



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO
DE JANEIRO



CENTRO DE CIÊNCIAS DA MATEMÁTICA E DA NATUREZA
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA
LABORATÓRIO DE FOTOQUÍMICA DAVID ERNEST NICODEM
BACHARELADO EM QUÍMICA

CAIO SERENO GASPAR

CARACTERIZAÇÃO FOTOFÍSICA DE DERIVADOS DE FENANTROLINA
FLUORESCENTES

RIO DE JANEIRO
2017



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO
DE JANEIRO



CENTRO DE CIÊNCIAS DA MATEMÁTICA E DA NATUREZA
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA
LABORATÓRIO DE FOTOQUÍMICA DAVID ERNEST NICODEM
BACHARELADO EM QUÍMICA

CAIO SERENO GASPAR

Monografia de Projeto Final de Curso
apresentada no Instituto de Química
da Universidade Federal do Rio de
Janeiro como requisito à obtenção do
título de Bacharel em Química.

CARACTERIZAÇÃO FOTOFÍSICA DE DERIVADOS DE FENANTROLINA
FLUORESCENTES

Orientadora: Profa. Dra. Nanci Camara de Lucas Garden

RIO DE JANEIRO
2017

Dedicatória

Dedico esta monografia ao flamenguista, ex-aluno do Colégio Pedro II e eterno presidente do Centro Acadêmico do Instituto de Química da UFRJ, Rafael de Paula Campos.

Como eu queria que você estivesse presente aqui, amigo.

Agradecimentos

À minha família, por todo o suporte emocional, estrutural e financeiro, que me permitiram chegar até aqui.

Em especial, ao meu padrinho Claudio, por servir de guia e inspiração acadêmica desde o ensino médio.

Ao Colégio Pedro II, pela minha formação de excelência, pelos grandes amigos e por mostrar que educação se estende muito além de uma sala de aula.

Sobretudo, à professora Samira Portugal, por ser o início, ao professor Claudio Costa Vera Cruz, por ser o meio, e à professora Mônica Calmon de Aguiar, por ser o fim da trajetória de escolha por Química.

A todos os meus amigos de UFRJ, por tornarem esse caminho memorável e muito mais tranquilo.

Particularmente, ao Vinicius Alevato, por ser a melhor dupla de laboratório que alguém poderia ter.

À minha orientadora Nanci, pela paciência, dedicação e por acreditar na minha capacidade desde 2012.

A todo o grupo do laboratório de fotoquímica David Ernest Nicodem, por me mostrarem e reafirmarem uma das mais belas faces da química.

Por fim, à Atlética de Química da UFRJ e toda a Morcegada do Fundão, por ser a minha melhor experiência dentro da universidade, sendo de fundamental importância para o profissional e, principalmente, para o ser humano que conclui essa etapa da vida.

“Hora de ir embora
Quando o corpo quer ficar
Toda alma de artista quer partir
Arte de deixar algum lugar
Quando não se tem pra onde ir”

“Na Carreira”, Chico Buarque de Hollanda.

RESUMO

GASPAR, Caio Sereno. **Caracterização fotofísica de derivados de fenantrolina fluorescentes**. Rio de Janeiro, 2017. Monografia (Graduação em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

Nas últimas décadas, compostos de 1,10-fenantrolina tem sido largamente utilizados pela sua afortunada combinação de propriedades estruturais e químicas. Porém, devido ao seu fraco rendimento quântico de fluorescência e curto tempo de vida singlete, estratégias de derivatização tem sido projetadas de modo a aumentar a sua eficiência de emissão. Este trabalho consistiu na caracterização fotofísica de 15 derivados inéditos de 2-N-aril-1,10-fenantrolina em função da mudança de polaridade do solvente. Os espectros de absorção apresentaram bandas intensas na região de 210-300 nm e menos intensas em 320-400 nm, com um deslocamento batocrômico leve nas últimas com a mudança de DCM para ACN. O efeito dos substituintes foi mais expressivo nas posições *orto* e *para* em relação à *meta* ao nitrogênio, deslocando as bandas de menor energia para o vermelho nos doadores de elétron e para o azul nos retiradores de elétron. Os espectros de emissão apresentaram o mesmo comportamento dos espectros de absorção, tanto em relação ao deslocamento solvatocrômico quanto ao caráter doador ou retirador de densidade eletrônica dos substituintes. Especialmente em **15**, foi possível observar a formação do excímero do fluoróforo pireno pela presença de uma nova banda de emissão próximo a 500 nm. O rendimento quântico de fluorescência da maioria dos derivados apresentou aumento de uma a duas ordens de grandeza em relação à 1,10-fenantrolina, justificado pelo aumento do sistema aromático, inserção de substituintes doadores de densidade eletrônica e conjugação 1,4 com retiradores de densidade eletrônica. Os tempos de vida de fluorescência em soluções saturadas com ar e degasadas foram próximos, indicando que a velocidade de supressão do estado excitado singlete por oxigênio molecular é muito lenta e, por isso, insignificante.

Índice de ilustrações

Figura 1. Diagrama de Jablonski traduzido do livro “Principles of Fluorescence Spectroscopy”, de Joseph R. Lakowicz.	16
Figura 2. Rota sintética de obtenção das 2-N-aril-1,10-fenantrolinas.	27
Figura 3. Rota sintética de obtenção da 2-N-pireno-1,10-fenantrolina.	28
Figura 4. Descrição esquemática de uma curva de decaimento de fluorescência utilizando o método de pulsado.	30
Figura 5. Espectros UV-Vis da 1 em ACN e DCM.	32
Figura 6. Espectros UV-Vis da 3 em ACN e DCM.	32
Figura 7. Espectros UV-Vis da 4 em ACN e DCM.	33
Figura 8. Espectros UV-Vis da 9 em ACN e DCM.	33
Figura 9. Efeito do substituinte na posição 4- nos espectros UV-Vis normalizados dos derivados de fenantrolinas em DCM.	34
Figura 10. Efeito do substituinte na posição 3- nos espectros UV-Vis normalizados em DCM.	35
Figura 11. Comparação entre os espectros UV-Vis dos derivados de fenantrolina 1 (H), 15 (naftalenil) e 16 (pirenil) em DCM.	35
Figura 12. Espectro UV-Vis do 2-aminopireno.	36
Figura 13. Espectros normalizados de absorção, emissão e excitação de 1 (H) em DCM.	37
Figura 14. Efeito do substituinte na posição 4- nos espectros de emissão normalizados dos derivados de fenantrolina em DCM.	38
Figura 15. Efeito do substituinte na posição 3- nos espectros de emissão normalizados dos derivados de fenantrolina em DCM.	39
Figura 16. Efeito do substituinte –OMe nos espectros de emissão normalizados dos derivados de fenantrolina em DCM.	40
Figura 17. Espectros de absorção, excitação e emissão normalizados da 15 em DCM.	41
Figura 18. Espectros normalizados de emissão da 15 em ACN – efeito do aumento da concentração molar.	41

Figura 19. Gráfico representativo para determinação do rendimento quântico de fluorescência do composto **1** em tolueno em comparação ao padrão 9,10-DFA em CH.
42

Figura 20. Determinação do rendimento quântico de fluorescência para o composto **13** em ACN e DCM.
44

Figura 21. Curvas de tempo de vida de fluorescência para **12** em DCM na presença e na ausência de oxigênio, acompanhadas pelos seus respectivos testes gráficos de resíduos ponderados.
45

Índice de esquemas

Esquema 1. Supressão do estado excitado singlete (S_1) por oxigênio triplete (O_2^3), sendo permitidos por spin os processos 1-5 e proibidos 6-7.
22

Esquema 2. Estruturas da série de derivados de 2-N-aryl-1,10-fenantrolina analisados.
26

Índice de tabelas

Tabela 1. Índices de refração (a 20 °C) dos solventes utilizados neste trabalho.
30

Tabela 2. Dados espectroscópicos dos derivados de fenantrolina em DCM e ACN.
46

Índice de equações

Equação 1. Determinação do rendimento quântico de fluorescência utilizando as constantes de velocidade dos processos de desativação
17

Equação 2. Lei de Lambert-Beer
28

Equação 3. Equação de determinação do rendimento quântico de fluorescência através do método comparativo de Williams
29

Equação 4. Equação de determinação da intensidade radiativa da emissão de um fluoróforo na fluorimetria por pulso
30

Equação 5. Gráfico representativo para determinação do rendimento quântico de fluorescência de **1** em tolueno.
43

Índice do material suplementar

Figura S1. Espectros UV-Vis da 2 (4-OMe) em ACN e DCM.	52
Figura S2. Espectros UV-Vis da 5 (4-Me) em ACN e DCM.	52
Figura S3. Espectros UV-Vis da 6 (4-CN) em ACN e DCM.	53
Figura S4. Espectros UV-Vis da 7 (2-OMe) em ACN e DCM.	53
Figura S5. Espectros UV-Vis da 8 (3-OMe) em ACN e DCM.	54
Figura S6. Espectros UV-Vis da 10 (3-Cℓ) em ACN e DCM.	54
Figura S7. Espectros UV-Vis da 11 (3-CN) em ACN e DCM.	55
Figura S8. Espectros UV-Vis da 12 (3-Me) em ACN e DCM.	55
Figura S9. Espectros UV-Vis da 13 [2,5(OMe) ₂] em ACN e DCM.	56
Figura S10. Espectros UV-Vis da 14 (naftalenil) em ACN e DCM.	56
Figura S11. Espectros UV-Vis da 15 (pirenil) em ACN e DCM.	57
Figura S12. Espectros de absorção, emissão e excitação da 2 (4-OMe) em DCM.	57
Figura S13. Espectros de absorção, emissão e excitação da 3 (4-Br) em DCM;	58
Figura S14. Espectros de absorção, emissão e excitação da 4 (4-F) em DCM.	58
Figura S15. Espectros de absorção, emissão e excitação da 5 (4-Me) em DCM.	59
Figura S16. Espectros de absorção, emissão e excitação da 6 (4-CN) em DCM.	59
Figura S17. Espectros de absorção, emissão e excitação da 7 (2-OMe) em DCM.	60
Figura S18. Espectros de absorção, emissão e excitação da 8 (3-OMe) em DCM.	60
Figura S19. Espectros de absorção, emissão e excitação da 9 (3-CF ₃) em DCM.	61
Figura S20. Espectros de absorção, emissão e excitação da 10 (3-Cℓ) em DCM.	61
Figura S21. Espectros normalizados de absorção, emissão e excitação da 11 (3-CN) em ACN.	62
Figura S22. Espectros de absorção, emissão e excitação da 12 (3-Me) em DCM.	62
Figura S23. Espectros normalizados de absorção, emissão e excitação da 13 [2,5(OMe) ₂] em DCM.	63

Figura S24. Espectros normalizados de absorção, emissão e excitação da **14** (naftalenil) em DCM. 63

Figura S25. Espectros normalizados de absorção (...), excitação (—) e emissão (---) da **15** (pirenil) $1,04 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹ em ACN. 64

Tabela S1. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm do padrão 9,10-difenilantraceno com largura de fenda = 0,1. 65

Tabela S2. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm do padrão 9,10-difenilantraceno com largura de fenda = 1,0. 65

Tabela S3. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm de **1** em ACN com largura de fenda = 0,1. 65

Tabela S4. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm de **1** em DCM com largura de fenda = 1,0. 65

Tabela S5. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm de **2** em ACN com largura de fenda = 1,0. 65

Tabela S6. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm de **2** em DCM com largura de fenda = 1,0. 65

Tabela S7. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm de **3** em ACN com largura de fenda = 0,1. 66

Tabela S8. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm de **3** em DCM com largura de fenda = 0,1. 66

Tabela S9. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm de **4** em ACN com largura de fenda = 1,0. 66

Tabela S10. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm de **4** em DCM com largura de fenda = 1,0. 66

Tabela S11. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm de **5** em ACN com largura de fenda = 1,0. 66

Tabela S12. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm de **5** em DCM com largura de fenda = 1,0. 66

Tabela S13. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm de **6** em ACN com largura de fenda = 1,0. 67

Tabela S14. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm de **7** em ACN com largura de fenda = 1,0. 67

Tabela S15. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm de **7** em DCM com largura de fenda = 1,0. 67

Tabela S16. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm de **8** em ACN com largura de fenda = 0,1. 67

Tabela S17. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm de 8 em DCM com largura de fenda = 0,1.	67
Tabela S18. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm de 9 em ACN com largura de fenda = 1,0.	67
Tabela S19. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm de 9 em DCM com largura de fenda = 1,0.	68
Tabela S20. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm de 10 em ACN com largura de fenda = 0,1.	68
Tabela S21. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm de 10 em DCM com largura de fenda = 0,1.	68
Tabela S22. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm de 11 em ACN com largura de fenda = 1,0.	68
Tabela S23. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm de 12 em ACN com largura de fenda = 1,0.	68
Tabela S24. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm de 12 em DCM com largura de fenda = 1,0.	68
Tabela S25. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm de 13 em ACN com largura de fenda = 1,0.	69
Tabela S26. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm de 13 em DCM com largura de fenda = 1,0.	69
Tabela S27. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm de 14 em ACN com largura de fenda = 1,0.	69
Tabela S28. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm de 14 em DCM com largura de fenda = 0,1.	69
Tabela S29. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm de 15 em ACN com largura de fenda = 1,0.	69
Tabela S30. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm de 15 em DCM com largura de fenda = 1,0.	69
Tabela S31. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm de 15 em THF com largura de fenda = 1,0.	70
Tabela S32. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm de 15 em Tolueno com largura de fenda = 1,0.	70

Lista de Siglas e Abreviações

$\Delta\bar{\nu}$	Deslocamento de Stokes
9,10-DFA	9,10-difenilantraceno
ACN	Acetonitrila
CH	Cicloexano
CI	Conversão interna
CIS	Cruzamento intersistema
DCM	Diclorometano
FRET	Transferência ressonante de energia por fluorescência (do inglês, <i>Fluorescence Resonance Energy Transfer</i>)
Grad	Gradiente ou coeficiente angular da reta
HOMO	Orbital ocupado de maior energia
ICT	Transferência de carga intramolecular (do inglês, <i>intramolecular charge transfer</i>)
k_{CI}	Constante de velocidade de conversão interna
k_{CIS}	Constante de velocidade de cruzamento intersistema
k_F	Constante de velocidade de fluorescência
k_P	Constante de velocidade de fosforescência
LUMO	Orbital ocupado de menor energia
Me	Metil
nD	Linha D do sódio de comprimento de onda 589 nm
OLED	Diodo orgânico emissor de luz (do inglês, <i>organic light emitting diode</i>)
OMe	Metoxila
R^2	Coeficiente de determinação de uma regressão linear
S	Estado singlete
T	Estado triplete
THF	Tetrahidrofurano
u.a.	Unidades arbitrárias

UV-Vis	Ultravioleta-visível
Z	Número atômico
ϵ	Coeficiente de extinção molar
λ	Comprimento de onda
τ_F	Tempo de vida de fluorescência
Φ_F	Rendimento quântico de fluorescência
χ^2	Distribuição qui-quadrado

Sumário

1. Introdução	15
1.1. Fluorescência	15
1.2. Fenantrolinas	23
2. Objetivos	25
2.1. Geral	25
2.2. Específicos	26
3. Materiais e Métodos	26
3.1. Reagentes e solventes	26
3.2. Espectroscopia na região UV-Visível	28
3.3. Espectroscopia de fluorescência do estado estacionário	29
3.4. Espectroscopia de fluorescência resolvida no tempo	30
4. Resultados e Discussão	31
4.1. Espectroscopia UV-Visível	31
4.2. Espectroscopia de fluorescência no estado estacionário	36
4.3. Determinação do rendimento quântico de fluorescência	42
4.4. Determinação do tempo de vida de fluorescência	44
4.5. Tabela 2. Dados espectroscópicos dos derivados de fenantrolina em diclorometano (DCM) e acetonitrila (ACN)	46
5. Conclusão	48
6. Referências Bibliográficas	49
7. Material Suplementar	52

1. Introdução

1.1. Fluorescência

Luminescência é a emissão de radiação eletromagnética de um estado excitado eletronicamente de átomos ou moléculas. A palavra luminescência vem do latim (*Lumen* = luz), e foi introduzida por Eithardt Wiedemann em 1888, para descrever fenômenos de luz que não estão associados a um aumento de temperatura, contrário ao fenômeno de incandescência. Diz-se que luminescência é uma *luz fria*, enquanto incandescência é uma *luz quente*.¹

Compostos luminescentes podem ser de diferentes tipos:

- compostos orgânicos: hidrocarbonetos aromáticos (naftaleno, antraceno, fenantreno, pireno, perileno, etc), fluoresceína, rodaminas, cumarinas, oxazinas, polienos, difenilpolienos, aminoácidos (triptofano, tirosina, fenilalanina), etc.
- compostos inorgânicos: íon uranila (UO_2^+), íons lantanídeos (ex. Eu^{3+} , Tb^{3+}), vidros dopados (ex. com Nd, Mn, Ce, Sn, Cu, Ag), cristais (ZnS , CdS , ZnSe , CdSe , GaS , GaP , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}^{3+}$ (rubi)), etc.

Os vários tipos de luminescência são classificados de acordo com o tipo de excitação, sendo a fotoluminescência aquela que ocorre a partir da absorção de luz (fótons).

Quando ocorre a absorção de um fóton, a molécula sai de um estado fundamental (normalmente o singlete) para um estado excitado sem alteração da sua multiplicidade, sendo este um processo “permitido” que ocorre na ordem de 10^{-15} s. Essa transição eletrônica ocorre do orbital ocupado de maior energia, denominado HOMO, para um orbital não ocupado, normalmente de menor energia, denominado LUMO. Ao voltar para seu estado fundamental, uma molécula deverá perder a sua energia por processos fotoquímicos ou fotofísicos.

Os processos fotofísicos de desativação podem ser não-radiativos ou radiativos, e apresentam-se, de forma simplificada, no Diagrama de Jablonski (figura 1).

Os processos não-radiativos (sem emissão de luz) distribuem-se em conversão interna (CI) e cruzamento intersistema (CIS). No primeiro, ocorre a transição para um estado de menor energia de mesma multiplicidade. Já no segundo, a transição é feita entre estados isoenergéticos de multiplicidade diferente, sendo “proibido” e caracterizado pela constante k_{cis} . ($\sim 10^{-10} - 10^{-8}$ s). Outros processos também podem ser responsáveis pela desexcitação não-radiativa da molécula, tais como: transferência de energia, formação de excímero, interações com solventes, dentre outros.²

Os processos radiativos são aqueles que envolvem a emissão de luz, como a fluorescência e a fosforescência. A primeira é uma transição que ocorre normalmente a partir do estado excitado singlete (S_1) e não envolve mudança de multiplicidade de spin, enquanto a segunda, um processo que envolve mudança de multiplicidade de spin, proibida, normalmente ocorre a partir do estado triplete (T_1), podendo ser observada em meios rígidos, como em solventes orgânicos a baixa temperatura.

Fluorescência e fosforescência são casos particulares de luminescência.

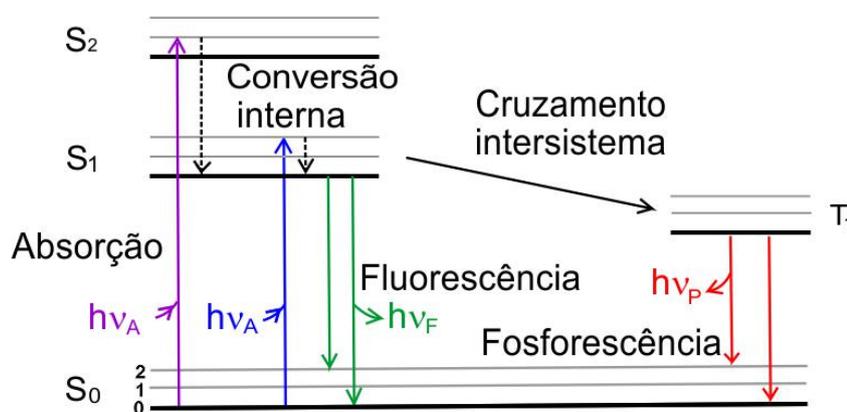


Figura 1. Diagrama de Jablonski traduzido do livro “Principles of Fluorescence Spectroscopy”, de Joseph R. Lakowicz.

A emissão da fluorescência pode ser visualizada através de um espectro de emissão, que, em alguns casos, é a imagem especular da primeira banda do espectro de absorção da molécula deslocada para um nível maior de energia, deslocamento esse chamado de deslocamento de Stokes, $\Delta\bar{\nu}$. Ele é explicado pela perda de energia por relaxação até o menor nível de energia do estado excitado S_1 , devido à proximidade entre os níveis vibracionais de maior energia.

A eficiência de fluorescência é medida através da determinação do rendimento quântico de fluorescência (Φ_F), que é a razão da constante de velocidade de fluorescência (k_F) pelo total das constantes de todos os processos de desexcitação (k_{CI} , k_{CIS} , k_P ,...) (equação 1).

$$\Phi_F = \frac{k_F}{k_F + k_{CI} + k_{CIS} + k_P} \quad \text{Equação 1}$$

Estes caminhos de desexcitação podem competir com a emissão de fluorescência se eles ocorrem numa escala temporal semelhante.

A emissão de fluorescência envolve a transição eletrônica entre estados de mesma multiplicidade, o que torna esse processo mais rápido que a fosforescência. O tempo de vida de fluorescência (τ_F) de uma amostra em geral é da ordem de nanossegundos e pode ser determinado pela espectroscopia de fluorescência resolvida no tempo, através do decaimento das moléculas do estado excitado em função do tempo.

O tempo de vida de fluorescência é uma característica de cada molécula fluorescente e, por isso, pode ser usado para caracterizar a amostra. Processos adicionais como Transferência Ressonante de Energia por Fluorescência (do inglês, FRET), supressão, transferência de carga, dinâmica de solvatação ou rotação molecular, similarmente, causam um efeito na cinética de decaimento. Mudanças no tempo de vida podem, portanto, ser usadas para reter informações sobre o ambiente químico local ou para acompanhar mecanismos de reação.³

Medidas de tempo de vida de fluorescência possuem um vasto conjunto de possíveis aplicações⁴⁻⁵, dependendo de como as informações de tempo de vida são interpretadas, a exemplo da(o):

- Identificação ou separação de espécies pelo seu tempo de vida de fluorescência;
- Estudo do enovelamento de proteínas ou caminhos de sinalização;
- Detecção de oxigênio singlete para terapia fotodinâmica;
- Identificação de diferentes confôrmeros em macromoléculas;

- Distinção entre difusão e formação de complexos com fluoróforos no estado fundamental em processos de supressão;
- Estudo da rigidez de membranas ou interações enzima/substrato.

As características da fluorescência (espectro, rendimento quântico, tempo de vida), são afetadas por qualquer interação do estado excitado da molécula com o ambiente próximo e, desta forma, podem prover informação sobre tal microambiente. Deve-se ressaltar que alguns processos no estado excitado podem levar a espécies fluorescentes cuja emissão podem sobrepor aquela da molécula inicialmente excitada. Tal emissão pode ser distinta da fluorescência “primária” decorrente da molécula excitada.

Diversos aspectos da fluorescência garantem o sucesso desta técnica como uma ferramenta investigativa poderosa de processos moleculares, como a sua alta sensibilidade, a especificidade das características da fluorescência devido ao microambiente da molécula emissora e a sua habilidade de prover informação temporal e espacial. Como consequência da forte influência do meio na emissão de fluorescência, moléculas fluorescentes são atualmente utilizadas como sondas para a investigação de uma grande variedade de sistemas físico-químicos, bioquímicos e biológicos.

A eficiência da luminescência de uma molécula, além do ambiente no qual a luminescência é medida, depende, majoritariamente, da estrutura da molécula envolvida. Ainda que seja difícil prever se uma molécula exibe fluorescência, algumas regras gerais⁶ podem ser estabelecidas, considerando, claro, que sempre há exceções a essas regras:

A natureza do estado excitado singlete de menor energia (S_1) é crítica na determinação do comportamento da luminescência da molécula porque tanto a fluorescência quanto o cruzamento intersistema ocorrem neste estado. Em moléculas orgânicas, as transições entre S_0 e S_1 podem envolver transições $\pi-\pi^*$ (estado excitado π,π^*) ou $n-\pi^*$ (estado excitado n,π^*). De modo análogo, o estado triplete (T_1) pode ser um estado excitado π,π^* ou n,π^* .

Normalmente, a fluorescência é mais eficiente quando envolve estados π,π^* porque a probabilidade da transição é maior (ex. ϵ , k_A e k_F altos e τ_F pequeno). Para

estados n, π^* , a probabilidade de transição é menor devido às distintas formas e intensidades das funções de onda Ψ_n e Ψ_{π^*} , tornando, assim, a fluorescência menos favorável. Entretanto, neste caso, a taxa de cruzamento intersistema é comumente ampliada uma vez que a diferença de energia entre o estado excitado singlete e triplete é menor e o grau de acoplamento spin-órbita é maior. Isso resulta em rendimentos quânticos de fosforescência maiores. A taxa de cruzamento intersistema é geralmente 1000 vezes mais rápida entre estados de origens eletrônicas diferentes ($S_1(n, \pi^*) \rightarrow T_1(\pi, \pi^*)$ ou $S_1(\pi, \pi^*) \rightarrow T_1(n, \pi^*)$)¹. Fosforescência de um estado triplete n, π^* tende a ter tempo de vida mais curto do que um estado triplete π, π^* .

a. Efeitos estruturais

Luminescência geralmente não é observada em hidrocarbonetos saturados, já que eles não possuem elétrons π nem n , sendo raramente observada uma baixa fluorescência no UV de vácuo devido às transições $\sigma-\sigma^*$. Em hidrocarbonetos não aromáticos, ainda que estejam altamente conjugados, como no caso do β -caroteno, a fluorescência não ocorre.⁷

Vários hidrocarbonetos aromáticos intensamente fluorescentes possuem essa propriedade emissiva por, além de outros fatores, apresentarem um estado singlete $\pi-\pi^*$ de baixa energia, a exemplo do antraceno.⁸ Nesse sentido, sem átomos para prover elétrons n ou grupos substituintes que favoreçam o cruzamento intersistema, a fosforescência é pouco provável. Porém, na presença de grupos carbonila ou heteroátomos como nitrogênio (ex. pirimidina, pirazina) em moléculas aromáticas, a fosforescência é normalmente favorável devido à possibilidade de transições $n-\pi^*$. O aumento na taxa de cruzamento intersistema geralmente reduz as intensidades de fluorescência. Fluorescências intensas são observadas para algumas moléculas heterocíclicas (cumarinas, rodaminas, fluoresceínas, etc¹) porque o estado π, π^* é menor em energia do que o estado n, π^* .

A introdução de substituintes na molécula pode modificar a fluorescência e, com isso, pode deslocar o espectro de fluorescência, alterar o rendimento quântico de fluorescência da amostra e seu tempo de vida.

Substituintes ligados a anéis aromáticos podem influenciar dramaticamente as eficiências quânticas e comprimentos de onda da luminescência molecular. Os grupos

frequentemente influenciam a natureza do estado excitado de menor energia ($n-\pi^*$ ou $\pi-\pi^*$).

Em geral, grupos doadores de elétron (grupos orientadores em orto-para), como $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$ e $-\text{NR}_2$, induzem um aumento no coeficiente de absorção molar e na intensidade de fluorescência, além de causar um deslocamento em ambos espectros de absorção e fluorescência. Além do mais, estes espectros são largos e normalmente sem estrutura comparados aos hidrocarbonetos aromáticos (ex. 1- e 2-naftol⁹ comparado ao naftaleno¹⁰). A presença de pares de elétrons isolados em átomos de oxigênio e nitrogênio não mudam a natureza $\pi-\pi^*$ das transições da molécula. Estes pares isolados estão envolvidos diretamente na ligação π com o sistema aromático, em contraste com os pares eletrônicos isolados de substituintes carbonílicos ou nitrogênios heterocíclicos.

As propriedades de fluorescência de compostos aromáticos carbonilados são complexas e geralmente difíceis de serem previstas. Muitos aldeídos e cetonas aromáticas (ex. benzofenona, antrona, 1- e 2-naftaldeído) tem um estado excitado n,π^* de menor energia e, por isso, exibem baixos rendimentos quânticos de fluorescência.¹¹⁻¹³

O efeito de substituintes haletos é especificamente denominada de efeito do átomo pesado interno. Átomos pesados perturbam os spins do elétron e aumentam a mistura dos estados, provocando o aumento das taxas de cruzamento intersistema e, conseqüentemente, uma redução da eficiência da fluorescência (ex: Φ_F do naftaleno é 0.55, enquanto do 1-cloronaftaleno é 0.058 e do 1-iodonaftaleno é <0.0005).¹⁴

Há, frequentemente, um aumento em Φ_F , um decréscimo em Φ_P e um deslocamento batocrômico nas bandas de emissão com o aumento do tamanho do sistema anelar e a extensão da conjugação. Para um dado número de anéis aromáticos, as moléculas de anéis lineares geralmente fluorescem em comprimentos de onda maiores que as moléculas não-lineares correspondentes. Além disso, a luminescência é favorecida em moléculas com estruturas rígidas planares. Estas características aumentam a interação e a conjugação do sistema π . A fluoresceína, por exemplo, é muito fluorescente¹⁵, enquanto a fenolftaleína é não-fluorescente. A única diferença é a ponte de oxigênio que força a planaridade. Enquanto os grupos aril estão separados por um grupo alqueno, o isômero *trans* mais planar é usualmente

mais fluorescente que o isômero *cis* não-planar. A não-planaridade forçada por impedimento estérico é também manifestada pela menor eficiência quântica de fluorescência do hexametilbenzeno em relação aos benzenos menos substituídos.¹⁶

b. Efeitos do ambiente

Fatores ambientais como temperatura, solvente, pH e a presença de outras espécies podem afetar profundamente as características de luminescência de uma determinada molécula. Esses fatores podem afetar os coeficientes de velocidade de luminescência e desativação não-radiativa ou a natureza do estado excitado de menor energia.

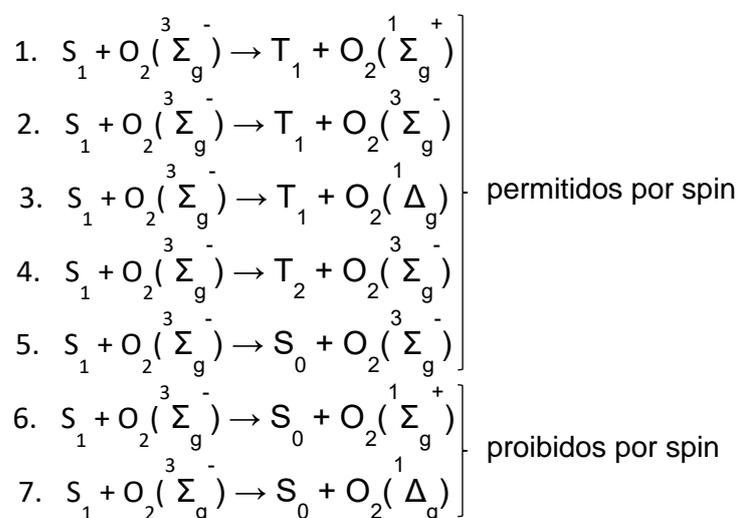
Efeitos da temperatura: a influência da temperatura na emissão de um composto é complexa, e depende de vários fatores, como a natureza e posição dos substituintes da molécula. Mas, de uma maneira geral, pode estar associada à mudança de viscosidade do meio. O aumento da temperatura leva a uma redução da viscosidade do solvente e, conseqüentemente, a um aumento da velocidade da supressão dinâmica, levando assim a uma redução da eficiência de emissão.

Efeitos do solvente: a viscosidade, polaridade e as características das ligações hidrogênio do solvente podem afetar significativamente as características de luminescência. Em alguns casos, as eficiências de luminescência aumentam com a viscosidade do solvente devido à redução da taxa de colisões bimoleculares e velocidade da supressão dinâmica. A polaridade do solvente e as características das ligações hidrogênio são críticas porque elas afetam a natureza do estado excitado. Há frequentemente uma rápida (10^{-11} a 10^{-12} s) reorientação das moléculas do solvente ao redor das espécies excitadas que ocorre antes da emissão do fóton. Logo, as energias do estado excitado durante a emissão e do estado fundamental imediatamente após a emissão podem ser diferentes do que eram no momento da absorção. A interação do fluoróforo com o solvente normalmente é maior em solventes polares, uma vez que em geral o estado excitado da molécula apresenta um momento dipolo maior quando comparada ao seu estado fundamental.

Efeitos do pH: o pH de soluções em solventes próticos pode ser um fator crítico em moléculas aromáticas com grupos funcionais ácidos ou básicos (ex.: fenóis, aminas). Em alguns casos, somente a forma protonada ou desprotonada do ácido ou da base

pode ser fluorescente. Por exemplo, muitos fenóis são fluorescentes somente na sua forma não-ionizada. A fluorescência de compostos contendo aminas pode diminuir em soluções ácidas mediante a formação de -NH_3^+ , que retira elétrons do sistema anelar. O pK_a do estado excitado poder ser de 4 a 9 vezes menor que o do estado fundamental. Por exemplo, o pK_a do estado fundamental do 2-naftol é 9.5, enquanto o pK_a do estado excitado é 3.1. Diferentes espectros de excitação e emissão de fluorescência podem ser observados para 2-naftol e o ânion 2-naftolato. Fluorescência da forma desprotonada é observada em pH's bem menores que 9.5 porque, após a excitação do 2-naftol, uma rápida desprotonação da forma aniônica ocorre antes da emissão.

Efeito da presença de oxigênio: é conhecido que a presença de algumas substâncias no meio é capaz de suprimir a fluorescência, através da transferência de prótons, elétrons e energia. Esse processo pode ocorrer quando o supressor está presente em grande quantidade, favorecendo o encontro com a molécula excitada.



Esquema 1

A presença de oxigênio molecular no meio, por exemplo, é bem conhecida por ser um supressor de fluorescência, afetando tanto o rendimento quântico quanto o tempo de vida.^{5, 17-18} Sua supressão ocorre através da colisão e é controlada por difusão, sendo capaz de difundir por solventes de diversas polaridades por se tratar de uma pequena molécula apolar. Dessa forma, a supressão pelo oxigênio será maior tanto quanto for a capacidade de encontro com a molécula no estado excitado. Tal

encontro é favorecido, por exemplo, em fluoróforos com maiores tempos de vida e também em meios com baixa viscosidade. Entretanto, decaimentos envolvendo cruzamento intersistema são dominantes sobre aqueles envolvendo conversão interna. Em moléculas contendo uma diferença de energia S_1-T_1 maior que 94 kJ mol^{-1} , como o rubreno, perileno e uma série de derivados de antraceno, o processo 3 ocorre mais significativamente.¹⁹ Nenhuma evidência foi obtida para o processo 1, que requereria uma diferença de energia S_1-T_1 maior que 157 kJ mol^{-1} , que normalmente não é observada. Por conseguinte, um alto cruzamento intersistema, levando à formação de T_1 e $O_2(\Sigma_g^-)$ é provavelmente o caminho predominante de desativação de S_1 por O_2 na maioria dos casos. Os processos 6 e 7 são previamente descartados porque, na ausência de interações de transferência de carga, processos proibidos por spin, ainda que com uma conversão interna alta, não podem competir eficientemente com um alto cruzamento intersistema, seja pela alta diferença de energia entre os estados (processo 5), seja pela proibição por spin (processos 6 e 7).

1.2. Fenantrolinas

Ainda que o termo “fenantrolina” seja ocasionalmente considerado incluindo todos os diazafenantrenos, é mais comum, atualmente, aplicá-lo somente aos diazafenantrenos contendo um átomo de nitrogênio numa posição periférica em cada um dos dois anéis exteriores do fenantreno. As fenantrolinas mais comuns, os isômeros 1,7-, 1,10- e 4,7-, são frequentemente conhecidas como m-, o-, e p-fenantrolina, respectivamente, a nomenclatura referente às suas sínteses originais das fenilenodiaminas correspondentes.²⁰

À parte do isolamento da 1,10-fenantrolina do petróleo bruto,²¹ as fenantrolinas não são conhecidas por serem encontradas na natureza. Há muitos exemplos de uso analítico da 1,10-fenantrolina e seus derivados por serem um clássico ligante quelante bidentado com diferentes sítios de coordenação, formando complexos metálicos de transição de um ligante do tipo N_2 , e o seus derivados exercem um papel importante no desenvolvimento da química de coordenação assim como nos esqueletos/estruturas moleculares de conjuntos supramoleculares,²²⁻²⁴ interruptores moleculares²⁵⁻²⁶ e nucleases artificiais (DNA, moléculas que realizem clivagem).²⁷⁻³¹

Entre as várias classes de moléculas estudadas devido às suas propriedades fotofísicas e fotoquímicas, piridinas fundidas e seus derivados são umas das mais largamente investigadas, com a 1,10-fenantrolina sendo um dos maiores exemplos. Tanto na forma livre quanto na forma de complexos metálicos, compostos contendo 1,10-fenantrolina encontram aplicações em diversos campos como na separação e detecção de metais pesados,³² luminescência,³³ fotocatalise,³⁴ dispositivos eletroquímicos,³⁵ terapia fotodinâmica,³⁶ produção de energia solar,³⁷ entre outros.

A fenantrolina também forma complexos muito estáveis com metais de transição, que podem apresentar propriedades eletroquímicas e fotoquímicas interessantes. Complexos de Ru(II), por exemplo, apresentam longos tempos de vida do estado excitado e tem sido propostos como corantes para células solares e sensores ópticos.³⁸⁻⁴⁰

Nas últimas décadas, a classe química de compostos de 1,10-fenantrolina tem sido extensamente utilizada por apresentar uma afortunada combinação de propriedades estruturais e químicas, como rigidez, planaridade, aromaticidade, basicidade e capacidade quelante.⁴¹ A sua rigidez a torna, entropicamente, uma molécula quelante melhor que a 2,2'-bipiridina mais comum e tem sido explorada para criar uma variedade de complexos mononucleares simples geometricamente distintos. Comparada ao seu análogo 2-2'-bipiridina, que apresenta rotação livre ao redor do eixo de ligação, permitindo a separação dos dois nitrogênios, a 1,10-fenantrolina possuiu uma geometria mais rígida com os seus três anéis aromáticos substancialmente coplanares e os dois átomos nitrogênios em justaposição. Esta propriedade é refletida nas características espectrais de absorção e emissão na região do ultra-violeta. Esta molécula é caracterizada por um fraco rendimento quântico de fluorescência ($\Phi_F = 0,0087$) e um curto tempo de vida singlete ($\tau < 1$ ns) em solução de DCM à temperatura ambiente. A 77 K, uma banda de fosforescência intensa, relacionada à desativação do estado tripleto de menor energia, é também detectado ($\lambda_{\text{máx}} = 489$ nm, $\tau = 1.1$ s).⁴²

A 1,10-fenantrolina exhibe estados excitados singlete $\pi-\pi^*$ e $n-\pi^*$ próximos em energia e a emissão origina-se principalmente do primeiro. Estados excitados $n-\pi^*$ frequentemente decaem via caminhos não-radiativos e são usualmente caracterizados por rendimentos quânticos de emissão quase que inexistentes.

Portanto, uma estratégia efetiva para aumentar a eficiência de emissão da 1,10-fenantrolina é pelo aumento da diferença de energia entre os níveis $\pi-\pi^*$ e $n-\pi^*$, pela funcionalização de várias posições do anel, uma abordagem ainda em desenvolvimento, além da incorporação em polímeros ou complexação de derivados com íons de metais de transição e lantanídeos.

Em tempos recentes, aproveitando-se da vantagem do então chamado efeito *template*, derivados de 1,10-fenantrolina permitiram o desenvolvimento de estratégias sintéticas que tem rendido arquiteturas moleculares fascinantes como catenanos, rotaxanos e nós, originalmente desenvolvidos por Sauvage, Dietrich-Buchecker e co-trabalhadores.⁴³ Isto a torna um material inicial extremamente versátil para a síntese orgânica, inorgânica e química supramolecular. Notavelmente, algum destes sistemas podem ser engendrados para trabalhar como máquinas a nível molecular. Outra propriedade importante da 1,10-fenantrolina está conectado à sua estrutura planar, que instiga ligações com o DNA ou RNA via intercalação ou encaixe.⁴⁴

Derivados de fenantrolina tem sido produzidos de forma a prover produtos químicos utilizados para distintos propósitos, como herbicidas, sondas analíticas e fármacos.⁴¹ Desde a revisão em 1978 de Summers⁴⁵, distintos produtos naturais, incorporando este núcleo heterocíclico, tem sido isolados, sendo vários deles portadores de propriedades anti-câncer interessantes.⁴⁶ Em alguns casos, eles também são empregados na otimização do transporte de cargas elétricas em diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs, do inglês “organic light emitting diodes”), a exemplo da batocuproína (2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina).⁴⁷

Neste sentido, este trabalho visa a elucidação do comportamento fotofísico de uma série de derivados de 1,10-fenantrolina, especificamente as 2-*N*-aril-1,10-fenantrolinas, perante solventes de diferentes polaridades.

2. Objetivos

2.1. Geral

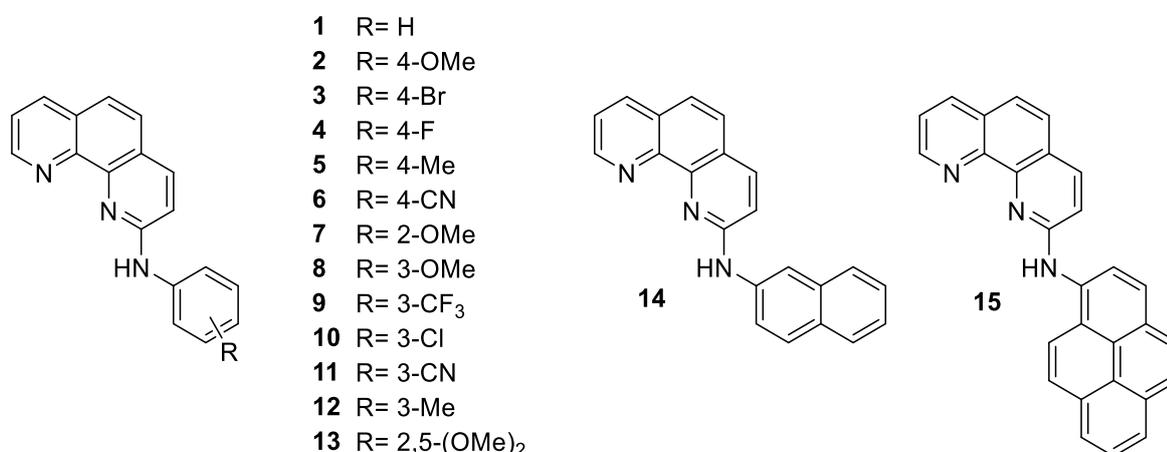
Investigar o efeito do solvente nas propriedades fotofísicas de uma série de derivados de 2-*N*-aril-1,10-fenantrolina (Esquema 1).

2.2. Específicos

(a) Registrar os espectros e determinar o coeficiente de absorvidade molar das bandas de absorção na região do ultravioleta-visível.

(b) Registrar os espectros de emissão e excitação dos derivados de fenantrolina em diferentes solventes.

(c) Determinar os rendimentos quânticos e os tempos de vida de fluorescência dos derivados de fenantrolina em diferentes solventes.



Esquema 2

3. Materiais e Métodos

3.1. Reagentes e solventes

Os 15 derivados de fenantrolina foram previamente sintetizados e caracterizados por ponto de fusão, infravermelho, RMN ¹H, RMN ¹³C e espectrometria de massas, pelo Dr. Ramon Borges da Silva do laboratório de síntese orgânica do professor Simon Garden, do Instituto de Química da UFRJ. A metodologia sintética proposta para a preparação dos novos derivados 2-*N*-aril-1,10-fenantrolinas inéditos, de **1** a **14**, foi baseada na seguinte rota (figura 2):

- I. Substituição nucleofílica bimolecular da 1,10-fenantrolina com iodometano;
- II. Oxidação do sal da 1,10-fenantrolina com hidróxido de sódio e ferricianeto de potássio (III), para formar a 1,10-fenantrolinona;
- III. Substituição nucleofílica aromática da 1,10-fenantrolinona com cloreto de fosforila;
- IV. Fusão da 2-cloro-1,10-fenantrolina com as anilinas correspondentes para formar os novos derivados.

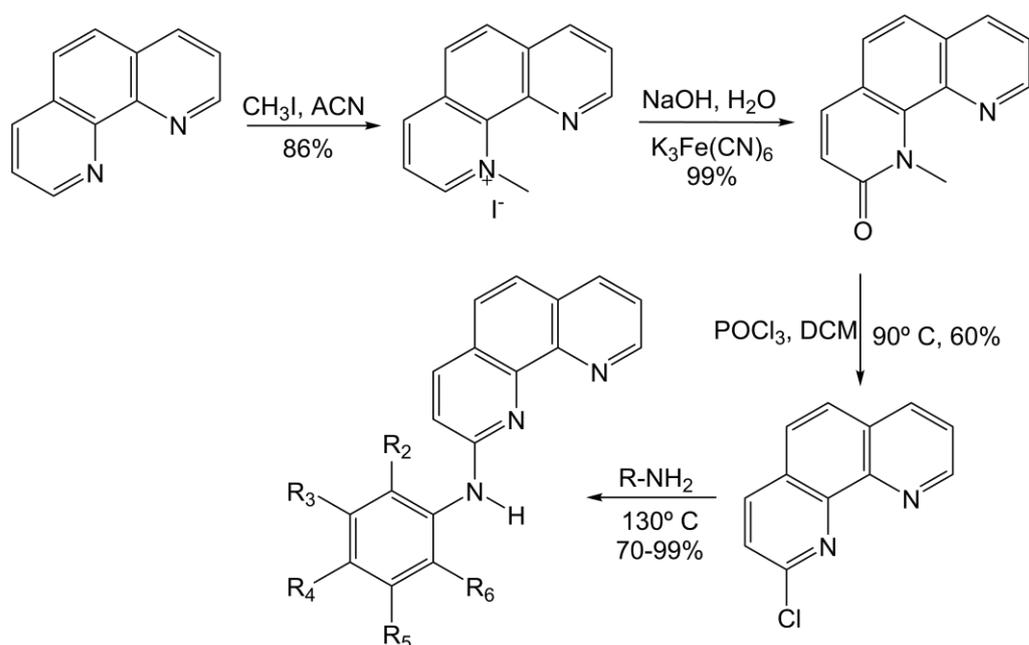


Figura 2. Rota sintética de obtenção das 2-N-aryl-1,10-fenantrolinas.

No entanto, na síntese de **15**, foi necessária a preparação prévia do 1-aminopireno da etapa III (figura 3):

- I. Nitração do pireno utilizando anidrido acético e ácido nítrico;
- II. Redução do 1-nitropireno utilizando hidrazina hidratada e paládio em carbono como catalisador;
- III. Substituição nucleofílica aromática do 1-aminopireno com a 2-clorofenantrolina para formar a 2-N-pireno-1,10-fenantrolina.

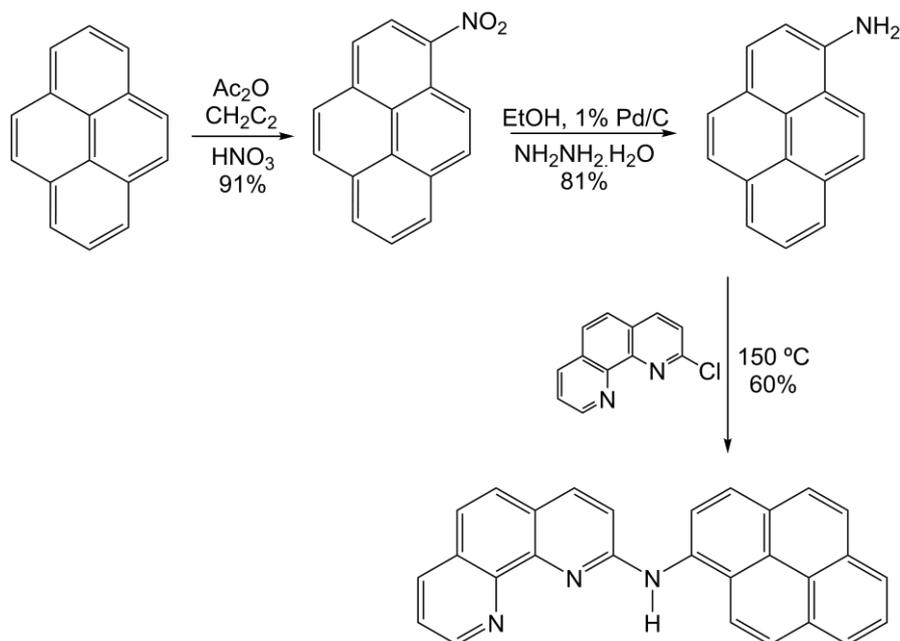


Figura 3. Rota sintética de obtenção da 2-*N*-pireno-1,10-fenantrolina.

Os solventes envolvidos nas análises espectroscópicas, todos de grau espectroscópico, foram adquiridos da TEDIA ou Sigma-Aldrich e utilizados como recebidos.

3.2. Espectroscopia no UV-Visível

Foram registrados espectros UV-Vis das fenantrolinas em acetonitrila (ACN) e diclorometano (DCM). Estes experimentos foram realizados em um espectrofotômetro UV-Vis da Shimadzu, modelo UV-2450, na região de 200-400 nm, com soluções de concentração molar de aproximadamente 10^{-5} mol L^{-1} . Os coeficientes de absorvidade molar (ϵ) foram determinados nos solventes anteriormente citados através de soluções estoque que foram subsequentemente diluídas. As diluições foram realizadas de modo que o intervalo de absorção estivesse entre 0 e 1 ($\sim 10^{-5}$ a 10^{-6} mol \cdot L^{-1}) no comprimento de onda máximo. O valor de ϵ foi obtido através da relação linear entre a absorção e a concentração molar da solução da Lei de Lambert-Beer (equação 2):

$$A = \epsilon bc \quad \text{Equação 2}$$

Onde **A** é a absorvância (u.a.) da solução da amostra, ϵ é a absorvidade molar (em $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), **b** é o caminho óptico (em cm) e **c** é a concentração molar da amostra.

3.3. Espectroscopia de fluorescência do estado estacionário

Foram registrados espectros de emissão ($\lambda_{exc} = 338$ nm; faixa de análise de emissão 358-650 nm) e excitação dos derivados de fenantrolina em ACN e DCM usando um espectrofluorímetro Edinburgh Instruments FS920 com lâmpada de xenônio (Xe900, 450W) e monocromador TMS.

A determinação do rendimento quântico de fluorescência dos compostos foi realizada utilizando o método comparativo de Williams⁴⁸, onde é feita a comparação da eficiência de fluorescência da amostra com um padrão de rendimento quântico conhecido, nas mesmas condições instrumentais. O 9,10-difenilantraceno ($\Phi_F = 0,9$ em cicloexano)⁴⁹ foi selecionado como padrão por apresentar uma banda de absorção igualmente presente nos espectros de absorção registrados das fenantrolinas e emitir na mesma região das mesmas, além da sua disponibilidade no laboratório para pronto uso.

Cada fenantrolina analisada foi diluída em ACN e DCM, de modo a serem obtidas cinco soluções de absorções diferentes, variando de 0,02 a 0,1 no comprimento de onda de excitação. Estas soluções foram saturadas com argônio por 15 minutos e, por fim, tiveram os seus espectros de fluorescência registrados. A partir destes espectros, foi gerado um gráfico de *intensidade de fluorescência integrada vs absorvância*. O mesmo procedimento foi realizado com o padrão utilizando cicloexano como solvente. Tanto padrão quanto amostra foram analisados nas mesmas condições: comprimento de onda de excitação, absorvância, área de emissão e configurações instrumentais. O rendimento quântico de fluorescência foi calculado pela equação 3:

$$\Phi_X = \Phi_{padr\tilde{a}o} \cdot \frac{Grad_x}{Grad_{padr\tilde{a}o}} \cdot \left(\frac{\eta_x}{\eta_{padr\tilde{a}o}} \right)^2 \quad \text{Equação 3}$$

Onde os subscritos *padrão* e *X* denotam o padrão e amostra, respectivamente, Φ_F é o rendimento quântico de fluorescência, *Grad* é o gradiente da curva de intensidade de fluorescência integrada vs absorvância e η é o índice de refração do solvente.

Tabela 1. Índices de refração (a 20 °C) dos solventes utilizados neste trabalho.¹

Solvente	Índice de refração (η_D)
ACN	1,344
Cicloexano	1,426
DCM	1,424
THF	1,407
Tolueno	1,497

3.4. Espectroscopia de fluorescência resolvida no tempo

Os tempos de vida de fluorescência das fenantrolinas foram determinados em ACN e DCM. Os perfis de decaimento de fluorescência de soluções saturadas com ar e desoxigenadas com argônio por 15 minutos foram registrados em um espectrofluorímetro Edinburgh Instruments LifeSpecII acoplado a um diodo emissor de luz em 335 nm pulsado em picossegundos da Edinburgh Instruments modelo EPLED-340/355 nm. As contagens de intensidade de luz, todas acumuladas por 10 min, foram determinados no λ_{em} máximo de cada fenantrolina, determinando o tempo de vida através da equação 4:

$$I(\lambda, t) = \alpha(\lambda)e^{-\frac{t}{\tau(\lambda)}} \quad \text{Equação 4}$$

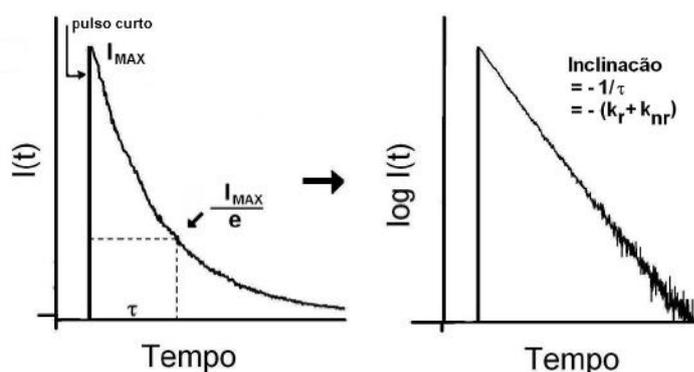


Figura 4. Descrição esquemática de uma curva de decaimento de fluorescência utilizando o método por pulso.²

Onde I é a intensidade de decaimento em um determinado comprimento de onda, α representa um fator pré-exponencial, t é um parâmetro temporal e τ é o tempo de vida. O software FAST permitiu o ajuste do espectro de decaimento e forneceu os tempos de vida de fluorescência.

4. Resultados e Discussão

4.1. Espectroscopia UV-Visível

A espectroscopia UV-Visível registra o perfil da transição eletrônica do estado fundamental S_0 para um estado eletronicamente excitado S_n , mediante a absorção de fótons nesta região do espectro eletrônico.

Os espectros dos derivados da 2-*N*-aril-1,10-fenantrolina empregados neste estudo foram registrados em soluções diluídas (na ordem de 10^{-5} mol L⁻¹) usando diclorometano (DCM) e acetonitrila (ACN) em temperatura ambiente. De uma maneira geral, todos os espectros exibiram bandas intensas de absorção em comprimentos de onda baixos, na região entre 210-300 nm, e uma banda menos intensa em comprimentos de onda ligeiramente maiores, na região entre 320-400 nm. Para o derivado **8** (3-OMe) em ACN, por exemplo, a banda mais intensa é em 215 nm com $\epsilon = 3,31 \cdot 10^4$ L mol⁻¹ cm⁻¹ e a menos intensa é em 380 nm com $\epsilon = 2,57 \cdot 10^3$ L mol⁻¹ cm⁻¹. A figura 5 mostra um exemplo representativo para o composto **1** em ACN e DCM. Não foi observado um efeito solvatocrômico significativo para as bandas de maior comprimento de onda, apesar de se notar um deslocamento batocrômico nas mesmas. Efeitos maiores foram observados para os derivados de fenantrolina **3**, **4** e **9**, cujos espectros foram ilustrados nas figuras 6, 7 e 8, respectivamente. A tabela 2 mostra os valores dos máximos de absorção para a série de compostos com seus respectivos ϵ em ACN e DCM. Os espectros UV-Vis das outras amostras em ACN e em DCM encontram-se no material suplementar.

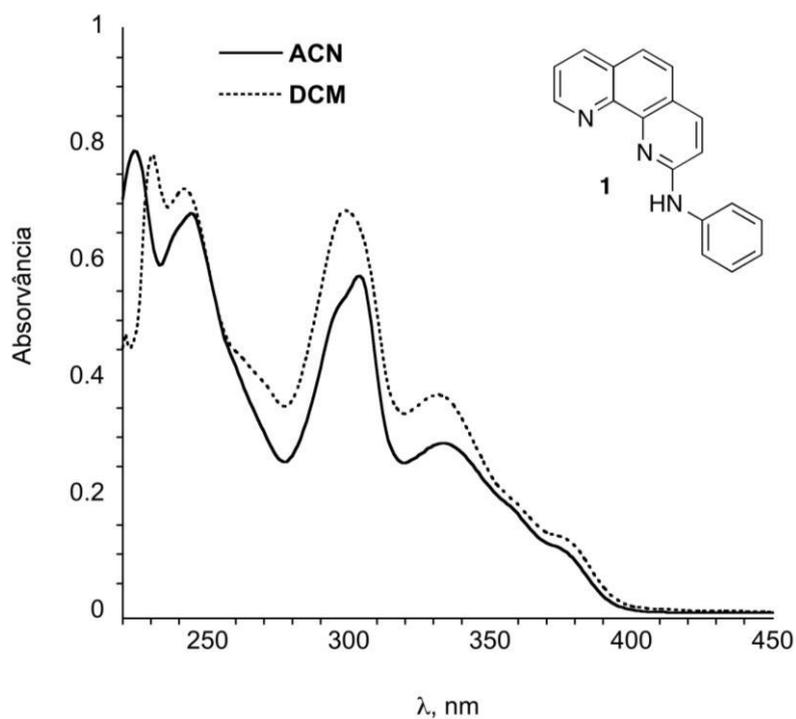


Figura 5. Espectros UV-Vis da **1** em ACN (—) e DCM (· · ·).

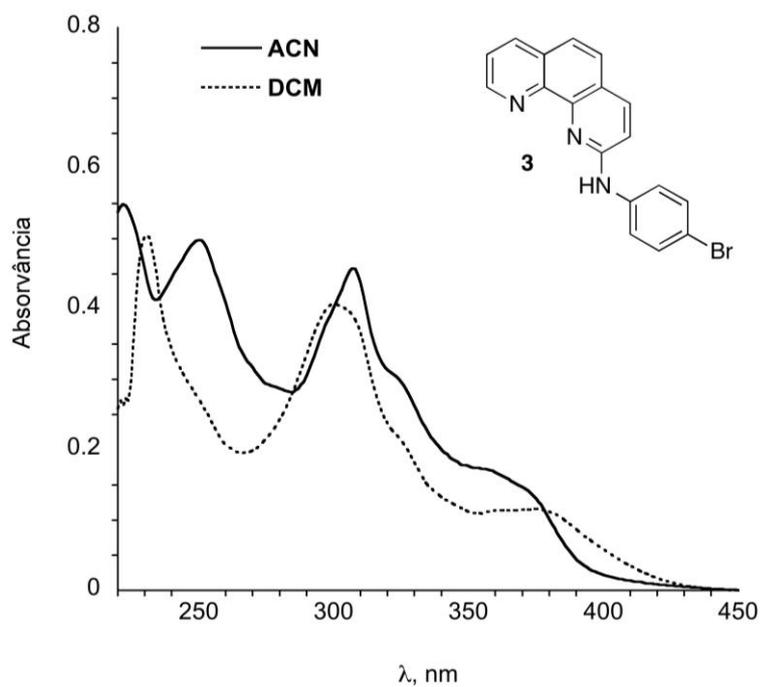


Figura 6. Espectros UV-Vis da **3** em ACN (—) e DCM (· · ·).

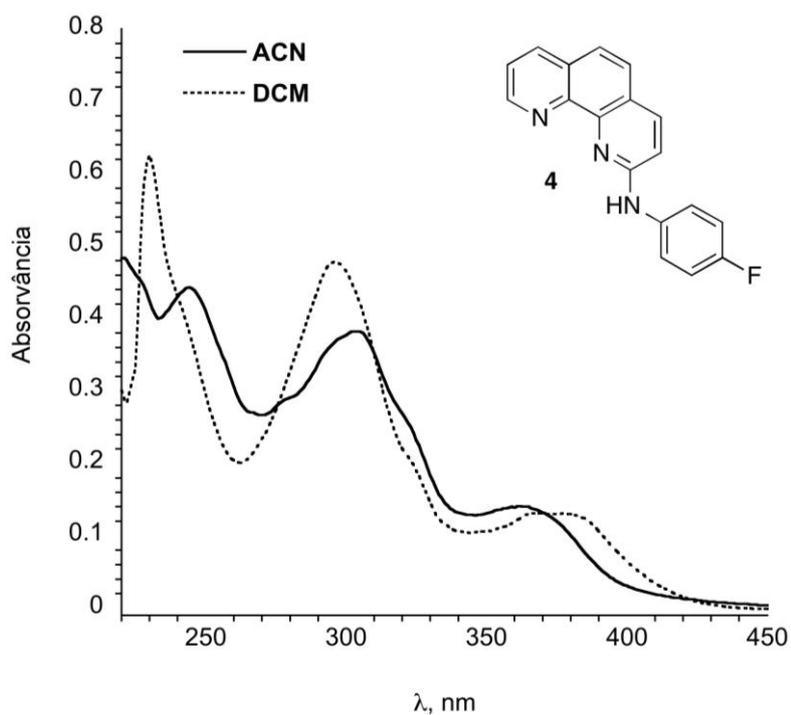


Figura 7. Espectros UV-Vis da **4** em ACN (—) e DCM (· · ·).

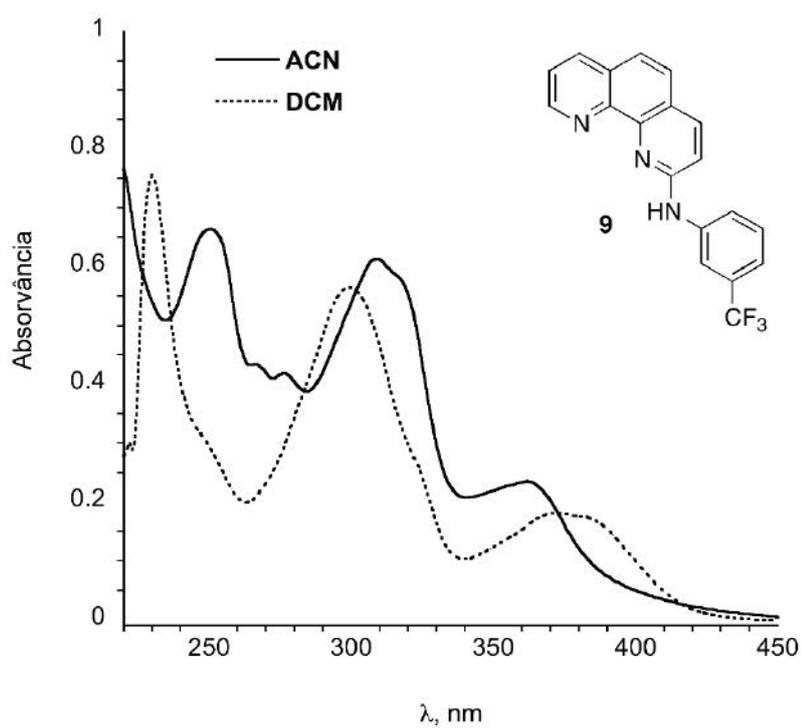


Figura 8. Espectros UV-Vis da **9** em ACN (—) e DCM (· · ·).

As figuras 9 e 10 mostram como o substituinte no anel N-fenila afetam os espectros de absorção. Fica evidente um deslocamento significativo das bandas, dependendo da natureza e posição do substituinte. A figura 9 mostra o efeito de diferentes substituintes na posição *para* ao nitrogênio. Percebe-se um leve deslocamento da banda de menor energia para o vermelho, em relação ao composto sem substituinte, em especial para os substituintes doadores de densidade eletrônica [4-Br (**3**) e 4-F (**4**)]. Efeito oposto foi observado para o substituinte retirador de densidade eletrônica [4-CN (**6**)]. No caso dos substituintes na posição meta estes efeitos são bem menores, sendo apenas significativo para o composto **9** onde observa-se um deslocamento para o vermelho devido ao forte efeito retirador de elétrons do grupo 3-CF₃.

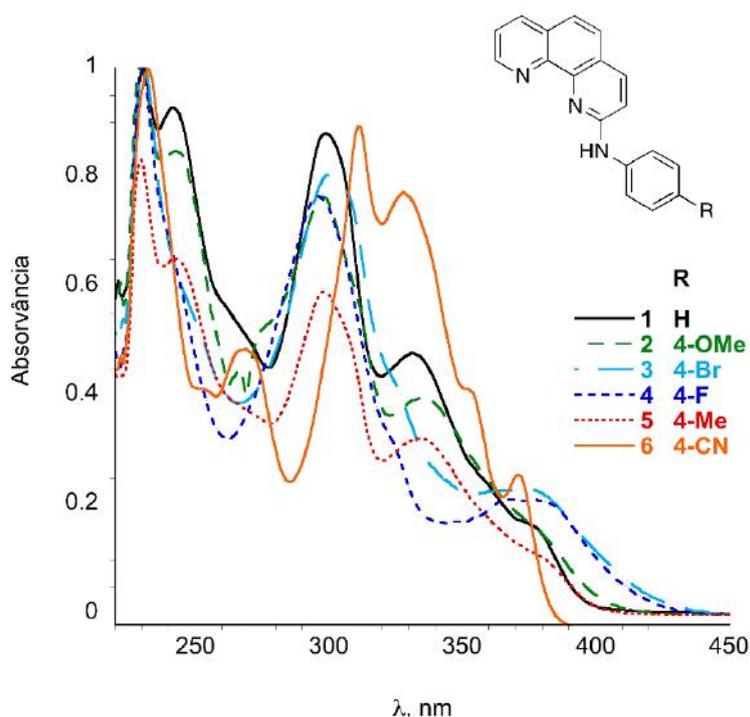


Figura 9. Efeito do substituinte na posição 4- no espectros UV-Vis normalizados dos derivados de fenantrolinas em DCM.

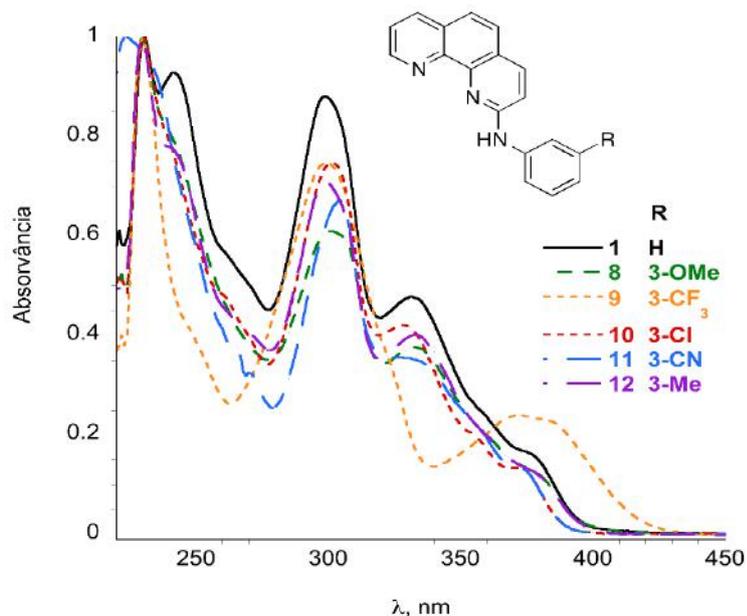


Figura 10. Efeito do substituinte na posição 3- no espectros UV-Vis normalizados em DCM.

A figura 11 compara os espectros UV-Vis dos compostos **1**, **14** e **15**. Fica claro neste caso como o aumento de densidade eletrônica do grupo pirenil desloca para o vermelho o espectro UV-Vis. Para mais, é possível observar, por comparação à literatura, como os grupos cromóforos são essenciais na definição do perfil do espectro, como no caso de **15**, cujo espectro é bem similar ao do 2-aminopireno⁵⁰ (figura 12), ainda que com menos estrutura vibracional

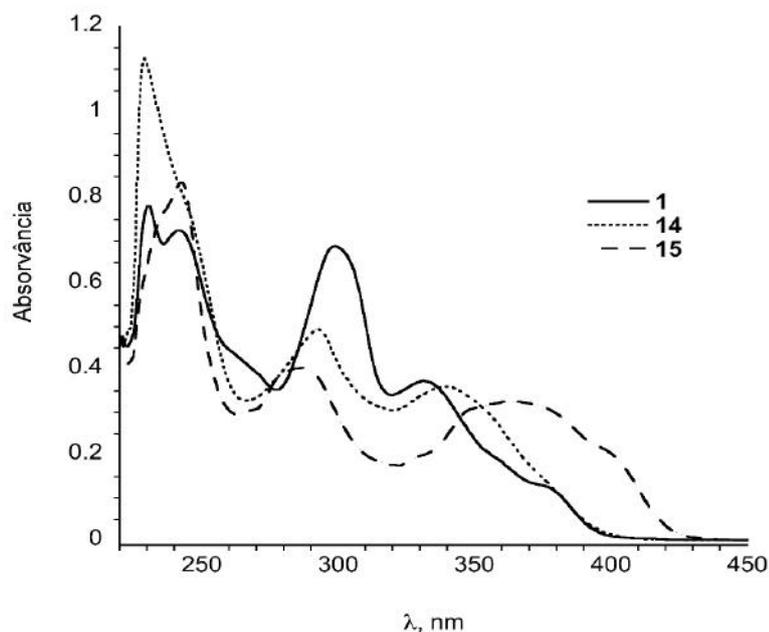


Figura 11. Comparação entre os espectros UV-Vis dos derivados de fenantrolina **1** (H), **14** (naftalenil) e **15** (pirenil) em DCM.

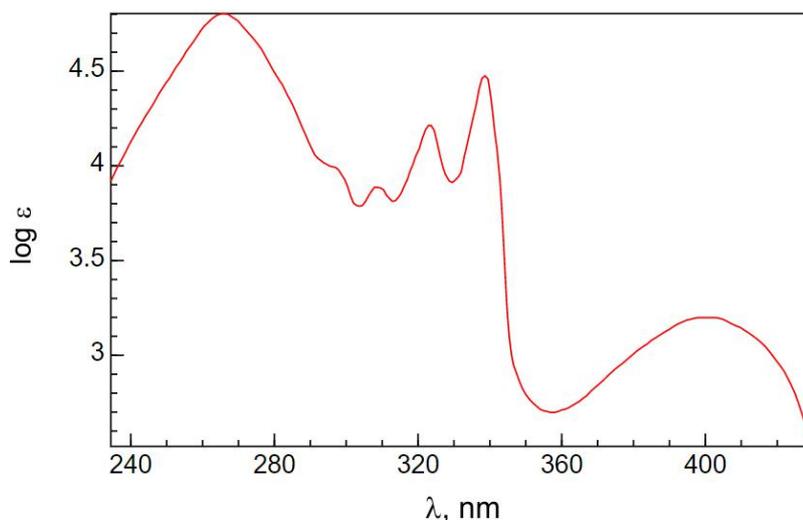


Figura 12. Espectro UV-Vis do 2-aminopireno.

4.2. Espectroscopia de fluorescência no estado estacionário

A espectroscopia de fluorescência no estado estacionário registra a emissão de fótons provenientes das transições eletrônicas do estado vibracional de menor energia de S_1 para o estado vibracional fundamental de S_0 (salvo exceções como o caso do azuleno⁵¹, cuja fluorescência provém de S_2). No espectro de emissão, o monocromador de excitação do fluorímetro é fixado em um comprimento de onda onde a molécula absorva (não necessariamente nos máximos de absorção) enquanto o monocromador de emissão é variado numa região do UV-Visível previamente delimitada. Já no espectro de excitação, cujo registro é sempre posterior ao de emissão, ocorre o inverso. O monocromador de emissão é fixado num comprimento de onda da região de emissão enquanto o monocromador de excitação é variado na região de absorção da molécula. Deste modo, é possível identificar quais bandas de absorção contribuem, e quanto, para a emissão identificada anteriormente.

A figura 13 mostra os espectros de absorção, emissão e excitação da **1** em DCM e a tabela 2 os comprimentos de onda máximo de emissão para todos os derivados estudados em DCM e ACN (soluções em concentrações na ordem de 10^{-5} mol L⁻¹). Estes compostos exibem emissão sem estruturas vibracionais na região de 350-650 nm. De uma maneira geral, a mudança de DCM para ACN leva a um deslocamento batocrômico da banda de emissão, ou seja, para maiores

comprimentos de onda (ver tabela 2). O material suplementar deste trabalho apresenta os espectros de absorção, emissão e excitação dos outros derivados estudados.

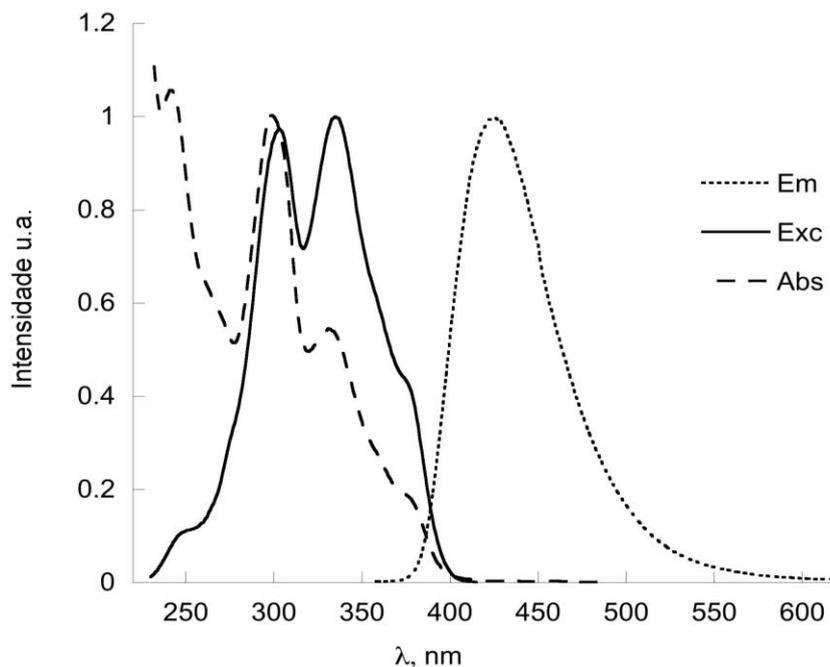


Figura 13. Espectros normalizados de absorção, emissão e excitação de **1** (H) em DCM.

A figura 14 mostra como os efeitos dos substituintes afetam os espectros de emissão dos derivados de fenantrolina. Percebe-se que, substituintes doadores de elétron, como aquele presente em **2** (4-OMe), provocam o deslocamento do espectro para comprimentos de onda maiores, enquanto substituintes retiradores de elétron, como aqueles presentes em **6** (4-CN), provocam o deslocamento do espectro para comprimentos de onda menores.

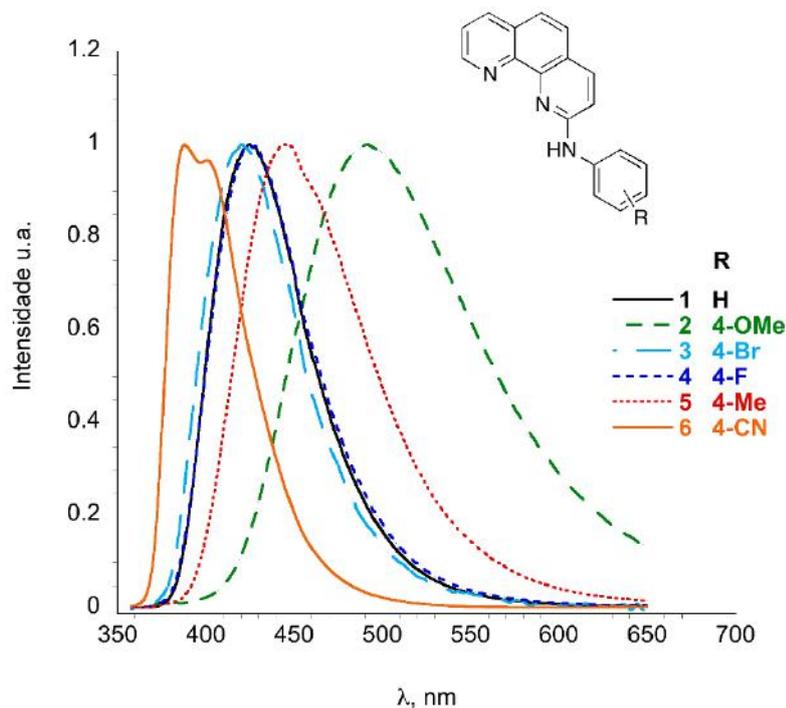


Figura 14. Efeito do substituinte na posição 4- nos espectros de emissão normalizados, dos derivados de fenantrolina em DCM.

Este efeito indutivo é explicado pela influência desses grupos no estado excitado de menor energia (π , π^*) da molécula. Grupos com maior caráter de doador de densidade eletrônica são os que mais estabilizam o estado excitado, deslocando o espectro para a região do vermelho, como $-\text{OMe}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$.⁵²

A estabilização do estado excitado por conjugação exocíclica, em relação ao estado fundamental, resulta em comprimentos de onda de fluorescência maiores, comparando-se com compostos aromáticos não substituídos. Substituintes que não conjugam apreciavelmente com o anel aromático, como no caso da **5** (4-Me), que atua via hiperconjugação, afetam o estado excitado em um grau muito menor que substituintes fortemente conjugados e, conseqüentemente, produzem deslocamentos espectrais consideravelmente menores. Efeitos similares são observados nos derivados de fenantrolina substituídos em meta, como observado na figura 15.

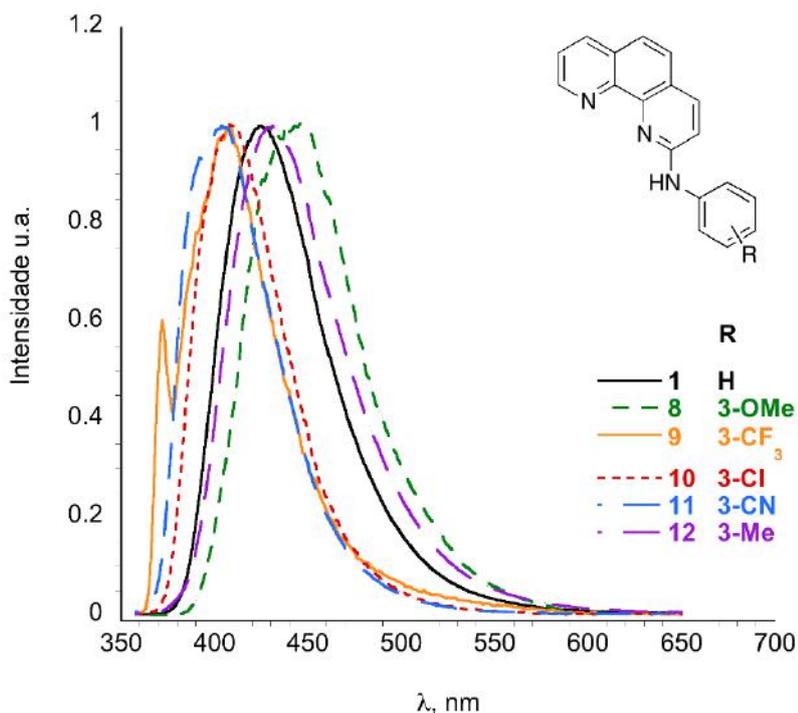


Figura 15. Efeito do substituinte na posição 3- nos espectros de emissão dos derivados de fenantrolina em DCM.

A figura 16 compara os derivados de fenantrolina substituídos, com grupos metoxila mono e dissustituídos no anel aminoareno, em diclorometano. Nota-se que todos os grupos metoxila provocaram um deslocamento para o vermelho, sendo este deslocamento maior para o grupo na posição 4. É possível notar também que **13**, como esperado, por conter um grupo metoxila a mais em comparação a **2**, **7** e **8**, provoca um maior deslocamento batocrômico. Além disso, pode-se verificar que a estabilização do estado excitado singlete de menor energia para os monossustituídos segue a ordem crescente $8 < 7 < 2$, que já era esperada devido à *orto-para*-dirigência do grupamento metoxila, sendo maior em *para* devido ao menor impedimento estérico (deslocamento batocrômico em DCM de 10 nm para **8**, 35 nm para **7** e 66 nm para **2** em relação a **1**).

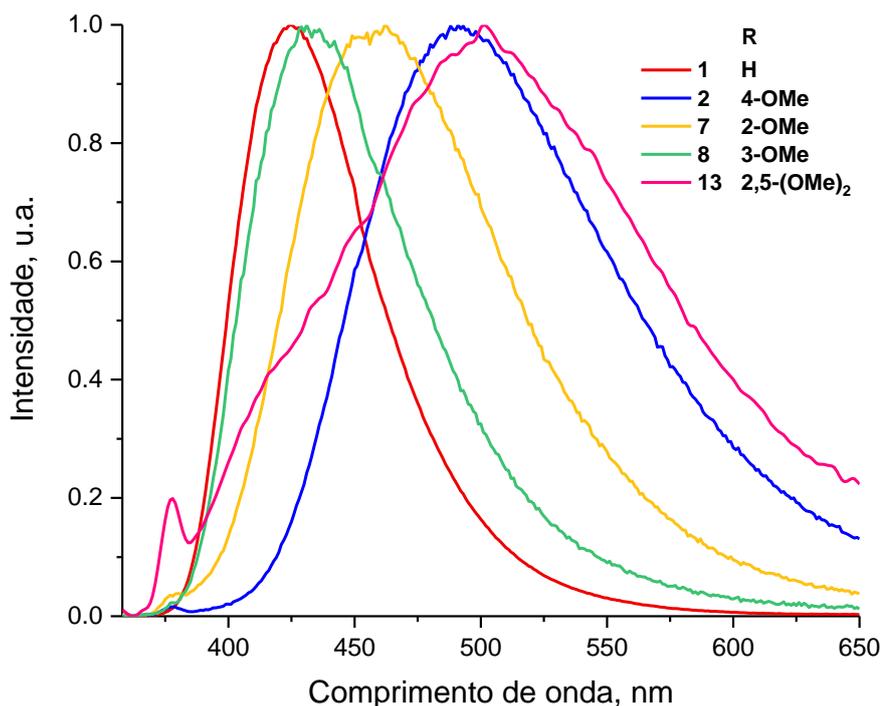


Figura 16. Efeito do substituinte -OMe nos espectros normalizados de emissão dos derivados de fenantrolina em DCM.

Em concentrações relativamente altas, a nível espectroscópico, interações soluto-soluto no estado excitado de menor energia podem ocorrer. A agregação de moléculas do soluto excitadas com moléculas do mesmo tipo, no estado fundamental, produz um dímero excitado, especificamente denominado “excímero”, que, por virtude do acoplamento dos sistemas aromáticos das moléculas excitadas e não excitadas, normalmente fluoresce em comprimentos de onda maiores do que a molécula do monômero excitado (ainda que às vezes uma supressão ocorra como resultado da formação de um excímero).

Os efeitos fotofísicos da formação de um excímero são observados somente nestas concentrações por serem processos controlados por difusão e, desta forma, necessitam de um número suficiente de colisões bimoleculares durante o tempo de vida do estado excitado, além de fatores como temperatura e viscosidade do solvente.

É possível observar este fenômeno em muitos hidrocarbonetos aromáticos, como no caso do pireno que, de modo geral, em soluções diluídas, apresenta bandas vibrônicas de emissão do monômero na região entre 350 nm e 430 nm, com máximo em 370 nm, e, para soluções concentradas, mostra uma nova banda de emissão próxima a 480 nm, que pode ser associada ao excímero.¹

O 2-aminopireno, por ser o fluoróforo predominante em **15**, sobrepõe-se ao resto da estrutura na emissão da molécula. Na figura 17, é possível identificar a emissão em 430 nm da **15** em DCM.

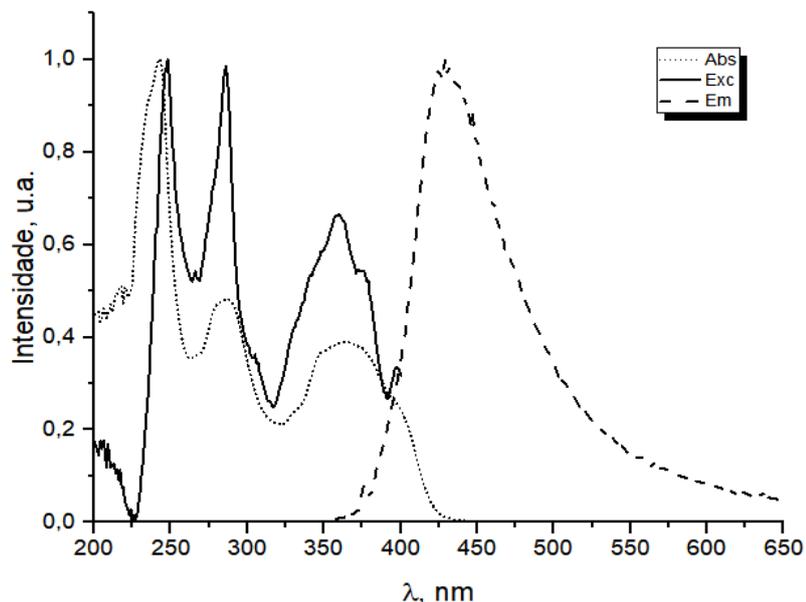


Figura 17. Espectros de absorção (···), excitação (—) e emissão (---) da **15** em DCM.

Entretanto, ao registrar o espectro de emissão em ACN, observou-se, além de uma banda em 424 nm, uma nova banda de emissão em 550 nm. Esta nova banda, que aumentava em intensidade diretamente proporcional à concentração molar da amostra, foi atribuída à formação do excímero do fluoróforo pireno (figura 18).

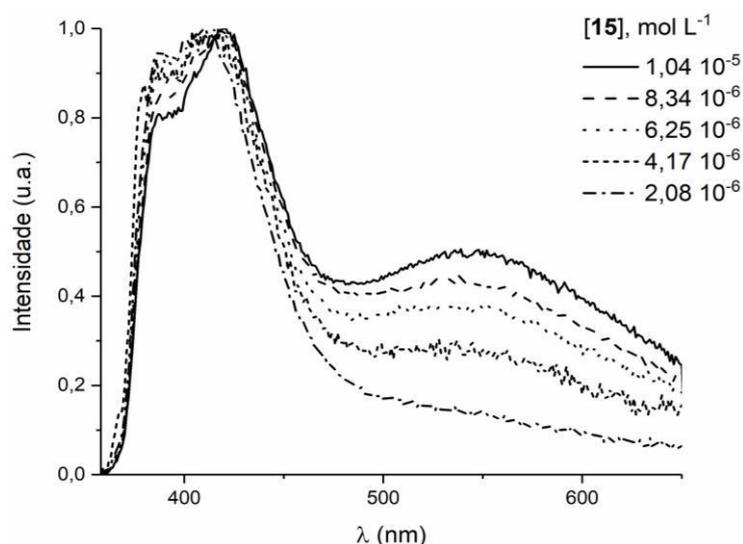


Figura 18. Espectros normalizados de emissão da **15** em ACN – efeito do aumento da concentração molar.

4.3. Determinação do rendimento quântico de fluorescência

De acordo com a regra de Kasha, a fluorescência de compostos orgânicos usualmente se origina do nível vibracional de menor energia do estado excitado singlete de menor energia (S_1), independente da energia da luz de excitação utilizada, salvo exceções como no caso do azuleno⁵³. Por conseguinte, o rendimento quântico de fluorescência de um composto é independente do comprimento de onda da luz de excitação.

Essencialmente, é possível assumir que as soluções de um padrão e amostras teste com absorções idênticas no mesmo comprimento de onda de excitação absorvam o mesmo número de fótons. Em vista disso, uma simples razão entre a intensidade de fluorescência integrada das duas soluções fornecerá a razão entre os seus valores de rendimento quântico de fluorescência.

A figura 19 apresenta o gráfico *intensidade de emissão (u.a.) vs absorvância* para a amostra **1** em ACN e o padrão em CH, nas mesmas condições instrumentais, sendo o Φ_F obtido através da equação 2, descrita anteriormente na metodologia, como demonstrado na equação 5. A tabela 2 apresenta os valores de Φ_F obtidos para os compostos nos respectivos solventes estudados, calculados a partir dos dados das tabelas S1 a S32 do material suplementar.

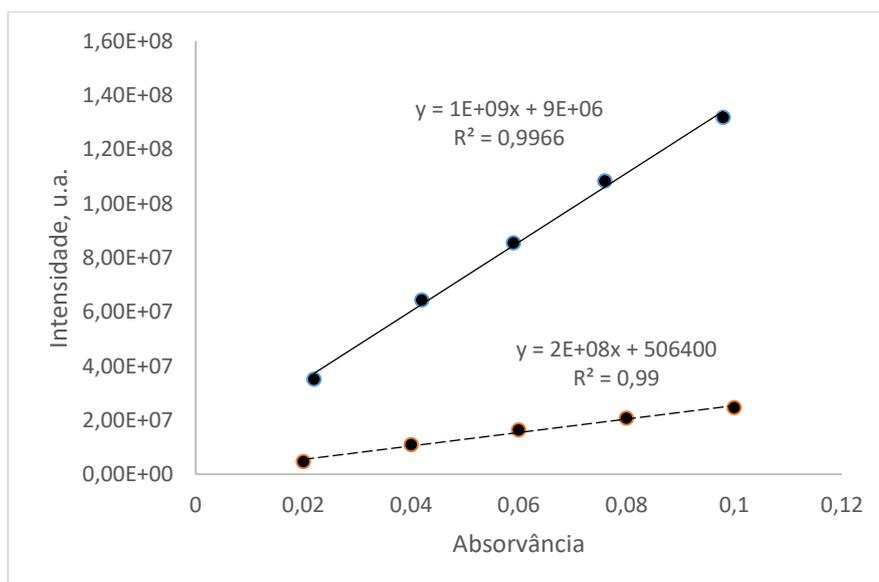


Figura 19. Gráfico representativo para determinação do rendimento quântico para o composto **1** (- - -) em tolueno em comparação ao padrão 9,10-DFA em CH (—).

$$\Phi_{1-Tolueno} = 0,9 \cdot \frac{248320000}{1274465851} \cdot \left(\frac{1,497}{1,426}\right)^2 = 0,19 \quad \text{Equação 5}$$

Comparando com o rendimento quântico de fluorescência da 1,10-fenantrolina, $\Phi_F = 0,0087$ em DCM à temperatura ambiente, identificou-se um aumento para a maioria dos derivados, sendo mais significativo em **1** (H), **5** (4-Me) em DCM, **6** (4-CN) em ACN, **8** (3-OMe), **10** (3-Cl) em DCM, **12** (3-Me) e **15** (pirenil) em tolueno.

O aumento do sistema de anel aromático e, conseqüentemente, da extensão da conjugação eletrônica, além do aumento planaridade e rigidez da molécula explica o aumento do rendimento quântico de fluorescência nos derivados, porém, mais especificamente em **1** e **15**. Em adição, o aumento em **5**, **8** e **12** pode ser explicado também pela inserção de substituintes doadores de densidade eletrônica, como no caso dos grupamentos metila e metoxila.

Em relação a **6** em ACN, presume-se que o aumento do rendimento quântico de fluorescência seja devido à conjugação entre o grupo doador de densidade eletrônica, -NH-R ligado à fenantrolina, e o grupo retirador de densidade eletrônica, -CN do substituinte, provocando um aumento significativo no momento de dipolo da molécula com a transição eletrônica.¹ Conseqüentemente, o estado excitado atingido pela excitação não está em equilíbrio com as moléculas do solvente circundantes. Em um meio suficiente fluido, como no caso da ACN, as moléculas do solvente rotacionam durante o tempo de vida do estado excitado até que a camada de solvente esteja em equilíbrio termodinâmico com o fluoróforo. Uma transferência de carga intramolecular (TCI) relaxada é atingida e tal relaxamento do solvente explica a estabilização do estado excitado de menor energia.

O aumento de **10** em DCM a princípio não pode ser explicado pois, em teoria, a presença de átomos pesados, especialmente halogênios, como substituintes em moléculas aromáticas, resulta na supressão da fluorescência devido ao aumento da probabilidade de cruzamento intersistema, processo favorecido por acoplamento spin-órbita e que possui uma eficiência com dependência de Z^4 .¹⁴ Porém, o efeito do átomo pesado pode ser pequeno ou até inexistente se não houver um estado tripleto energeticamente próximo ao estado fluorescente, como no caso do perileno, que possui rendimento quântico de fluorescência quase idêntico aos perilenos substituídos com bromo.⁵⁴

Em contrapartida, alguns derivados apresentaram um decréscimo em relação à 1,10-fenantrolina, a exemplo da **2** (em ACN) e, principalmente, da **13**, cuja regressão linear, tanto em ACN quanto em DCM, é precariamente observada tangenciando a abcissa do gráfico, como ilustrado na figura 20.

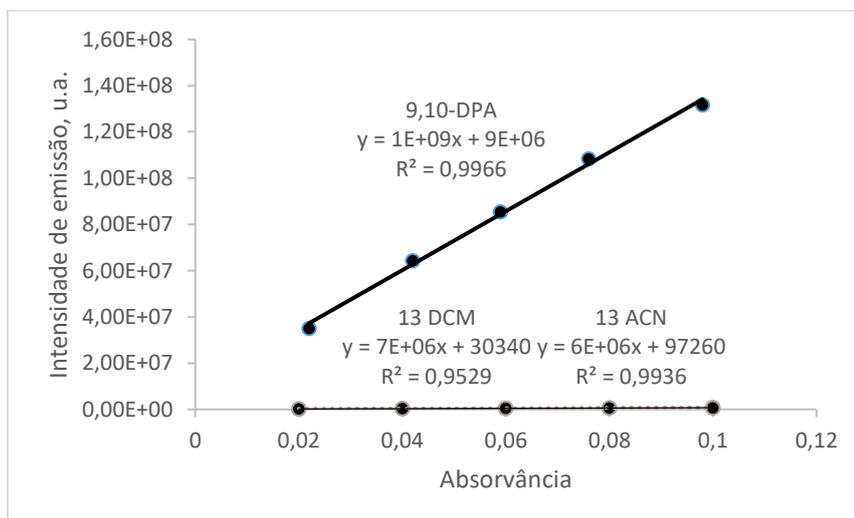


Figura 20. Determinação de rendimento quântico de fluorescência para o composto **13** em DCM e ACN.

Ainda que os grupos metoxila presentes em **2** e **13** sejam doadores de densidade eletrônica, o que aumentaria o rendimento quântico de fluorescência, a sua livre-rotação desfavorece a interação e conjugação do sistema π -elétron, favorecendo a conversão interna $S_1 \rightarrow S_0$, diminuindo, assim, a luminescência destes compostos.⁶

4.4. Determinação do tempo de vida de fluorescência

O tempo de decaimento da fluorescência, τ , é uma das características mais importantes de uma molécula fluorescente porque ele define a janela de tempo de observação de um fenômeno dinâmico. Nas medições dos tempos de vida de fluorescência dos derivados de fenantrolina, foram realizados testes para analisar a influência da mudança de polaridade do solvente, substituintes no anel anilínio e presença de oxigênio molecular.

De modo geral, os tempos de vida foram maiores em ACN (exceto em **5**, **7**, **13** e **14**), o que pode ser explicado pela maior estabilidade do estado excitado singlete em solventes polares. Foram observados tempos de vida mais longos, considerados aqui como $\tau > 4,0$ ns, em **1**, **4**, **5**, **7** (em DCM), **8**, **9** (em ACN), **10** (em ACN) e **12**,

derivados com substituintes em sua maioria doadores de densidade eletrônica, $-OMe$ e $-Me$, com exceção de **9**, $-CF_3$.

No tocante à influência do oxigênio nas amostras, com o seu efeito supressor do tempo de vida de fluorescência das mesmas, pôde ser observado uma proximidade nos tempos das curvas de decaimento na presença e ausência do gás, como exemplificado na figura 21 com as curvas de **12** em DCM, onde $\tau = 4,84$ ns para a amostra saturada em ar e $\tau = 5,44$ ns para a amostra degasada.

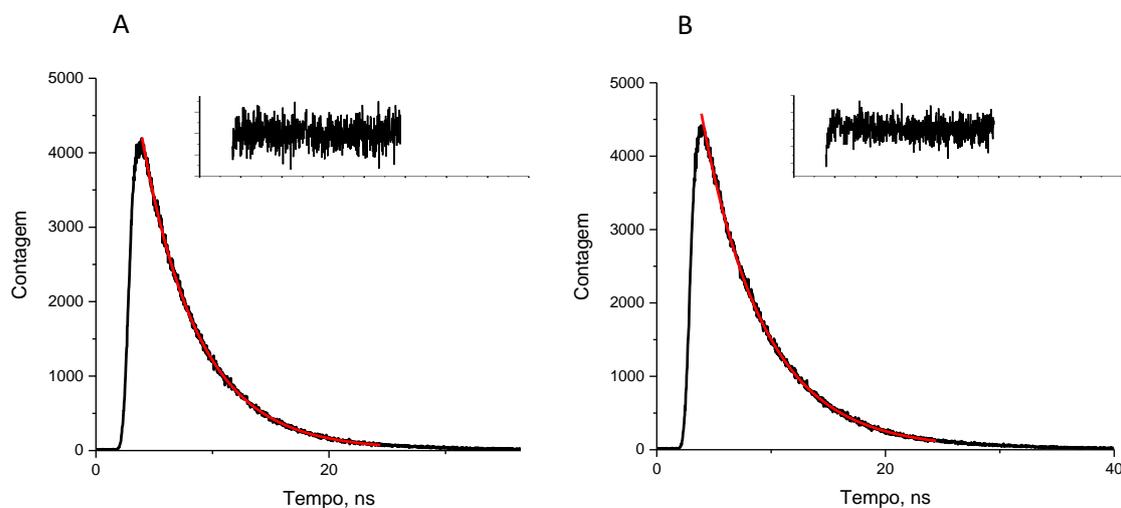


Figura 21. Curvas de tempo de vida de fluorescência para **12** em DCM na presença (A) e na ausência (B) de oxigênio, acompanhadas pelos seus respectivos testes gráficos de resíduos ponderados.

A solubilidade do O_2 em ACN e DCM a 1 atm é de $10,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $9,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. A supressão da fluorescência por oxigênio molecular é uma reação de segunda ordem e, por isso, depende da concentração molar tanto do O_2 quanto dos derivados de fenantrolina, ambos em solução. Isto posto, sabendo-se que a concentração dos derivados está na ordem de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e que em soluções saturadas com ar a concentração de O_2 nos solventes é ainda mais baixa, conclui-se que a velocidade de supressão do estado excitado por O_2 é extremamente lenta e, assim, tem efeito insignificante sobre os tempos de vida de fluorescência.

Todos os tempos de vida registrados neste trabalho, assim como as suas respectivas distribuições chi-quadrado do ajuste das curvas de decaimento, podem ser encontrados na tabela 2.

4.5. Tabela 2. Dados espectroscópicos dos derivados de fenantrolina em diclorometano (DCM) e acetonitrila (ACN).

Amostras		λ_{abs} (nm) (log ϵ)	$\lambda_{\text{abs}} S_0-S_1$ (nm)	λ_{em} (nm)	Φ_F	τ (ns)	τ_{degasado} (ns)	X^{2*}	$\Delta\bar{\nu}$ (nm)
1 H	DCM	230 (4,56); 241 (4,48); 300 (4,45); 331 (4,19); 379 (2,30)	379	425	0,21	4,38	4,56	1,058 1,056	46
	ACN	224 (4,53); 304 (4,36); 333 (4,07); 376 (3,64)	376	437	0,31	5,60	6,94	1,029 0,999	61
2 4-OMe	DCM	229 (4,51); 242 (4,42); 298 (4,35); 335 (4,06); 380(-)	380	491	0,05	2,69	3,01	1,093 1,087	111
	ACN	225 (4,44); 247 (4,42); 229 (4,25); 309 (4,23); 341 (3,99); 380 (-)	380	521	0,004	2,37	4,58	1,091 1,171	141
3 4-Br	DCM	231 (4,42); 301 (4,30); 374 (3,76)	374	421	0,05	1,18	1,20	1,164 1,071	47
	ACN	222 (4,32); 250 (4,28); 307 (4,24); 359 (3,82)	359	430	0,05	1,73	1,95	1,061 1,171	71
4 4-F	DCM	230 (4,49); 296 (4,38); 377 (3,85)	377	425	0,12	4,49	3,64	1,022 1,077	48
	ACN	221 (4,33); 244 (4,27); 304 (4,21); 367 (3,78)	367	441	0,06	5,61	7,97	0,996 0,980	74
5 4-CH ₃	DCM	229 (4,54); 242 (4,44); 298 (4,40); 334 (4,14); 382 (3,63)	382	444	0,14	4,46	5,36	1,140 1,177	62
	ACN	225 (4,55); 246 (4,50); 306 (4,38); 337 (4,12); 382 (3,64)	382	466	0,07	4,06	5,15	1,013 1,119	84
6 4-CN	DCM	232 (4,20); 269 (3,92); 311 (4,15); 328 (4,09); 371 (3,64)	371	395	-	2,89	3,07	1,151 1,075	24
	ACN	228 (4,30); 262 (4,09); 312 (4,21); 325 (4,15); 353 (3,96); 370 (3,82)	370	394	0,19	3,59	4,40	1,184 1,045	24
7 2-OMe	DCM	229 (4,59); 247 (4,48); 303 (4,24); 337 (4,01); 382 (3,65)	382	460	0,03	5,42	5,74	1,088 1,005	80
	ACN	226 (4,55); 246 (4,42); 307 (4,19); 337 (3,96); 380 (3,63)	380	476	0,01	1,42	3,69	1,008 1,273	94
8 3-OMe	DCM	230 (4,53); 301 (4,31); 333 (4,10); 381 (3,59)	381	435	0,22	5,49	5,71	1,179 1,103	54
	ACN	215 (4,52); 226 (4,54); 306 (4,32); 335 (4,09); 380 (3,41)	380	454	0,16	4,78	6,12	1,113 1,095	74

*distribuição referente à curva de decaimento do tempo de vida de fluorescência da solução não-degasada e da degasada, respectivamente.

Amostras		λ_{abs} (nm) (log ϵ)	$\lambda_{\text{abs}} S_0-S_1$ (nm)	λ_{em} (nm)	Φ_F	τ (ns)	τ_{degasado} (ns)	χ^2	$\Delta\bar{\nu}$ (nm)
9 3-CF ₃	DCM	230 (4,52); 300 (4,44); 372 (3,94)	377	407	0,04	3,28	3,12	1,015 1,032	30
	ACN	218 (4,49); 250 (4,41); 309 (4,39); 361 (3,98)	361	408	0,02	4,12	5,40	1,079 1,029	47
10 3-Cl	DCM	230 (4,50); 301 (4,36); 328 (4,11); 355 (3,77); 372 (3,61)	373	408	0,26	3,47	3,69	1,151 1,048	35
	ACN	226 (4,54); 304 (4,38); 330 (4,09); 354 (3,87); 372 (3,66)	372	415	0,09	4,48	5,72	1,106 1,092	43
11 3-CN	DCM	insolúvel							
	ACN	214 (4,32); 308 (4,08); 357 (3,68)	362	405	0,10	3,72	4,63	1,004 1,000	43
12 3-CH ₃	DCM	230 (4,52); 299 (4,36); 334 (4,11); 377 (3,61)	377	430	0,27	4,84	5,44	1,067 1,085	53
	ACN	206 (4,43); 225 (4,56); 245 (4,45); 305 (4,36); 334 (4,10); 377 (3,67)	377	443	0,12	4,58	5,87	1,117 1,057	66
13 2,5-(OMe) ₂	DCM	241 (4,33); 280 (4,63) 315 (4,13)	315	501	0,005	3,80	4,13	1,190 1,275	186
	ACN	227 (4,61); 291 (4,27); 314 (4,10)	314	427	0,004	1,83	1,90	1,253 1,158	113
14 naftalenil	DCM	229 (4,68); 293 (4,35); 338 (4,22)	340	466	0,11	3,21	2,92	1,297 1,014	126
	ACN	220 (4,79); 289 (4,42); 341 (4,14)	342	499	0,02	2,44	2,30	1,153 1,173	157
15 pirenil	DCM	243 (4,75); 287 (4,42); 363 (4,32); 401 (4,12)	401	430	0,04	2,51	2,80	1,192 1,178	29
	ACN	240 (4,59); 282 (4,27); 366 (4,17); 406 (4,02)	406	424, 505	0,01	3,50	4,53	1,112 1,105	18
	Tolueno	289 (4,41); 346 (4,22); 374 (4,10); 402 (4,21)	402	440	0,19	2,51	3,70	1,186 1,184	38
	THF	244 (4,71); 286 (4,40); 381 (4,40); 406 (4,32)	406	450	0,03	1,47	1,50	1,238 1,151	44

*distribuição referente à curva de decaimento do tempo de vida de fluorescência da solução não-degasada e da degasada, respectivamente.

5. Conclusão

Os espectros de absorção na região do UV-Visível não apresentaram efeito solvatocrômico significativo, sendo mais intenso nas bandas de maior comprimento de onda em **3**, **4** e **9**, que exibiram um deslocamento batocrômico.

No que se refere ao efeito da natureza e posição dos substituintes no anel anilínio, na posição *para* ao nitrogênio, foi observado um deslocamento batocrômico suave para a banda de menor energia nos derivados substituídos com grupamentos doadores de densidade eletrônica. Em contrapartida, grupamentos retiradores de densidade eletrônica provocaram um deslocamento hipsocrômico. Substituintes na posição *meta* provocam efeitos semelhantes, porém bem menores, sendo mais relevante no composto **9**.

Os espectros de emissão registraram bandas sem estrutura vibracional, com deslocamento batocrômico, em sua maioria, mediante a mudança de DCM para ACN, sendo este mais intenso em relação à absorção. Quanto ao efeito dos substituintes, foi verificado comportamento semelhante àqueles apresentados nos espectros de absorção. Em especial, nos espectros de **15**, foi possível identificar uma nova banda de emissão próxima a 550 nm em soluções concentradas em ACN, que foi atribuída à formação do excímero.

A determinação do rendimento quântico de fluorescência a partir do método comparativo mostrou, em relação à 1,10-fenantrolina, um aumento para a maioria dos derivados, sendo mais significativo em alguns compostos devido ao aumento do sistema aromático, à inserção de substituintes doadores de densidade eletrônica e/ou à conjugação entre a anilina e o grupo cianeto na posição *para*. O aumento em **10**, efeito contrário do esperado, foi atribuído à ausência de um estado excitado triplete próximo, energeticamente, ao estado excitado singlete de menor energia. Em oposição, identificou-se uma diminuição em **2** e **13**, conferido à livre rotação dos seus substituintes.

No que concerne à determinação do tempo de vida de fluorescência, observou-se um aumento em todos os derivados em relação à 1,10-fenantrolina, sendo, na maior parte dos casos, maiores em ACN e naqueles substituídos com grupamentos doadores de densidade eletrônica. O efeito desprezível de supressão da fluorescência pelo oxigênio molecular levou a crer que a velocidade desse processo é muito lenta e não altera os tempos de vida de fluorescência.

6. Referências Bibliográficas

1. Valeur, B., In *Molecular Fluorescence*, Wiley-VCH Verlag GmbH: 2001.
2. Lakowicz, J. R., *Principles of fluorescence spectroscopy*. 3rd ed.; Springer: New York, 2006; p xxvi, 954 pages.
3. Millar, D. P., Time-resolved fluorescence spectroscopy. *Current Opinion in Structural Biology* **1996**, 6 (5), 637-642.
4. Prendergast, F. G., Time-resolved fluorescence techniques: methods and applications in biology. *Current Opinion in Structural Biology* **1991**, 1 (6), 1054-1059.
5. Schweitzer, C.; Schmidt, R., Physical mechanisms of generation and deactivation of singlet oxygen. *Chem Rev* **2003**, 103 (5), 1685-757.
6. Ingle, J. D.; Crouch, S. R., *Spectrochemical analysis*. Prentice Hall: Englewood Cliffs, N.J., 1988; p xv, 590 p.
7. Cherry, R. J.; Chapman, D.; Langelaar, J., Fluorescence and phosphorescence of [small beta]-carotene. *Transactions of the Faraday Society* **1968**, 64 (0), 2304-2307.
8. Melhuish, W. H., QUANTUM EFFICIENCIES OF FLUORESCENCE OF ORGANIC SUBSTANCES: EFFECT OF SOLVENT AND CONCENTRATION OF THE FLUORESCENT SOLUTE¹. *The Journal of Physical Chemistry* **1961**, 65 (2), 229-235.
9. Boyer, R.; Deckey, G.; Marzzacco, C.; Mulvaney, M.; Schwab, C.; Halpern, A. M., The photophysical properties of 2-naphthol: A physical chemistry experiment. *Journal of Chemical Education* **1985**, 62 (7), 630.
10. Schwarz, F. P.; Wasik, S. P., Fluorescence measurements of benzene, naphthalene, anthracene, pyrene, fluoranthene, and benzo[e]pyrene in water. *Analytical Chemistry* **1976**, 48 (3), 524-528.
11. Hoffmann, R.; Swenson, J. R., Ground- and excited-state geometries of benzophenone. *The Journal of Physical Chemistry* **1970**, 74 (2), 415-420.
12. Scott, G. W.; Talley, L. D., The excited state absorption kinetics of anthrone at 533 nm. *Chemical Physics Letters* **1977**, 52 (3), 431-435.
13. Itoh, T., *Excited states and emission properties of 2-naphthaldehyde*. 1996; Vol. 52, p 343-347.
14. Wehry, E. L., Effects of Molecular Structure on Fluorescence and Phosphorescence, em.: *Practical Fluorescence*, Marcel Dekker, New York **1990**, 75-125.
15. Umberger, J. Q.; LaMer, V. K., The Kinetics of Diffusion Controlled Molecular and Ionic Reactions in Solution as Determined by Measurements of the Quenching of Fluorescence^{1,2}. *Journal of the American Chemical Society* **1945**, 67 (7), 1099-1109.
16. Montalti, M.; Credi, A.; Prodi, L.; Gandolfi, M. T., *Handbook of Photochemistry, Third Edition*. CRC Press: 2006.
17. Abdel-Shafi, A. A.; Wilkinson, F., Charge Transfer Effects on the Efficiency of Singlet Oxygen Production Following Oxygen Quenching of Excited Singlet and Triplet States of Aromatic Hydrocarbons in Acetonitrile. *The Journal of Physical Chemistry A* **2000**, 104 (24), 5747-5757.
18. Kikuchi, K.; Sato, C.; Watabe, M.; Ikeda, H.; Takahashi, Y.; Miyashi, T., New aspects of fluorescence quenching by molecular oxygen. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, 115 (12), 5180-5184.
19. Grewer, C.; Wirp, C.; Neumann, M.; Brauer, H.-D. Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 1994, 98, 997.
20. Katritzky, A. R.; Boulton, A. J., *Advances in Heterocyclic Chemistry*. Elsevier Science: 1978.

21. Jewell, D. M.; Hartung, G. K., Identification of Nitrogen Bases in Heavy Gas Oil; Chromatographic Methods of Separation. *Journal of Chemical & Engineering Data* **1964**, 9 (2), 297-304.
22. Lehn, J.-M., In *Supramolecular Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2006; pp 1-271.
23. Lehn, J. M., Toward self-organization and complex matter. *Science* **2002**, 295 (5564), 2400-3.
24. Saez, I. M.; Goodby, J. W., Supramolecular liquid crystals. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, 15 (1), 26.
25. Wilson, J. N.; Bunz, U. H. F., Switching of Intramolecular Charge Transfer in Cruciforms: Metal Ion Sensing. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127 (12), 4124-4125.
26. Wilson, J. N.; Josowicz, M.; Wang, Y.; Bunz, U. H. F., Cruciform π -systems: hybrid phenylene-ethynylene/phenylene-vinylene oligomers. *Chem. Commun.* **2003**, (24), 2962-2963.
27. Erkkila, K. E.; Odom, D. T.; Barton, J. K., Recognition and reaction of metallointercalators with DNA. *Chem Rev* **1999**, 99 (9), 2777-96.
28. Gallardo, H.; Meyer, E.; Bortoluzzi, A. J.; Molin, F.; Mangrich, A. S., Trinuclear Cu(II) complex with tetrazolyl-pyridine units as a bridging ligand: synthesis, characterization and X-ray structure. *Inorganica Chimica Acta* **2004**, 357 (2), 505-512.
29. Kalyanasundaram, K., Photophysics, photochemistry and solar energy conversion with tris(bipyridyl)ruthenium(II) and its analogues. *Coordination Chemistry Reviews* **1982**, 46, 159-244.
30. Sigman, D. S.; Mazumder, A.; Perrin, D. M., Chemical nucleases. *Chemical Reviews* **1993**, 93 (6), 2295-2316.
31. Yamagishi, A., Evidence for stereospecific binding of tris(1,10-phenanthroline)-ruthenium(II) to DNA is provided by electronic dichroism. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1983**, (10), 572-573.
32. Alyapyshev, M.; Ashina, J.; Dar'in, D.; Kenf, E.; Kirsanov, D.; Tkachenko, L.; Legin, A.; Starova, G.; Babain, V., 1,10-Phenanthroline-2,9-dicarboxamides as ligands for separation and sensing of hazardous metals. *RSC Advances* **2016**, 6 (73), 68642-68652.
33. Henry, M. S.; Hoffman, M. Z., Photophysics and Photochemistry of Aromatic Nitrogen Heterocycles. Fluorescence from 2,2'-Bipyridine and 1,10-Phenanthroline. *The Journal of Physical Chemistry* **1979**, 83 (5), 8.
34. Aboul-Gheit, A. K.; Ahmed, S. M.; El-Desouki, D. S.; Abdel-Azeem, S. M.; El-Shahat, M. F., Platinum 1,10-phenanthroline: Photosensitizer for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol. *2011* **2011**, 2 (1).
35. Bolink, H. J.; Cappelli, L.; Coronado, E.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K., Efficient and Stable Solid-State Light-Emitting Electrochemical Cell Using Tris(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)ruthenium(II) Hexafluorophosphate. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128 (1), 46-47.
36. Rebeiz, N.; Arkins, S.; Rebeiz, C. A.; Simon, J.; Zachary, J. F.; Kelley, K. W., Induction of Tumor Necrosis by δ -Aminolevulinic Acid and 1,10-Phenanthroline Photodynamic Therapy. *Cancer Research* **1996**, 56 (2), 339-344.
37. Müller, A. V.; Mendonça, P. S.; Parant, S.; Duchanois, T.; Gros, P. C.; Beley, M.; Polo, A. S., Effects of Methyl-Substituted Phenanthrolines on the Performance of Ruthenium(II) Dye-Sensitizers. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2015**, 26, 2224-2232.

38. Lehn, J.-M.; Ziessel, R., Photochemical reduction of carbon dioxide to formate catalyzed by 2,2'-bipyridine- or 1,10-phenanthroline-ruthenium(II) complexes. *Journal of Organometallic Chemistry* **1990**, 382 (1), 157-173.
39. Hughes, H. P.; Martin, D.; Bell, S.; McGarvey, J. J.; Vos, J. G., Photophysical and photochemical properties of dinuclear ruthenium(II) complexes containing 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline moieties. *Inorganic Chemistry* **1993**, 32 (20), 4402-4408.
40. Tocher, D. A.; Pal, P. K.; Datta, D., Observation of 3MC Emission in a Mixed 1,10-Phenanthroline Complex of Ruthenium(II) Having a RuIIIN6 Core at Room Temperature in Solution. *Inorganic Chemistry* **2003**, 42 (24), 7704-7706.
41. Sammes, P. G.; Yahoglu, G., 1,10-Phenanthroline: a versatile ligand. *Chemical Society Reviews* **1994**, 23 (5), 327-334.
42. Armaroli, N.; De Cola, L.; Balzani, V.; Sauvage, J.-P.; Dietrich-Buchecker, C. O.; Kern, J.-M., Absorption and luminescence properties of 1, 10-phenanthroline, 2, 9-diphenyl-1, 10-phenanthroline, 2,9-dianisyl-1, 10-phenanthroline and their protonated forms in dichloromethane solution. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1992**, 88 (4), 553.
43. Dietrich-Buchecker, C.; Rapenne, G.; Sauvage, J.-P., Molecular Knots - From Early Attempts to High-Yield Template Syntheses. In *Molecular Catenanes, Rotaxanes and Knots*, Wiley-VCH Verlag GmbH: 2007; pp 107-142.
44. Hayashi, K.; Akutsu, H.; Ozaki, H.; Sawai, H., Bis(phenanthroline)-ethylenediamine conjugate displays excimer fluorescence upon binding with DNA. *Chemical Communications* **2004**, (12), 1386-1387.
45. Summers, L. A., *Adv. Heterocycl. Chem.* **1978**, 22 (1).
46. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1993**, 32 (1), 130.
47. Tomova, R.; Petrova, P.; Stoycheva-Topalova, R., Role of bathocuproine as hole-blocking and electron-transporting layer in organic light emitting devices. *physica status solidi (c)* **2010**, 7 (3-4), 992-995.
48. Williams, A. T. R.; Winfield, S. A.; Miller, J. N., Relative fluorescence quantum yields using a computer-controlled luminescence spectrometer. *Analyst* **1983**, 108 (1290), 1067-1071.
49. Hamai, S.; Hirayama, F., Actinometric determination of absolute fluorescence quantum yields. *The Journal of Physical Chemistry* **1983**, 87 (1), 83-89.
50. 2-aminopyrene. Disponível em: <<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Source=1969BOL%2F173&Units=SI&Mask=400#Top>>. Acesso em: 16. set. 2017.
51. Anslyn, E. V.; Dougherty, D. A., *Modern Physical Organic Chemistry*. University Science Books: 2006.
52. Schulman, S. G.; Belcher, R.; Freiser, H., *Fluorescence and Phosphorescence Spectroscopy: Physicochemical Principles and Practice*. Elsevier Science: 2013.
53. Turro, N. J., *Modern Molecular Photochemistry*. University Science Books: 1991.
54. Dreeskamp, H.; Koch, E.; Zander, M., Fluorescence of bromoperylene and the requirements of heavy-atom quenching. *Chemical Physics Letters* **1975**, 31 (2), 251-253.

7. Material suplementar

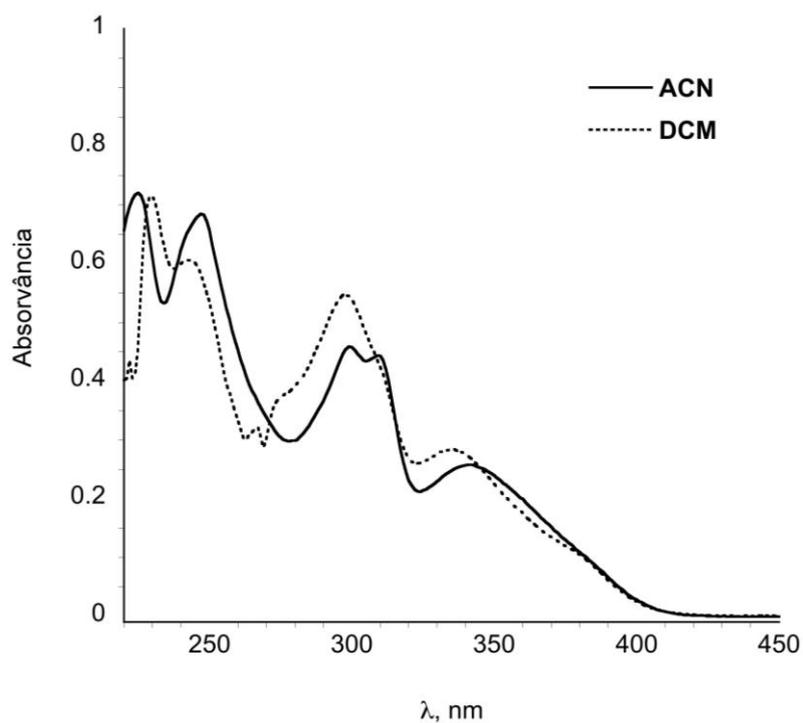


Figura S1. Espectros UV-Vis da **2** (4-OMe) em ACN (—) e DCM (· · ·).

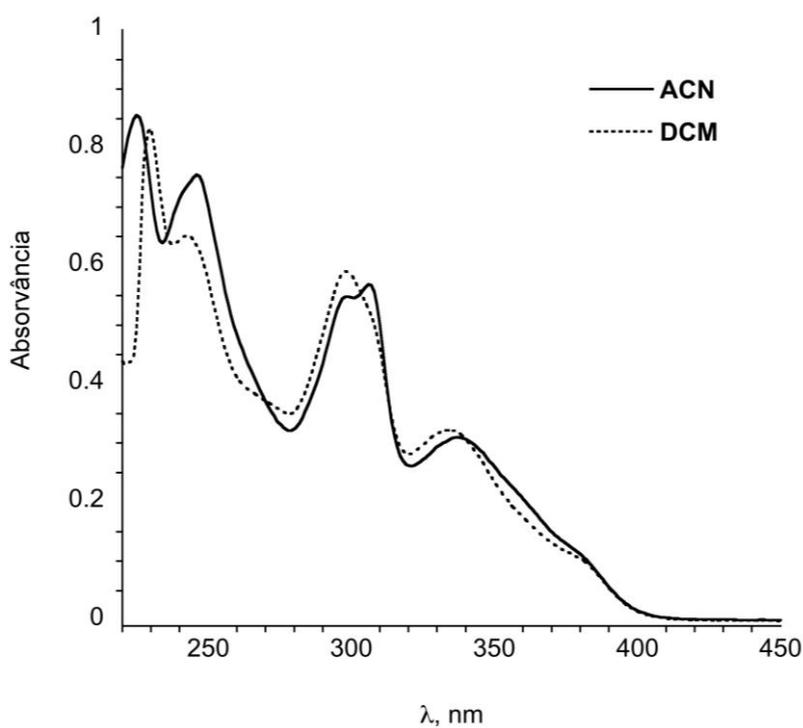


Figura S2. Espectros UV-Vis da **5** (4-Me) em ACN (—) e DCM (· · ·).

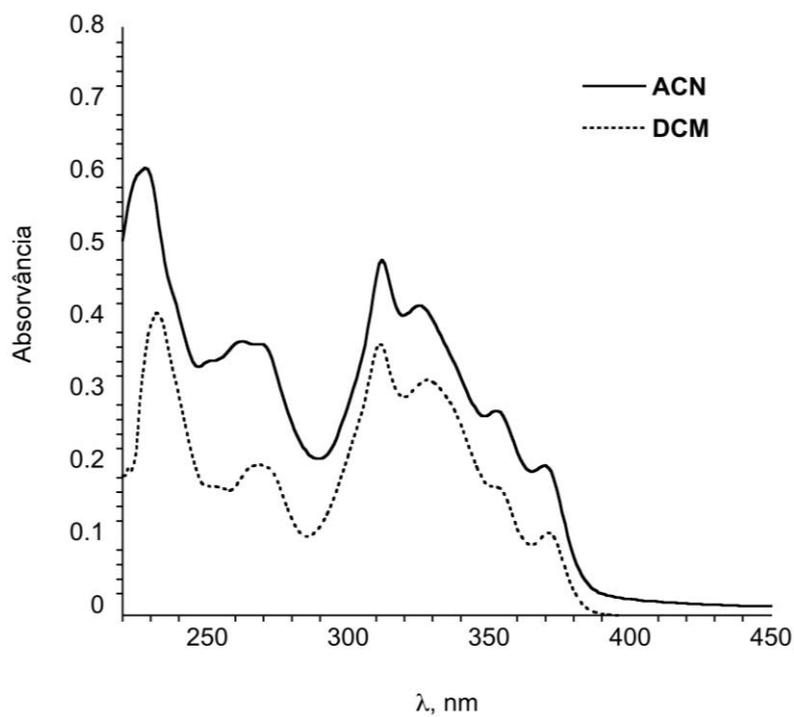


Figura S3. Espectros UV-Vis da **6** (4-CN) em ACN (—) e DCM (· · ·).

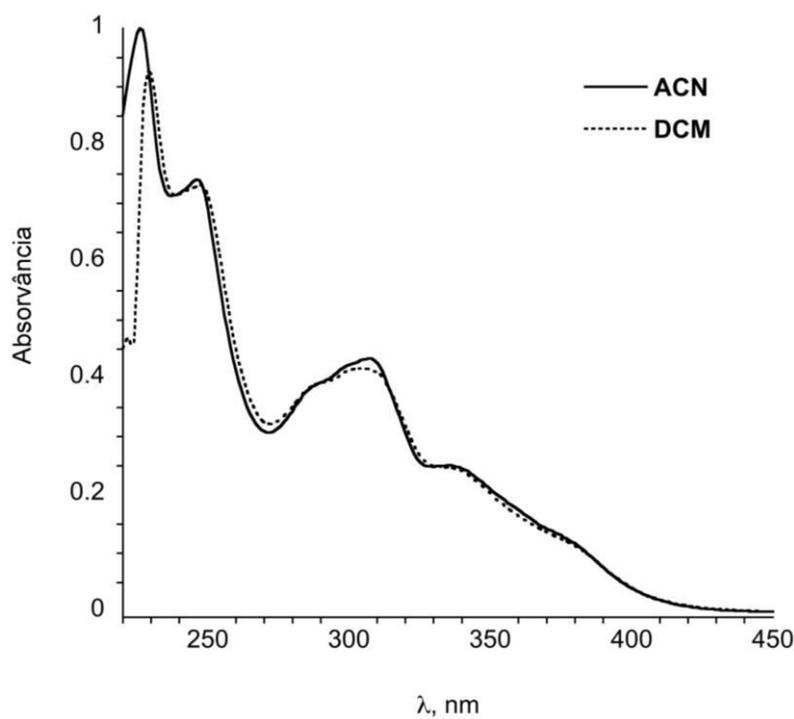


Figura S4. Espectros UV-Vis da **7** (2-OMe) em ACN (—) e DCM (· · ·).

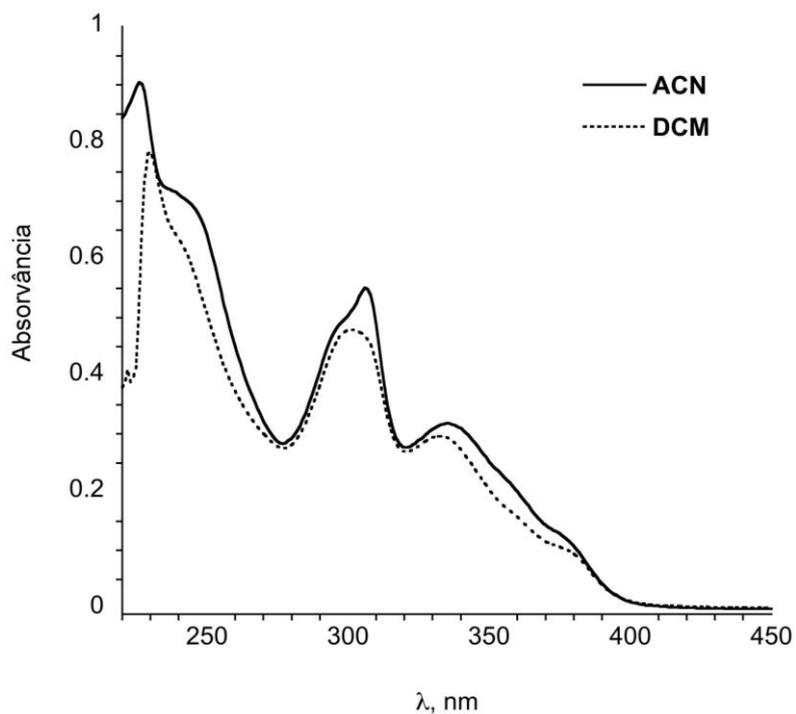


Figura S5. Espectros UV-Vis da **8** (3-OMe) em ACN (—) e DCM (· · ·).

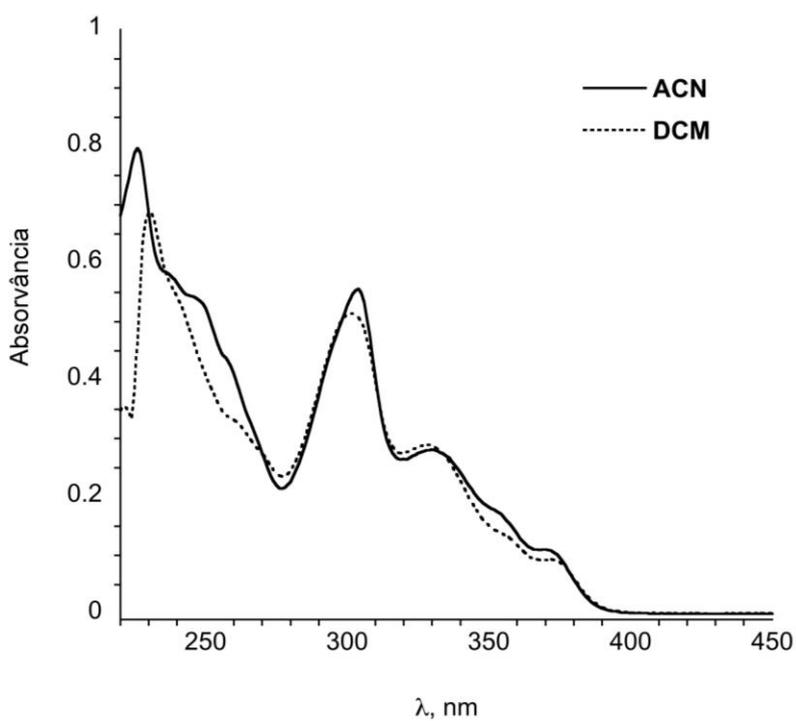


Figura S6. Espectros UV-Vis da **10** (3-Cl) em ACN (—) e DCM (· · ·).

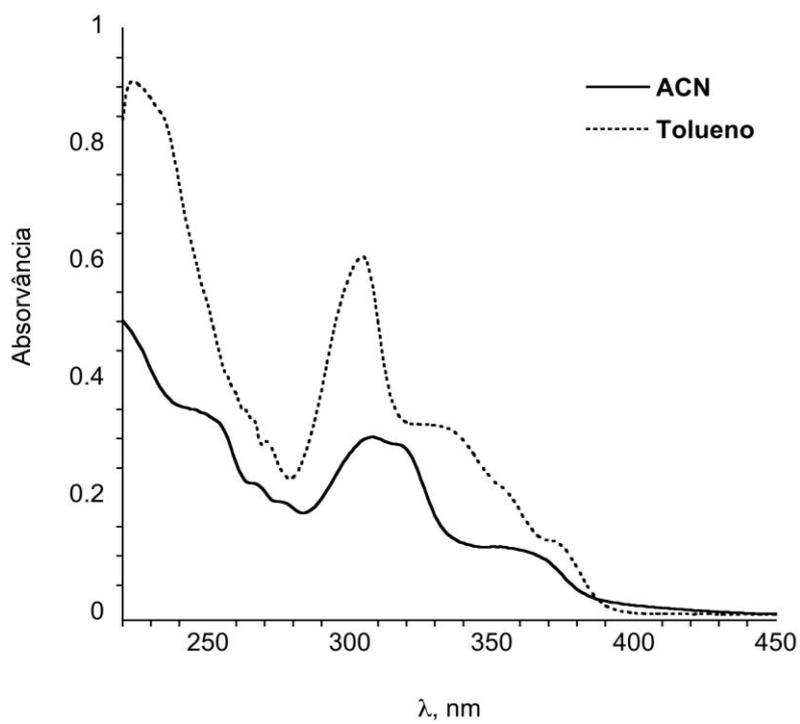


Figura S7. Espectros UV-Vis da **11** (3-CN) em ACN (—) e DCM (· · ·).

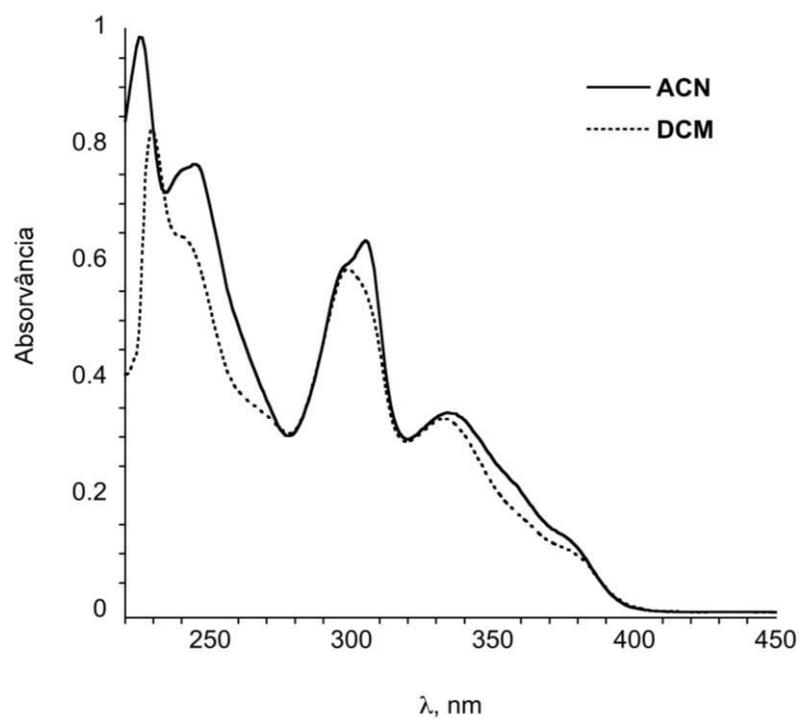


Figura S8. Espectros UV-Vis da **12** (3-Me) em ACN (—) e DCM (· · ·).

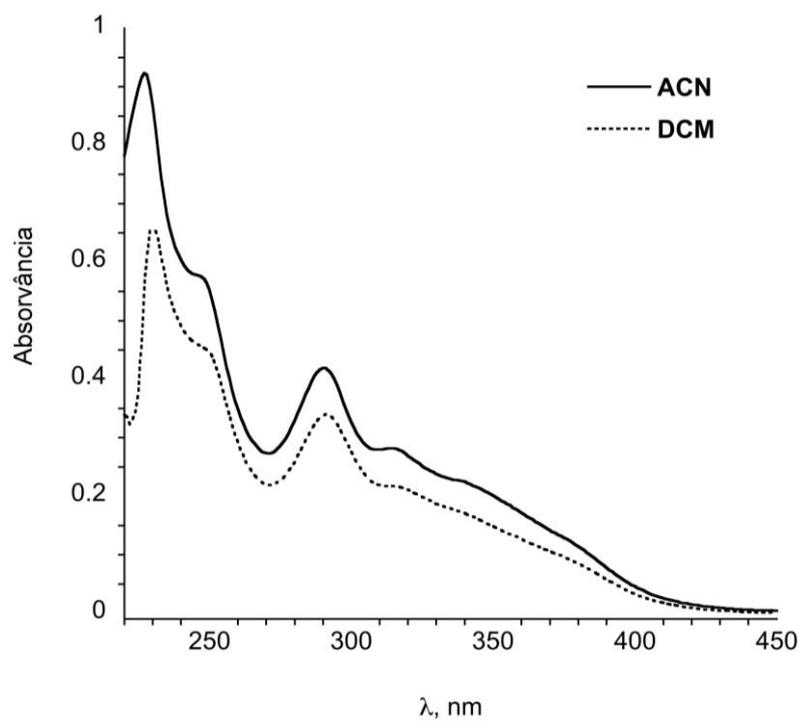


Figura S9. Espectros UV-Vis da **13** [2,5-(OMe)₂] em ACN (—) e DCM (· · ·).

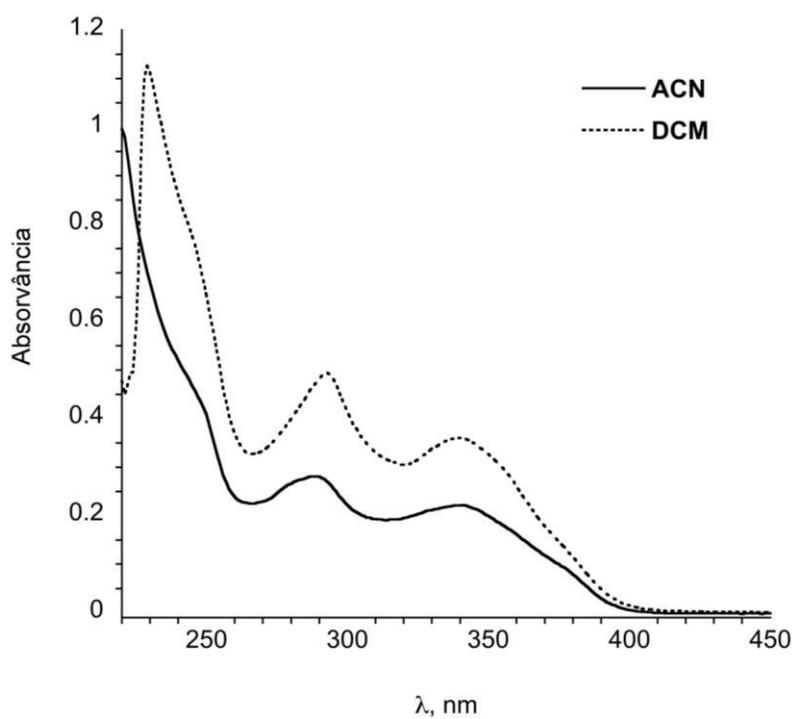


Figura S10. Espectros UV-Vis da **14** (naftalenil) em ACN (—) e DCM (· · ·).

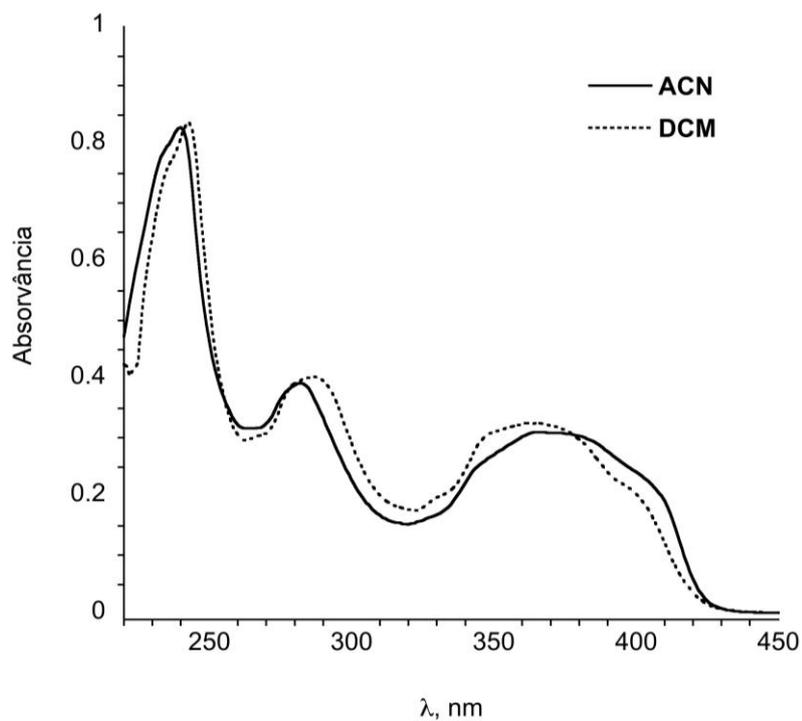


Figura S11. Espectros UV-Vis da **15** (pirenil) em ACN (—) e DCM (· · ·).

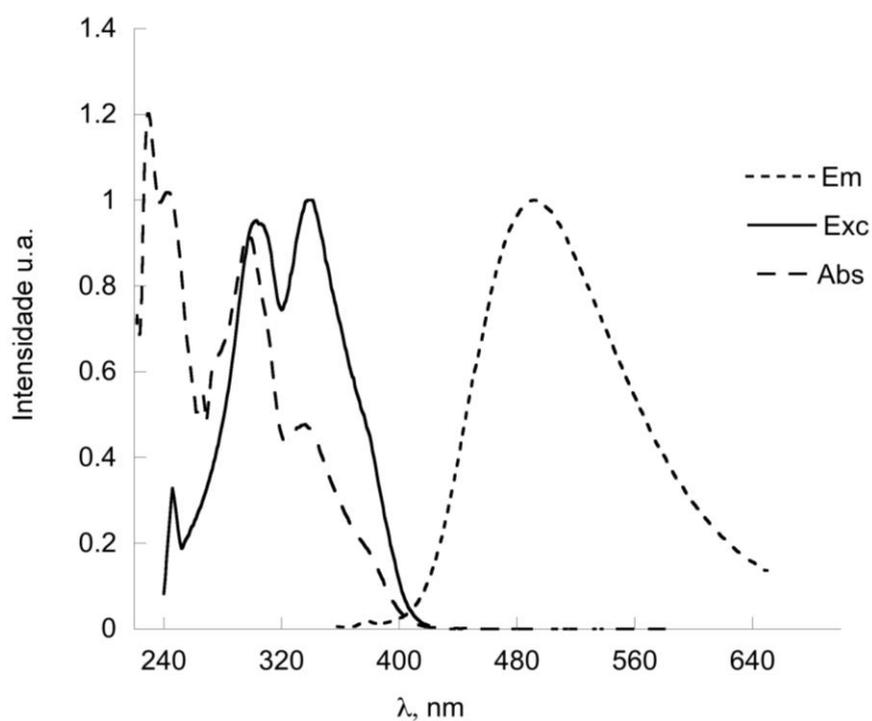


Figura S12. Espectros de absorção (---), emissão (· · ·) e excitação (—) da **2** (4-OMe) em DCM.

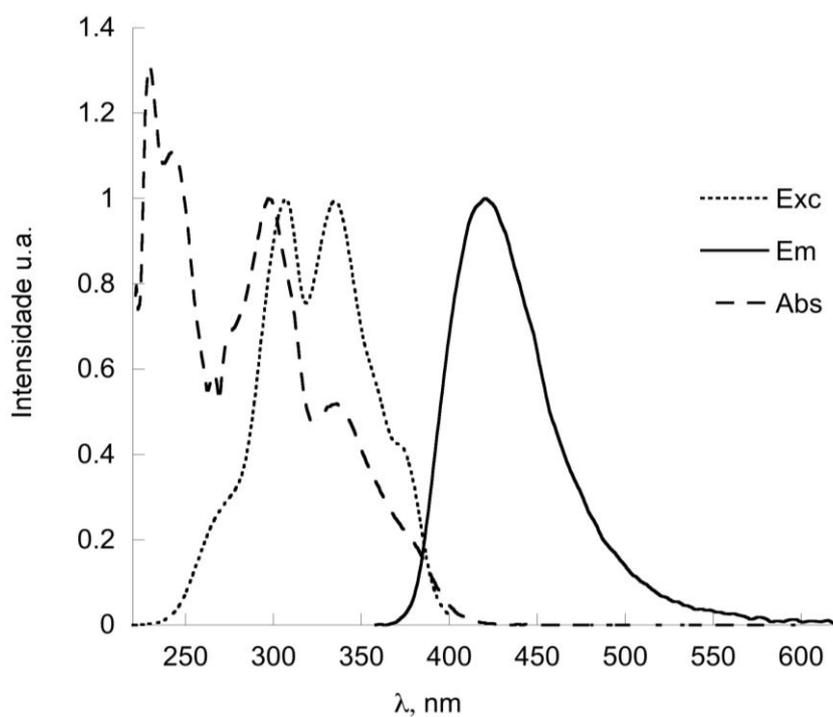


Figura S13. Espectros de absorção (---), emissão (—) e excitação (.....) da **3** (4-Br) em DCM.

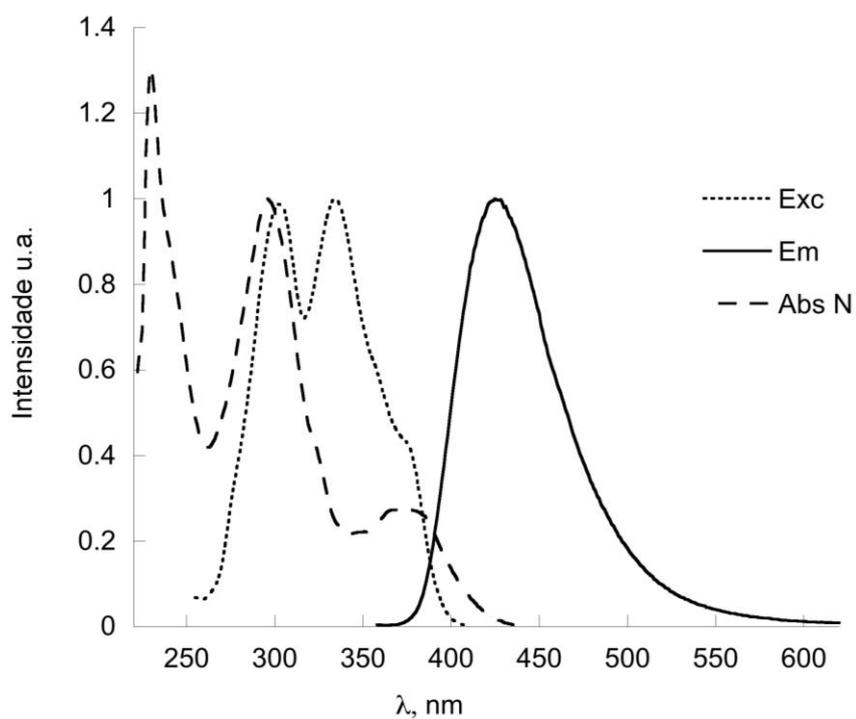


Figura S14. Espectros de absorção (---), emissão (—) e excitação (.....) da **4** (4-F) em DCM.

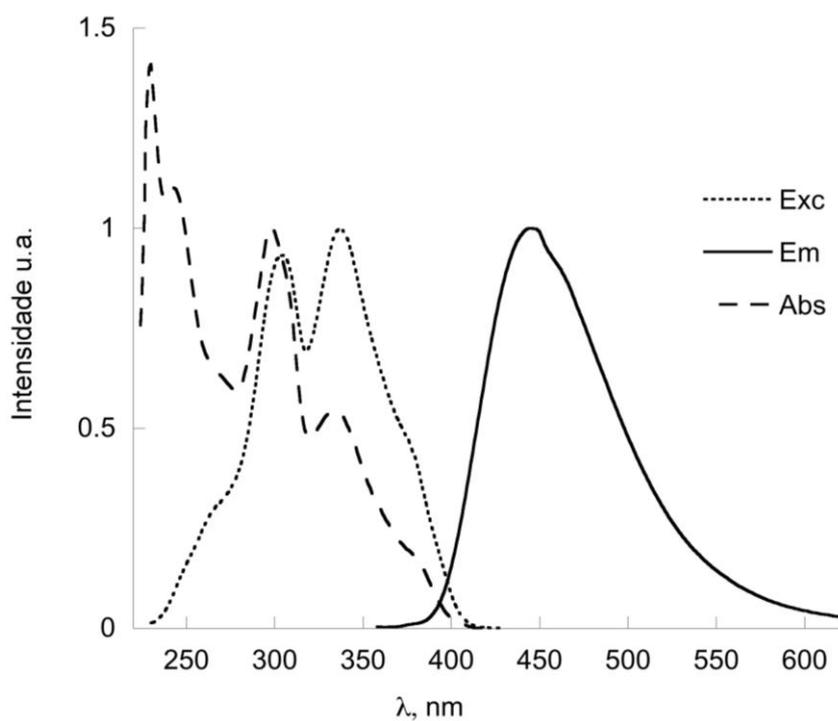


Figura S15. Espectros de absorção (---), emissão (—) e excitação (.....) da **5** (4-Me) em DCM.

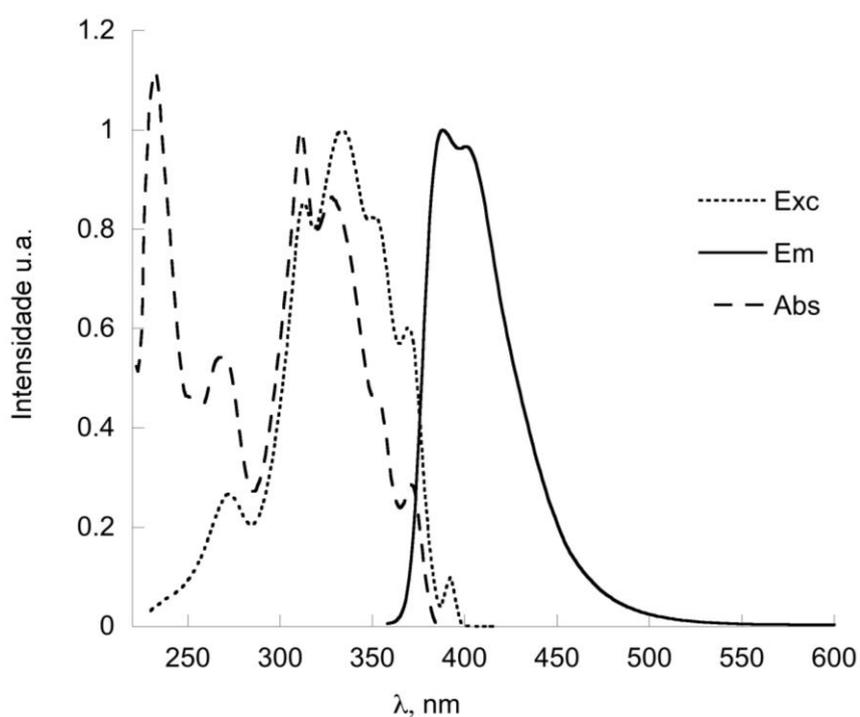


Figura S16. Espectros de absorção (---), emissão (—) e excitação (.....) da **6** (4-CN) em DCM.

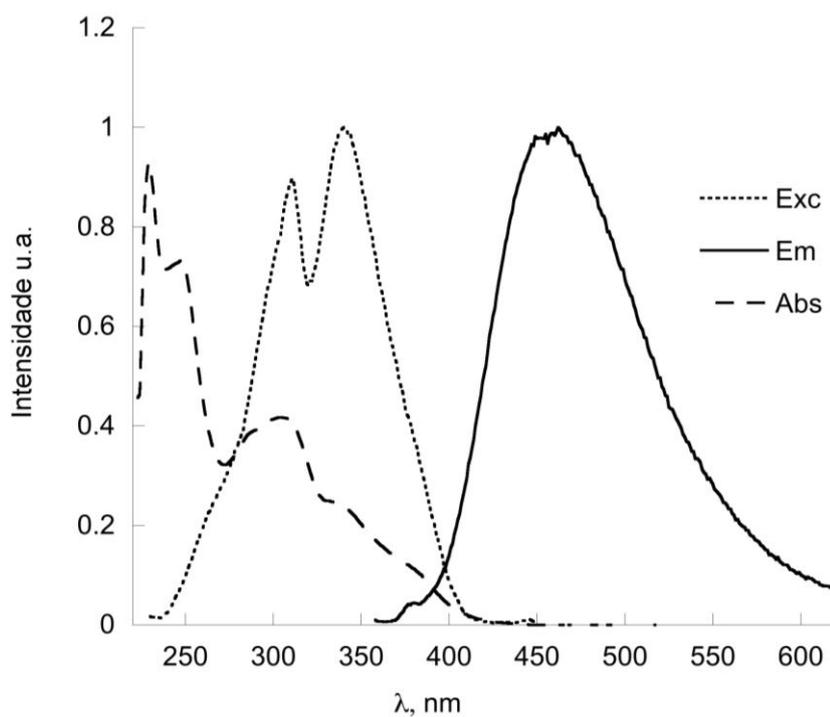


Figura S17. Espectros de absorção (---), emissão (—) e excitação (.....) da **7** (2-OMe) em DCM.

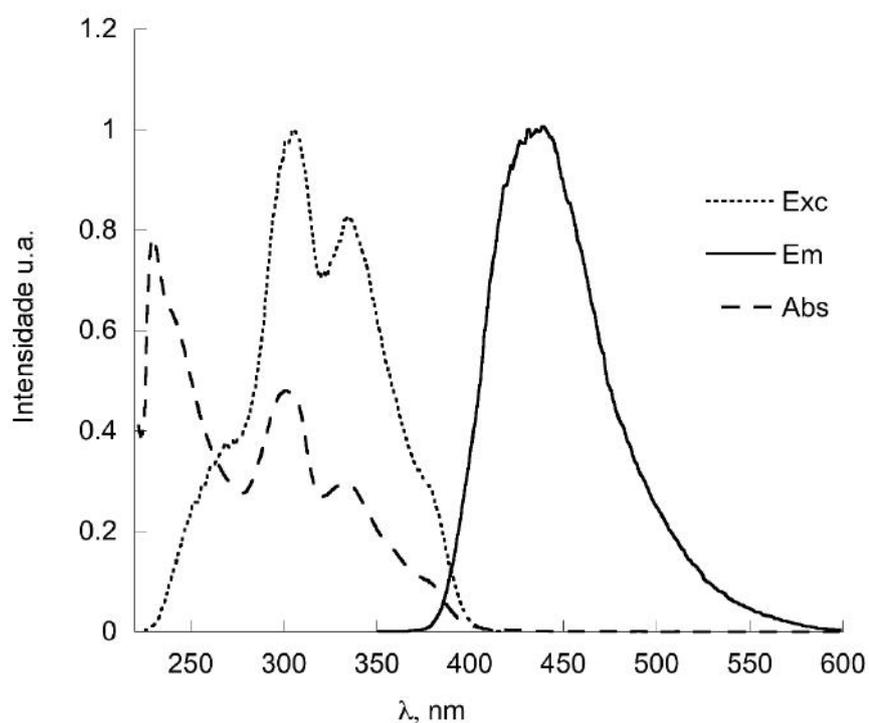


Figura S18. Espectros de absorção (---), emissão (—) e excitação (.....) da **8** (3-OMe) em DCM.

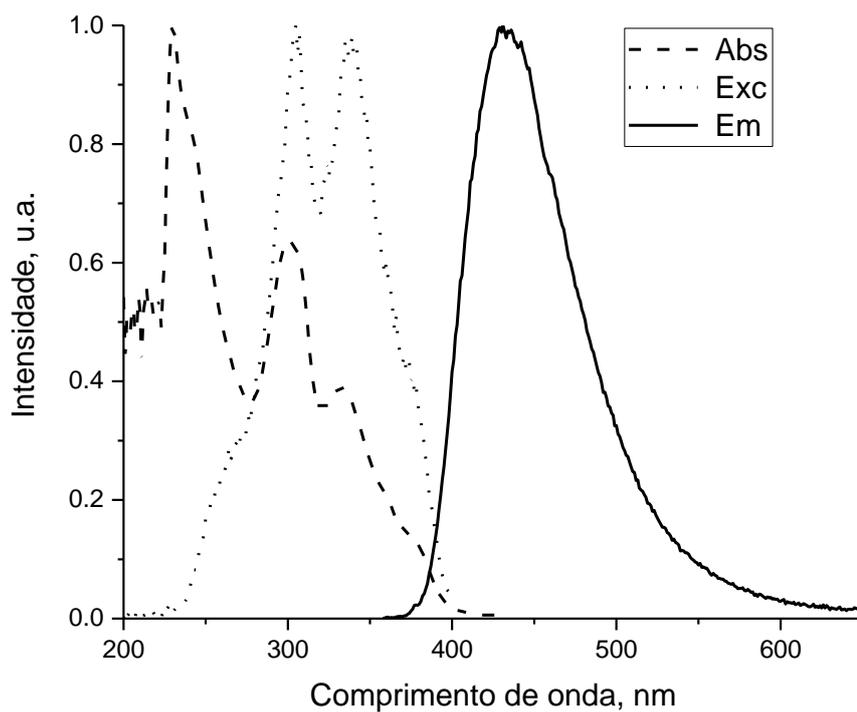


Figura S19. Espectros de absorção (---), emissão (—) e excitação (.....) da **9** (3-CF₃) em DCM.

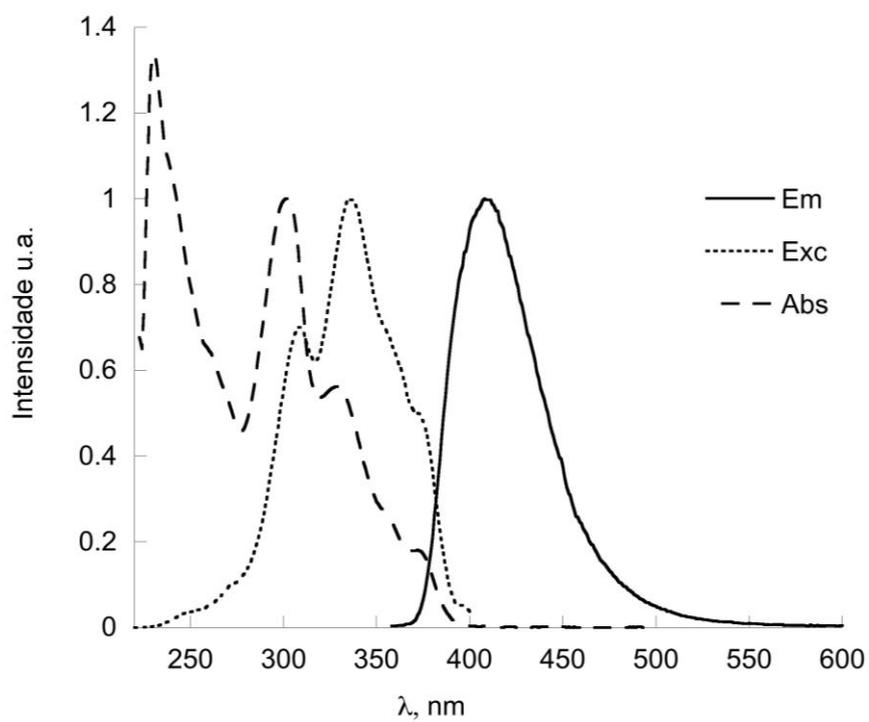


Figura S20. Espectros de absorção (---), emissão (—) e excitação (.....) da **10** (3-Cℓ) em DCM.

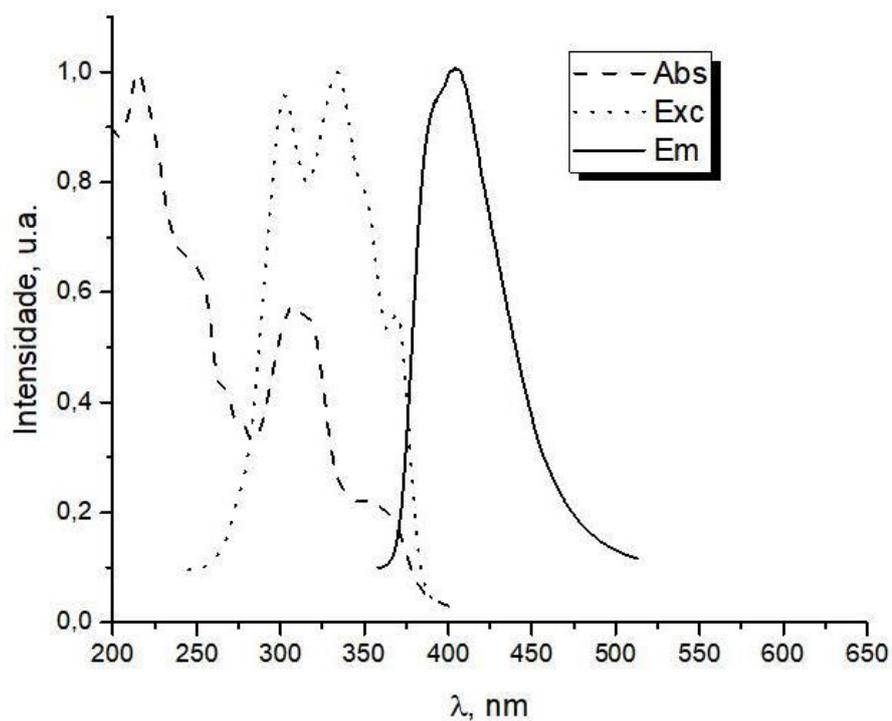


Figura S21. Espectros normalizados de absorção (---), emissão (—) e excitação (.....) da **11** (3-CN) em ACN.

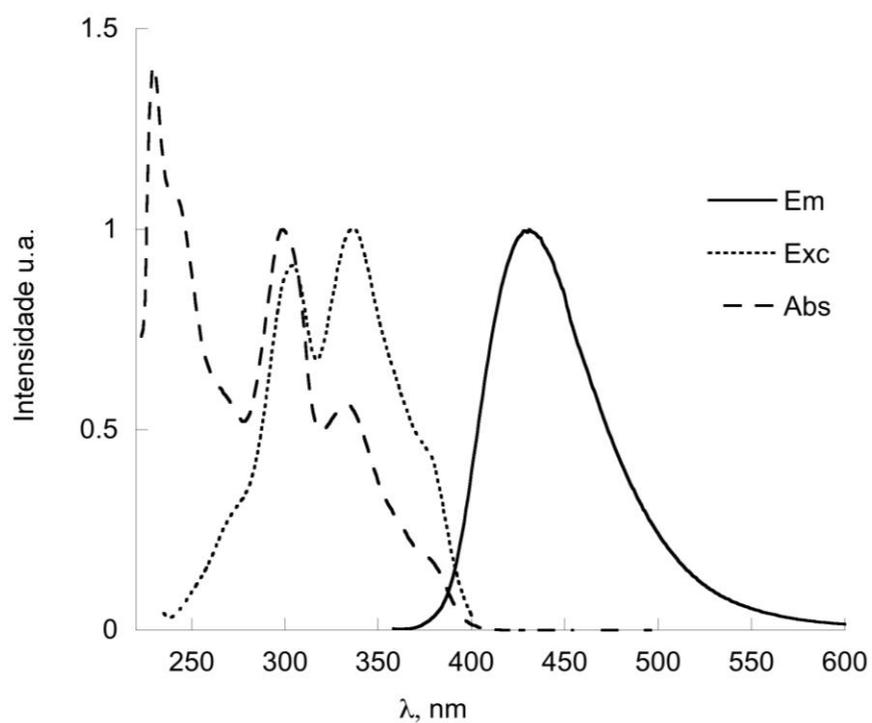


Figura S22. Espectros de absorção (---), emissão (—) e excitação (.....) da **12** (3-Me) em DCM.

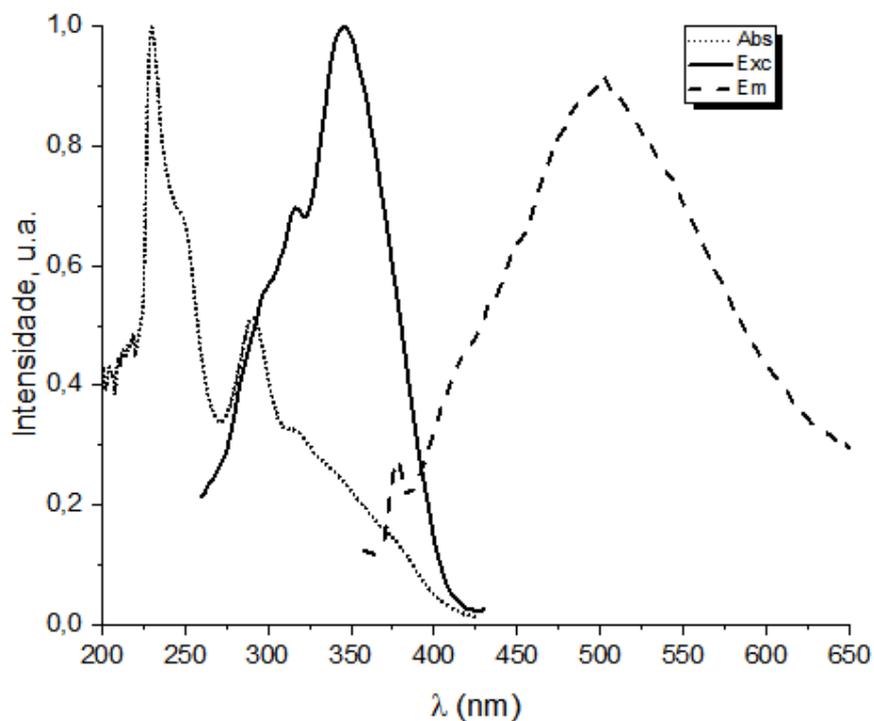


Figura S23. Espectros normalizados de absorção (...), excitação (—) e emissão (---) da **13** [2,5-(OMe)₂] em DCM.

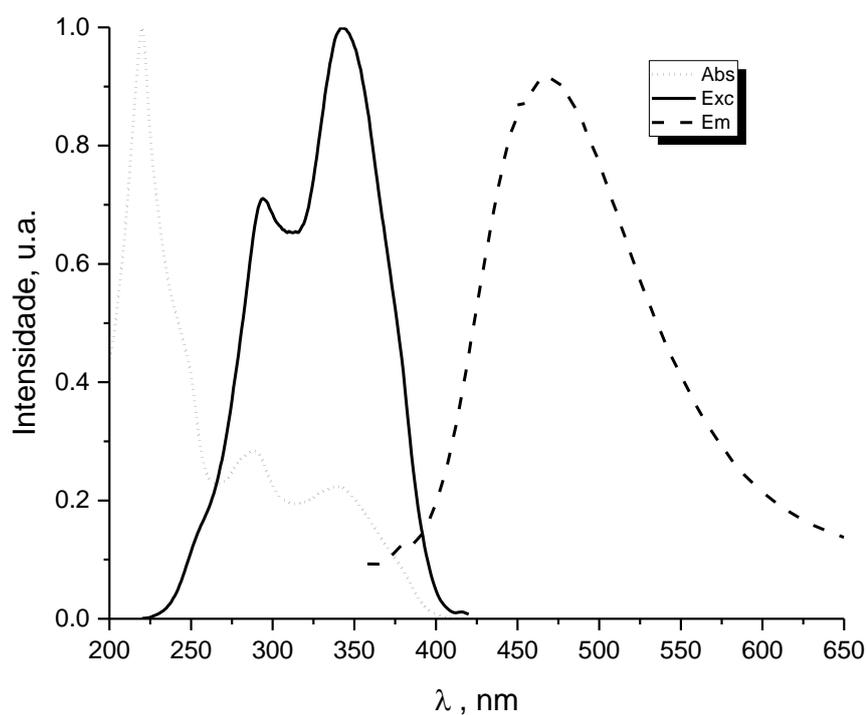


Figura S24. Espectros normalizados de absorção (...), excitação (—) e emissão (---) da **14** (naftalenil) em DCM.

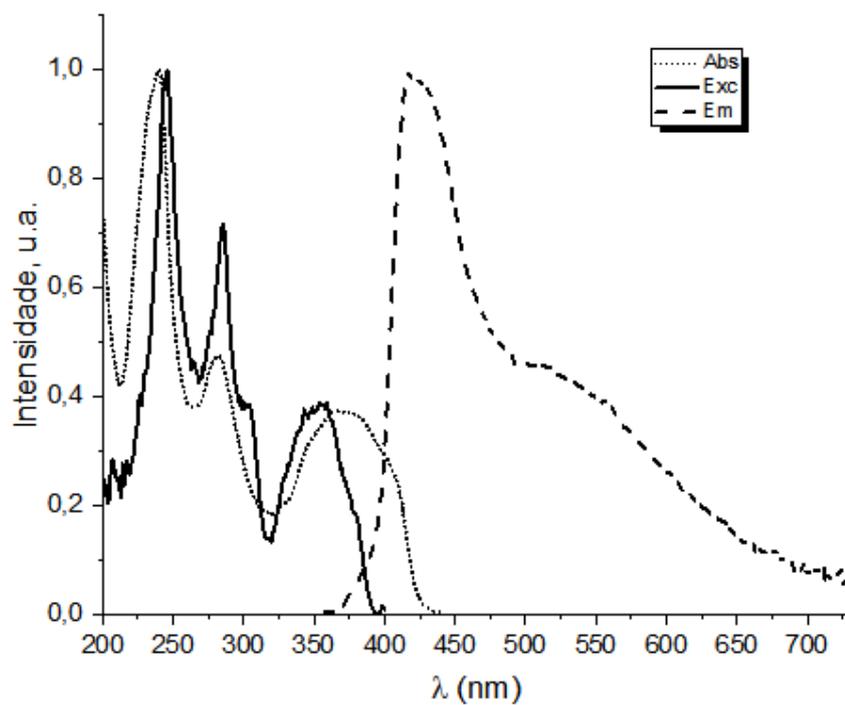


Figura S25. Espectros normalizados de absorção (···), excitação (—) e emissão (---) da **15** (pirenil) $1,04 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹ em ACN.

Tabela S1. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm do padrão 9,10-DFA com largura de fenda = 0,1.

9,10-DFA	Área de fluorescência	A338
C	9,43E+06	0,098
D	7,55E+06	0,076
E	6,00E+06	0,059
F	4,36E+06	0,042
G	2,61E+06	0,022
	GradPadrão	9,04E+07

Tabela S2. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm do padrão 9,10-DFA com largura de fenda = 1,0.

9,10-DFA	Área de fluorescência	A338
A1	1,32E+08	0,098
B	1,08E+08	0,076
C	8,54E+07	0,059
D	6,43E+07	0,042
E	3,50E+07	0,022
	GradPadrão	1,27E+09

Tabela S3. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm de 1 em ACN com largura de fenda = 0,1.

1 (ACN)	Área de fluorescência	A338
A	-	0,1
B	3,18E+06	0,08
C	2,63E+06	0,06
D	1,96E+06	0,04
E	1,08E+06	0,02
	Grad	3,48E+07
	$\Phi_F =$	0,31
	R^2	0,99

Tabela S4. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm de 1 em DCM com largura de fenda = 1,0.

1 (DCM)	Área de fluorescência	A338
A	3,05E+07	0,1
B	2,20E+07	0,08
C	1,75E+07	0,06
D	1,07E+07	0,04
E	6,24E+06	0,02
	Grad	2,99E+08
	$\Phi_F =$	0,21
	R^2	0,99

Tabela S5. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm de 2 em ACN com largura de fenda = 1,0.

2 (ACN)	Área de fluorescência	A338
A	7,03E+05	0,1
B	6,18E+05	0,08
C	4,68E+05	0,06
D	4,03E+05	0,04
E	2,12E+05	0,02
	Grad	5,99E+06
	$\Phi_F =$	0,004
	R^2	0,98

Tabela S6. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm de 2 em DCM com largura de fenda = 1,0.

2 (DCM)	Área de fluorescência	A338
A	7,55E+06	0,1
B1	6,40E+06	0,08
C	4,26E+06	0,06
D	3,31E+06	0,04
E	1,55E+06	0,02
	Grad	7,55E+07
	$\Phi_F =$	0,05
	R^2	0,99

Tabela S7. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm de **3** em ACN com largura de fenda = 0,1.

3 (ACN)	Área de fluorescência	A338
A	4,61E+05	0,1
B	4,81E+05	0,08
C	2,70E+05	0,06
D	1,87E+05	0,04
E	7,14E+04	0,02
	Grad	5,36E+06
	$\Phi_F =$	0,05
	R²	0,93

Tabela S8. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm de **3** em DCM com largura de fenda = 0,1.

3 (DCM)	Área de fluorescência	A338
A	4,98E+05	0,1
B	3,54E+05	0,08
C	-	0,06
D	1,69E+05	0,04
E	8,58E+04	0,02
	Grad	5,05E+06
	$\Phi_F =$	0,05
	R²	0,99

Tabela S9. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm de **4** em ACN com largura de fenda = 1,0.

4 (ACN)	Área de fluorescência	A338
A	8,48E+06	0,1
B	6,59E+06	0,08
C1	5,41E+06	0,06
D	3,59E+06	0,04
E	1,84E+06	0,02
	Grad	8,14E+07
	$\Phi_F =$	0,06
	R²	1,00

Tabela S10. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm de **4** em DCM com largura de fenda = 1,0.

4 (DCM)	Área de fluorescência	A338
A	1,26E+07	0,1
B	1,02E+07	0,08
C1	8,23E+06	0,06
D	4,98E+06	0,04
E	1,49E+06	0,02
	Grad	1,37E+08
	$\Phi_F =$	0,12
	R²	0,99

Tabela S11. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm de **5** em ACN com largura de fenda = 1,0.

5 (ACN)	Área de fluorescência	A338
A	1,14E+07	0,1
B	9,07E+06	0,08
C	6,90E+06	0,06
D	4,96E+06	0,04
E	2,34E+06	0,02
	Grad	1,11E+08
	$\Phi_F =$	0,07
	R²	1,00

Tabela S12. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm de **5** em DCM com largura de fenda = 1,0.

5 (DCM)	Área de fluorescência	A338
A	2,15E+07	0,1
B	1,65E+07	0,08
C	1,29E+07	0,06
D1	8,03E+06	0,04
E	5,56E+06	0,02
	Grad	2,02E+08
	$\Phi_F =$	0,14
	R²	0,99

Tabela S13. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm de **6** em ACN com largura de fenda = 1,0.

6 (ACN)	Área de fluorescência	A338
A	3,50E+07	0,1
B	3,09E+07	0,08
C	2,37E+07	0,06
D	1,83E+07	0,04
E	1,12E+07	0,02
	Grad	3,01E+08
	$\Phi_F =$	0,19
	R²	0,99

Tabela S14. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm de **7** em ACN com largura de fenda = 1,0.

7 (ACN)	Área de fluorescência	A338
A	7,49E+05	0,1
B	7,09E+05	0,08
C	5,44E+05	0,06
D	3,70E+05	0,04
E	2,19E+05	0,02
	Grad	6,99E+06
	$\Phi_F =$	0,01
	R²	0,97

Tabela S15. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm de **7** em DCM com largura de fenda = 1,0.

7 (DCM)	Área de fluorescência	A338
A	3,56E+06	0,1
B	2,80E+06	0,08
C	2,05E+06	0,06
D1	1,43E+06	0,04
E	6,43E+05	0,02
	Grad	3,61E+07
	$\Phi_F =$	0,03
	R²	1,00

Tabela S16. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm de **8** em ACN com largura de fenda = 0,1.

8 (ACN)	Área de fluorescência	A338
A	1935941,318	0,1
B	1500236,953	0,08
C	-	0,06
D	885288,0957	0,04
E	429049,5771	0,02
	Grad	1,81E+07
	$\Phi_F =$	0,16
	R²	0,99

Tabela S17. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm de **8** em DCM com largura de fenda = 0,1.

8 (DCM)	Área de fluorescência	A338
A	2134396,22	0,1
B	1821806,25	0,08
C	-	0,06
D	907516,5702	0,04
E	399960,8902	0,02
	Grad	2,19E+07
	$\Phi_F =$	0,22
	R²	0,99

Tabela S18. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm de **9** em ACN com largura de fenda = 1,0.

9 (ACN)	Área de fluorescência	A338
A	3,76E+06	0,1
B	3,44E+06	0,08
C1	2,91E+06	0,06
D1	1,99E+06	0,04
E1	1,30E+06	0,02
	Grad	3,18E+07
	$\Phi_F =$	0,02
	R²	0,97

Tabela S19. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm de **9** em DCM com largura de fenda = 1,0.

9 (DCM)	Área de fluorescência	A338
A	5,43E+06	0,1
B	4,60E+06	0,08
C	3,17E+06	0,06
D	2,45E+06	0,04
E	1,79E+06	0,02
	Grad	4,72E+07
	$\Phi_F =$	0,04
	R²	0,98

Tabela S20. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm de **10** em ACN com largura de fenda = 0,1.

10 (ACN)	Área de fluorescência	A338
A	1,18E+06	0,1
B	9,99E+05	0,08
C	7,72E+05	0,06
D	6,99E+05	0,04
E	3,54E+05	0,02
	Grad	9,74E+06
	$\Phi_F =$	0,09
	R²	0,97

Tabela S21. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm de **10** em DCM com largura de fenda = 0,1.

10 (DCM)	Área de fluorescência	A338
A	2,50E+06	0,1
B	2,00E+06	0,08
C	1,54E+06	0,06
D	1,11E+06	0,04
E	2,82E+05	0,02
	Grad	2,67E+07
	$\Phi_F =$	0,26
	R²	0,98

Tabela S22. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm de **11** em ACN com largura de fenda = 1,0.

11 (ACN)	Área de fluorescência	A338
A	1,64E+07	0,1
B	1,45E+07	0,08
C1	1,06E+07	0,06
D	7,56E+06	0,04
E	4,56E+06	0,02
	Grad	1,53E+08
	$\Phi_F =$	0,10
	R²	0,99

Tabela S23. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm de **12** em ACN com largura de fenda = 1,0.

12 (ACN)	Área de fluorescência	A338
A	5,58E+07	0,1
B	4,77E+07	0,08
C1	3,96E+07	0,06
D1	2,66E+07	0,04
E	1,28E+07	0,02
	Grad	5,36E+08
	$\Phi_F =$	0,12
	R²	0,98

Tabela S24. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm de **12** em DCM com largura de fenda = 1,0.

12 (DCM)	Área de fluorescência	A338
A	9,15E+07	0,1
B	8,28E+07	0,08
C	4,85E+07	0,06
D	3,59E+07	0,04
E	8,92E+06	0,02
	Grad	1,06E+09
	$\Phi_F =$	0,27
	R²	0,97

Tabela S25. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm de **13** em ACN com largura de fenda = 1,0.

13 (ACN)	Área de fluorescência	A338
A	6,85E+05	0,1
B	6,00E+05	0,08
C	4,42E+05	0,06
D	3,33E+05	0,04
E	2,21E+05	0,02
	Grad	5,98E+06
	$\Phi_F =$	0,004
	R²	0,99

Tabela S26. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm de **13** em DCM com largura de fenda = 1,0.

13 (DCM)	Área de fluorescência	A338
A1	6,73E+05	0,1
B	6,26E+05	0,08
C	5,11E+05	0,06
D	3,09E+05	0,04
E	1,32E+05	0,02
	Grad	7,00E+06
	$\Phi_F =$	0,005
	R²	0,95

Tabela S27. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm de **14** em ACN com largura de fenda = 1,0.

14 (ACN)	Área de fluorescência	A338
A	8,11E+06	0,1
B	6,80E+06	0,08
C	5,87E+06	0,06
D	3,48E+06	0,04
E	2,00E+06	0,02
	Grad	7,77E+07
	$\Phi_F =$	0,02
	R²	0,98

Tabela S28. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm de **14** em DCM com largura de fenda = 0,1.

14 (DCM)	Área de fluorescência	A338
A	1,16E+06	0,1
B	9,15E+05	0,08
C	7,08E+05	0,06
D	5,39E+05	0,04
E	2,32E+05	0,02
	Grad	1,11E+07
	$\Phi_F =$	0,11
	R²	0,99

Tabela S29. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm de **15** em ACN com largura de fenda = 1,0.

15 (ACN)	Área de fluorescência	A338
A	2,25E+06	0,1
B1	1,73E+06	0,08
C	1,43E+06	0,06
D	8,81E+05	0,04
E	4,95E+05	0,02
	Grad	2,18E+07
	$\Phi_F =$	0,01
	R²	0,99

Tabela S30. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm de **15** em DCM com largura de fenda = 1,0.

15 (DCM)	Área de fluorescência	A338
A	5,41E+06	0,1
B	3,97E+06	0,08
C	3,07E+06	0,06
D	2,20E+06	0,04
E	1,15E+06	0,02
	Grad	5,14E+07
	$\Phi_F =$	0,04
	R²	0,99

Tabela S31. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm de **15** em THF com largura de fenda = 1,0.

15 (THF)	Área de fluorescência	A338
E	5,65E+06	0,1
D	4,47E+06	0,08
C	3,46E+06	0,06
B	2,37E+06	0,04
A	1,86E+06	0,02
	Grad	4,84E+07
	$\Phi_F =$	0,03
	R²	0,99

Tabela S32. Área de fluorescência integrada vs absorção em 338 nm de **15** em Tolueno com largura de fenda = 1,0.

15 (Tolueno)	Área de fluorescência	A338
A1	2,28E+07	0,1
B1	1,85E+07	0,08
C1	1,40E+07	0,06
D	7,91E+06	0,04
E	3,37E+06	0,02
	Grad	2,47E+08
	$\Phi_F =$	0,19
	R²	1,00