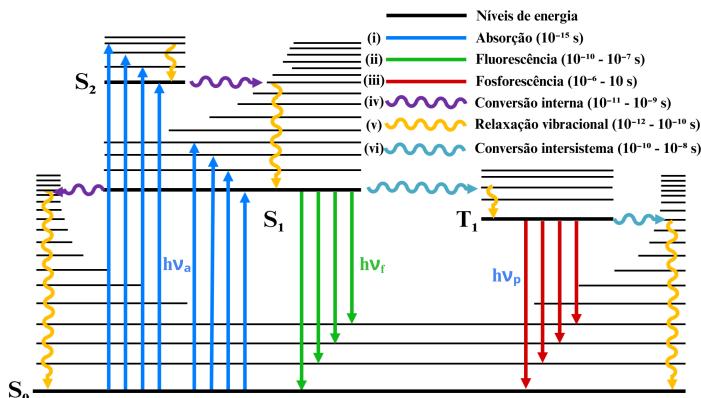
1. INTRODUÇÃO.....	6
1.1. Compostos orgânicos fluorescentes com ligação de hidrogênio assistida por ressonância.....	6
1.2. Estudos de fluorescência em microdomínios.....	8
1.3. Cinética de fissão de singlete em estado eletrônico excitado.....	8
1.4. Microscopia de fluorescência confocal com resolução espacial e temporal.....	10
2. OBJETIVOS.....	11
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	11
3.1. Materiais.....	11
3.2. Síntese dos complexos.....	11
3.2.1. Soluções.....	12
3.2.2. Obtenção de sólido.....	12
3.3. Caracterização dos cromóforos e complexos.....	12
3.3.1. Cálculos quânticos.....	12
3.3.2. Espectroscopia UV-Vis.....	13
3.3.3. Fluorescência em solução.....	13
3.3.4. Espectroscopia de reflectância total atenuada.....	13
3.3.5. Medidas de microscopia.....	13
3.3.5.1. Decaimentos, imageamento e espectros de fluorescência.....	14
3.4. Complexação em micro-domínios.....	15
3.5. Simulações cinéticas de fissão de singlete em estado eletrônico excitado.....	16
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	17
4.1. Caracterização das Hidroxiquinonas.....	17
4.1.1. Cálculos quânticos.....	17
4.1.2. Espectroscopia UV-Vis e fluorescência.....	18
4.1.3. Microscopia de fluorescência.....	19
4.2. Caracterização dos Complexos.....	20
4.2.1. Cálculos quânticos.....	20
4.2.2. Em solução.....	23
4.2.2.1. Espectroscopia UV-Vis e fluorescência dos complexos.....	23
4.2.2.2. Microscopia de fluorescência.....	29
4.2.3. Sólidos.....	31
4.2.3.1. Espectroscopia de reflectância total atenuada (ATR).....	31
4.2.3.2. Microscopia de fluorescência em estado sólido.....	33
4.3. Complexação em microdominios.....	34
4.4. Simulações cinéticas de fissão de singlete em estado eletrônico excitado.....	36
5. CONCLUSÕES.....	37
REFERÊNCIAS.....	38

1. INTRODUÇÃO

1.1. Compostos orgânicos fluorescentes com ligação de hidrogênio assistida por ressonância

Nas últimas décadas compostos orgânicos fluorescentes tem se destacado na produção de materiais inovadores com propriedades singulares e de grande potencial.¹ Uma das aplicações está no campo das *Dye Sensitized Solar Cells* (DSSC),^{2,3} atrativas por combinarem materiais orgânicos e inorgânicos, promovendo resistência mecânica e propriedades únicas como flexibilidade e coloração, dependendo do substrato e corante utilizado, respectivamente. A fluorescência é um fenômeno físico no qual uma substância absorve luz ou radiação eletromagnética em um comprimento de onda específico e, em seguida, emite luz em um comprimento de onda mais longo. O diagrama de Jablonski (Figura 1) é uma ilustração visual dos processos quânticos relacionados à absorção e emissão de luz em sistemas moleculares, utilizada para examinar os fenômenos fotofísicos que acontecem nos estados eletrônicos excitados.⁴

Figura 1 - Diagrama de Jablonski com tempos característicos para os processos fotofísicos.

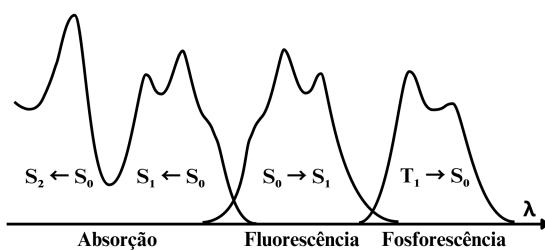


Fonte: Imagem adaptada da referência 4.

Conforme o diagrama de Jablonski os processos fotofísicos envolvem várias etapas distintas: (i) absorção, onde a molécula no estado singlete fundamental (S_0) absorve um fóton e é excitada para um estado singlete excitado (S_n); (ii) fluorescência, onde a molécula retorna do estado singlete excitado (S_n) para o estado singlete fundamental (S_0), emitindo luz; (iii) fosforescência, onde a molécula retorna do estado triplete excitado (T_1) para o estado singlete fundamental (S_0), emitindo luz de forma mais lenta devido à mudança de spin envolvida; (iv) conversão interna, um processo não radiativo onde a molécula transita entre estados singlete excitados (como de S_2 para S_1) dissipando energia; (v) relaxação vibracional, que ocorre quando a molécula no estado excitado perde energia vibracional rapidamente e atinge o mínimo do poço potencial dentro do mesmo estado eletrônico (por exemplo, dentro de S_1); e

(vi) conversão intersistema, onde a molécula transita do estado singlete excitado (S_1) para um estado triplete excitado (T_1) através de uma mudança no spin do elétron, um processo que precede a fosforescência. O princípio de Franck-Condon explica que as transições eletrônicas em moléculas são mais prováveis entre estados vibracionais com maior sobreposição das funções de onda, devido à rápida mudança eletrônica sem movimento nuclear. O envelope vibracional de Franck-Condon ilustra a intensidade dessas transições, mostrando como a luz é absorvida ou emitida pela molécula. A Figura 2 expõem espectros para transições radiativas para estados eletrônicos discutidos.

Figura 2 - Espectros para transições radiativas entre estados eletrônicos.

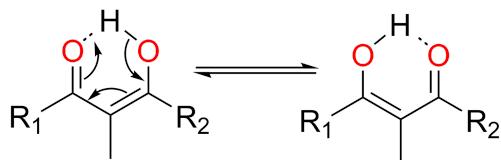


Fonte: Imagem adaptada da referência 4.

O rendimento quântico é a eficiência com que um fluoróforo emite luz fluorescente após absorção, indicando a proporção de fôtons emitidos em relação aos absorvidos. Esse parâmetro é influenciado pela estrutura molecular e processos de relaxamento não radiativos. O tempo de vida de fluorescência mede quanto tempo um fluoróforo permanece no estado excitado antes de retornar ao estado fundamental emitindo um fóton. Essa medida é crucial para estudar a dinâmica do estado eletrônico excitado.⁴

Compostos orgânicos fluorescem principalmente em estruturas aromáticas com ligações duplas conjugadas, devido à delocalização dos elétrons π ao longo dessas estruturas, o que estabiliza os estados excitados e facilita a emissão de luz. As ligações duplas conjugadas permitem a absorção eficiente de energia e a subsequente fluorescência, uma vez que a energia dos estados excitados é distribuída por toda a estrutura conjugada, minimizando a perda de energia não radiativa. O processo de ligação de hidrogênio assistida por ressonância (RAHB), representado na Figura 3, também pode influenciar a fluorescência, pois a formação de ligações de hidrogênio pode alterar a distribuição eletrônica da molécula e estabilizar diferentes estados excitados.^{5,6} Essas ligações podem afetar tanto a intensidade quanto a duração da fluorescência ao diminuir os níveis de energia dos estados eletrônicos $\pi\pi^*$. Em particular, a ressonância assistida por ligação de hidrogênio pode aumentar a rigidez estrutural da molécula, reduzindo a perda de energia vibracional e aumentando a eficiência da emissão fluorescente.

Figura 3 - Estrutura RAHB da β -hidroxi-quinona com equilíbrio tautomérico.

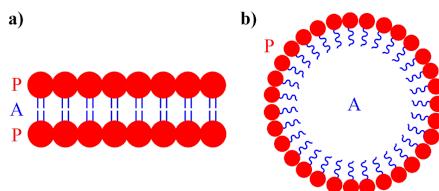


Fonte: Imagem adaptada da referência 6.

1.2. Estudos de fluorescência em microdomínios

Microdomínios são regiões altamente organizadas e confinadas em sistemas químicos e biológicos,⁷ onde as propriedades fotofísicas de fluoróforos podem ser distintamente diferentes das observadas em soluções homogêneas.⁸ Esses ambientes, presentes em estruturas como camadas bilipídicas e micelas (Figura 4), influenciam a dinâmica de excitação e emissão de fluoróforos devido a interações locais específicas, efeitos de confinamento e heterogeneidade na polaridade e viscosidade.⁷

Figura 4 - Estrutura de a) bicamada lipídica e b) micela, com ênfase para as cabeças polares (P) e interiores apolares (A) dos sistemas.



Fonte: Imagem de autoria própria.

Thomas e colaboradores,⁹ estudaram como a fase micelar afeta as reações de transferência de elétrons em excíplexos formados por pireno (P) e N,N-dimetilanilina (DMA). As propriedades fotofísicas dos estados excitados nesses sistemas diferem significativamente dos complexos intermoleculares, indicando a interação em micelas podem influenciar na conversão de energia luminosa em fragmentos iônicos utilizáveis para este sistema.

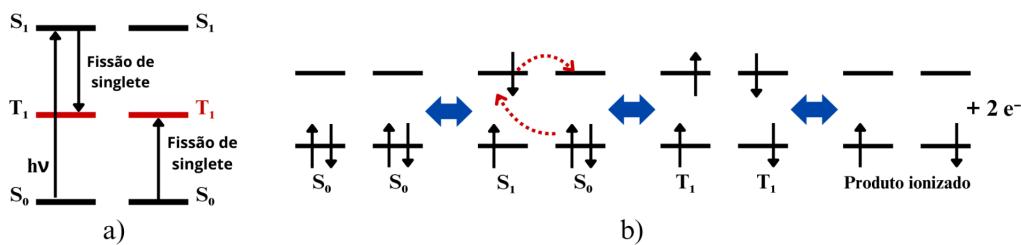
Conforme reportado por Wang e colaboradores,¹⁰ a formação de estados eletrônicos excitados tripletos com alto rendimento ocorre em multímeros de zeaxantina, um carotenoide, presentes na fase gel de uma membrana. Esta distribuição permite uma maior proximidade dos cromóforos, favorecendo o processo de fissão de singlete estudado. A formação desses estados tripletos acontece de maneira extremamente rápida, dentro de alguns picosegundos, e contrasta com a zeaxantina monomérica na fase fluida da bicamada, onde se observa predominantemente a formação de estados eletrônicos de singletes excitados.

1.3. Cinética de fissão de singlete em estado eletrônico excitado

A fissão de singlete é uma reação fotofísica que ocorre principalmente em alguns cromóforos orgânicos, nela um estado excitado de singlete de alta energia se divide em dois

estados de multiplicidade triplete de menor energia, tudo através da absorção de um único fóton de alta energia.¹¹ Este processo é conhecido desde 1967,¹² porém vem tendo mais atenção atualmente, devido à possibilidade de geração de dois pares elétron-lacuna a partir de um fóton, conseguindo assim ampliar a eficiência de células solares. Um esquema do processo pode ser observado na Figura 5.

Figura 5 - (a) Diagrama de energia de fissão de singlete e (b) processo de fissão de singlete S₁ pelo mecanismo de Dexter.



Fonte: Imagem (a) adaptada da referência 13 e (b) de autoria própria.

A busca por cromóforos orgânicos que cumpram os requisitos necessários para uma eficiente fissão de singlete tem ganhado cada vez mais esforços entre pesquisadores da área.¹⁴ Existem três requisitos fundamentais para uma eficiente fissão de singlete.¹⁵ Primeiramente temos a condição termodinâmica, ela dita sobre a espontaneidade do processo. Uma reação de fissão de singlete ocorre espontaneamente quando a energia do estado excitado de singlete (S₁), é maior ou igual ao dobro da energia do estado triplete (T₁): E(S₁) ≥ 2E(T₁). Temos também a condição cinética, na qual é compreendido que uma reação muito exotérmica é prejudicial para a fissão de singlete, fazendo a reação ocorrer mais devagar e perdendo muita energia em forma de calor. Com isso, para uma maximização de eficiência, a energia de S₁ precisa ser apenas um pouco maior do que o dobro de T₁. A última condição é a superação dos outros canais de decaimento, os quais competem e interferem com o processo de fissão de singlete. Dentre estes podemos citar: as recombinações de tripletes em estados com maior energia e spin quinteto, a aniquilação triplete-triplete e em alguns casos singlete-singlete, além do cruzamento de sistemas do estado triplete para o estado fundamental singlete.

Modificações químicas em compostos podem potencializar o processo de fissão de singlete, uma alternativa seria a criação de complexos, na literatura complexos de zinco com cromóforos orgânicos mostraram grande caráter de transferência de carga em estados triplete.¹⁶ Além disso, aumentar a diferença de energia entre o estado de singlete e um estado de triplete com diferente tipo de orbital molecular, pode favorecer a taxa de cruzamento intersistema, definição dada pela regra de El-Sayed,¹⁷ aumentando assim a eficiência da fissão de singlete.

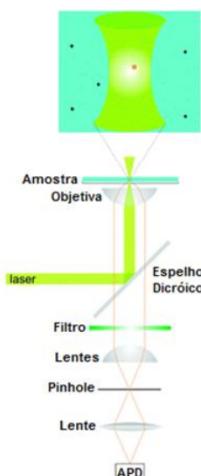
1.4. Microscopia de fluorescência confocal com resolução espacial e temporal

A microscopia de fluorescência é uma técnica avançada e amplamente utilizada na química para investigar a estrutura e a dinâmica de sistemas moleculares em alta resolução. O princípio básico dessa técnica envolve a excitação de moléculas fluorescentes (fluoróforos) com uma fonte de luz intensa, como um laser, induzindo a transição dessas moléculas para um estado eletrônico excitado. Ao retornarem ao estado fundamental, essas moléculas emitem luz em comprimentos de onda maiores, que são detectados e gerando uma imagem de fluorescência da amostra.¹⁸

No âmbito da fotoquímica e fotofísica, a microscopia de fluorescência é fundamental para estudar a localização e a interação de moléculas específicas dentro de um sistema complexo, permitindo a análise da distribuição espacial de fluoróforos.¹⁹ Além disso, é crucial para a investigação de processos fotofísicos em estados eletrônicos excitados, como transferência de energia, interação intermolecular e dinâmica de relaxação. Esses estudos são essenciais para a compreensão de fenômenos como fotocatálise,²⁰ eficiência de células solares,²¹ e o desenvolvimento de novos marcadores fluorescentes.²²

Uma técnica de grande relevância é a microscopia de fluorescência confocal. Nesse método, a imagem é obtida varrendo ponto a ponto a região de interesse da amostra, capturando os fôtons de fluorescência em cada ponto com um sensor de luz pontual, geralmente uma fotomultiplicadora ou um fotodiodo de avalanche, como mostrado na Figura 6.²³ Um pinhole é utilizado para excluir a luz proveniente de fora do plano focal, melhorando o seccionamento óptico e aumentando a relação sinal/ruído. Outro componente crucial é a objetiva, que foca o feixe de laser em um pequeno ponto da amostra e coleta a fluorescência emitida, direcionando-a para o detector para a construção da imagem.

Figura 6 - Esquema de setup da microscopia de fluorescência confocal.



Fonte: Imagem adaptada da referência 23.

2. OBJETIVOS

Nesta monografia, o principal objetivo é estudar as propriedades fotofísicas de estado excitado de cromóforos de hidroxiquinonas e avaliar as alterações de suas propriedades quando complexados com cátions alumínio e zinco, e em solução micelar de SDS, visando atingir a fluorescência retardada, etapa característica do processo de fissão de singlete (FS). Para alcançar esse objetivo, foram feitos estudos espectroscópicos e de microscopia de fluorescência para os cromóforos e complexos. Além disso, foi desenvolvido um programa computacional capaz de simular a cinética da FS, de modo a complementar o estudo experimental.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Listados na Tabela 1 estão os reagentes e solventes utilizados nos experimentos.

Tabela 1 - Reagentes e solventes com suas respectivas purezas e procedências.

Reagentes e Solventes	Pureza (%)	Marca
1,2,4-trihidroxiantraceno-9,10-diona (purpurina)	90	Sigma Aldrich
6,11-dihidroxi-5,12-naftacenodiona (DHN)	96	Sigma Aldrich
Álcool Etílico Absoluto HPLC Plus	99,8	Êxodo Científica
1,4-Dioxano HPLC	99,5	Êxodo Científica
Cloreto de alumínio	97	Vetec
Dodecil sulfato de sódio	99	Acros Organics
Hidróxido de potássio	>85	Sigma Aldrich
Nitrato de alumínio nonahidratado	>98	Fluka

Fonte: Tabela de autoria própria.

3.2. Síntese dos complexos

A complexação foi realizada de duas formas, a primeira via soluções estoques dos corantes (6,11-dihidroxi-5,12-naftacenodiona (DHN) e purpurina) e sais dos metais ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e ZnCl_2), formando os complexos em solução, sem aquecimento. Os complexos em solução foram caracterizados por espectroscopia UV-Vis, espectroscopia de fluorescência (emissão) e microscopia de fluorescência confocal em solução.

O segundo método foi a obtenção do sólido dos complexos, após complexação com evaporação do solvente. Estes foram utilizados para a caracterização por espectroscopia de reflectância total atenuada e microscopia de fluorescência confocal em filmes finos.

3.2.1. Soluções

As soluções estoque do DHN e purpurina foram preparadas em etanol, enquanto as soluções de $(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e ZnCl_2) e cloreto de zinco (ZnCl_2) foram preparadas em água.

A concentração das hidroxiquinonas escolhida para as análises foi de 5×10^{-5} mol L⁻¹, enquanto a variação de concentração da concentração dos íons metálicos foram de 5×10^{-6} mol L⁻¹ até 2×10^{-4} mol L⁻¹, visando obter soluções com diferentes estequiométrias entre metal e ligante. Para a complexação do DHN com alumínio foi utilizada base hidróxido de potássio (KOH), para induzir a desprotonação e facilitar a complexação, uma vez que ela não foi direta como para os outros sistemas.

3.2.2. Obtenção de sólido

As reações de complexação para obtenção dos sólidos foram realizadas diretamente em bêquer, adicionando uma relação estequiométrica de 4:1 metal-ligante. O solvente foi evaporado lentamente na tentativa de se obter monocrystal para caracterização por difração de raio X, porém sem sucesso. Por fim, os sólidos foram homogeneizados em almofariz de ágata.

3.3. Caracterização dos cromóforos e complexos

Diversos métodos foram utilizados para caracterização das hidroxiquinonas e dos complexos, dentre as quais foram feitos cálculos quânticos, espectroscopias UV-Vis, de fluorescência e de reflectância total atenuada e microscopia de fluorescência confocal, na temperatura ambiente (20°C).

3.3.1. Cálculos quânticos

Os cálculos quânticos de optimização geométrica de moléculas por Teoria do Funcional da Densidade (DFT - *Density Functional Theory*), foram realizados no programa Turbomole, pacote computacional da empresa Dassault Systèmes, presente no Laboratório de Fluorescência Molecular (LFM).

Turbomole utiliza conjuntos de bases gaussianas nos cálculos e o funcional escolhido para analisar a geometria das hidroxiquinonas e complexos foi o B3-LYP/6-311 G(d,p), selecionado por apresentar bons resultados na otimização de complexos.²⁴

Primeiramente os cromóforos foram otimizados, obtendo a geometria e a energia total da molécula, além da energia do HOMO-LUMO gap. Com a estrutura dos complexos foi realizada a complexação com estequometria 1:1, o DHN apresenta apenas uma região para a complexação, já a purpurina apresenta três possíveis regiões de complexação. A escolhida foi a que apresentou menor energia HOMO-LUMO e menor energia total. Partindo disso,

também foram realizadas optimizações para complexação com estequiometria 1:2 metal-ligante.

3.3.2. Espectroscopia UV-Vis

Os espectros de absorção na faixa de UV-Vis foram obtidos na CAQI com o uso de um espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV-1800. As medições foram realizadas com varredura de 200 a 800 nm, utilizando uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm.

3.3.3. Fluorescência em solução

Os espectros de emissão foram obtidos na CAQI com o uso de um espectrofluorímetro Hitachi, modelo F-4500. As medições foram realizadas com varredura na região de emissão das amostras, utilizando uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm.

Os rendimentos quânticos de fluorescência (Φ_S) das amostras foram calculados a partir da Equação 1, utilizando como padrão fluoresceína em etanol ($\Phi_R = 0,92$).²⁵

$$\Phi_S = \Phi_R \left(\frac{I_S}{I_R} \right) \left(\frac{1 - 10^{-A_R}}{1 - 10^{-A_S}} \right) \left(\frac{n_S}{n_R} \right)^2 \quad (1)$$

Onde os subscritos S e R indicam a amostra de interesse e o padrão de referência, respectivamente. Φ representa o rendimento quântico, I é a intensidade de fluorescência integrada, e A é a absorbância no comprimento de onda de excitação. n é o índice de refração dos solventes utilizados para a amostra e o padrão.

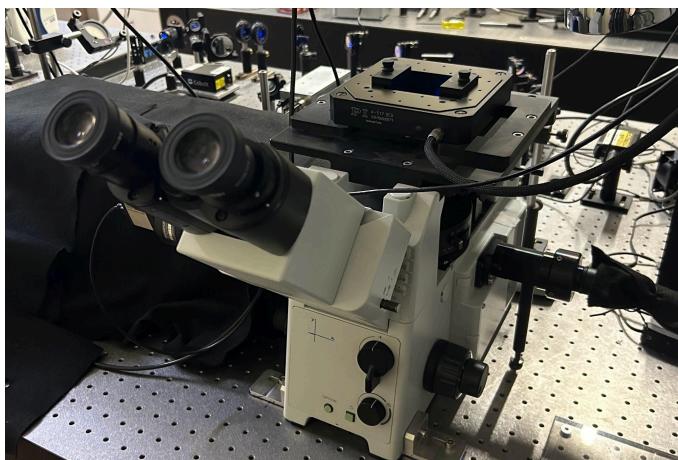
3.3.4. Espectroscopia de reflectância total atenuada

Os espectros de infravermelho foram obtidos na CAQI com o uso de um espectrofotômetro FT-IR Bruker, modelo Tensor 27. As medições foram realizadas com varredura na região de 4000 a 500 cm⁻¹.

3.3.5. Medidas de microscopia

O LFM está equipado com um microscópio Olympus IX71, que inclui um controlador digital piezoelétrico e um estágio para varredura de amostras em escala nanométrica. Este equipamento foi utilizado para realizar experimentos de imageamento, decaimento e espectroscopia de fluorescência. As amostras foram excitadas por um laser de diodo pulsado de picossegundos (ps) da marca Omicron Laserage, com comprimento de onda de 473 nm, capaz de operar em modo contínuo e pulsado. Para separar o sinal de emissão do feixe de excitação, foram utilizados um cubo dicroico e um filtro notch. A Figura 7 mostra uma imagem do microscópio e sua linha de laser ao fundo.

Figura 7 - Microscópio confocal Olympus IX71.



Fonte: Imagem de autoria própria.

Para realizar as medidas de microscopia confocal em solução, foi utilizado um suporte fabricado para o laboratório (Figura 8), capaz de suportar quatro soluções diferentes em um volume de 150 µL.

Figura 8 - Suporte para medidas de microscopia confocal em solução, durante medida.



Fonte: Imagem de autoria própria.

Para medições em estado sólido, as soluções dos complexos são depositadas em lamínulas de vidro limpas, utilizando a técnica de *spin-coating*, permitindo assim a formação de um filme fino dos compostos, após isso foi colado um frasco de vidro cortado, com septo, para com uma seringa criar uma atmosfera de nitrogênio inerte, para tirar o efeito do oxigênio na desativação de estados eletrônicos excitados. O *spin coater* utilizado é da marca Ossila.

A limpeza das lamínulas é realizada em diversas etapas que consistem em lavagem com água em sabão em sonicador com uso de um suporte, seguido da lavagem com pisseta utilizando álcool etílico HPLC, banho em solução piranha 1:2 ácido sulfúrico e água-oxigenada e por fim limpeza em equipamento UV-Ozônio para eliminar qualquer matéria orgânica fluorescente.

3.3.5.1. Decaimentos, imageamento e espectros de fluorescência

As medições de decaimento de fluorescência foram realizadas utilizando a técnica de contagem de fôtons únicos. Para isso, utilizou-se uma placa de contagem e pulsos de laser acionados pelo laser QuixX® 473-100 PS da Omicron. A correlação dos fôtons foi efetuada

com o software T900 da Edinburgh Instruments. A análise dos decaimentos foi conduzida por meio de ajuste multiexponencial com deconvolução, utilizando o software FAST da Edinburgh Instruments.

Na análise é necessária uma medida de IRF (*Instrument Response Function*), ou seja, uma medida do laser pulsado sem analito, realizando a deconvolução obtemos as constantes de tempo de vida de fluorescência (τ) e o fator pré-exponencial (B), que seguem a Equação 2 para um decaimento biexponencial. Na Equação 3 temos a normalização dos fatores pré-exponenciais.

$$f(t) = b_1 e^{-t/\tau_1} + b_2 e^{-t/\tau_2} \quad (2)$$

$$b_1 = \frac{B_1}{B_1 + B_2} \text{ e } b_2 = 1 - b_1 \quad (3)$$

De maneira a comparar quantitativamente os decaimentos, podemos calcular o tempo de vida médio ($\tau_{\text{méd}}$), que vem da integração mostrada na Equação 4, resultando na Equação 5.

$$\tau_{\text{méd}} = \frac{\int_0^{\infty} t f(t) dt}{\int_0^{\infty} f(t) dt} \quad (4)$$

$$\tau_{\text{méd}} = \frac{b_1 \tau_1^2 + b_2 \tau_2^2}{b_1 \tau_1 + b_2 \tau_2} \quad (5)$$

As imagens de fluorescência em sólido são capturadas pelo microscópio Olympus IX71, com o auxílio do controlador piezoelétrico. O contraste das imagens é aprimorado por meio de mapeamento de cor falsa, utilizando um *software* próprio.

Os espectros de fluorescência na microscopia confocal são obtidos por meio de um espectrofluorímetro acoplado da marca Ocean Optics, capaz de obter espectros tanto em solução como em estado sólido em uma região micrométrica.

3.4. Complexação em micro-domínios

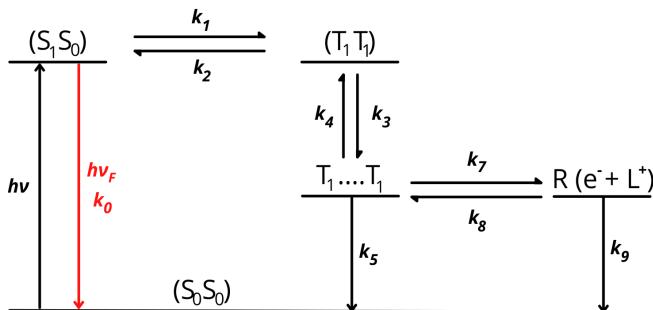
Para estudos de decaimento e espectros de fluorescência em microdomínios foi utilizado como agente tensoativo docecil sulfato de sódio (SDS), capaz de formar micelas em soluções aquosas, a partir da concentração micelar crítica (cmc) do SDS de aproximadamente 8mM, e o número de agregação (N_{agg}) de aproximadamente 60, foi possível montar sistemas com concentração micelar de 4 mM. Nestes sistemas, foi utilizado concentrações de hidroxiquinonas de 0,4 mM, e estequiometria metal-ligante de 1:1, 2:1 e 4:1.

Este sistema em solução indica que a cada 10 micelas, 1 terá presença do cromóforo, podendo assim estudar a interação dos sistemas Zn-DHN e da Al-purpurina em microdomínios micelares.

3.5. Simulações cinéticas de fissão de singlete em estado eletrônico excitado

Com o intuito de investigar a cinética determinística da fissão de singlete, um processo fotofísico que possivelmente ocorre nos cromóforos e/ou complexos sintetizados, foi escrito um programa computacional na linguagem Fortran, capaz de resolver as leis de velocidade do processo pelo método numérico de Runge-Kutta de quarta ordem. Para isso, o primeiro passo foi definir as etapas do processo, que podem ser vistas no esquema cinético da Figura 9.

Figura 9 - Modelo cinético da fissão de singlete, com as espécies envolvidas no processo*.



*(S_0S_0): Par de singletes fundamentais; (S_1S_0): Par de singlete fundamental e singlete em estado eletrônico excitado; (T_1T_1): Par de estados triplete; $T_1\dots T_1$: Tripletes separados; R: Par de portadores de carga, elétron-lacuna.

Fonte: Imagem de autoria própria.

O esquema cinético é composto pelas principais etapas do processo fotofísico, que começa com a interação de duas moléculas formando (S_0S_0) , a excitação de uma das moléculas formando (S_1S_0) que pode se decair emitindo luz, a fissão de singlete formando um par triplete acoplado com a simetria de singlete (T_1T_1) , a separação dos pares triplete $T_1\dots T_1$ que foram simulados de duas maneiras, podem se recombinar em primeira ordem, de maneira unimolecular em sólidos onde eles não se difundem e permanecem próximos, ou sem segunda ordem, de maneira bimolecular em solução onde apresentam liberdade para se difundir. Por fim, os pares de triplete separados (éxitons) podem formar os portadores elétrons-lacuna, que podem decair para os estados singlete fundamental ou voltar para o estado triplete separado.

A partir deste sistema cinético é possível obter as Equações 6 à 10. Como maneira de simplificar as equações, foram feitas novas nomenclaturas para os estados: $S_0S_0 = S_0$; $(S_1S_0) = B$; $(T_1T_1) = C$; $T_1\dots T_1 = T$. Na Equação 8, o subscrito a, pode ser “1” para uma recombinação de primeira ordem (unimolecular) ou “2” para uma recombinação de segunda ordem (bimolecular).

$$\frac{dB}{dt} = -k_1 B + k_2 C \quad (6)$$

$$\frac{dC}{dt} = - (k_2 + k_3)C + k_1 B + k_4 T^a \quad (7)$$

$$\frac{dT}{dt} = - k_5 T - k_4 T^a - k_7 T + k_3 C + k_8 R \quad (8)$$

$$\frac{dR}{dt} = - k_8 R - k_9 R + k_7 T \quad (9)$$

$$\frac{dS_0}{dt} = k_5 T + k_9 R \quad (10)$$

Para executar a simulação no programa é necessário fornecer condições iniciais, sendo estas a concentração de pares de estados singlete fundamentais iniciais, as constantes de velocidade k_1 à k_9 , e o tempo de observação do processo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização das Hidroxiquinonas

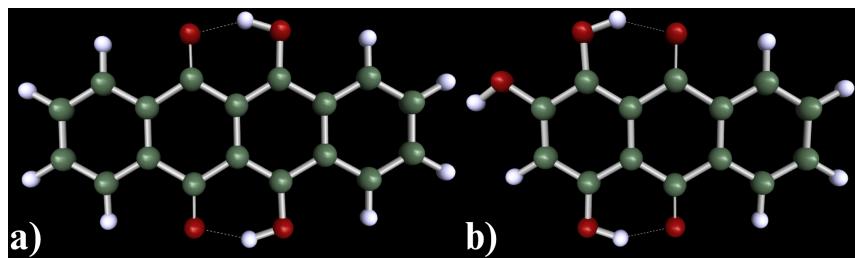
De maneira a comprovar a existência da ressonância assistida por ligação de hidrogênio (RAHB - *Resonance-Assisted Hydrogen Bonding*) nas hidroxiquinonas utilizadas foram realizados cálculos computacionais por Teoria do Funcional da Densidade (DFT - *Density Functional Theory*), para optimizar a geometria dos cromóforos.

Para obter as características fotofísicas das hidroxiquinonas em solução, foram realizadas análises da absorção e emissão, determinação do rendimento quântico de fluorescência (Φ_f) em dois solventes, um prótico (etanol) e um aprótico (1,4-dioxano), avaliação dos decaimentos de fluorescência e imageamento por microscopia de fluorescência.

4.1.1. Cálculos quânticos

As geometrias otimizadas por DFT do DHN e purpurina estão na Figura 10.

Figura 10 - Estruturas dos sistemas a) DHN e b) purpurina otimizadas por DFT.



Fonte: Imagem de autoria própria.

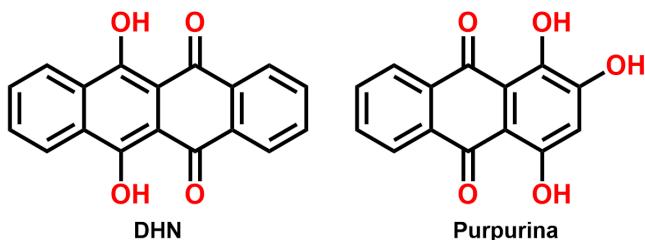
A optimização das estruturas nos apresenta uma ligação de hidrogênio presente entre as funções álcool (-OH) e cetona (=O) das duas estruturas, evidenciando a presença do efeito RAHB. Isto causa uma diminuição na energia do orbital molecular $\pi\pi^*$ destes sistemas, que pode ser evidenciado experimentalmente estimando a energia da transição $S_0 \rightarrow S_1$ (E_{0-0}) destes compostos, mediante estudos espectroscópicos.

A energia total encontrada para a molécula de DHN foi de -991,59 Hartree, e a de HOMO-LUMO gap 2,859 eV, ou seja, uma transição em 433,6 nm. Para a purpurina a energia total foi de -913,27 Hartree, e a de HOMO-LUMO gap 2,901 eV, ou seja, uma transição em 427,4 nm, para as duas moléculas o HOMO-LUMO. Podemos observar uma menor energia de HOMO-LUMO gap para o DHN, indicando uma maior estabilização pelo efeito RAHB, dada pela sua simetria molecular.

4.1.2. Espectroscopia UV-Vis e fluorescência

As estruturas moleculares das hidroxiquinonas 6,11-dihidroxi-5,12-naftacenodiona (DHN) e purpurina, podem ser vistas na Figura 11. Na Tabela 1, são apresentadas imagens dos compostos em solução sob irradiação de luz ultravioleta (UV), juntamente com os rendimentos quânticos medidos nos comprimentos de onda de absorção e emissão máximos e os valores de energia de transição singlete fundamental para primeiro singlete excitado (E_{0-0}) para o DHN e a purpurina. Esta última propriedade pode ser estimados encontrando a interseção dos gráficos de absorção e emissão normalizados.²⁶

Figura 11 - Estrutura molecular da 6,11-dihidroxi-5,12-naftacenodiona (DHN) e purpurina.



Fonte: Imagem de autoria própria.

Tabela 1 - Propriedades fotofísicas do DHN e purpurina e fotos das soluções sob radiação UV em etanol e 1,4-dioxano.

Composto	Solvente	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	Φ_f	E_{0-0} (ev)	E_{0-0} (nm)	DHN
DHN	Etanol	480	526	0,78	2,40	516	
	1,4-Dioxano	483	535	0,59	2,35	528	
Purpurina	Etanol	480	546	0,027	2,36	525	
	1,4-Dioxano	480	563	0,082	2,34	530	

Fonte: Tabela de autoria própria.

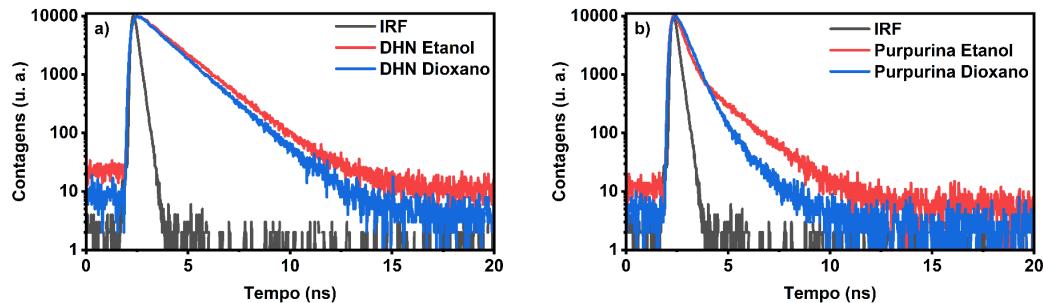
As hidroxiquinonas apresentaram um aumento considerável no deslocamento de Stokes no solvente aprótico, isto foi acompanhado da mudança do envelope vibracional nos espectros de absorção e emissão das moléculas, isto ocorre devido à competição pela ligação de hidrogênio na função álcool das estruturas, entre o efeito RAHB e o solvente prótico,

enquanto no aprótico o primeiro é dominante. O DHN se mostrou mais fluorescente, fato esperado pela maior simetria molecular, entanto o efeito RAHB teve efeito de diminuição em seu rendimento quântico de fluorescência, porém diminuiu a E_{0-0} , como esperado. Já para a purpurina, menos fluorescente, teve aumento no Φ_f em solvente aprótico, além apresentar diminuição na energia de E_{0-0} . As observações forneceram informações valiosas sobre as propriedades fotofísicas e a influência do efeito RAHB em diferentes solventes para essas moléculas. Além disso, os sistemas apresentaram faixa de absorção máxima ótima para experimentos em laser de 473 nm. Comparando os valores de E_{0-0} em nanômetros, com os valores de HOMO-LUMO gap calculados, temos que o efeito de estabilização do solvente leva essa energia para regiões menos energéticas do espectro.

4.1.3. Microscopia de fluorescência

As medidas de microscopia de fluorescência em solução para o DHN e purpurina em etanol e 1,4-dioxano foram realizadas em uma janela de 20 ns, e os decaimentos obtidos estão na Figura 12.

Figura 12 - Decaimentos de fluorescência do a) DHN e b) purpurina em etanol e 1,4-dioxano.



Fonte: Imagem de autoria própria.

Os decaimentos obtidos apresentaram comportamento biexponencial e os valores de tempo de vida de fluorescência de cada componente (τ_i), médio ($\tau_{\text{méd}}$) e os fatores pré-exponenciais normalizados (b_i), estão dispostos na Tabela 2.

Tabela 2 - Tempos de vida de fluorescência biexponenciais (τ_1 e τ_2), médio ($\tau_{\text{méd}}$) e fatores pré-exponenciais normalizados (b_1 e b_2) para o DHN e purpurina em etanol e 1,4-dioxano.

Composto	Solvente	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)	b_1	b_2	$\tau_{\text{méd}}$ (ns)
DHN	Etanol	1,49	1,95	0,92	0,08	1,54
	1,4-Dioxano	0,36	1,40	0,08	0,92	1,38
Purpurina	Etanol	0,29	1,45	0,92	0,08	0,65
	1,4-Dioxano	0,45	1,19	0,96	0,04	0,53

Fonte: Tabela de autoria própria.

Podemos observar pelos dados apresentados na Tabela 2 e Figura 12, que o DHN apresenta maior tempo de vida que a purpurina nos dois solventes utilizados, isto se dá pela maior estabilidade da molécula em permanecer no estado excitado, pela sua maior simetria. Outro ponto interessante é o aumento dos tempos de vida do decaimento no solvente protólico (etanol), indicando que na ausência do efeito RAHB a contribuição do orbital molecular excitado $n\pi^*$ é maior, em termos da regra de El-Sayed transição $S_1 \rightarrow T_1$ é facilitada pela troca de simetria de orbital, e a formação de tripletes pelo cruzamento intersistema aumenta o tempo de vida de fluorescência.

4.2. Caracterização dos Complexos

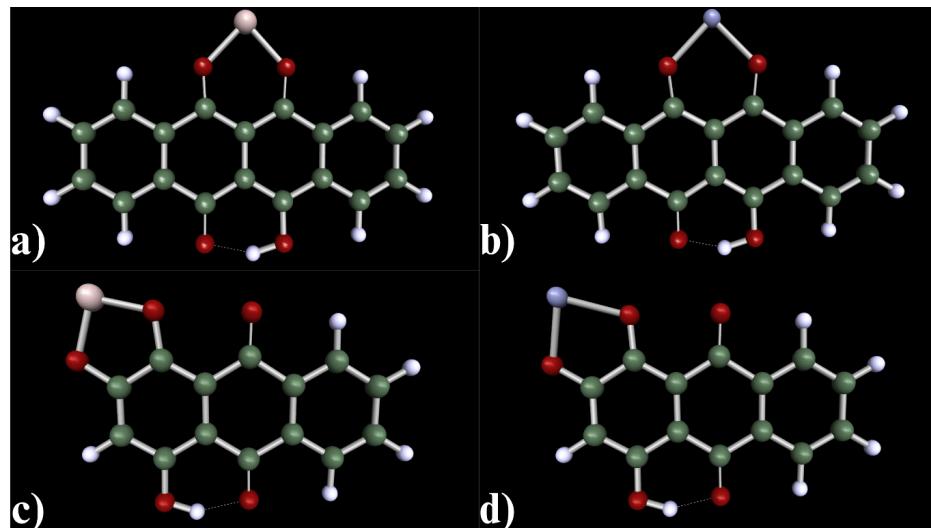
Para estudar teoricamente a formação dos complexos e a possível estequiometria da complexação, foram empregados cálculos quânticos por DFT para entender a complexação dos cromóforos com os metais empregados.

Com o intuito de estudar a fotofísica dos complexos obtidos foram realizados estudos em solução de espectroscopia UV-Vis, de fluorescência (emissão) e de reflectância total atenuada, além de estudos de microscopia de fluorescência confocal, para os sólidos foram feitos estudos de microscopia com imageamento e resolução temporal.

4.2.1. Cálculos quânticos

Cálculos para o DHN e purpurina complexados com o cátion alumínio (Al^{3+}) e zinco (Zn^{2+}) foram realizados e os resultados da geometria para as estruturas mais estáveis estão dispostos na Figura 13. A purpurina apresenta três regiões para a complexação, sendo a de menor energia obtida a complexação entre os dois grupos álcoois laterais.

Figura 13 - Estruturas dos sistemas complexados em estequiometria 1:1 a) DHN com alumínio, b) DHN zinco, c) purpurina alumínio e d) purpurina zinco otimizadas por DFT.



Fonte: Imagem de autoria própria.

Analisando a geometria obtida para os complexos podemos tirar algumas conclusões: DHN apresenta maior angulação na ligação com o zinco, isto ocorre devido ao maior raio iônico do metal ($Zn^{2+} = 0,83 \text{ \AA}$), quando comparado com o alumínio ($Al^{3+} = 0,57\text{\AA}$),²⁷ isto pode ser visto também pelo maior comprimento de ligação do zinco tanto com o DHN (Ligaçao Zn = 1,98 Å > ligação Al = 1,92 Å) quanto com a purpurina (Ligaçao Zn = 1,94 Å > ligação Al = 1,76 Å). Em ambos os casos, após a complexação tivemos a permanência do efeito RAHB na região oposta da molécula.

Na Tabela 3, são apresentados os valores a energia total dos complexos e das energias de diferença HOMO-LUMO, para a purpurina listamos as energias para as diferentes formas de complexação.

Tabela 3 - Energia total, de HOMO-LUMO gap para os complexos de alumínio e zinco com DHN e as diversas posições na purpurina, em estequiometria 1:1 metal-ligante.

Composto	Metal	Posição*	E_{total} (Hartree)	HOMO-LUMO (eV)	HOMO-LUMO (nm)
DHN	Alumínio	-OH(6)=O(12)	-1233,4	1,90	653
	Zinco	-OH(6)=O(12)	-2770,10	2,30	540
Purpurina	Alumínio	-OH(1)-OH(2)	-1154,5	1,40	886
		-OH(1)=O(9)	-1155,1	1,81	685
	Zinco	-OH(4)=O(10)	-1155,1	1,70	729
		-OH(1)-OH(2)	-2691,1	1,25	992
	Zinco	-OH(1)=O(9)	-2691,8	2,21	561
		-OH(4)=O(10)	-2691,8	2,09	593

* Posições referentes aos grupos funcionais no ligante livre.

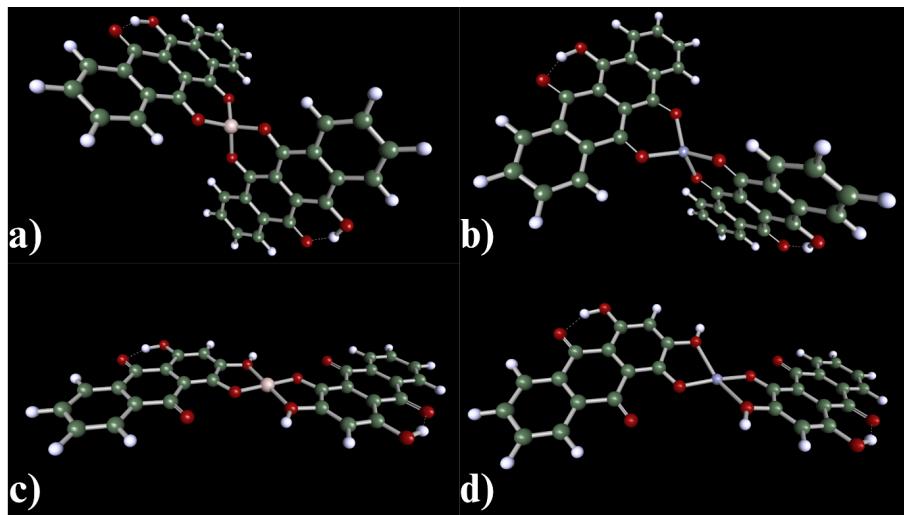
Fonte: Tabela de autoria própria.

Podemos observar que para o DHN a complexação com o alumínio apresentou maior energia total. Isto pode ser correlacionado com a necessidade de utilização de base na síntese, indicando uma maior energia para quebrar a barreira para complexação. Além disso, a energia de HOMO-LUMO gap para o complexo com alumínio apresentou um valor menor, indicando uma transição menos energética.

Para a purpurina, tivemos uma pequena diferença nas energias totais dos complexos, com uma menor energia na complexação entre C=O e OH, porém essa diferença não é significativa, indicando a possibilidade de complexação em mais de um sítio possível, com mistura no produto final. Por fim, foi obtida uma menor energia de HOMO-LUMO gap para a complexação envolvendo OH vicinais.

Também foram otimizadas estruturas para uma complexação de dois ligantes para um centro metálico, e as estruturas obtidas podem ser vistas na Figura 14.

Figura 14 - Estruturas dos sistemas complexados em estequiometria 2:1 a) DHN-alumínio, b) DHN-zinco, c) purpurina-alumínio e d) purpurina-zinco otimizadas por DFT.



Fonte: Imagem de autoria própria.

Analisando a geometria, os complexos de DHN com estequiometria 1:2 metal-ligante apresentam complexação perpendicular dos ligantes, em relação ao plano de complexação. Já a purpurina apresenta uma estrutura planar na complexação com o alumínio, e leve torção na complexação com o zinco. Estas diferenças podem ser causadas pelas diferenças entre os raios iônicos dos centros metálicos.

Na Tabela 4, temos as energia total dos complexos e de diferença HOMO-LUMO.

Tabela 4 - Energia total, de HOMO-LUMO gap para os complexos de alumínio e zinco com DHN e as diversas posições na purpurina, em estequiometria 1:2 metal-ligante.

Composto	Metal	E_{total} (Hartree)	HOMO-LUMO (eV)	HOMO-LUMO (nm)
2 DHN	Alumínio	-2224,5	0,59	2098
	Zinco	-3761,2	2,73	454
2 Purpurina	Alumínio	-2067,7	0,34	3647
	Zinco	-3604,5	2,10	592

Fonte: Tabela de autoria própria.

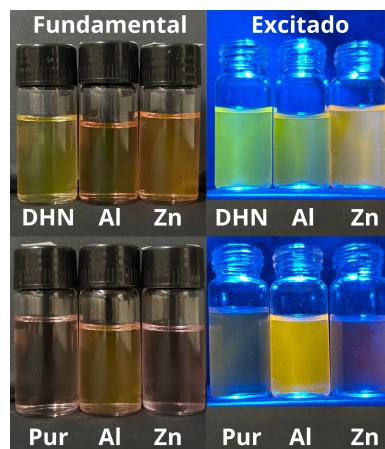
Observamos que os complexos 1:2 complexam com o zinco de maneira mais estável, proporcionando menor energia total do complexo, contribuindo para uma maior energia de HOMO-LUMO, caindo em regiões que podem ser observadas por técnicas espectroscópicas de UV-Vis e fluorescência. Já os complexos com alumínio, tem maior energia total e a energia

de HOMO-LUMO cai na região do infravermelho. Em ambos os casos a energia total foi menor nos complexos 1:2 quando comparados com 1:1, para o zinco isto refletiu também numa energia de diferença HOMO-LUMO de maior energia, indicando uma maior energia de primeira transição eletrônica para esta estequiometria.

4.2.2. Em solução

As soluções dos cromóforos e complexos (estequiometria 4:1 metal-ligante) em etanol podem ser vistas na Figura 15, em seu estado fundamental e excitado (sob radiação UV), mostrando a mudança nas cores da solução e da fluorescência.

Figura 15 - Foto das soluções de DHN, [Al-DHN], [Zn-DHN], purpurina, [Al-purpurina] e [Zn-purpurina], sob luz ambiente e incidência de radiação UV.



Fonte: Imagem de autoria própria.

De maneira qualitativa, podemos observar que a complexação do DHN com alumínio trouxe uma coloração roseada para a solução, enquanto a fluorescência ficou um amarelo mais vibrante. Já com o zinco a solução ficou alaranjada, com uma fluorescência mais intensa e alaranjada. A purpurina aumentou sua fluorescência quando complexada com o alumínio, ganhando uma coloração alaranjada na solução. Na complexação com zinco a purpurina ficou um rosa mais intenso e teve uma menor fluorescência pela supressão do zinco, porém com uma coloração mais avermelhada.

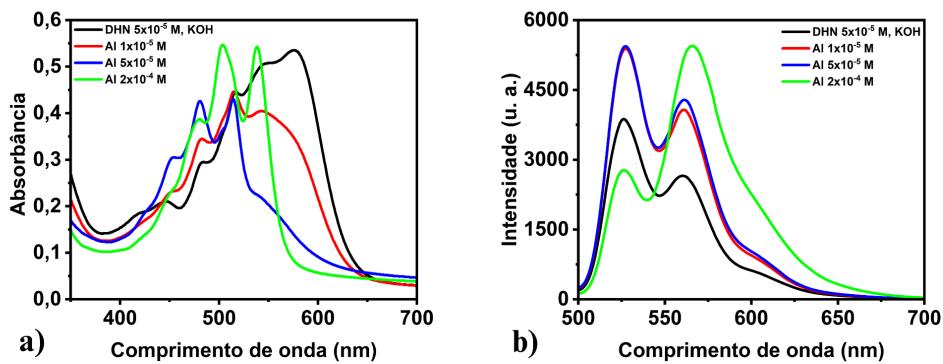
4.2.2.1. Espectroscopia UV-Vis e fluorescência dos complexos

Espectros de UV-Vis e fluorescência (emissão) foram realizados para as soluções dos complexos, permitindo analisar as mudanças no envelope vibracional de Franck-Condon, além de fornecer padrões de mudanças na energia de primeira transição eletrônica e termodinâmica da formação dos complexos.

Os espectros de absorção e fluorescência do DHN desprotonado pela base KOH, juntamente com três concentrações diferentes de alumínio, estão dispostos na Figura 16. A excitação foi realizada em 497 nm, sendo este o ponto de máximo de absorção observado no

DHN complexado. Este não foi um ponto isosbético, isto é, ponto em que a absorção se mantém constante mesmo com a complexação.

Figura 16 - Espectros de a) absorção e b) fluorescência (emissão) do DHN com KOH e complexado com alumínio, em diferentes concentrações do metal.



Fonte: Imagem de autoria própria.

Podemos ver uma grande alteração no envelope vibrônico de Franck-Condon na Figura 16a. Isto se deve ao fato de que a desprotonação do DHN causa uma perda da estabilização pelo efeito RAHB, com mudança espectral e maior absorção na região do vermelho no espectro, dando uma cor roxa azulada para a solução. Ao adicionar o alumínio, o espectro retoma a forma esperada para o DHN, porém com aumento da significância da banda de absorção em 540 nm.

Analizando a Figura 16b podemos observar um deslocamento na emissão com o aumento da concentração do alumínio, tornando a banda de emissão em 570 nm mais significativo, e um ombro em 600 nm se alongando até 660 nm, banda prevista pela diferença de HOMO-LUMO calculada para a estequiometria 1:1 metal-ligante.

Normalizando os gráficos de absorção e emissão foi possível estimar os valores de E₀₋₀ para os complexos para as diferentes adições de alumínio e os valores estão na Tabela 5.

Tabela 5 - Valores da energia de S₀ → S₁ (E₀₋₀) em nanômetros (nm) e elétron-Volts (eV) do DHN e complexos de alumínio em diferentes concentrações do metal.

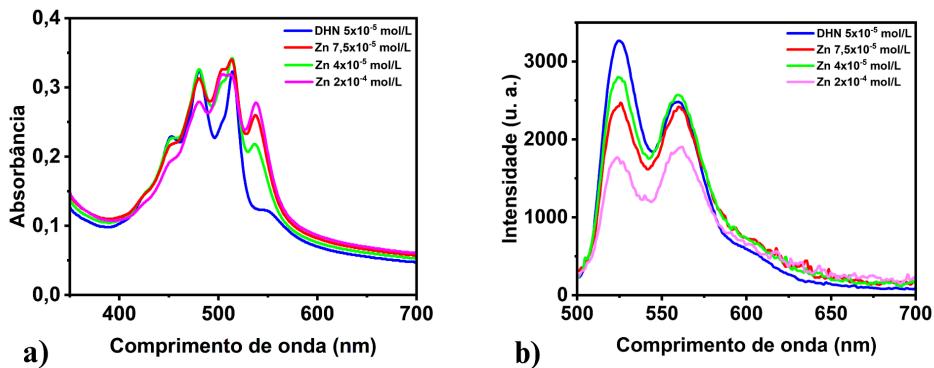
[Al] (μmol L ⁻¹)	E ₀₋₀ (nm)	E ₀₋₀ (eV)
0	519,4	2,387
10	522,6	2,372
30	521	2,38
50	520,2	2,383
100	549	2,258
200	550,6	2,252

Fonte: Tabela de autoria própria.

Analizando os valores de E_{0-0} obtidos para os complexos de DHN e alumínio é possível observar uma tendência irregular até $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ de alumínio seguida por uma queda dos valores de E_{0-0} indicando que nas soluções 2:1 e 4:1 metal-ligante a energia da primeira transição é diminuída com mais intensidade. Isto indica que a complexação leva a um deslocamento para a região do vermelho, ou seja, tem efeito batocrômico.

Os espectros de absorção e de fluorescência do DHN puro, juntamente com três concentrações diferentes de zinco, estão dispostos na Figura 17. A excitação foi realizada em 497 nm.

Figura 17 - Espectros de a) absorção e b) fluorescência (emissão) do DHN puro e complexado com zinco, em diferentes concentrações do metal.



Fonte: Imagem de autoria própria.

Analizando a Figura 17a vemos novamente que a complexação tem efeito no envelope vibrônico de Frank-Condon, fazendo com que diversas bandas de absorção sofram alterações, aumentando a importância das bandas em regiões menos energéticas do espectro. O aumento da banda de absorção em 539 nm é referente ao complexo 1:1 com zinco como previsto pelos cálculos de DFT. Além disso, o aparecimento de um “ombro” em 450 nm pode indicar a presença de complexos em estequiometria 1:2 com zinco, conforme previsto teoricamente.

Na Figura 17b podemos ver as alterações causados no espectro de emissão pela complexação, com a diminuição da intensidade da primeira banda (525 nm) e aumento da segunda banda em 559 nm, mudança não prevista teoricamente, porém que indica um deslocamento da emissão para regiões de menor energia.

Os valores de E_{0-0} para estes complexos pode ser observado na Tabela 6.

Tabela 6 - Valores da energia de $S_0 \rightarrow S_1$ (E_{0-0}) em nanômetros (nm) e elétron-Volts (eV) do DHN e complexos de zinco em diferentes concentrações do metal.

[Zn] ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	E_{0-0} (nm)	E_{0-0} (eV)
0	518,6	2,391
10	518,8	2,390

30	518,6	2,391
50	519,6	2,386
100	518,6	2,391
200	518,8	2,390

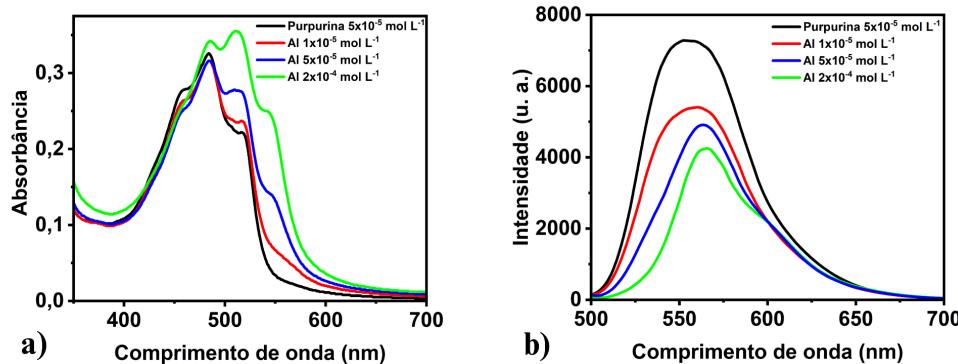
Fonte: Tabela de autoria própria.

Este complexo não apresentou mudanças significativas para as energias de E_{0-0} , uma vez que mesmo com mudanças significativas no envelope vibrônico no espectro de absorção e na emissão, os pontos de interseção dos gráficos não se alteraram.

Em resumo, com a técnica de UV-Vis e fluorescência para os complexos de DHN foi possível observar fortes indícios de complexação, uma vez que alterações perceptíveis no envelope de Franck-Condon foram observadas. Além disso, o complexo de DHN com alumínio apresentou a característica de diminuição de E_{0-0} , mostrando o impacto da complexação em sua primeira transição eletrônica.

Os espectros de absorção e fluorescência da purpurina pura, juntamente com três concentrações diferentes de alumínio, estão dispostos na Figura 18.

Figura 18 - Espectros de a) absorção e b) fluorescência (emissão) da purpurina pura e complexado com alumínio, em diferentes concentrações do metal.



Fonte: Imagem de autoria própria.

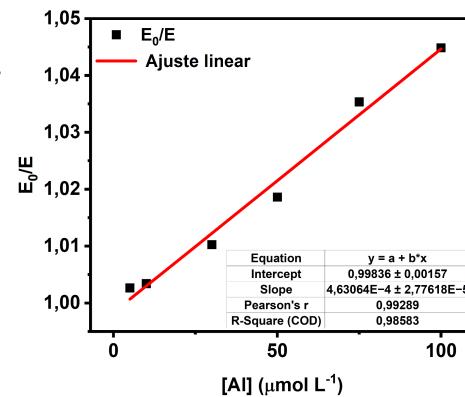
Analisando a Figura 18a podemos observar que a complexação causa de maneira similar ao visto anteriormente mudanças no envelope vibrônico de absorção, uma vez que a uma alteração notável na altura dos picos de absorção. Ocorre um aumento da absorção na região menos energética do espectro, sendo que para a maior concentração de alumínio o máximo foi alterado de 480 nm para 512 nm.

Na Figura 18b vemos que a complexação tem forte impacto na emissão da purpurina, fazendo com que o máximo de emissão de 540 nm passe para 565, além de evidenciar um ombro em 600 nm.

Os valores de E_{0-0} para estes complexos são listados na Tabela 7. Pelo comportamento linear deste decréscimo de E_{0-0} , pode-se fazer uma normalização utilizando a E_{0-0} de purpurina (E_0) e as E_{0-0} das adições de alumínio (E), de maneira a adquirir um ajuste linear de [Al] vs. E_0/E , contido também na Tabela 7.

Tabela 7 - Valores da energia de $S_0 \rightarrow S_1$ (E_{0-0}) em nanômetros (nm) e elétron-Volts (eV) da purpurina e complexos de alumínio em diferentes concentrações do metal, juntamente com ajuste linear de E_0/E .

[Al] ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	E_{0-0} (nm)	E_{0-0} (eV)
0	526	2,357
10	527,8	2,349
30	531,4	2,333
50	535,8	2,314
100	549,6	2,256
200	549,6	2,256



* $E_0 = E_{0-0}$ para 0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de Al; $E = E_{0-0}$ das outras concentrações de Al.

Fonte: Tabela e imagem de autoria própria.

O comportamento linear de diminuição de E_{0-0} é um fator interessante para estes complexos de purpurina com alumínio, que nos permite através da normalização realizada estimar a constante de complexação (K_c), a partir da relação presente na Equação 11.

$$E_0/E = 1 + K_c[Al] \quad (11)$$

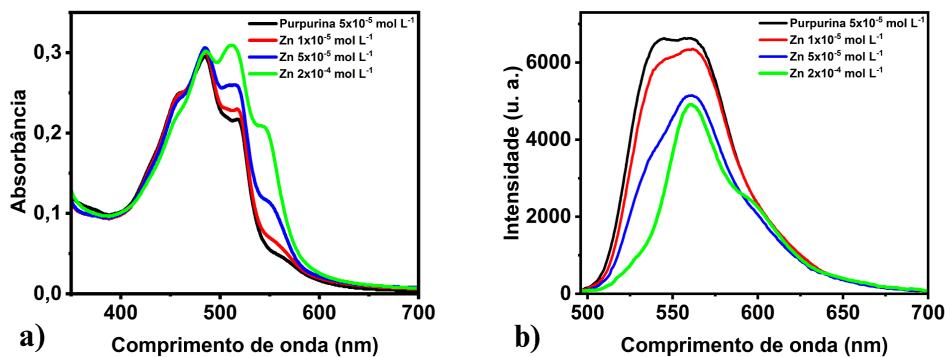
Deste modo, pela inclinação da curva temos que $K_c = 463 \text{ L mol}^{-1}$. Por fim, através da relação de equilíbrio químico (Equação 12), podemos calcular a variação da energia livre de Gibbs de complexação do sistema, assumindo uma temperatura de 30 °C para o experimento.

$$\Delta G = -RT\ln(KC) \quad (12)$$

Com isso, obtemos um valor de $\Delta G_C = -15,45 \text{ kJ mol}^{-1}$, o que mostra tendência a formação do complexo, já que ocorre a diminuição de energia livre do sistema.

Os espectros de absorção e fluorescência da purpurina pura, juntamente com três concentrações diferentes de zinco, estão dispostos na Figura 19.

Figura 19 - Espectros de a) absorção e b) fluorescência (emissão) da purpurina pura e complexado com zinco, em diferentes concentrações do metal.



Fonte: Imagem de autoria própria.

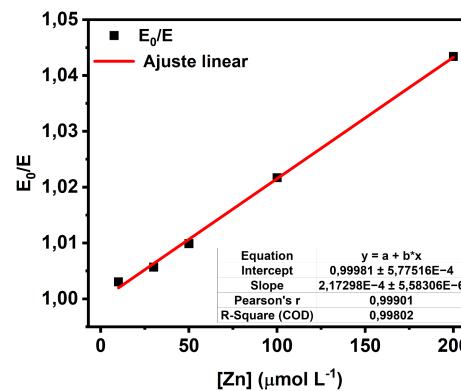
Analizando a Figura 19a as mudanças espetrais observadas para o complexo de zinco se assemelham com as do alumínio, com o mesmo deslocamento no máximo de absorção para a solução com maior adição de metal.

Na Figura 19b vemos mudanças muito semelhantes ao observado anteriormente para o espetro de emissão, porém para este complexo, o aumento da banda de emissão em 565 nm e o ombro na região de 600 nm podem ser explicados pelos cálculos de DFT como pertencentes aos complexos de estequiometria 1:1 e 1:2 metal-ligante, respectivamente.

Os valores de E_{0-0} para estes complexos pode ser observado na Tabela 8. Novamente um comportamento linear para a diminuição do E_{0-0} foi observado possibilitando o ajuste linear de [Zn] vs. E_0/E , contido também na Tabela 8.

Tabela 8 - Valores da energia de $S_0 \rightarrow S_1$ (E_{0-0}) em nanômetros (nm) e elétron-Volts (eV) da purpurina e complexos de zinco em diferentes concentrações do metal, juntamente com ajuste linear de E_0/E .

[Zn] ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	E_{0-0} (nm)	E_{0-0} (eV)
0	525,2	2,361
10	526,8	2,354
30	528,2	2,347
50	530,4	2,338
100	536,6	2,31
200	548	2,262



* $E_0 = E_{0-0}$ para 0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de Zn; $E = E_{0-0}$ das outras concentrações de Zn.

Fonte: Tabela e imagem de autoria própria.

A partir do ajuste linear foi obtido para este complexo uma constante de complexação $K_c = 217 \text{ L mol}^{-1}$, e uma variação energia livre de Gibbs de complexação de $-13,56 \text{ kJ mol}^{-1}$,

ou seja, este complexo tem sua formação termodinamicamente menos favorecida que o complexo de alumínio.

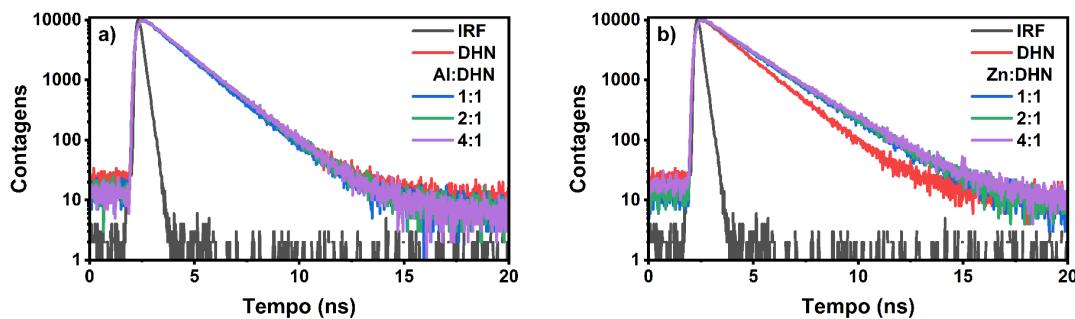
Em resumo, as técnicas de espectroscopia UV-Vis e fluorescência (emissão) para os complexos de purpurina nos deram fortes indícios de que houve complexação, além de apresentarem efeito de diminuição na energia de primeira transição eletrônica dos complexos permitindo através disso estimar a constante de complexação e variação da energia de Gibbs.

4.2.2.2. Microscopia de fluorescência

A microscopia de fluorescência foi utilizada para estudar o efeito da complexação no decaimento de fluorescência dos sistemas DHN e purpurina, complexados com alumínio e zinco em concentração metal ligante 1:1, 2:1 e 4:1.

Os decaimentos de fluorescência obtidos para o DHN complexado com alumínio e zinco em três diferentes estequiometrias metal-ligante estão dispostos na Figura 20.

Figura 20 - Decaimentos de fluorescência do DHN complexado com a) alumínio e b) zinco, em concentração 1:1, 2:1 e 4:1 metal-ligante.



Fonte: Imagem de autoria própria.

Analisando a Figura 20 de maneira qualitativa, podemos inferir que a complexação com alumínio não tem efeitos significativos na alteração do decaimento de fluorescência do DHN, porém a complexação com zinco aumenta a componente longa de fluorescência do complexo. Os valores de tempo de vida de fluorescência obtidos pelo ajuste biexponencial dos decaimentos estão listados na Tabela 9.

Tabela 9 - Tempos de decaimento de fluorescência biexponenciais (τ_1 e τ_2), médio ($\tau_{\text{méd}}$) e fatores pré-exponenciais normalizados (b_1 e b_2) para o DHN complexado com alumínio e zinco, em estequiometria 1:1, 2:1 e 4:1 metal-ligante.

Metal	Concentração Metal-DHN	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)	b_1	b_2	$\tau_{\text{méd}}$ (ns)
Alumínio	1:1	1,31	1,64	0,51	0,59	1,49
	2:1	1,42	1,61	0,36	0,64	1,54
	4:1	1,52	2,17	0,95	0,05	1,56

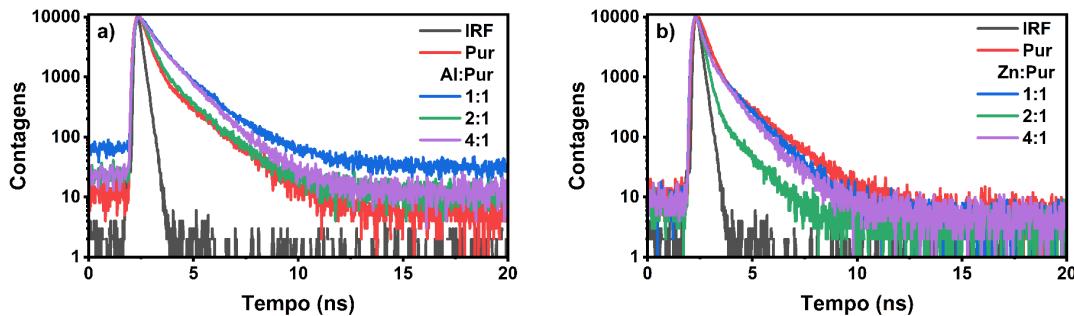
	1:1	1,62	2,43	0,79	0,21	1,85
Zinco	2:1	1,61	2,31	0,69	0,31	1,88
	4:1	1,43	2,13	0,41	0,59	1,90

Fonte: Tabela de autoria própria.

O tempo de vida de fluorescência médio do DHN em etanol é de 1,54 ns. Comparando com os valores da Tabela, vemos que a adição de alumínio não conseguiu aumentar este valor. Já o complexo de zinco tem um aumento do tempo de vida médio em 0,36 ns.

Os decaimentos de fluorescência obtidos para a purpurina complexada com alumínio e zinco em três diferentes concentração metal-ligante estão dispostos na Figura 22.

Figura 22 - Decaimentos de fluorescência da purpurina complexada com a) alumínio e b) zinco, em concentração 1:1, 2:1 e 4:1 metal-ligante.



Fonte: Imagem de autoria própria.

Analisando a Figura 22 qualitativamente podemos observar que a complexação da purpurina com alumínio tem efeito de aumento do tempo de vida de fluorescência do composto, na concentração 1:1 foi observado o maior aumento na componente longa do sistema, já na 1:4 é observada uma supressão da segunda componente. Já na complexação com zinco é observada uma alta supressão do tempo de vida de fluorescência, principalmente para a estequiometria 2:1, este metal tem propriedades de desativação de fluorescência que foram mais observadas no sistema de purpurina. Os valores de tempo de vida de fluorescência obtidos pelo ajuste biexponencial dos decaimentos estão dispostos na Tabela 10.

Tabela 10 - Tempos de decaimento de fluorescência biexponenciais (τ_1 e τ_2), médio ($\tau_{m\acute{e}d}$), fatores pré-exponenciais normalizados (b_1 e b_2) para a purpurina complexada com alumínio e zinco, em concentrações 1:1, 2:1 e 4:1 metal-ligante.

Metal	Concentração Metal-purpurina	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)	b_1	b_2	$\tau_{m\acute{e}d}$ (ns)
Alumínio	1:1	0,53	1,48	0,70	0,30	1,05
	2:1	0,52	1,32	0,08	0,92	1,04
	4:1	0,47	1,23	0,57	0,43	0,97

	1:1	0,19	0,96	0,88	0,12	0,51
Zinco	2:1	0,17	0,94	0,98	0,02	0,25
	4:1	0,18	1,14	0,90	0,10	0,57

Fonte: Tabela de autoria própria.

O tempo de vida médio de fluorescência da purpurina em etanol é de 0,65 ns, o alumínio chega a aumentar em 0,40 ns, mostrando uma possível eficiência em ativar o orbital $n\pi^*$ da purpurina, que possibilita o cruzamento intersistema permitido pela regra de El-Sayed. O zinco chega a diminuir em mais da metade o decaimento, fazendo com que este sistema não seja interessante para aplicações que serão discutidas posteriormente.

4.2.3. Sólidos

Uma imagem dos sólidos das hidroxiquinonas de partida e dos complexos obtidos, através da síntese utilizando uma concentração 4:1 metal-ligante, pode ser vista na Figura 23.

Figura 23 - Foto dos sólidos em ordem da esquerda para a direita, purpurina, [Al-purpurina], [Zn-purpurina], DHN, [Al-DHN] e [Zn-DHN].



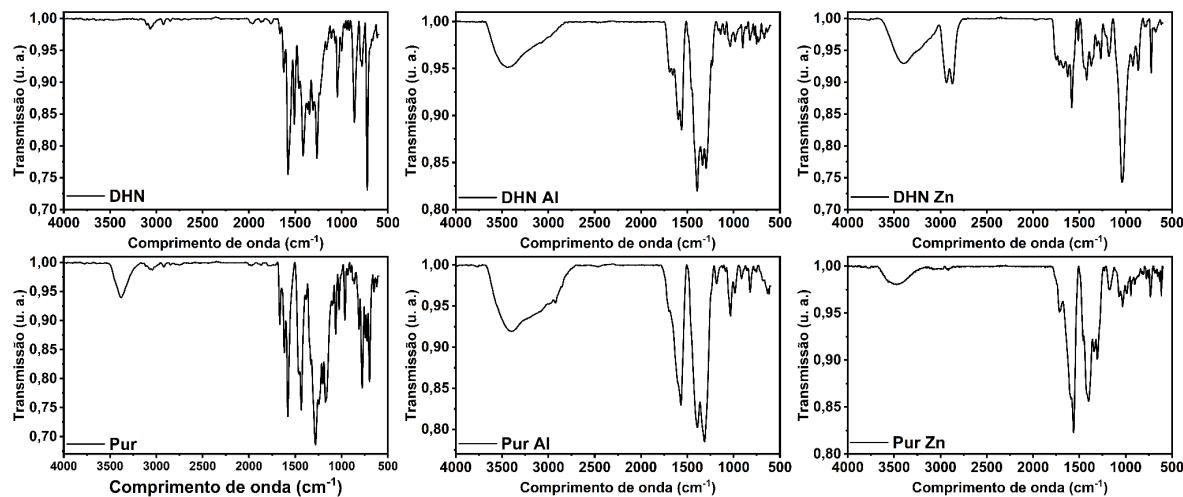
Fonte: Imagem de autoria própria.

De maneira qualitativa, podemos ver mudanças na cor de todos os sólidos quando complexam. A purpurina com alumínio passou para uma cor vermelho-escuro, enquanto com zinco apresentou um rosa mais claro. Já o DHN teve mudanças mais bruscas, indo para o amarelo quando complexado com alumínio e preto quando complexado com zinco.

4.2.3.1. Espectroscopia de reflectância total atenuada (ATR)

Espectros de IR foram obtidos para os sólidos de partida, DHN e purpurina, também para os seus complexos com alumínio e zinco, e podem ser vistos na Figura 24.

Figura 24 - Espectros de ATR do DHN e purpurina e seus complexos com alumínio e zinco.



Fonte: Imagem de autoria própria.

Através dos gráficos de FTIR podemos observar que a complexação ocorreu, uma vez que houve mudança espectral em 1000 cm⁻¹, característica de ligações de metais em complexos orgânicos.

O espectro do DHN puro apresentou bandas características do composto. A banda em 1625 cm⁻¹ é referente a estiramento C=O. A banda em 1580 cm⁻¹ é referente a estiramentos C=C e vibrações C–H no anel benzeno. A banda em 1270 cm⁻¹ é referente a estiramento O–H e C=C do anel benzênico que as contém. A banda em 860 cm⁻¹ é referente a estiramento O–H.

Ambos os complexos de DHN apresentaram banda alargada com máximo em 3400 cm⁻¹ características da presença de água no sólido analisado. Além disso, apresentaram banda em 1580 cm⁻¹ pelas vibrações dos núcleos aromáticos. Em ambos ocorreu o ocultamento da banda referente ao estiramento O–H de 880 cm⁻¹, indicando complexação neste grupo.

O espectro da purpurina pura apresentou bandas características do composto. A banda em 3381 cm⁻¹ corresponde ao estiramento O–H no anel benzeno. Em 1670 cm⁻¹ a banda corresponde a estiramento C=O. Em 1620, 1580, 1433 e 1280 cm⁻¹ estão bandas referentes a estiramentos C=C e vibrações C–H no anel benzeno. A banda em 1180 cm⁻¹ corresponde a flexão dos dois O–H em posições adjacentes do anel benzeno.

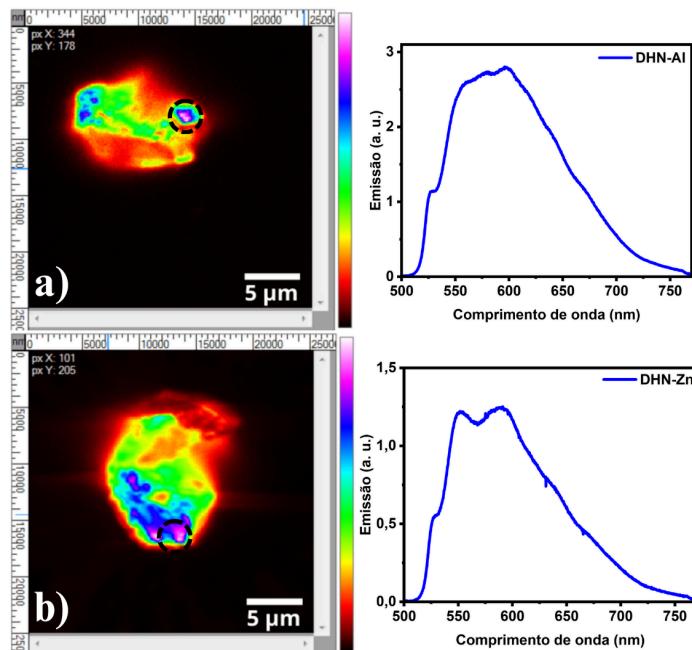
Ambos os complexos de purpurina apresentaram a banda alargada de água com máximo 3400 cm⁻¹. Além disso, ambos apresentaram pequena banda em 2920 cm⁻¹, correspondente a estiramento –OH do grupo adjacente a apenas C=O. Em 1565 cm⁻¹ ambos apresentaram banda correspondente a vibrações C=C e C–H do anel benzeno. Ambos apresentaram a banda de 1180 cm⁻¹ em menor intensidade que para a purpurina pura, indicando possível mistura com complexação nesta região.

4.2.3.2. Microscopia de fluorescência em estado sólido

A microscopia de fluorescência em sólidos foi realizada de modo a investigar possíveis diferenças entre os decaimentos em solução e estado sólido, e também adquirir imagens de fluorescência para entender a disposição de fluorescência nas partículas e obter o espectro de fluorescência das mesmas.

A imagem e espectros de fluorescência característicos para os sólidos obtidos da complexação de DHN com alumínio e zinco estão dispostos na Figura 25.

Figura 25 - Imagens e espectros de fluorescência em sólido do sistema a) Al-DHN e b) Zn-DHN.



Fonte: Imagem de autoria própria.

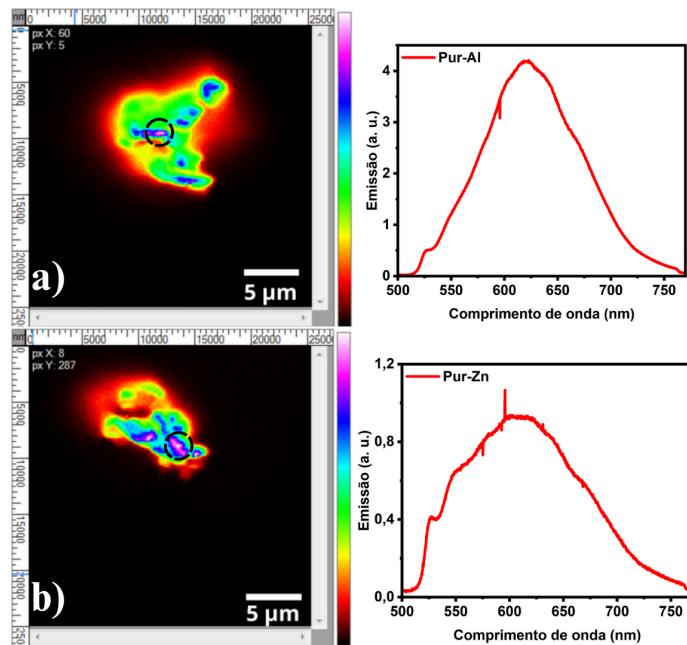
Analisando a Figura 25, vemos pelas imagens a escolha de partículas maiores no caso do complexo de DHN com zinco, chegando a um comprimento de aproximadamente $15 \mu\text{m}$, para . Os espectros de emissão apresentam bastante influência da emissão de fluorescência do DHN puro, uma vez que, foi observado para estes complexos uma leve distribuição deste composto juntamente com o sólido do complexo nas lamínulas, isto se deve a DHN não reagido juto com o sólido. Porém, ainda temos características da emissão voltada para as regiões menos energéticas do espectro, como esperado.

Os decaimentos obtidos para estes complexos se aproximaram do IRF por conta de alta desativação de fluorescência por conta da transferência de carga no estado sólido das partículas, porém, pela presença de DHN puro nas lamínulas, uma pequena cauda foi observada nos decaimentos, proveniente da presença deste cromóforo, porém a componente

longa adicionada em todos os casos tinha um fator pré-exponencial normalizado de 1%, tornando ela insignificante para quesitos de análise.

A imagem e espectros de fluorescência característicos para os sólidos obtidos da complexação de purpurina com alumínio e zinco estão dispostos na Figura 26.

Figura 26 - Imagens e espectros de fluorescência em sólido do sistema a) Al-purpurina e b) Zn-purpurina.



Fonte: Imagem de autoria própria.

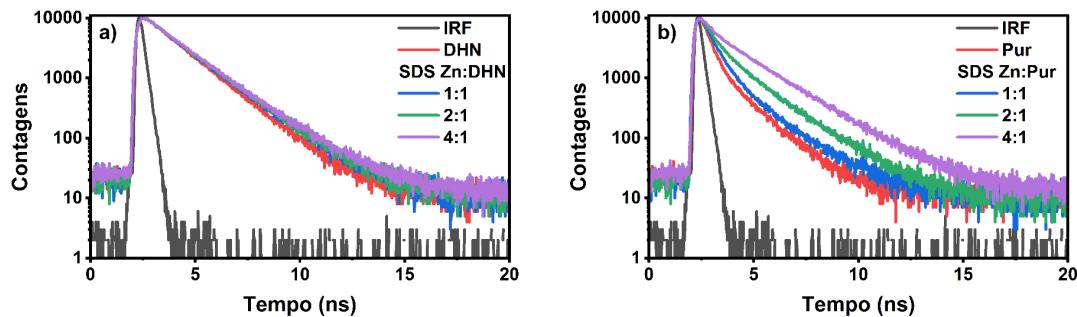
Analizando a Figura 26, vemos que ambos os complexos formaram sólidos com comprimento de aproximadamente 10 μm , com maior incidência de fluorescência no interior, causada pela maior densidade de partículas emissivas, além disso, ambos os espectros apresentaram um alargamento das bandas e forte emissão na região do vermelho.

Conclui-se que os sólidos são emissivos tais como os complexos em solução, porém sem tempo de vida de decaimento que possibilita a análise.

4.3. Complexação em microdomínios

O estudo de complexação em microdomínios leva a interação entre hidroxiquinonas não complexadas e complexadas com metais em micelas. Foram escolhidos os sistemas Zn-DHN e Al-purpurina pelos seus resultados de aumento do tempo de vida de fluorescência. Os decaimentos obtidos para os sistemas em solução micelar de SDS são apresentados na Figura 27.

Figura 27 - Decaimentos de fluorescência dos sistemas a) Zn-DHN e b) Al-purpurina, em solução micelar de SDS, com estequiometria 1:1, 2:1 e 4:1 metal-ligante.



Fonte: Imagem de autoria própria.

O tempo de vida de fluorescência do sistema Zn-DHN na estrutura micelar é praticamente constante. Contudo, vemos um grande impacto do confinamento micelar no tempo de vida de fluorescência do sistema Al-purpurina, fazendo com que apareça uma componente longa de maior importância no sistema, indicando um aumento da interação das moléculas nas micelas. Os valores de tempo de vida de fluorescência obtidos pelo ajuste biexponencial dos decaimentos estão listados na Tabela 11.

Tabela 11 - Tempos de decaimento de fluorescência biexponenciais (τ_1 e τ_2), médio ($\tau_{\text{méd}}$) e fatores pré-exponenciais normalizados (b_1 e b_2) dos sistemas Zn-DHN e Al-purpurina, em solução micelar de SDS, com concentração 1:1, 2:1 e 4:1 metal-ligante.

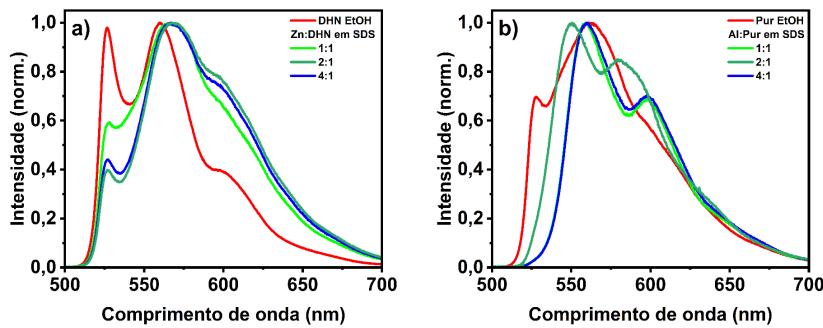
Sistema	Concentração Metal-ligante	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)	b_1	b_2	$\tau_{\text{méd}}$ (ns)
DHN-Zn	1:1	0,89	1,71	0,17	0,83	1,63
	2:1	1,12	1,78	0,27	0,73	1,65
	4:1	1,33	1,94	0,49	0,51	1,70
Purpurina-Al	1:1	0,51	1,69	0,88	0,12	0,88
	2:1	0,55	1,77	0,73	0,26	1,20
	4:1	0,40	1,99	0,52	0,48	1,71

Fonte: Tabela de autoria própria.

Olhando para os tempos de vida médios obtidos, vemos que a interação micelar entre DHN-Zn resultou em tempos de vida constantes. Por outro lado, a interação da purpurina com alumínio em micelas de SDS dobrou o $\tau_{\text{méd}}$ do sistema, sendo o triplo do tempo de vida de fluorescência da purpurina em etanol (0,65 ns). Tal sistema pode ser interessante para estudos futuros no âmbito da fissão de singlete.

Espectros de fluorescência dos sistemas micelares foram obtidos por microscopia e os gráficos normalizados estão na Figura 28.

Figura 28 - Espectros de fluorescência dos sistemas a) Zn-DHN e b) Al-purpurina, em solução micelar de SDS, com concentração 1:1, 2:1 e 4:1 metal-ligante.



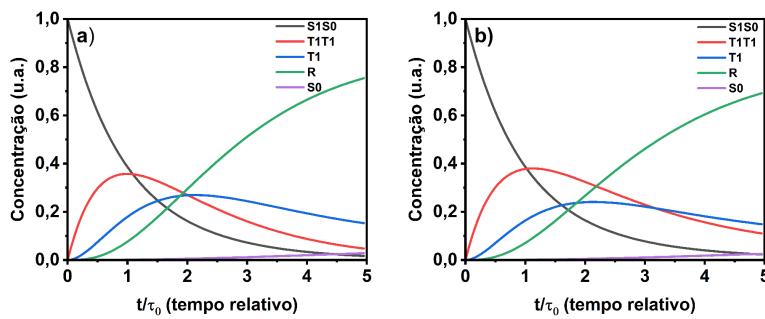
Fonte: Imagem de autoria própria.

Observamos comportamentos similares na translação da fluorescência destes sistemas para regiões menos energéticas do espectro luminoso, além de forte alteração nas bandas de emissão influenciados pela complexação, e neste caso a interação intermolecular influenciada pelas micelas.

4.4. Simulações cinéticas de fissão de singlete em estado eletrônico excitado

A simulação da cinética de fissão de singlete foi realizada com intuito de entender teoricamente como seriam decaimentos de fluorescência esperados para o processo. Estes estudos foram realizados em duas fases, uma considerando a recombinação dos tripletes separados ($T_1.....T_1$) em segunda ordem, e outra em primeira ordem, referentes as liberdades de difusão destas espécies em soluções e sólidos, respectivamente. Na Figura 29, temos um comportamento das espécies em simulação.

Figura 29 - Simulação da fissão de singlete em a) segunda-ordem e b) primeira ordem. Com as constantes de velocidade: $k_1 = 0,01$; $k_2 = 0,001$; $k_3 = 0,001$; $k_4 = 0,004$; $k_5 = 0,0001$; $k_6 = 0,000$; $k_7 = 0,001$; $k_8 = 0,001$; $k_9 = 0,0001$.



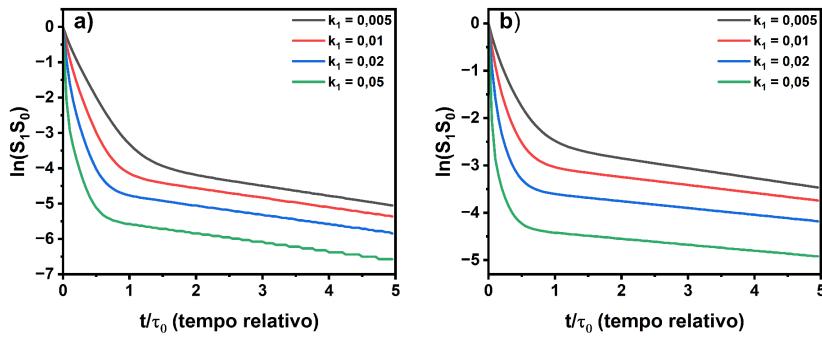
Fonte: Imagem de autoria própria.

Em geral, o comportamento dinâmico das espécies é bem similar na cinética com recombinação bimolecular e unimolecular.

Contudo, um ponto importante a ser analisado nas simulações é o comportamento temporal de S_1S_0 que pode ser medido experimentalmente pela fluorescência resolvida no

tempo. Na Figura 30 temos um gráfico de logaritmo natural (com diferentes valores de k_1) da concentração da espécie S_1S_0 responsável pela fluorescência do sistema.

Figura 30 - Gráfico de logaritmo natural da concentração de S_1S_0 em a) segunda-ordem e b) primeira-ordem. Com as constantes de velocidade: $k_1 = 0,001, 0,005, 0,01, 0,02, 0,05; k_2 = 0,001; k_3 = 0,001; k_4 = 0,004; k_5 = 0,0001; k_6 = 0,000 k_7 = 0,001; k_8 = 0,001; k_9 = 0,0001$.



Fonte: Imagem de autoria própria.

Analisando a Figura 30, claramente existem duas fases de decaimento, uma rápida e outra lenta, esta característica tem sido evidenciada experimentalmente.²⁸ A parte lenta é definida como etapa de fluorescência retardada, a qual indica que espécies triplete formadas podem por recombinação formarem o estado original S_1S_0 . Os sistemas experimentais mais promissores neste sentido são os de DHN-Zn em solução e purpurina-Al em solução micelar de SDS, uma vez que apresentaram duas componentes bem definidas, uma curta e outra longa, que podem indicar a presença deste processo. Porém, para a confirmação desta hipótese ainda precisa de estudos mais completos. Um exemplo de estudo seria o *spin-coating* da solução micelar, isto causaria a quebra da estrutura da micela, porém manteria as interações intermoleculares formadas nesta estrutura, com isso, em estado sólido e sem a presença de oxigênio a formação de tripletes pode ser estudada.

5. CONCLUSÕES

Neste estudo, foram realizados cálculos teóricos e experimentos espectroscópicos e de microscopia de fluorescência para investigar hidroxiquinonas e seus complexos com cátions Al^{3+} e Zn^{2+} .

As hidroxiquinonas foram caracterizadas avaliando seu diferente comportamentos em solvente prótico e aprótico, com mudanças espectrais na absorção e emissão, no rendimento quântico e tempo de vida de fluorescência resultado da presença do efeito de ligação de hidrogênio assistida por ressonância em solventes apróticos nesses sistemas. O solvente prótico quebra este efeito, aumentando o deslocamento de Stokes e aumentando o tempo de vida de fluorescência dos fluoróforos.

Na análise experimental dos complexos foram utilizadas três análises distintas, a primeira em solução, a segunda em estado sólido e a terceira em micelas. Os resultados obtidos para as três metodologias indicaram formação do complexo através da mudança do envelope vibrônico de Franck-Condon, alterações no tempo de vida de fluorescência e diferenciações nas bandas de absorção do infravermelho. Em solução o sistema DHN-Zn apresentou o maior aumento de tempo de vida de fluorescência. Já para a purpurina o maior aumento foina complexação com o cátion Al^{3+} , tendo um quenching com o cátion Zn^{2+} . No estado sólido os sistemas se mostraram fluorescentes, porém com tempo de vida de fluorescência abaixo do limite de detecção. A complexação em ambientes micelares dobrou o tempo de vida médio de fluorescência do sistema Al-purpurina, indicando grande influência da interação intermolecular.

No âmbito do estudo da dinâmica de estados excitados com processo de fissão de singlete, simulações numéricas da cinética do processo convergiram claramente para dinâmica de duas fases no decaimento, uma curta e outra muito longa. Este resultado juntamente com a aparição de uma componente longa no sistema Al-purpurina em micelas de SDS indicam que este pode ser um sistema capaz de realizar o sistema e projeta estudos mais completos.

REFERÊNCIAS

- ¹VOGT, M.; GRIGORY SMOLENTSEV. Time-resolved X-ray spectroscopy to study luminophores with relevance for OLEDs. **ChemPhotoChem**, Weinheim, v. 6, n. 5, p. 12, 2022.
- ²O'REGAN, B.; GRÄTZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films. **Nature**, Berlin, v. 353, n. 6346, p. 737, 1991.
- ³YELLA, A. et al. Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency. **Science**, v. 334, n. 6056, p. 629, 2011.
- ⁴VALEUR, B.; BERBERAN-SANTOS, M. N. **Molecular Fluorescence**. 2. ed. Hoboken: John Wiley and Sons, 2012. 569 p.
- ⁵ GEHLEN, M. H.; SIMAS, E. R.; PEREIRA, R. V.; SABATINI, C. A. Modulation of dye fluorescence by photoinduced intramolecular charge transfer with resonance-assisted hydrogen bond. **Reviews in fluorescence** 2010, New York, p. 121, 2011.
- ⁶GUEVERA-VELA, J. M.; ROMERO-MONTALVO, E.; COSTALES, A.; PENDÁS, Á. M.; Rocha-Rinza, TOMÁS; The nature of resonance-assisted hydrogen bonds: a quantum chemical topology perspective. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 18, n. 38, p. 26384, 2016.

⁷TRUONG-QUANG, B.-A.; LENNE, P.-F. Membrane microdomains: from seeing to understanding. **Frontiers in Plant Science**, Lausanne, v. 5, n. 18, p. 1, 2014.

⁸JONES, G.; OH, C. Photophysical and electron-transfer properties of pseudoisocyanine in the hydrophobic microdomain of an aqueous polyelectrolyte. **Journal of Physical Chemistry**, Washington, v. 98, n. 9, p. 2367, 1994.

⁹KATUŠIN-RAŽEM, B.; WONG, M.; THOMAS, J. K. The effect of micellar phase on the state and dynamics of some excited state charge transfer complexes. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 100, n. 6, p. 1686, 1978.

¹⁰WANG, C.; Schlamadinger, D. E.; Desai, V.; Tauber, M. J. Triplet excitons of carotenoids formed by singlet fission in a membrane. **ChemPhysChem**, Wenheim, v. 12, n. 16, p. 2894, 12 set. 2011.

¹¹HANNA, M. C.; NOZIK, A. J. Solar conversion efficiency of photovoltaic and photoelectrolysis cells with carrier multiplication absorbers. **Journal of Applied Physics**, Melville, v. 100, n. 7, p. 100, 2006.

¹²PILAND, G. B; Burdett, J. J.; Dillon, R. J.; Bardeen, C. J. Singlet fission: from coherences to kinetics. **Journal of Physical Chemistry Letters**, Washington, v. 5, n. 13, p. 2312, 2014.

¹³MICHL, Josef. Singlet fission: toward more efficient solar cells. **Substantia**, Firenze, v. 3, n. 2, p. 47, 2019.

¹⁴JOHNSON, J. C., NOZIK, A. J., & MICHL, J. The role of chromophore coupling in singlet fission. **Accounts of Chemical Research**, Washington, v. 46, n. 6, p. 1291, 2013.

¹⁵CASANOVA, D. Theoretical modeling of singlet fission. **Chemical Reviews**, Washington v. 118, n. 15, p. 7167, 2018.

¹⁶KÜBLER, J. A.; PFUND, B.; WENGER, O. S. Zinc(II) complexes with triplet charge-transfer excited states enabling energy-transfer catalysis, photoinduced electron transfer, and upconversion. **JACS Au**, Washington, v. 2, n. 10, p. 2367, 2022.

¹⁷SOTO, J.; OTERO, J. C. Conservation of El-Sayed's Rules in the photolysis of phenyl azide: two independent decomposition doorways for alternate direct formation of triplet and singlet phenylnitrene. **The Journal of Physical Chemistry A**, Washington, v. 123, n. 42, p. 9053, 2019.

¹⁸RENZ, M. Fluorescence microscopy-A historical and technical perspective. **Cytometry Part A**, Hoboken, v. 83, n. 9, p. 769, 2013.

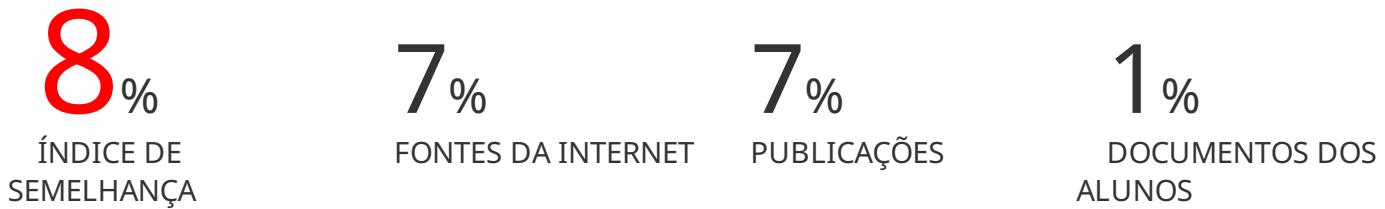
¹⁹REIS, I. F.; GEHLEN, M. H. Single-molecule catalysis in the palladium cross-coupling reaction cycle. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, Washington, v. 15, n. 9, p. 2353, 2024.

²⁰JIANG, T.; WEI, J.; Li, J.; XUE, H.; TIAN, J; Gautier, R. Rapid identification of efficient photocatalysts by visualizing the spatial distribution of photoinduced charge carriers. **ACS catalysis**, Washington, v. 13, n. 7, p. 4168, 2023.

- ²¹INAKAZU, F.; NOMA, Y.; OGOMI, Y.; SHUZI, H. Dye-sensitized solar cells consisting of dye-bilayer structure stained with two dyes for harvesting light of wide range of wavelength. **Applied Physics Letters**, Melville, v. 93, n. 9, p. 093304-1, 2008.
- ²²REIS, I. F.; FOLTRAN, L. S.; LAUER, M. H.; GEHLEN, M. H.; DREKENER, R. D.; CORREIA, C. R. D. Reactive phenanthrene derivatives as markers of amino groups in fluorescence microscopy of surface modified micro-zeolite L. **Journal of Fluorescence**, New, York, v. 31, n. 5, p. 1417, 2021.
- ²³WÖLL, D. BRAEKEN, E.; DERES, A.; SCHRYVER, F. C.; UJI-I, H.; HOFKENS, J. Polymers and single molecule fluorescence spectroscopy, what can we learn? **Chemical Society Reviews**, Cambridge, v. 38, n. 2, p. 315, 2009.
- ²⁴POUGY, K.; MACHADO, S. Uso da teoria do funcional de densidade na análise de spin crossover em aulas de química inorgânica. **Química Nova**, São Paulo, Vol. 43, n. 1, 128, 2020.
- ²⁵ZHANG, X.-F.; ZHANG, J.; LIU, L. Fluorescence properties of twenty fluorescein derivatives: lifetime, quantum yield, absorption and emission spectra. **Journal of Fluorescence**, New York, v. 24, n. 3, p. 820, 2014.
- ²⁶WANG, Y.; QIAN, D.; CUI, Y.; ZHANG, H.; HOU, J.; VANDEWAL, K.; KIRCHARTZ, T.; GAO, F. Optical Ggaps of organic solar cells as a reference for comparing voltage losses. **Advanced Energy Materials**, Wenhein, v. 8, n. 28, p. 5, 2018.
- ²⁷SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**, Hoboken, v. 32, n. 5, p. 752–753, 1976.
- ²⁸NI, W.; SUN, L.; GURZADYAN, G. G. Ultrafast spectroscopy reveals singlet fission, ionization and excimer formation in perylene film. **Scientific Reports**, Berlin, v. 11, n. 1, p. 5225, 2021.

Monografia_JRGN_2024_vF.pdf

RELATÓRIO DE ORIGINALIDADE



FONTES PRIMÁRIAS

- | | | |
|---|--|------|
| 1 | www.teses.usp.br
Fonte da Internet | 3% |
| 2 | teses.usp.br
Fonte da Internet | 1 % |
| 3 | Izadora Fonseca Reis. "Catálise no limite de molécula única na obtenção de corantes fluorescentes", Universidade de São Paulo. Agência de Bibliotecas e Coleções Digitais, 2023
Publicação | <1 % |
| 4 | Lukese Rosa Menegussi. "Determinação das propriedades fotofísicas da pseudoisocianina no microdomínio hidrotrópico e de alginato e em outros meios", 'Universidade de Sao Paulo, Agencia USP de Gestao da Informacao Academica (AGUIA)', 2015
Fonte da Internet | <1 % |
| 5 | sistemas.furg.br
Fonte da Internet | <1 % |
| | docplayer.com.br | |

6

<1 %

- JI, F.. "A Hypercycle Theory of Proliferation of Viruses and Resistance to the Viruses of Transgenic Plant", *Journal of Theoretical Biology*, 20000607

Publicação

7

hdl.handle.net

Fonte da Internet

<1 %

8

pdffox.com

Fonte da Internet

<1 %

9

pdffox.com

Fonte da Internet

<1 %

10

- Carolina Aparecida Sabatini. "Investigação da hidrólise enzimática de derivados da quinizarina por espectroscopia e microscopia de fluorescência", 'Universidade de Sao Paulo, Agencia USP de Gestao da Informacao Academica (AGUIA)', 2015

Fonte da Internet

<1 %

11

- Mateus Batista Simões. "Filmes de materiais híbridos uretanasil (PDMSUr) produzidos via rota de fixação de CO>sub<2>/sub< como potenciais materiais para aplicação em dispositivos fotônicos", Universidade de Sao Paulo, Agencia USP de Gestao da Informacao Academica (AGUIA), 2021

Publicação

<1 %

mmbr.asm.org

12

Fonte da Internet

<1 %

13

Germano Pereira dos Santos. "Estudo eletroquímico de micropartículas individuais e colisões de nanopartículas de magnetita modificadas com azul da Prússia", Universidade de Sao Paulo, Agencia USP de Gestao da Informacao Academica (AGUIA), 2015

<1 %

Publicação

14

Submitted to University of Derby

<1 %

Documento do Aluno

15

S. Ghose, C. Wan, H. H. Ulbrich. " Structural chemistry of borosilicates. I. Garrelsite, NaBa Si B O (OH) : a silicoborate with the pentaborate [B O] polyanion ", Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 1976

<1 %

Publicação

16

www.passeidireto.com

<1 %

Fonte da Internet

17

Andre Filipe Rodrigues de Oliveira. "Caracterização de moléculas com potencial bioativo por espectroscopia de ação e mobilidade iônica acopladas à espectrometria de massas", Universidade de Sao Paulo,

<1 %

Agencia USP de Gestao da Informacao Academica (AGUIA), 2020

Publicação

-
- 18 [repositorio.ufu.br](#) <1 %
Fonte da Internet
-
- 19 [Submitted to Universidade Nova De Lisboa](#) <1 %
Documento do Aluno
-
- 20 Oliveira, Edimar de(Prado, Alexandre Gustavo Soares do). "Sílicas hexagonais mesoporosas modificadas com aminas para a adição nitrometano em ciclopentenona", RIUnB, 2010.
Publicação <1 %
-
- 21 Hayra do Prado Labaki. "Tantalatos de ítrio dopados com íons terras raras: avaliação das propriedades estruturais, fotoluminescentes e de cintilação para aplicações em fotônica e nanomedicina", Universidade de Sao Paulo, Agencia USP de Gestao da Informacao Academica (AGUIA), 2023
Publicação <1 %
-
- 22 [antigo.monografias.ufrn.br](#) <1 %
Fonte da Internet
-
- 23 [bdtd-dev.sc.usp.br](#) <1 %
Fonte da Internet
-
- 24 [bia.ifpi.edu.br:8080](#) <1 %
Fonte da Internet

25

app.uff.br

Fonte da Internet

<1 %

26

Douglas Braz Gonçalves Mateus. ">i/i<-(4-piridil)-1,8-naftalimida e sua combinação com um cluster trinuclear de rutênio: síntese, caracterização e investigação espectroscópica", Universidade de São Paulo, Agencia USP de Gestao da Informacao Academica (AGUIA), 2020

<1 %

Publicação

27

www2.ifsc.usp.br

Fonte da Internet

<1 %

[Excluir citações](#)

Desligado

< 10 words

[Excluir bibliografia](#)

Em

[Excluir correspondências](#)