

Miguel Jaime Mesquita de Sousa

Licenciado em Bioquímica, especialização de Biofísica

Universidade do Porto

**Uso de Dicarboximidas Aromáticas Amino-Substituídas para
Geração de Luminescência de Lantanídeos(III) –
Criação de Portas Lógicas Moleculares**

*Dissertação submetida à Faculdade de Ciências da Universidade do Porto
para obtenção de grau de Mestre*



Departamento de Química

Porto

2006



FC

Biblioteca
Faculdade de Ciências
Universidade do Porto



0000119061

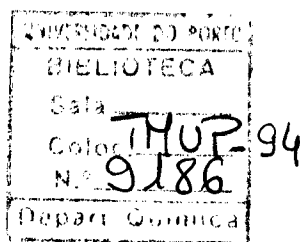
Miguel Jaime Mesquita de Sousa

Licenciado em Bioquímica, especialização de Biofísica

Universidade do Porto

**Uso de Dicarboximidas Aromáticas Amino-Substituídas para
Geração de Luminescência de Lantanídeos(III) –
Criação de Portas Lógicas Moleculares**

*Dissertação submetida à Faculdade de Ciências da Universidade do Porto
para obtenção de grau de Mestre*



A Presidente do júri
M. Agostinho Matos

13.7.2006



Departamento de Química

Porto

2006

À Eva e aos meus pais

Agradecimentos

Ao Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto por me ter aceite como aluno de Mestrado.

Ao Professor Baltazar de Castro, o ter-me aceite no seu grupo de investigação e por ter aceite ser meu orientador.

Ao Doutor Uwe Pischel, meu co-orientador, pela proposta do tema desta dissertação, pela orientação científica essencial e pela sua constante disponibilidade e apoio durante a elaboração do trabalho.

A Sérgio Abad (Universidad Politécnica de Valencia) pela realização dos trabalhos de fotólise laser-flash.

Ao Doutor Carlos Baleizão (Instituto Superior Técnico, Lisboa) pelas medições de fosforescência.

Ao meu colega Marek Kluciar pelo auxílio na síntese de compostos utilizados e pelo apoio durante a realização deste trabalho.

A todos os colegas de laboratório na Faculdade de Ciências, pelo auxílio e ambiente de trabalho.

Aos meus pais e à Eva por todo o apoio que me deram.

Resumo

Neste trabalho foram sintetizados derivados das dicarboximidas aromáticas ftalimida e 1,8-naftalimida para os quais foi investigada, em solução de acetonitrilo, a capacidade de complexarem íons de térbio ou de európio e de actuarem como cromóforos antena capazes de sensibilizar, por transferência de energia, a emissão de luminescência característica por parte destes catiões. Foi feita uma caracterização das vias fotofísicas activas nestes sistemas, com particular realce para o sistema constituído por Eu(III) e *N*-[(3-*N*',*N*'-dimetilamino)propil]-1,8-naftalimida e o constituído por Tb(III) e por *N*-[(2-*N*',*N*'-dimetilamino)etil]ftalimida. Foi também investigada a possibilidade de interferir quimicamente (adicionando trietilamina ou aniões inorgânicos a soluções dos sistemas, ou variando a presença de oxigénio no meio) em alguns passos das vias fotofísicas destes sistemas para condicionar a intensidade da sua emissão de luminescência. Em vista dos resultados obtidos na caracterização das vias fotofísicas destes sistemas, foi possível concluir sobre a natureza e propriedades dos complexos formados pela interacção dos lantanídeos com os ligandos. Foi também possível a interpretação destes sistemas como sendo portas lógicas moleculares com inputs químicos e output óptico (emissão de luminescência de lantanídeos). O sistema constituído por Eu(III) e *N*-[(3-*N*',*N*'-dimetilamino)propil]-1,8-naftalimida foi aplicado à realização da operação lógica inibição (INH). As propriedades do sistema constituído por Tb(III) e *N*-[(2-*N*',*N*'-dimethylamino)ethyl]phthalimide permitiram a sua aplicação como sistema mais multifuncional mais complexo. Pode ser desempenhar a operação lógica INH e também pode actuar como “unidade processadora” na realização das operações lógicas negação de conjunção (NOR) e negação de conjunção possibilitada (EnNOR). Este sistema é o primeiro sistema descrito que realiza a operação EnNOR a nível molecular.

Abstract

In the present study, we synthesized derivatives of the aromatic dicarboximides phthalimide and 1,8-naphthalimide. The capability of these compounds to form complexes with terbium and europium in acetonitrile solution and to act as energy transfer antenna chromophores for generating characteristic lanthanide luminescence was investigated. The characterization of the photophysical pathways active in these systems was performed, particularly for the systems constituted by Eu(III) and *N*-[(3-*N*',*N*'-dimethylamino)propyl]-1,8-naphthalimide and by Tb(III) and *N*-[(2-*N*',*N*'-dimethylamino)ethyl]phthalimide. The possibility of interfering chemically in some steps of the photophysical pathways (by adding triethylamine or inorganic anions to solutions of these systems or controlling the presence of oxygen in solution), to condition the intensity of luminescence emission was also investigated. From the results obtained for this characterization of the photophysical pathways of these systems, it was possible to reach conclusions about the nature and properties of the complexes formed due to the interaction of the lanthanides with the dicarboximide derivative ligands. It was also possible to interpret these systems as functional molecular logic gates with chemical inputs and optical output (the emission of lanthanide luminescence). The system constituted by Eu(III) and *N*-[(3-*N*',*N*'-dimethylamino)propyl]-1,8-naphthalimide was applied to perform the logical operation INH. The properties of the system constituted by Tb(III) and *N*-[(2-*N*',*N*'-dimethylamino)ethyl]phthalimide allowed its application as a more complex multifunctional system. It can be associated to the logic operation INH and can act as a "processing unit" in performing the NOR and EnNOR operations. This was the first time that the EnNOR operation was described as at the molecular level.

Resumé

Dans le present étude on a fait la synthèse de composés derivatives des dicarboximides aromatiques phtalimide et 1,8-naphtalimide. On a recherché leur capacité de former des complexes avec terbium et europium, en solution de acetonitrile, et aussi de fonctionner comme chromophores antenne capables de sensibiliser, par transference de energie, la emission de luminescence caractéristique de ces cations. On a fait une caractérisation des voies fotophysiques actives dans ces systèmes, en particulier pour les systèmes constitués par Eu(III) et *N*-[(3-*N'*,*N'*-dimethylamino)propyl]-1,8-naphtalimide et par Tb(III) et *N*-[(2-*N'*,*N'*-dimethylamino)ethyl]phtalimide. La possibilité d'interférence chimique dans quelques pas des voies fotophysiques (avec addition de triethylamine ou des anions inorganiques à des solutions de ces sistèmes ou controle de présence de oxigène en solution), pour conditionner l'intensité de emission, a aussi été recherché. Les resultats obtenus pour caraterisation des voies fotophysiques de ces systèmes, on a arrivé a des conclusions au sujet de la nature et propriétés des complexes formés par la interaction des lantanides avec les ligans derivatifs de dicarboximides. Il a été possible d'interpreter les systèmes recherchés comme des portes logiques moleculaires avec des inputs chimiques et output optique (l'emission de luminescence des lantanides). Le système composé par Eu(III) et *N*-[(3-*N'*,*N'*-dimethylamino)propyl]-1,8-naphtalimide a été utilisé dans la realization de la operation logique INH. Les propriétés du système composé par Tb(III) et *N*-[(2-*N'*,*N'*-dimethylamino)ethyl]phtalimide on permis sa utilisation comme un système multi-fonctionel plus complexe. Il peut être associé à la operation INH et peut fonctionner comme "unité de traitement" dans la realization des operations logiques NOR et EnNOR. Ceci a été le premier système moleculaire décrit comme capable de realizer la operation EnNOR.

Publicações e Comunicações

Partes do presente trabalho foram publicados em artigos e apresentadas como comunicações em conferências.

Publicações:

- 1) **An inhibit (INH) molecular logic gate based on 1,8-naphthalimide-sensitised europium luminescence**
de Sousa, M.; Kluciar, M.; Abad, S.; Miranda, M. A.; de Castro, B.; Pischel, U.
Photochem. Photobiol. Sci. **2004**, 3, 639-642. (artigo de capa)
- 2) **A molecular tool kit for the variable design of logic operations (*NOR*, *INH*, *EnNOR*)**
de Sousa, M.; de Castro, B.; Abad, S.; Miranda, M. A.; Pischel, U.
Chem. Commun. **2006**, 2051-2056

Conferências:

- 1) **Aromatic dicarboximides as novel antennae for sensitization of lanthanide luminescence**
M. de Sousa, B. de Castro, U. Pischel
3rd Meeting of REQUIMTE, Fatima, Portugal, 01/2004 (Poster)
- 2) **Molecular logic devices based on sensitized europium(III) luminescence**
U. Pischel, M. de Sousa, M. Kluciar, B. de Castro
20th IUPAC Symposium on Photochemistry, Granada, Spain, 07/2004 (Poster)
- 3) **Molecular logic devices based on sensitised europium(III) luminescence**
U. Pischel, M. de Sousa, M. Kluciar, B. de Castro

EURESCO Conference on Chemistry and Physics of Multifunctional Materials,
Tomar, Portugal, 09/2004 (Poster)

4) **Lumineszierende Lanthanid-Naphthalimid Konjugate als molekulare logische Schaltelemente**

U. Pischel, M. Kluciar, M. de Sousa

19th Conference of the Photochemistry Section of the German Chemical Society,
Jena, Germany, 03/2005 (Contribuição Oral)

5) **Luminescent aromatic dicarboximide-lanthanide conjugates as molecular logic gates**

U. Pischel, M. de Sousa, M. Kluciar, S. Abad, M. A. Miranda

7th Photochemistry Congress of the Royal Spanish Chemical Society, Logrño,
Spain, 06/2005 (Contribuição Oral)

6) **Luminescent aromatic dicarboximide-lanthanide conjugates : *en route* to molecular logic devices**

U. Pischel, B. de Castro, M. Kluciar, M. de Sousa

9th International Conference on Methods and Applications of Fluorescence
Spectroscopy, Imaging and Probes, Lisbon, Portugal, 09/2005 (Contribuição Oral)

7) **Multifunctional design of molecular logic gates: use of aromatic dicarboximides and lanthanides**

U. Pischel, B. de Castro, M. de Sousa

Central European Conference on Photochemistry
Bad Hofgastein, Austria, 03/2006 (Contribuição Oral)

ÍNDICE DE CONTEUDOS

Agradecimentos	ii
Resumo	iii
Abstract	iv
Resumé	v
Publicações e Comunicações	vi
Índice de Conteudos	viii
Índice de Figuras	xii
Índice de Tabelas	xvii
Lista de Abreviações	xviii

CAPÍTULO 1

Introdução	1
1.1 Espectroscopia	2
1.1.1 Espectroscopia de Absorção em U.V.-visível	2
1.1.1.1 Introdução e definições	2
1.1.1.2 Transições electrónicas e regras de selecção	3
1.1.1.3 A lei de Lambert-Beer	4
1.1.2 Luminescência	5
1.1.2.1 Introdução e conceitos gerais	5
1.1.2.2 Processos inter-moleculares de relaxação	7
1.1.2.3 Tratamento de processos de extinção intermoleculares: transferência de energia e transferência de electrões fotoinduzida	12
1.1.2.4 Aplicações de fenómenos de luminescência	14
1.2 Os Lantanídeos	14
1.2.1 Propriedades gerais	14
1.2.2 Química de complexação dos lantanídeos	16
1.2.3 Propriedades fotofísicas	17

1.2.3.1	Características espectroscópicas	18
1.2.3.2	Fotossensibilização	21
1.2.3.3	Mecanismos de decaimento de estados excitados de lantanídeos	22
1.2.3.4	Influência de lantanídeos nos cromóforos	25
1.2.4	Aplicações de compostos luminescentes de lantanídeos	26
1.3	Dicarboximidas aromáticas	27
1.3.1	Propriedades gerais	27
1.3.2	Propriedades espectroscópicas	28
1.3.3	Utilização de dicarboximidas aromáticas na sensibilização da luminescência de lantanídeos	30
1.4	Lógica booleana e sua integração em sistemas moleculares	31
1.4.1	Introdução à lógica booleana	31
1.4.2	Funções lógicas	32
1.4.3	Dispositivos lógicos moleculares	35
1.4.3.1	YES	37
1.4.3.2	NOT	37
1.4.3.3	AND	38
1.4.3.4	OR	39
1.4.3.5	XOR	40
1.4.3.6	NAND	41
1.4.3.7	NOR	42
1.4.3.8	XNOR	42
1.4.3.9	INHIBIT com dois inputs	43
1.4.3.10	INHIBIT com 3 inputs	44
1.4.3.11	EnOR	44
1.4.3.12	Operações aritméticas	45
1.5	Considerações finais	47

CAPÍTULO 2

Secção Experimental	48
2.1 Materiais e reagentes	49

2.2	Métodos	50
2.2.1	Síntese	50
2.2.1.1	Síntese de derivados de naftalimidas	51
2.2.1.2	Síntese de derivados de ftalimidas	52
2.2.2	Espectroscopia de U.V.-visível	53
2.2.2.1	Titulações de absorção de Ln(III)/L	53
2.2.3	Fluorimetria	53
2.2.3.1	Titulações de fluorescência de ligando	53
2.2.3.2	Titulações de luminescência de Ln(III)/L	54
2.2.3.3	Titulações de luminescência de Ln(III)/L pelo método de Job	54
2.2.3.4	Determinação de tempos de vida de luminescência de Ln(III)	55
2.2.3.5	Determinação de rendimento quântico de luminescência Ln(III)	55
2.2.3.6	Determinação de extinção de luminescência de Tb(III) por H ⁺ ou trietilamina	56
2.2.3.7	Avaliação da influência de aniões nas propriedades de luminescência de Tb(III)-DMAetFTIM	57
2.2.4	Determinação de espectros de fosforescência	58
2.2.5	Determinação de espectros transientes	58

CAPÍTULO 3

Resultados e Discussão		60
3.1	Lista de compostos estudados	61
3.2	Interações intermoleculares: ftalimida, 1,8-naftalimida e 2,3-naftalimida.	62
3.2.1	Ftalimida	62
3.2.2	2,3-naftalimida	64
3.2.3	1,8-naftalimida	70
3.2.4	Discussão de resultados	70
3.3	Derivados de 1,8-naftalimida	73
3.3.1	<i>N</i> -[(3- <i>N'</i> , <i>N'</i> -dimetilamino)propil]-1,8-naftalimida (DMApropNAFIM)	73
3.3.2	<i>N</i> -[(2- <i>N'</i> , <i>N'</i> -dimetilamino)etil]-1,8-naftalimida (DMAetNAFIM)	79
3.3.3	<i>N</i> -[(3- <i>N'</i> -metilamino)propil]-1,8-naftalimida (MMApropNAFIM)	82

3.3.4	Discussão de resultados	84
3.4	2,2'-bis-(<i>N</i> -1,8naftalimida)-dietilamina ((etNAFIM) ₂ N ₁)	88
3.5	<i>N</i> -[(2- <i>N'</i> , <i>N'</i> -dimetilamino)etil]-ftalimida (DMAetFTIM)	90
3.5.1	Caracterização fotofísica do sistema Tb(III):DMAetFTIM	90
3.5.2	Extinção de luminescência por trietilamina	97
3.5.3	Influência de aniões na luminescência de Tb:DMAetFTIM	98
3.5.4	Discussão de resultados	101

CAPÍTULO 4

Conclusões	109
-------------------	-----

BIBLIOGRAFIA	113
---------------------	-----

APÊNDICES

Apêndice 1	Espectros de ¹ H- e ¹³ C-RMN	125
Apêndice 2	Publicações	131

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Esquema de transições electrónicas.	2
Figura 1.2	Diagrama de energias potenciais com transições verticais (princípio de Franck-Condon) entre estados vibracionais diferentes.	4
Figura 1.3	Diagrama de Perrin-Jablonski representando os vários processos possíveis em fenómenos de luminescência.	6
Figura 1.4	Representação esquemática de um mecanismo de Dexter entre estados excitados tripleto.	9
Figura 1.5	Processos de transferência de electrões fotoinduzida.	10
Figura 1.6	Representação genérica de uma reacção intermolecular de extinção de luminescência.	12
Figura 1.7	Esquema de termos indicando os níveis de energia de alguns iões lantanídeos.	17
Figura 1.8	Esquema geral de complexos luminescentes de lantanídeos.	21
Figura 1.9	Esquema de níveis de energia evidenciando vias de transferência de energia a partir de um ligando excitado para um ião lantanídeo.	23
Figura 1.10	Ímidas aromáticas.	27
Figura 1.11	Níveis de energia dos estados singlete e tripleto (n, π^* e π, π^*) de <i>N</i> -metilftalimida, <i>N</i> -metil-1,8-naftalimida e <i>N</i> -metil-2,3-naftalimida.	30
Figura 1.12	Representação esquemática de bloqueio de transferência de electrões fotoinduzida (PET) e activação de fluorescência de uma naftalimida por ligação de um catião metálico.	31
Figura 1.13	Construção de operações básicas (<i>AND</i> e <i>NOT</i>) e universal (<i>NAND</i>) utilizando a operação universal <i>NOR</i> .	34
Figura 1.14	Porta lógica YES.	37
Figura 1.15	Porta lógica molecular NOT.	38
Figura 1.16	Porta lógica molecular AND.	38
Figura 1.17	Porta lógica molecular OR.	39

Figura 1.18	Porta lógica molecular XOR.	40
Figura 1.19	Porta lógica molecular NAND; dTMP: deoxitimidina; dAMP: deoxiadenosina.	41
Figura 1.20	Porta lógica molecular NOR.	42
Figura 1.21	Porta lógica molecular XNOR (EQUIVALÊNCIA).	43
Figura 1.22	Porta lógica molecular INHIBIT com dois inputs.	43
Figura 1.23	Porta lógica molecular INHIBIT com 3 inputs; PET: transferência de electrões fotoinduzida.	44
Figura 1.24	Porta lógica molecular EnOR.	45
Figura 1.25	Portas lógicas AND e XOR para semi-adição.	45
Figura 2.1	Mecanismo geral da reacção de síntese de imidas substituídas.	51
Figura 3.1	Lista de formulas estruturais, nomes e abreviaturas dos compostos estudados.	62
Figura 3.2	Espectros de emissão de sistemas Ln(III):FTIM, sob argon.	62
Figura 3.3	Comparação de espectros de excitação e de absorção de Tb(III):FTIM.	63
Figura 3.4	Titulação de sistemas Ln(III):FTIM sob ar e argon.	64
Figura 3.5	Espectros normalizados de absorção de 2,3-naftalimida e de emissão e excitação de luminescência do sistema Eu(III):2,3-NAFIM.	65
Figura 3.6	Espectros de evolução de emissão de luminescência de Eu(III):2,3-NAFIM (614 nm) com aumento da concentração de Eu(III) sob ar e sob argon.	66
Figura 3.7	Curva de titulação de 2,3-NAFIM com Sm(III) na presença de oxigénio.	67
Figura 3.8	Espectros normalizados de absorção de 1,8-naftalimida, excitação e emissão de luminescência, sob ar e argon, do sistema Eu(III):1,8-NAFIM 1:1.	68
Figura 3.9	Espectros de emissão de luminescência de Eu(III) para a titulação Eu(III):1,8-NAFIM sob argon.	69
Figura 3.10	A: espectros de emissão de luminescência de Sm(III) para a titulação Sm(III):1,8-NAFIM na ausência de oxigénio. B: curva de titulação.	70

Figura 3.11	Comparação de energias de estados excitados tripleto de cromóforos e de estados excitados luminescentes de lantanídeos.	71
Figura 3.12	Esquematização de situações em que a extinção por acção de oxigénio se torna significativa.	72
Figura 3.13	A: espectros de fluorescência de DMApropNAFIM e B: curva de titulação de DMApropNAFIM com Eu(III).	73
Figura 3.14	Curva de titulação do sistema Eu(III):DMApropNAFIM pelo método de Job.	74
Figura 3.15	A: absorção e decaimento tripleto-tripletto de uma solução de Eu(III):DMApropNAFIM 1:1 em acetonitrilo; B: titulação da absorção tripleto-tripletto.	75
Figura 3.16	A: espectros de luminescência de Eu(III); B: curva de titulação de luminescência de DMApropNAFIM com Eu(III).	76
Figura 3.17	Espectros normalizados de absorção de DMApropNAFIM, excitação e emissão de luminescência, sob ar e argon, do sistema Eu(III):DMApropNAFIM na proporção 1:1.	77
Figura 3.18	Espectros de emissão de luminescência de Eu(III):DMApropNAFIM 1:1 e de EuCamf para determinação de rendimento quântico de emissão de luminescência.	78
Figura 3.19	Fotografia do sistema Eu(III):DMApropNAFIM sob diversas condições.	78
Figura 3.20	A: espectros de fluorescência de DMAetNAFIM e B: curva de titulação de DMAetNAFIM com Eu(III).	79
Figura 3.21	Curva de titulação do sistema Eu(III):DMAetNAFIM pelo método de Job.	80
Figura 3.22	A: espectros de luminescência de Eu(III); B: curva de titulação de luminescência de Eu(III):DMAetNAFIM ($\lambda_{em} = 614 \text{ nm}$).	80
Figura 3.23	Espectros normalizados de absorção de DMAetNAFIM, excitação e emissão de luminescência, sob ar e argon, do sistema Eu(III):DMAetNAFIM	81
Figura 3.24	Titulação de fluorescência de MMApropNAFIM com Eu(III).	82

Figura 3.25	A: espectros de luminescência de Eu(III); B: curva de titulação de luminescência de MMApropNAFIM com Eu(III).	83
Figura 3.26	Espectros normalizados de absorção, emissão e excitação de luminescência, sob argon, do sistema Eu(III):MMApropNAFIM.	83
Figura 3.27	Possível estrutura de coordenação de Eu(III) nos complexos [Eu(III)-DMApropNAFIM] _n	85
Figura 3.28	Representação dos processos fotofísicos para o sistema Eu(III):L.	86
Figura 3.29	Intensidades relativas de luminescência de Eu(III) de soluções de DMApropNAFIM na presença (1) ou ausência (0) de inputs químicos O ₂ (<i>input 1</i>) e Eu(III) (<i>input 2</i>).	87
Figura 3.30	A: espectros de fluorescência de (etNAFIM) ₂ N ₁ na presença de oxigênio; B: curva de titulação de ($\lambda_{em} = 385 \text{ nm e } 484 \text{ nm}$)	88
Figura 3.31	A: espectros de luminescência de Eu(III) em Eu(III):(etNAFIM) ₂ N ₁ , na ausência de oxigênio; B: curva de titulação de luminescência.	89
Figura 3.32	Espectros normalizados de emissão, sob argon e ar, e de excitação de luminescência, sob argon, do sistema Eu(III): (etNAFIM) ₂ N ₁ na proporção 1:1.	90
Figura 3.33	Espectro de fosforescência de soluções 1:1 de DMAetFTIM com Gd(III) e Tb(III) em acetonitrilo a 77 K.	91
Figura 3.34	Espectros normalizados de absorção, excitação (sob ar e argon) e emissão (sob ar e argon) para uma solução de Tb(TfO) ₃ :DMAetFTIM 1:1.	92
Figura 3.35	Espectros normalizados de absorção, excitação (sob ar e argon) e emissão (sob ar e argon) para TbCl ₃ :DMAetFTIM 1:1.	93
Figura 3.36	Espectro de absorção tripleto-tripletto de soluções de DMAetFTIM e Tb(III):DMAetFTIM 1:1. Detalhe: variação da amplitude de sinal observado a 340 nm com adição de Tb(III).	94
Figura 3.37	Espectros de absorção para titulação de DMAetFTIM com Tb(TfO) ₃ .	95
Figura 3.38	Espectros de luminescência de titulação de DMAetFTIM com TbCl ₃ .	96

Figura 3.39	Espectros de luminescência de titulação de DMAetFTIM com Tb(TfO) ₃ .	97
Figura 3.40	A: espectros de luminescência de titulação de TbCl ₃ :DMAetFTIM 1:1 com trietilamina sob ar; B: curva de titulação.	98
Figura 3.41	A: espectros de luminescência de titulação de Tb(TfO) ₃ :DMAetFTIM 1:1 com TEA sob ar; B: curva de titulação.	99
Figura 3.42	Curvas de titulação de luminescência de soluções de Tb(TfO) ₃ :DMAetFTIM 1:1 com aniões.	99
Figura 3.43	Espectros de emissão de luminescência de Tb(III) em Tb(TfO) ₃ :DMAetFTIM 1:1 na presença de aniões.	100
Figura 3.44	Fotografia do sistema Tb(TfO) ₃ :DMAetFTIM 1:1 sob diversas condições.	101
Figura 3.45	Possível estrutura de coordenação de Tb(III) em complexo [Tb(III)-DMAetFTIM]	103
Figura 3.46	Representação dos processos fotofísicos para o sistema Tb(III):DMAetFTIM.	105
Figura 3.47	Intensidades relativas de luminescência de Tb(III) a 544 nm de soluções de TbCl ₃ :DMAetFTIM 1:1 na presença (1) ou ausência (0) de inputs químicos trietilamina (<i>input 1</i>) e O ₂ (<i>input 2</i>).	106
Figura 3.48	Intensidades relativas de luminescência de Tb(III) a 544 nm de soluções de Tb(TfO) ₃ :DMAetFTIM 1:1 na presença (1) ou ausência (0) de inputs químicos O ₂ (<i>input 1</i>), Cl ⁻ (<i>input 2</i>).	107
Figura 3.49	Intensidades relativas de luminescência de Tb(III) a 544 nm de soluções de Tb(TfO) ₃ :DMAetFTIM 1:1 na presença (1) ou ausência (0) de inputs químicos Cl ⁻ (<i>input 1</i>), TEA (<i>input 2</i>) e O ₂ (<i>input 3</i>).	108

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1	Tempos associados aos diversos processos envolvidos em transições electrónicas.	6
Tabela 1.2	Configurações electrónicas no estado fundamental.	18
Tabela 1.3	Bandas de emissão típicas, em solução, dos iões Eu^{3+} , Tb^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+}	20
Tabela 1.4	Valores de rendimentos quânticos, tempos de vida e constantes de processos fotofísicos mais importantes para algumas ftalimidas e naftaliminas <i>N</i> -alquil substituídas.	29
Tabela 1.5	Operações lógicas básicas.	33
Tabela 1.6	Função INHIBIT.	35
Tabela 1.7	Operação de semi-adição: tabela de verdade e representação simbólica.	46
Tabela 3.1	Tabela de verdade para uma porta INHIBIT baseada em O_2 , Eu(III) e DMApropNAFIM e representação esquemática de uma operação INHIBIT.	87
Tabela 3.2	Factores de aumento de emissão de luminescência, tempos de vida e rendimentos quânticos extrapolados para as concentrações de anião X^- a que se observa o máximo efeito de aumento de intensidade de luminescência no sistema $\text{Tb(TfO)}_3\text{:DMAetFTIM}$.	100
Tabela 3.3	Tabela de verdade para uma porta NOR baseada em Tb(III):DMAetFTIM com inputs O_2 e ou TEA e representação esquemática de uma operação NOR.	106
Tabela 3.4	Tabela de verdade para uma porta INHIBIT baseada em O_2 , Eu(III) e DMApropNAFIM e representação esquemática de uma operação INHIBIT.	107
Tabela 3.5	Tabela de verdade para uma porta EnNOR baseada em $\text{Tb(TfO)}_3\text{:DMAetFTIM}$ com inputs Cl^- , O_2 e TEA e representação esquemática de uma operação NOR.	108

LISTA DE ABREVIACÕES UTILIZADAS

1,8-NAFIM – 1,8-naftalimida

2,3-NAFIM – 2,3-naftalimida

DMAetFTIM - *N*-[(2-*N,N'*-dimetilamino)etil]-ftalimida

DMAetNAFIM – *N*-[(2-*N,N'*-dimetilamino)etil]-1,8-naftalimida

DMApropNAFIM – *N*-[(2-*N,N'*-dimetilamino)propil]-1,8-naftalimida

(etNAFIM)2N1 – 2,2'-bis-(*N*-1,8-naftalimida)-dietilamina

EuCamf – Tris[3-trifluorometilhidroximetileno-(+)-camforato] de európio(III)

FTIM – ftalimida

IC – conversão interna

ISC – cruzamento intersistema

MMApropNAFIM - *N*-[(3-*N'*-metilamino)propil]-1,8-naftalimida

NAFIM – naftalimida

PET – transferência de electrões fotoinduzida

QuinSO₄ – hemissulfato de quinino monohidrato

RTE – retrotransferência de energia

TBA – perclorato de tetrabutylamónio

TEA – trietilamina

TfO – tri-fluorometano (triflato)

CAPÍTULO 1

Introdução

1.1 – Espectroscopia

1.1.1 – Espectroscopia de Absorção em U.V.-visível

1.1.1.1 – Introdução e definições

Quando radiação electromagnética contínua incide num material não opaco, uma porção dessa radiação pode ser absorvida. A radiação residual que atravessa o material, ao ser decomposta por um prisma, origina um espectro com falhas, um *espectro de absorção*. Como resultado desta absorção, átomos ou moléculas no material passam de um estado de baixa energia (*estado fundamental*) para um estado de energia mais elevado (*estado excitado*).

Numa espécie química, o grupo de átomos em que se produz absorção denomina-se *cromóforo*. A ocorrência de alterações estruturais num cromóforo reflecte-se na quantidade e tipos de luz que a substância absorve.

Nos espectros de absorção na zona de ultravioleta e visível, as transições originadas pela absorção de radiação electromagnética são transições entre níveis de energia electrónicos. Ao absorver energia, um electrão passa de uma orbital ocupada, *HOMO*, para uma orbital livre de maior energia potencial, *LUMO* (figura 1.1).

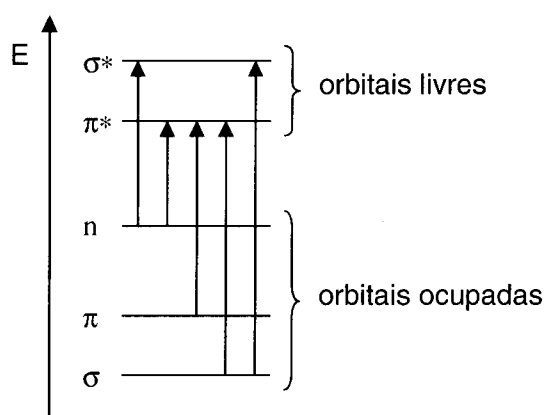


Figura 1.1 – Esquema de transições electrónicas.

1.1.1.2 – Transições electrónicas e regras de selecção

Segundo o *princípio de Franck-Condon*, uma transição electrónica ocorre sem alteração nas posições dos núcleos da molécula nem do meio circundante. A absorção de fótons por uma molécula é um processo extremamente rápido, da ordem de 10^{-15} s, durante o qual não há oportunidade para ocorrer alterações estruturais na molécula.

Teoricamente, quando um electrão numa molécula, emparelhado com outro numa mesma orbital, transita para uma orbital de energia superior, o seu *spin* não se altera e o número quântico de *spin* da molécula mantém-se nulo ($S = \sum s_i$, $s = \pm \frac{1}{2}$). Tanto o estado fundamental como o estado excitado têm a mesma multiplicidade de *spin*, 1 ($M = 2S + 1$) que se designa por *singlete* e se representa por S: S_0 para o estado fundamental, S_1 para o primeiro estado excitado, etc.

Através da alteração do estado de *spin* do electrão excitado, uma molécula no estado singlete excitado pode ser convertida num estado de multiplicidade superior, *triplete*, que corresponde a $M = 3$. A energia do estado triplete é inferior à do estado singlete da mesma configuração (*Regra de Hund*).

Nem todas as transições aparentemente possíveis são observadas na prática. Uma série de *regras de selecção* define as transições teoricamente possíveis num sistema. Algumas transições proibidas podem ocorrer em condições especiais, mas as intensidades de absorção associadas são muito inferiores às de transições permitidas.

Transições entre estados de diferentes multiplicidades de spin não são permitidas. Na prática, estas transições ocorrem originando bandas de absorção com $\epsilon \approx 0 - 100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ devido à existência de alguma interacção entre as funções de onda de diferentes multiplicidades devido a *acoplamento spin-orbital*. O *acoplamento spin-orbital* também permite a ocorrência de *cruzamento intersistema*, ou seja a passagem de um estado excitado singlete (S_0) para um estado excitado triplete (T_1), um fenómeno favorecido pela presença de átomos pesados.

Algumas transições são proibidas por simetria. Este tipo de transições pode ser observado na prática devido a acoplamento vibracional que se verifica devido às vibrações nas moléculas as afastarem da simetria perfeita.

Há transições de e para estados vibracionais diferentes do estado vibracional fundamental 0, cuja intensidade depende da posição relativa e formas das curvas de energia potencial de cada estado. Estas transições são responsáveis pela estrutura detalhada de espectros de absorção e de emissão (figura 1.2).

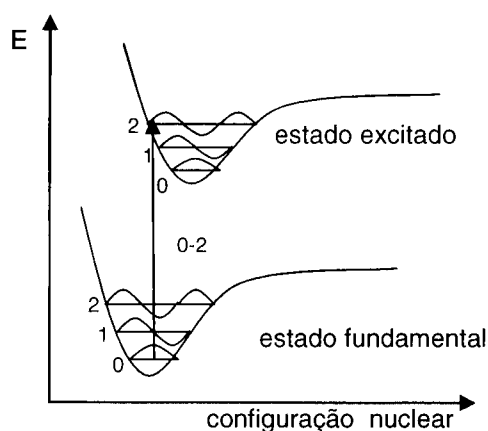


Figura 1.2 – Diagrama de energias potenciais com transições verticais (princípio de Franck-Condon) entre estados vibracionais diferentes.

1.1.1.3 – A lei de Lambert-Beer

Para um material, a lei de Lambert-Beer (equação 1.1) relaciona a eficiência experimental da absorção de luz a um comprimento de onda λ , traduzida pela *absorção* (A , adimensional), com a concentração da espécie absorvente (c , em mol l^{-1}), com a sua *absortividade molar* ($\epsilon(\lambda)$, em $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) e com o comprimento do trajecto de absorção (l , em cm). A absortividade molar depende da magnitude dos sistemas de absorção e da probabilidade de ocorrência de transições, podendo variar entre 0 e $10^6 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

$$\begin{aligned} A(\lambda) &= \log(I_\lambda^0 / I_\lambda) \\ &= \epsilon(\lambda) l c \end{aligned} \tag{1.1}$$

A lei de Lambert-Beer só é rigorosamente obedecida quando a amostra é diluída. Observam-se desvios quando se dão interações entre diferentes formas da espécie absorvente, como acontece para concentrações elevadas.

1.1.2 – Luminescência

1.1.2.1 – Introdução e conceitos gerais

Uma molécula electronicamente excitada pode regressar ao estado fundamental por uma variedade de processos, radiativos ou não-radiativos intramoleculares. *Luminescência* é a designação geral dada à emissão de luz ultravioleta, visível ou infravermelha por uma espécie química ao regressar ao estado fundamental. Apesar de moléculas poliatômicas terem muitos estados electrónicos excitados, a emissão de luminescência ocorre quase exclusivamente a partir dos mais baixos estados excitados de qualquer multiplicidade (*regra de Kasha*), como S_1 e T_1 em moléculas orgânicas, por exemplo.

A luminescência de uma espécie química é caracterizada pelo seu espectro de emissão característico, pelo seu *rendimento quântico* (Φ , a fracção de moléculas excitadas que decaem com emissão de luz, obtida da comparação entre a quantidade de energia emitida e absorvida¹) e pelo seu *tempo de vida* (τ , a duração do estado luminescente). Apesar do tempo de absorção e emissão de um fóton ser comparável (10^{-15} s), as moléculas têm tendência a permanecer nos estados excitados durante algum tempo (10^{-10} - 10^{-7} s, dependendo do composto e do meio circundante) antes de emitir um fóton ou sofrer um processo de decaimento não-radiativo.

Fluorescência pode ocorrer quando o estado inicial (excitado) e o estado final possuem a mesma multiplicidade de *spin*; este processo ocorre na escala temporal de 10^{-10} - 10^{-7} s. Quando o estado inicial e o estado final possuem multiplicidades diferentes a emissão define-se como *fosforescência*, e ocorre na escala temporal de 10^{-6} -1 s. Ambos os fenómenos estão incluídos no termo *luminescência*.

A *conversão interna* (IC) é um processo não-radiativo de regresso da molécula excitada ao estado fundamental, através de níveis vibracionais (*relaxamento vibracional*)

associados a cada estado electrónico e ocorre na escala temporal de 10^{-11} - 10^{-9} s. *Cruzamento intersistema* (ISC) corresponde à alteração da multiplicidade do estado excitado com alguma perda de energia, pode resultar em fosforescência e ocorre na escala temporal de 10^{-10} - 10^{-8} s. Outros fenómenos não-radiativos incluem transferência de carga *intramolecular* e *alterações conformacionais* da molécula excitada.² Estes processos podem ser esquematicamente representados através de um diagrama de Perrin-Jablonski (figura 1.3).

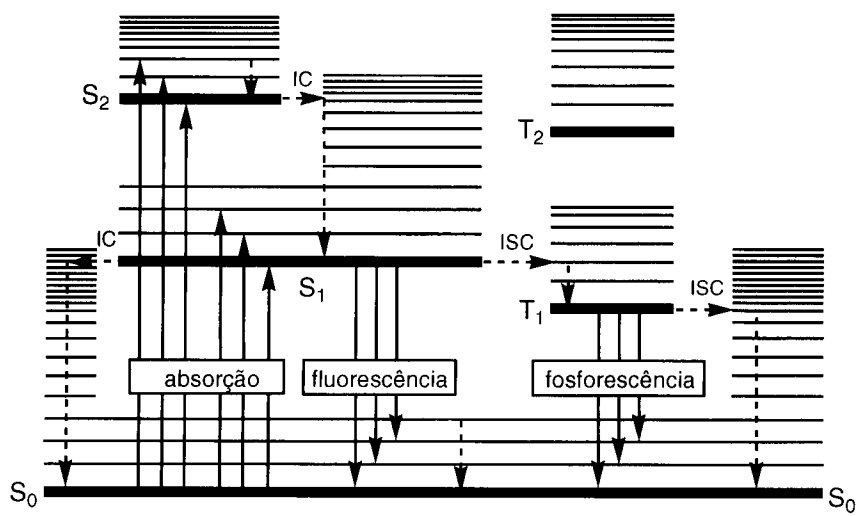


Figura 1.3 – Diagrama de Perrin-Jablonski representando os vários processos possíveis em fenómenos de luminescência. IC: conversão interna; ISC: cruzamento intersistema; S_n : estados singletos; T_n : estados tripleto; linhas quebradas: processos não-radiativos.

Processo	Tempo associado /s
Absorção (excitação)	10^{-15}
Relaxação vibracional	$10^{-12} - 10^{-10}$
Estado excitado S (fluorescência); τ_S	$10^{-10} - 10^{-7}$
IC	$10^{-11} - 10^{-9}$
ISC	$10^{-10} - 10^{-8}$
Estado excitado T (fosforescência); τ_T	$10^{-6} - 1$

Tabela 1.1 – Tempos associados aos diversos processos envolvidos em transições electrónicas.

A presença de átomos pesados em moléculas aromáticas resulta em extinção de fluorescência devido ao aumento de probabilidade de ocorrência de cruzamentos intersistema, graças ao *efeito do átomo pesado* no aumento do *acoplamento spin-orbital*.

Como consequência da combinação destes processos, o comprimento de onda de emissão de fluorescência deve ser sempre superior ao da energia absorvida (*regra de Stokes*). No entanto, verifica-se frequentemente alguma sobreposição entre espectros de absorção e de emissão devido à existência de estados de energia vibracional superior a 0, tanto no estado fundamental como no excitado. O *desvio de Stokes* é a diferença entre o comprimento de onda dos máximos de luminescência e dos correspondentes máximos de absorção. O desvio de Stokes aumenta com alterações da geometria da molécula entre o estado fundamental e o excitado.

A maior parte de compostos fluorescentes são compostos orgânicos aromáticos ou alifáticos altamente conjugados. O aumento da conjugação leva à variação de espectros de absorção e de emissão para maiores comprimentos de onda e aumento de rendimento quântico. As transições de menor energia verificadas para compostos aromáticos são do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, com elevados ϵ e Φ . O envolvimento de um heteroátomo num sistema π pode fazer com que a transição de menor energia seja $n \rightarrow \pi^*$ com ϵ cem vezes menor que as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e tempos de vida (τ_s) cem vezes superiores.

1.1.2.2 – Processos inter-moleculares de relaxação

Transferência de energia de excitação. A transferência de energia de uma espécie química excitada dadora para uma espécie aceitadora pode ser uma *heterotransferência* (quando as duas espécies são quimicamente diferentes) ou *homotransferência* (quando dador e aceitador são iguais), podendo envolver ou não emissão de luz.

Transferências radiativas de energia ocorrem quando a espécie aceitadora absorve um fóton emitido pela espécie dadora e depende da sobreposição espectral e concentração de dadores e aceitadores, tendo como consequência a diminuição da intensidade de fluorescência da espécie dadora na zona de sobreposição espectral (*efeito de filtro interno*).

As transferências não-radiativas de energia resultam de interações a curta ou longa distância, menores que o comprimento de onda do fóton que seria emitido, entre a espécie dadora e a aceitadora. A sua eficácia depende da sobreposição entre o espectro de emissão do dador e o de absorção do aceitador, do rendimento quântico da fluorescência do dador, das distâncias intermoleculares e da orientações dos cromóforos dador e aceitador. As interações entre as espécies podem ser Coulômbicas ou devidas a sobreposição de orbitais moleculares.

No primeiro caso, interações Coulômbicas, consistem em interações dipolo-dipolo a longa distância (superior à soma dos raios de van der Waals), por *mecanismo de Förster*, e envolvem transferências de energia entre estados singlete.³ A constante de transferência de energia k_{ET} para o mecanismo de Förster é dada por

$$k_{ET} = 1/\tau_D^0 (R_0/r)^6 \quad (1.2)$$

$$R_0^6 = [(9000 \ln 10 \kappa^2 \Phi_D) / (128 \pi^5 n^4 N_A)] J_0$$

em que τ_D^0 é o tempo de vida do estado excitado do dador na ausência de transferência e R_0 é o valor do raio crítico de Förster, a distância a que $k_{ET} = 1/\tau_D^0$ (sendo κ^2 o factor de orientação do dipolo e J o integral de sobreposição espectral), podendo ocorrer desactivação do estado excitado do dador ou transferência de energia com igual probabilidade e depende do rendimento quântico da emissão do dador.

As interações devido a sobreposição de orbitais moleculares ocorrem necessariamente a curta distância e incluem interações de ressonância de carga e trocas de electrões (*mecanismo de Dexter*, figura 1.4). O mecanismo de Dexter pode ocorrer para estados de qualquer multiplicidade em qualquer combinação mas o número quântico de *spin* global do sistema deve-se manter durante o processo. A constante de transferência de energia, k_{ET} , no mecanismo de Dexter é dada por (equação 1.3).

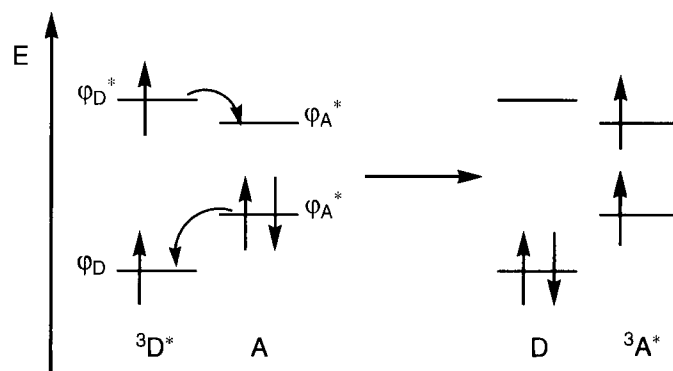


Figura 1.4 - Representação esquemática de um mecanismo de Dexter entre estados excitados tripleto. D: dador; A: aceitador.

$$k_{ET} \propto [h / (2\pi)] P^2 J \exp (-2r / L) \quad (1.3)$$

em que r é a distância entre o dador D e o aceitador A, L determina a magnitude da interação (por vezes considerado como a soma dos raios de van der Waals de dador e aceitador), P refere-se a interações entre orbitais (L e P são constantes dificilmente relacionáveis com quantidades determináveis experimentalmente). J é o *integral de sobreposição espectral* da emissão do estado dador e do aceitador, representa equiparação dos níveis de energia envolvidos no processo.

Transferência de electrões fotoinduzida (PET). Este processo, responsável por alguma reacções orgânicas fotoquímicas, encontra-se na base do mecanismo de fotossíntese, na conversão artificial de energia solar e é frequentemente responsável pela extinção de fluorescência. Pode ocorrer de duas formas, redutiva e oxidativa, descritas esquematicamente na figura 1.4. Em qualquer dos casos, envolve uma espécie dadora de electrões (D) e uma espécie aceitadora (A).

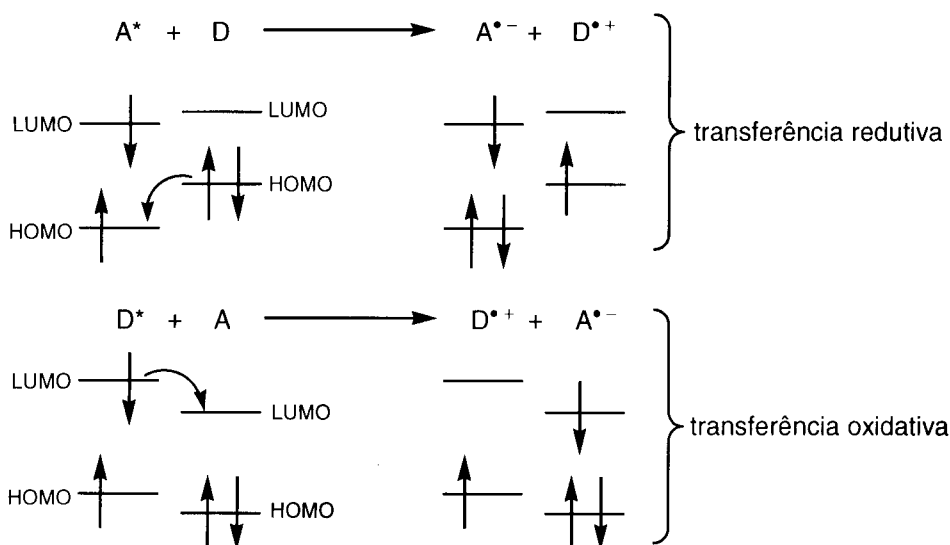


Figura 1.5 - Processos de transferência de elétrons fotoinduzida.

Na forma redutiva de transferência de elétrons fotoinduzida, a espécie aceitadora é o composto ou grupo num estado excitado (A^*). A presença de apenas um elétron desemparelhado na HOMO de A^* (após transição do elétron excitado para a LUMO) permite a passagem de um elétron de maior energia de D para a HOMO de A^* . A fluorescência de A^* é extinta pela impossibilidade do elétron na LUMO regressar a HOMO com emissão de um fóton. Na forma oxidativa de transferência de elétrons fotoinduzida, o grupo ou composto excitado é a espécie dadora (D^*). A extinção de fluorescência ocorre por transferência do elétron excitado em D^* para a LUMO de menor energia do aceitador A que é pobre em elétrons.

A variação de energia livre de Gibbs para este processo é descrita pela equação de Rehm-Weller (equação 1.4), usando os potenciais de oxi-redução das espécies dadoras e aceitadoras,

$$\Delta G^0 = E_{\text{ox}}(D) - E_{\text{red}}(A) - E^* + C \quad (1.4)$$

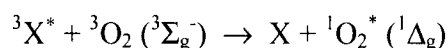
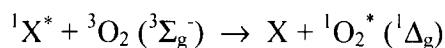
em que E^* denota a energia de excitação e C traduz interações coulômbicas entre iões radicais e é igual a -0.06 eV em acetonitrilo.⁴⁻⁶

Num processo intramolecular a transferência de electrões fotoinduzida resulta numa redistribuição de carga dentro da molécula, enquanto que num processo intermolecular origina duas espécies com carga electrónica.

Formação de excímeros e exciplexos. A colisão de duas moléculas iguais, uma no estado fundamental e uma no estado excitado, pode resultar na formação de um dímero excitado ou *excímero*. Num excímero, a energia de excitação fica deslocalizada entre os seus dois componentes. Um excímero emite fluorescência numa banda a comprimento de onda superior ao do monómero constituinte, sem estrutura detalhada (i.e., sem bandas vibracionais), devido ao seu estado de energia mais baixo ser dissociativo, podendo ser considerado contínuo. *Excímeros intramoleculares* podem-se formar quando os monómeros se encontram ligados por uma cadeia flexível, sendo este processo independente da concentração e difusão de monómeros em solução.

Complexos excitados, ou *exciplexos*, resultam da colisão de duas moléculas diferentes, uma no estado excitado, outra no estado fundamental. Como todos os processos colisionais, é controlado pela concentração e difusão. Para além de fluorescência, a desactivação de exciplexos pode resultar na formação de pares iónicos e de iões “livres” em solução.

Extinção por oxigénio molecular. O oxigénio molecular O_2 , é uma espécie paramagnética com estado fundamental tripleto ($^3\Sigma_g^-$) e dois estados excitados singlete ($^1\Delta_g$ e $^1\Sigma_g^+$).⁷ Provoca a extinção de estados excitados tripleto ou singlete, por transferência de energia, produzindo-se oxigénio singlete:



Quanto maior o tempo de vida de um estado excitado na ausência de oxigénio, maior a sua sensibilidade à presença deste, devendo em muitos casos ter de se remover o oxigénio dissolvido em solução. A contribuição do oxigénio para a desactivação de um estado excitado é traduzido por um factor $k_q[O_2]$ adicionado às outras constantes de decaimento (ver 1.1.2.3 adiante). A extinção por oxigénio pode passar pela produção de $^1O_2$ ou então estar relacionada com processos de transferência de electrões fotoinduzido com formação de iões radicais e radicais livres.

1.1.2.3 – Tratamento de processos de extinção intermoleculares: transferência de energia e transferência de electrões fotoinduzida

Durante o tempo de vida dos estados excitados (ver tabela 1.1), é possível a ocorrência de processos inter-moleculares (1.1.2.2) cujas durações lhes permitem competir com as vias de desactivação internas descritas atrás. Geralmente, estes processos envolvem um composto agente de extinção (Q) para além da espécie excitada (X^*) e podem-se representar genericamente pela figura 1.5 com k_X , a constante global dos processos de desactivação de X^* , definida pela expressão (equação 1.5), em que k_r é a soma das constantes dos processos radiativos e k_{nr} a soma dos processos não-radiativos. As características de luminescência da espécie química (tempo de vida e rendimento quântico) sofrem uma diminuição adicional resultante da competição entre os processos de extinção inter-moleculares e as vias de decaimento intramoleculares intrínsecas a X^* .

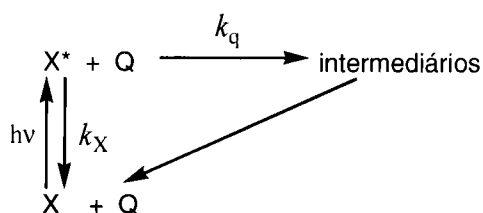


Figura 1.6 – Representação genérica de uma reacção intermolecular de extinção de luminescência.

$$\begin{aligned} k_X &= k_r + k_{nr} \\ &= 1 / \tau \end{aligned} \quad (1.5)$$

Extinção estática. Este conceito aplica-se a dois fenómenos em que a concentração de agente de extinção, Q , é muito superior à de espécie excitada, X^* , sendo elevada a probabilidade de ambos se encontrarem a uma distância que permita a ocorrência de interacção. Quando X^* e Q não se podem aproximar durante o tempo de vida da espécie excitada, considera-se a existência de uma *esfera de extinção efectiva* em torno da espécie excitada dentro da qual o efeito da espécie extintora se faz sentir (não tendo efeito se se encontrar fora dessa zona). A extinção estática pode também ocorrer por formação de um complexo não luminescente, XQ , no estado fundamental, composto por

X e pela espécie extintora Q (a formação de um complexo é confirmada por alterações no espectro de absorção). Para soluções diluídas, verifica-se uma relação linear (equação 1.6) entre a razão das intensidades de luminescência, na ausência e presença de agente de extinção, dependente da concentração deste composto, sendo a razão de proporcionalidade K_S a constante de estabilidade de formação do complexo XQ.

$$I_0 / I = 1 + K_S [Q] \quad (1.6)$$

Na extinção estática não há alteração do tempo de vida do estado excitado mas a intensidade inicial de luminescência diminui com a concentração de agente de extinção. A atribuição não ambigua de constantes de extinção dinâmica e estática é obtida a partir de medições em função de tempo.

Extinção dinâmica. Ocorre quando o fenómeno de extinção é um processo cinético controlado por difusão, em que a aproximação das duas espécies (agente de extinção Q e X^*) é possível durante o tempo de vida do estado excitado de X. O processo de extinção dinâmica é descrito pela equação de Stern-Volmer (equação 1.7)

$$\Phi_0 / \Phi = I_0 / I = 1 + k_q \tau_0 [Q] = 1 + K_{SV} [Q] \quad (1.7)$$

A partir da representação gráfica de I_0 / I , se a variação obtida for linear, o valor do declive é K_{SV} , a partir do qual se pode calcular k_q se τ_0 (o tempo de vida do estado excitado na ausência de agente de extinção) for conhecido. Se a reacção bimolecular de extinção for limitada por difusão, o valor k_q obtido é a constante de difusão; se não for limitada por difusão, $k_q = p k_d(t)$ em que $k_d(t)$ é a constante de difusão (dependente do tempo) e p a eficiência do processo de extinção.

Extinção estática e dinâmica simultânea. A observação da ocorrência de desvios à linearidade na representação de I_0 / I em função de $[Q]$, advém da ocorrência simultânea dos dois mecanismos que resulta num aumento da complexidade das reacções de extinção. Por exemplo, num processo de extinção dinâmica, a presença de uma quantidade excessiva de agente de extinção Q no meio leva à ocorrência de processo de extinção estática independentes da sua difusão.

1.1.2.4 – Aplicações de fenómenos de luminescência

A especificidade dos fenómenos de luminescência de um composto consoante o meio em que se encontra inserido, bem como a extrema sensibilidade das técnicas fluorimétricas (sendo possível a detecção de moléculas isoladas), fazem com tenham grande utilidade como método de investigação e aplicações práticas em diversos campos. Compostos luminescentes são utilizados como sondas em ciências da vida e como sensores em técnicas analíticas devido à sua versatilidade, quantidade de informação em relação a outras (sondas radioactivas, sondas de EPR), resolução espacial e temporal e possibilidade de detecção remota (usando fibras ópticas). Técnicas fluorimétricas, directas ou indirectas, são também utilizadas em indústrias devido à sua sensibilidade e especificidade. A possibilidade de detecção de moléculas isoladas com técnicas fluorimétricas abre possibilidades nos campos de manipulação directa de moléculas, em particular de macromoléculas biológicas.

1.2 – Os Lantanídeos

1.2.1 – Propriedades gerais

Os lantanídeos (números atómicos 58 a 71) são tão semelhantes entre si, quer na forma elementar, quer na formação de compostos, que alterações em propriedades, para um dado número de oxidação, com aumento do número atómico são principalmente alterações no grau de propriedade. Os lantanídeos co-ocorrem na natureza sendo a sua separação muito difícil. Os elementos Lantano (57) e Ítrio (39) pertencentes ao Grupo 3 da tabela periódica são suficientemente indistintos, em propriedades, dos lantanídeos sendo agrupados com eles. Os iões Ln^{3+} são ácidos fortes de Lewis e fortes agentes oxidantes, especialmente Eu^{3+} e Yb^{3+} . Com excepção dos iões La^{3+} , Lu^{3+} e Y^{3+} , todos os iões de lantanídeos são paramagnéticos com electrões 4f desemparelhados, estendendo-se esta propriedade aos seus compostos sólidos e soluções.

Ao longo da série dos verifica-se a diminuição do tamanho dos átomos (*contração dos lantanídeos*) que resulta de imperfeito escudamento de electrões $4f$ que, com o aumento da carga nuclear, sentem maior atracção electrostática com consequente diminuição do raio das orbitais $4f$ nos átomos e iões (onde a contração é mais acentuada). A contração dos lantanídeos é suficiente para provocar a gradação de algumas propriedades: diminuição na facilidade de oxidação dos elementos, diminuição do número de coordenação em iões, diminuição da basicidade e diminuição do carácter iónico em compostos binários sólidos.

A configuração electrónica do átomo neutro de lantânio é a configuração de xénon com três electrões nas orbitais $5d$ e $6s$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$. O preenchimento das orbitais $4f$ ocorre ao longo da série dos lantanídeos. A seguir ao lantânio, a energia e distribuição espacial das orbitais $4f$ diminui rapidamente com aumento da carga nuclear. Apesar de se encontrarem fora da estrutura de Xe (quando desocupadas), as orbitais $4f$ encontram-se dentro dela no átomo de neodímio, em que já estão ocupadas.

Os lantanídeos partilham o mesmo número de oxidação estável, $3+$, quer em compostos sólidos quer em solução (aquosa ou noutros solventes). Outros números de oxidação observam-se em condições particulares.

A ocupação das orbitais $4f$ nos lantanídeos não é regular observando-se dois tipos de configuração: $4f^{n-1} 5d^1 6s^2$ e $4f^n 6s^2$. A variação da diferença de energia entre os dois tipos de configuração é tal que é dado ênfase à estabilidade termodinâmica da subcamada $4f$ semi- e completamente preenchida, $4f^7$ e $4f^{14}$, mas esta diferença não é significativa na determinação do comportamento químico. Nos iões tripositivos de lantanídeos, apenas se observa a configuração $4f^n$ com aumento regular do seu preenchimento.

A existência do estado de oxidação tripositivo ao longo da série dos lantanídeos implica, na maior parte dos casos, a remoção de um electrão $4f$. Apesar disto, as orbitais $4f$ encontram-se suficientemente afastadas das orbitais de valência e protegidas pelas orbitais externas $5s^2 5p^6$, não participando em reacções químicas. A presença de electrões nestas orbitais não afecta a configuração de gás nobre que iões de lantanídeos apresentam a espécies químicas com que reagem ($5s^2 5p^6$). O escudamento dos electrões $4f$ de campos externos pelos electrões $5s^2 5p^6$ faz com que os estados electrónicos de energia resultantes

das configurações $4f^n$ sejam pouco afectados pelo meio exterior ao ião Ln^{x+} e essencialmente inafectados por qualquer ligando, quer em cristal ou solução.

Quase todos os iões tripositivos de lantanídeos são caracterizados por um estado fundamental com valor de momento angular total único, J , e um primeiro estado excitado com energia superior. Na maioria dos iões de lantanídeos, este estado excitado encontra-se livre, excepto a temperaturas elevadas. Nos iões Sm^{3+} e Eu^{3+} , o primeiro estado excitado localiza-se suficientemente perto do estado fundamental para poder estar povoado à temperatura ambiente (para o Eu^{3+} podem mesmo encontrar-se povoados o segundo e terceiro estados excitados); estes dois iões também diferem de outros lantanídeos em propriedades que dependem dos estados J .^{8,9}

1.2.2 – Química de complexação dos lantanídeos

Os lantanídeos formam muito menos complexos que os metais de transição e com propriedades significativamente diferentes. O escudamento dos electrões das orbitais $4f$ significa que estes electrões não participam substancialmente na formação de ligações químicas, não tendo papel reactivo. Devido às dimensões dos catiões de lantanídeos, o seu número de coordenação varia entre 6 e 12, sendo os valores mais comuns 8 e 9 e números de coordenação superiores limitados aos primeiros lantanídeos da série (os de maiores dimensões). Os números de coordenação primários e geometrias dos complexos de lantanídeos dependem quase inteiramente das características dos ligandos, devido à quase inexistente direcionalidade das interacções Ln^{3+} -ligando. A complexação de iões de lantanídeos é dificultada por vários factores.

Apenas os electrões $5s^25p^6$ participam na formação de ligações, sendo sua contribuição para a estabilização do campo ligante bastante baixa ($\approx 1 \text{ kcal mol}^{-1}$). Devido ao tamanho dos iões Ln^{3+} , a relação carga/raio iónico é relativamente baixa, contribuindo para minimizar interacções covalentes e reduzir interacções electrostáticas.

As ligações coordenadas Ln^{3+} -ligando têm carácter predominantemente iónico, o que leva, juntamente com o carácter de ácido duro de Lewis dos lantanídeos, a preferência por grupos carregados negativamente que sejam também bases fortes e dadores neutros com momentos dipolares elevados (no estado fundamental). A preferência dos iões

lantânídeos para átomos ligandos é $O > N > S$, sendo também halogenetos ligandos comuns. Esta preferência deve-se ao carácter de base dura de Lewis dos iões lantânídeos.^{8, 10}

Água e iões HO^- ligam-se fortemente a iões lantânídeos. Em solução aquosa apenas ligandos fortes, especialmente quelantes com grupos dadores com oxigénio carregado (carboxilato, sulfonato, fosfonato, fosfinato), formam complexos termodinamicamente estáveis e podem competir com moléculas de água e HO^- . Em solução, reacções de troca de ligandos são muito rápidas para iões lantânídeos.^{8, 11}

1.2.3 – Propriedades fotofísicas

Na figura 1.7 encontram-se os esquemas de termos para níveis de energia de vários iões lantânídeos e na tabela 1.2 as configurações e termos espectroscópicos associados ao estado fundamental.

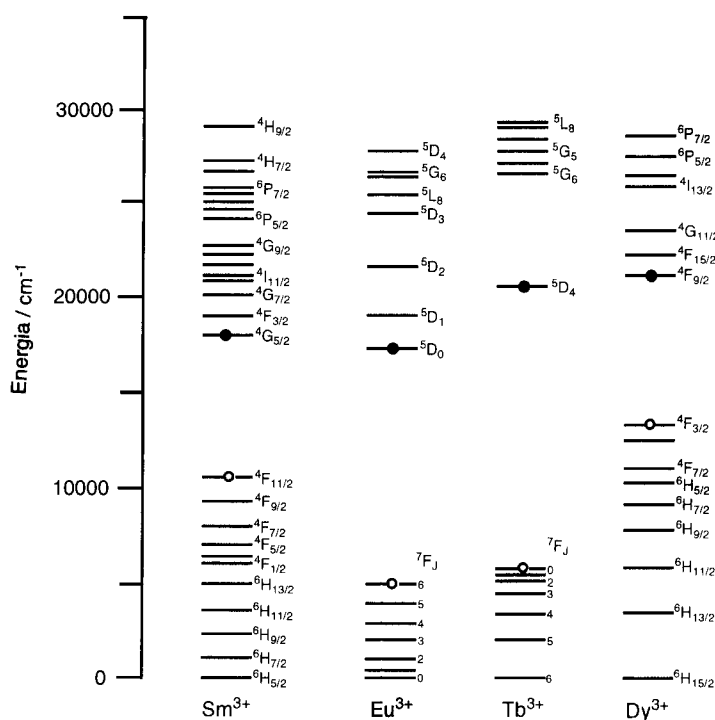


Figura 1.7 – Esquema de termos indicando os níveis de energia de alguns iões lantânídeos. Circulo a cheio: estado luminescente mais comum. Circulo a branco: estado não luminescente mais elevado. (adaptado de Carnall *et al.*¹²)

Número Atómico	Elemento	Configuração (termo espectroscópico)	
		Ln^0	Ln^{3+}
57	La	$5d^1 6s^2 (^3D_{3/2})$	$4f^0 (^1S_0)$
58	Ce	$4f^1 5d^1 6s^2 (^1G_4)$	$4f^1 (^5F_{5/2})$
59	Pr	$4f^2 6s^2 (^4I_{9/2})$	$4f^2 (^3H_4)$
60	Nd	$4f^3 6s^2 (^5I_4)$	$4f^3 (^4I_{9/2})$
61	Pm	$4f^4 6s^2 (^6H_{5/2})$	$4f^4 (^5I_4)$
62	Sm	$4f^5 6s^2 (^7F_0)$	$4f^5 (^6H_{5/2})$
63	Eu	$4f^6 6s^2 (^8S_{7/2})$	$4f^6 (^7F_0)$
64	Gd	$4f^7 5d^1 6s^2 (^3D_2)$	$4f^7 (^8S_{7/2})$
65	Tb	$4f^8 6s^2 (^6H_{15/2})$	$4f^8 (^7F_6)$
66	Dy	$4f^9 6s^2 (^5I_8)$	$4f^9 (^6H_{15/2})$
67	Ho	$4f^{10} 6s^2 (^4I_{15/2})$	$4f^{10} (^5I_8)$
68	Er	$4f^{12} 6s^2 (^3H_6)$	$4f^{11} (^4I_{15/2})$
69	Tm	$4f^{13} 6s^2 (^2F_{7/2})$	$4f^{12} (^3H_6)$
70	Yb	$4f^{14} 6s^2 (^1S_0)$	$4f^{13} (^2F_{7/2})$
71	Lu	$4f^{14} 5d^1 6s^2 (^2D_{3/2})$	$4f^{14} (^1S_0)$

Tabela 1.2 – Configurações electrónicas no estado fundamental.

Apesar de algumas transições não serem energeticamente favoráveis, as várias possibilidades para distribuir electrões em sete orbitais $4f$ implicam a existência de vários níveis de energia para uma mesma configuração. Os níveis de energia da configuração $[Xe]4f^n 5d^0$ podem ser desdobrados por *interacções Coulômbicas* (devidas a repulsões entre electrões nas orbitais $4f$), originando termos L com separação da ordem de 10^4 cm^{-1} . Estes termos podem ser desdobrados em níveis J por *acoplamento spin-orbital*, sendo o seu valor elevado (10^3 cm^{-1}) devido ao núcleo pesado do lantanídeo. Estes níveis são descritos por $^M L_J$, em que M é a multiplicidade de *spin*, L o momento angular orbital total e J o momento angular total dos electrões f . Num ambiente coordenador, os níveis J são desdobrados com pouca intensidade (10^2 cm^{-1}) por acção do campo eléctrico da matriz circundante, podendo originar estrutura fina em bandas espectrais.⁸

1.2.3.1 – Características espectroscópicas

Os espectros de absorção e emissão de lantanídeos resultam de transições electrónicas internas nas orbitais $4f$ (transições $f-f$), entre configurações do estado fundamental $4f^n$ e níveis da mesma configuração com diferente valor de J . Para um ião livre, este tipo de transição dipolo eléctrico é proibida pela regra de selecção de Laporte mas, na prática,

pode ocorrer devido a interações que distorçam a simetria do ião ou a mistura de configurações de paridades opostas, como a configuração $4f^{n-1}5d^1$.^{8-10, 13}

Nos iões lantanídeos livres, apenas são permitidas transições *dipolo magnético*, seleccionadas pela regra $\Delta J = 0, \pm 1$, cujas intensidades são independentes do meio circundante.¹⁰ Exemplos são as transições de Eu^{3+} ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$) e de Tb^{3+} ($^5D_4 \rightarrow ^7F_1$) que originam linhas de emissão espectral. Num ambiente coordenante, ocorre a indução de transições *dipolo eléctrico* por influência do campo ligando. A maioria das bandas de absorção e emissão são devidas a estas transições dipolo eléctrico induzido, algumas sendo reforçadas por transições dipolo magnético, originando transições mistas (como acontece no caso de Tb^{3+}). Por serem induzidas pelo campo ligando, as transições dipolo eléctrico dos lantanídeos são-lhe bastante sensíveis ao ambiente coordenante (podendo ser muito intensas ou desaparecer por completo). Campos ligandos fortes ou muito assimétricos originam transições intensas.¹⁰

A protecção conferida pelo octeto $5s^25p^6$ aos electrões $4f^n$ é responsável pelas bandas finas observadas nos espectros de absorção e de emissão de lantanídeos, mesmo em solução e à temperatura ambiente. A baixas temperaturas as bandas espectrais tornam-se quase linhas, assemelhando-se a espectros de átomos ou iões livres. Devido ao escudamento, as transições electrónicas dentro das orbitais $4f$ sofrem poucas alterações quando os iões lantanídeos são complexados (por comparação com o que acontece com metais de transição da série *d*), originando pequenos deslocamentos de bandas para maiores comprimentos de onda, desenvolvimento de estrutura fina ou alteração de intensidades em algumas bandas.^{8, 10, 14}

Absorção. Na zona do visível, as absorptividades molares dos iões lantanídeos são muito baixas, com $\epsilon_{\text{max}} \approx 0.5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, consequência da menor probabilidade de ocorrência das transições dipolo magnético e dipolo eléctrico. Devido à protecção dos electrões $4f^n$, os espectros de absorção de iões Ln^{3+} são compostos por bandas finas, mesmo em solução à temperatura ambiente, com excepção de Ce^{3+} ($4f^1$) e de Yb^{3+} ($4f^{13}$).

Os iões sem electrões desemparelhados (La^{3+} , Lu^{3+}) não têm bandas de absorção na região do ultravioleta próximo-visível (200-1000 nm). Todos os outros iões lantanídeos têm bandas de absorção características nesta região. Y^{3+} absorve na região de infravermelho; Pr^{3+} , Nd^{3+} e Er^{3+} na zona do visível (apresentando cor); Ce^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} ,

Tb^{3+} absorvem maioritariamente na zona do ultravioleta e são incolores. Os iões Pr^{3+} e Tm^{3+} possuem bandas fortes de absorção e de emissão na zona de ultravioleta, com bandas finas, em grupos isolados, na zona do visível, devidas às suas configurações características. Em Ce^{3+} ($4f^1$) e Yb^{3+} ($4f^{13}$), não é possível a existência de estados $4f^n$ superiores e transições internas $4f$, sendo as bandas observadas para estes iões devidas a transições configuracionais, como $4f^n \rightarrow 4f^{n-1} 5d^1$.⁸

Emissão. Vários iões Ln^{3+} emitem luminescência forte quando excitados com radiação electromagnética ultravioleta, a intensidade da sua luminescência dependendo do ambiente do catião. A estrutura dos espectros de fluorescência de Ln^{3+} é comparável com a dos espectros de absorção (espectros finos, quase linhas), sendo também o resultado de transições electrónicas nas orbitais $4f$. A baixa absortividade molar dos lantanídeos implica que a sua luminescência de longa duração seja muito difícil de excitar directamente. Na tabela 1.3 estão indicadas as bandas de emissão típicas de alguns lantanídeos em solução.^{8, 10, 11, 14}

lão	Transição	Emissão	lão	Transição	Emissão
Eu^{3+}	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	580 nm	Nd^{3+}	${}^4D_{3/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$	880 nm
	${}^7F_1$	590 nm		${}^4F_{11/2}$	1060 nm
	${}^7F_2$	613 nm		${}^4F_{13/2}$	1330 nm
	${}^7F_3$	650 nm	Er^{3+}	${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	1550 nm
	${}^7F_4$	690 nm	Yb^{3+}	${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$	980 nm
	${}^7F_5$	710 nm			
Tb^{3+}	${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$	490 nm			
	${}^7F_5$	544 nm			
	${}^7F_4$	590 nm			
	${}^7F_3$	620 nm			
	${}^7F_2$	650 nm			

Tabela 1.3 – Bandas de emissão típicas, em solução, dos iões Eu^{3+} , Tb^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} (adaptado de Werts, M.H.V. "Luminescent Lanthanide Complexes").¹⁰

Os tempos de vida da luminescência de iões lantanídeos são, geralmente, da ordem dos micro/milissegundos e as transições dipolo magnético e dipolo eléctrico induzido são pouco intensas, por comparação com transições permitidas em fluoróforos orgânicos. Tal deve-se à menor probabilidade de ocorrência das transições dipolo magnético e dipolo eléctrico.^{10, 14}

Decaimento não-radiativo. Em meio sólido ou em solução a excitação electrónica pode ser dissipada por vibrações do meio. Este processo também se verifica em complexos com ligandos orgânicos em que é comum o tipo de vibrações adequadas de elevada energia (C–H e O–H). Em solução aquosa, O–H é um eficaz agente de extinção de luminescência de lantanídeos.^{10, 11, 14, 15}

1.2.3.2 – Fotossensitização

Os valores extremamente baixos da absortividade molar dos iões lantanídeos fazem com que a sua fotoexcitação directa seja difícil, sendo necessário recorrer a métodos indirectos. O processo mais utilizado para compensar as baixas absortividades molares destes iões, é a complexação de iões lantanídeos com compostos orgânicos que actuam como antenas, absorvendo luz e transferindo a energia absorvida para os iões lantanídeo, excitando-os (figura 1.8).

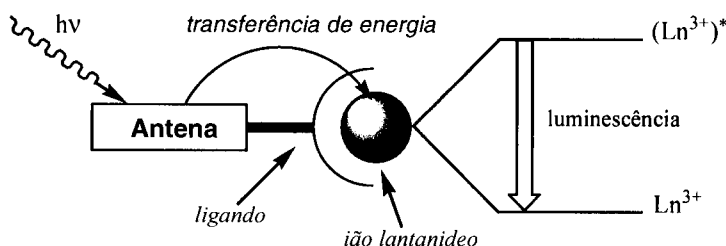


Figura 1.8 – Esquema geral de complexos luminescentes de lantanídeos.

Os complexos luminescentes de lantanídeos são compostos por um ião Ln^{3+} e um ou mais ligandos. O ligando pode ser concebido para conferir propriedades químicas e estruturais particulares ao complexo, afectando a sua solubilidade, actividade electroquímica, afinidade por outras espécies químicas, resposta a estímulos externos (tais como presença de iões ou moléculas particulares). Os ligandos também podem ser concebidos para proteger o ião lantanídeo de interacções com espécies químicas extintoras de luminescência existentes no meio (como grupos osciladores de elevada energia como C–H, O–H e N–H, os dois últimos particularmente eficazes na extinção de estados excitados de Tb^{3+} e Eu^{3+}).^{15, 16} Na maior parte dos complexos luminescentes de

lantanídeos, o ligando contém um cromóforo com elevada absorvidade molar, o *cromóforo antena*. A energia absorvida por este cromóforo é transferida para o ião lantanídeo compensando a sua baixa absorvidade molar.

Na concepção geral de um fotosensibilizador de iões lantanídeos eficaz, em particular para Eu^{3+} e Tb^{3+} , considera-se como componentes da estrutura um ligando que ligue fortemente a lantanídeos (como por exemplo EDTA) e um cromóforo que absorva na zona de ultravioleta cujas energias de estados tripletos excitados sejam superiores à do estado excitado do ião lantanídeo. A distância entre a antena e o ligando deve ser minimizada para maximizar a velocidade de transferência de energia dentro do complexo, aumentando o rendimento quântico da luminescência total e diminuindo a sensibilidade do complexo à acção de oxigénio molecular. Para assegurar rendimentos quânticos elevados, o ambiente de coordenação deve ser tal que o estado de hidratação do ião se aproxime de zero.^{10, 11, 14, 17, 18}

O processo de fotossensibilização pode ser controlado através da inclusão de uma unidade de reconhecimento na antena cujas propriedades se alteram quando se liga a um analito desejado, influenciando as características de emissão do lantanídeo. O processo de reconhecimento de um analito pode também ocorrer pelo próprio ião lantanídeo através de ligandos fracos (moléculas de solvente) por um ligando mais forte (o analito alvo), formando-se complexos ternários com alteração das características de luminescência.¹¹

1.2.3.3 – Mecanismos de decaimento de estados excitados de lantanídeos

A emissão de luminescência de um complexo de lantanídeos irradiado pode ocorrer a partir do próprio ligando excitado perturbado pelo catião; a partir do catião excitado, perturbado pelo ligando; e como resultado de uma transferência intramolecular de energia não-radiativa do ligando excitado para o catião, seguido por emissão radiativa a partir deste. O ultimo processo pode ser descrito esquematicamente pelo diagrama de Jablonski da figura 1.9.^{8, 10}

Os primeiros passos deste processo são idênticos aos descritos atrás (1.1.2). A partir do estado tripleto excitado do cromóforo antena, existe a possibilidade de transferência de energia para um ião lantanídeo, promovendo-o a um estado excitado. O catião pode

regressar ao estado fundamental por um processo não-radiativo de relaxamento vibracional ou com emissão de luminescência. A transferência de energia do cromóforo antena para o ião lantanídeo ocorre por um *mecanismo de Dexter* (1.1.2.3, figura 1.4 e expressão 1.3). A ocorrência desta transferência por mecanismo de Förster necessitaria que a transição no ião aceitador fosse permitida. A transferência de energia por mecanismo de Dexter depende da distância entre o ião lantanídeo e o cromóforo sensibilizador, devendo esta ser minimizada para maximizar a eficácia da transferência.

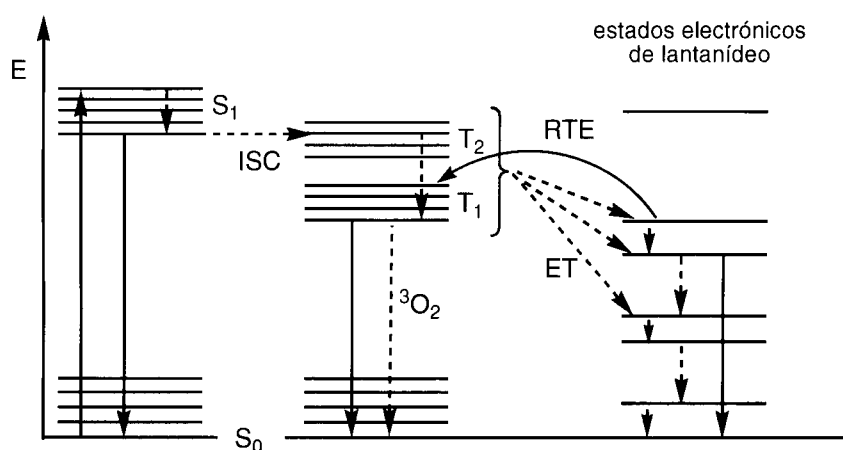


Figura 1.9 – Esquema de níveis de energia evidenciando vias de transferência de energia a partir de um ligando excitado para um ião lantanídeo. ET: transferência de energia; RTE: retrotransferência de energia; $^3\text{O}_2$: oxigênio molecular.

Para a ocorrência de luminescência é necessário que a energia do mais baixo estado tripleto excitado do cromóforo antena seja suficientemente superior à do mais baixo estado excitado luminescente do catião lantanídeo, para evitar a ocorrência de *retrotransferência de energia* (RTE) do catião excitado de volta para o cromóforo antena. A retrotransferência de energia é um processo relativamente lento mas pode competir com o decaimento radiativo de iões lantanídeos excitados. É um processo que pode ocorrer, por activação térmica.^{10, 11, 14} Um outro processo que pode competir com a transferência de energia é a extinção do estado excitado tripleto do cromóforo por interacção com oxigénio molecular (cujo estado fundamental é também tripleto), indicado por $^3\text{O}_2$ na figura 1.9.^{10, 19}

A diferença de energias entre o estado excitado luminescente e o estado fundamental do catião também deve ser suficientemente elevada para minimizar dissipação de energia por transições não-radiativas. Pode-se considerar três tipos de complexos quelados de lantanídeos:⁸

a) La^{3+} ($4f^0$), Gd^{3+} ($4f^7$) e Lu^{3+} ($4f^{14}$) que não emitem luminescência. No lantânio e lutécio é impossível a ocorrência de transições intra- $4f$. No gadolínio, a elevada energia do seu estado excitado mais baixo ($\approx 31250 \text{ cm}^{-1}$) é muito superior à energia do estado tripleto excitado da maior parte dos cromóforos.

b) Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} que podem exibir luminescência forte (figura 1.7), as energias dos seus estados excitados mais baixos ($\approx 18350\text{-}21460 \text{ cm}^{-1}$, 17200 cm^{-1} para o Eu^{3+} e 20500 cm^{-1} para o Tb^{3+})^{11, 14} situam-se abaixo da de estados tripleto excitados de diversos cromóforos.

c) complexos de Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} exibem fraca luminescência devido às pequenas diferenças de energia entre termos excitados e fundamental nestes iões.

Os processos de fluorescência, fosforescência e decaimento não-radiativo dos estados excitados do cromóforo antena ocorrem em paralelo com os processos de cruzamento intersistema e transferência de energia para o ião, diminuindo a eficácia da luminescência de Ln^{3+} excitado. A sensibilidade da luminescência de lantanídeos à extinção por oxigénio tripleto molecular é devida ao processo de transferência de energia do cromóforo antena para o lantanídeo ser um processo lento ou poder ocorrer retrotransferência de energia do metal para o ligando.¹⁹

O rendimento quântico da luminescência de um ião lantanídeo fotossensitizado, Φ_{total} , depende da eficiência dos dois passos da transferência de energia (cruzamento intersistema e transferência de energia) e da eficiência da luminescência do ião lantanídeo (Φ_{Ln}) sendo dado por (equação 1.8).

$$\Phi_{\text{total}} = \Phi_{\text{ISC}} \cdot \Phi_{\text{ET}} \cdot \Phi_{\text{Ln}} \quad (1.8)$$

O rendimento quântico da luminescência de um ião lantanídeo (Φ_{Ln}), é geralmente inferior a 1 devido à ocorrência dos fenómenos de decaimento não-radiativos, sendo o

seu valor dependente das constantes de velocidade dos processos não-radiativos (k_{nr}) e da constante de decaimento radiativo (k_r), (equação 1.9). O decaimento não-radiativo do estado excitado de íons lantanídeos ocorre com facilidade em meios contendo vibrações de elevada energia (O–H, C–H), como solventes orgânicos e especialmente em meio aquoso.

$$\Phi_{L.n} = k_r / (k_r + k_{nr}) \quad (1.9)$$

A troca de osciladores O–H do meio por O–D leva ao aumento dos tempos de vida e rendimentos quânticos observados para a luminescência de um íon lantanídeo (O–D é um oscilador com vibrações de menor energia que O–H e um agente de extinção menos eficaz).^{15, 16, 20} A deuteração selectiva do meio circundante de um complexo permite a determinação das contribuições de diferentes tipos de vibração na extinção do estado excitado de Ln^{3+} e em k_{nr} . Os agentes de extinção de luminescência mais eficazes são moléculas de água coordenadas ao lantanídeo, embora as moléculas de água que se difundem na sua presença também tenham influência na extinção da sua luminescência. O valor de k_{nr} também é condicionado pela ocorrência de retrotransferência de energia e por transferências de carga ligando-metal (em particular no caso de Eu^{3+}).¹⁰

1.2.3.4 – Influência de lantanídeos nos cromóforos

Os íons lantanídeos também influenciam o comportamento do cromóforo antena. A sua influência faz-se sentir através do efeito do átomo pesado e da sua actividade electroquímica. O núcleo pesado e actividade electroquímica têm maior influência nas propriedades do cromóforo ao contribuir fortemente para a extinção da sua fluorescência.

Por efeito de átomo pesado, o núcleo paramagnético tripolitico de um íon Ln^{3+} aumenta a eficácia de cruzamento intersistema (ISC), melhorando o desempenho do cromóforo antena como sensibilizador. Por outro lado, a carga iónica do lantanídeo tem pouca influência na localização de níveis de energia (e consequente espectro de absorção) do cromóforo antena.

Em iões com baixo potencial de redução (Eu^{3+} e Yb^{3+}), a fluorescência do cromóforo pode ser extinta por transferência de carga ligando-metal, usando a energia do estado excitado singleto, originando um estado de transferência de carga (*CT*) que decai não-radiativamente. Este fenómeno é responsável pela impossibilidade de muitos cromóforos actuarem como sensitizadores de Eu^{3+} .^{8, 10}

1.2.4 – Aplicações de compostos luminescentes de lantanídeos

As propriedades de luminescência dos lantanídeos têm motivado um crescente interesse no estudo destes elementos e na posterior aplicação prática dessas propriedades nos mais variados campos, desde óptica e telecomunicações até às ciências da vida.^{8-11, 14}

No campo das telecomunicações, os lantanídeos são utilizados como elementos dopantes em ecrãs e monitores de fósforo, lâmpadas fluorescentes e também em LCDs. Também encontram aplicação como constituintes dos componentes de geração e amplificação de luz em lasers, bem como em amplificadores ópticos para telecomunicações (transmissão de informação via fibras ópticas). Nestes casos, os materiais dopados com lantanídeos têm sido matrizes sólidas como vidros e cristais, estando a ser estudadas as possibilidades de polímeros dopados com complexos de lantanídeos (polímeros fotoactivos) como alternativa futura na criação de sistemas mais eficientes.¹¹ São também utilizados para construção de estruturas dendriméricas colectoras de energia luminosa.^{21, 22}

No entanto, é no campo das ciências da vida, e em particular nos diagnósticos médicos, que se encontram as aplicações mais importantes dos lantanídeos. A utilização destes elementos na construção de sondas e sensores fluorescentes abre as portas a ensaios de imunofluorescência de elevada sensibilidade, que permitem a detecção de moléculas e aniões presentes em pequeníssima quantidade, tornando-os uma séria alternativa à utilização de sondas radioactivas.^{8, 14, 18, 20, 23-25}

1.3 – Dicarboximidas aromáticas

1.3.1 – Propriedades gerais

Compostos da família das dicarboximidas aromáticas, em particular derivados de ftalimida e naftalimida, têm sido utilizados em vários campos biológicos (anestéticos locais,²⁶ tumorícidias,²⁷ potencial acção anti-HIV,²⁸ sondas e marcadores celulares fluorescentes²⁹) e não biológicos (corantes,^{30, 31} aditivos de cristais líquidos³¹). A fotoactividade de derivados de 1,8-naftalimida apresenta a possibilidade de desenvolvimento de DNA-fotonucleases capazes de actuar em sequências de DNA específicas.³² As propriedades espectroscópicas de derivados de ftalimidas e naftalimidas possibilitaram a sua aplicação como sondas moleculares sensíveis a variações de pH,³³ concentração de metais,³⁴ e como sensores em processos de agregação micelar e de polímeros hidrofobicamente modificados.³⁵

A estrutura característica das imidas são dois grupos acil ligados a um azoto.³⁶ Na figura 1.10 representam-se as formulas estruturais de ftalimida, 1,8-naftalimida e 2,3-naftalimida.

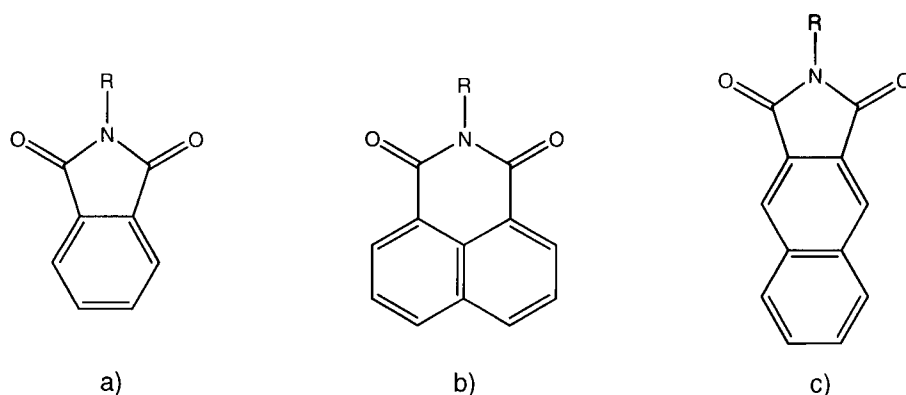


Figura 1.10 – Imidas aromáticas. Quando R=H: a) ftalimida, b) 1,8-naftalimida, c) 2,3-naftalimida.

N-alquil-ftalimidas são termicamente estáveis até aproximadamente 360 °C, enquanto que *N*-benzil-ftalimida se decompõe a esta temperatura. A coordenação de derivados de

ftalimida a um átomo metálico ocorre, na parte ftalimida, a partir dos grupos carbonil,³⁷ podendo derivados de naftalimidas apresentar comportamento análogo. A fotoquímica das imidas aromáticas é semelhante à dos grupos carbonil, as diferenças devendo-se ao elevado poder oxidante dos estados excitados singlete e tripleto.³⁸

1.3.2. – Propriedades espectroscópicas

A fotoquímica das naftalimidas apresenta marcada dependência da posição do grupo dicarboximida no anel de naftaleno, com alteração de tempos de vida e processos de desactivação de estados excitados distintos.³⁹ A substituição do N-hidrogénio por um grupo metil provoca alterações negligenciáveis nas propriedades fotofísicas das naftalimidas e ftalimidas, ao contrário da substituição por um grupo fenil (devido a interações vibratórias entre estados excitados singlete).^{39, 40}

Em solução de acetonitrilo, a ftalimida e seus derivados apresentam bandas de absorção largas entre 180-255 nm com máximo a 235 nm (π, π^*) e entre 240-330 nm com máximo a 290 nm (n, π^*) e são fracamente fluorescentes, estando o máximo de fluorescência a aproximadamente 390 nm.³⁹ A baixa absorvidade molar e fraca fluorescência das ftalimidas deve-se ao típico carácter n, π^* do mais baixo estado singlete excitado que favorece a ocorrência de reacções fotoquímicas e cruzamento de energia intersistema para o estado excitado tripleto.⁴¹ Na ausência de oxigénio molecular, apresentam fosforescência a aproximadamente 450 nm, $\Phi_p = 0.3-0.7$.³⁸

As 1,8-naftalimidas também apresentam duas bandas de absorção, uma com máximo a 230 nm, exibindo estruturas finas com máximos a 330 e 345 nm. Em acetonitrilo, os parâmetros de absorção da 1,8-naftalimida são [λ_{max} (acetonitrilo) / nm (ϵ / $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)]: 214 (19100), 234 (49700), 332 (12500) e 345 (11600). As 1,8-naftalimidas apresentam fluorescência entre 340-460 nm, com bandas mais finas e estruturadas que as das ftalimidas, sendo os espectros de fluorescência como imagens de espelho dos espectros de absorção a comprimentos de onda elevados. A sua geometria no estado excitado Franck-Condon relaxado é semelhante à do estado fundamental³⁹ causando geralmente pequenos desvios de Stokes. Os rendimentos quânticos e tempos de vida são muito reduzidos comparados ao de outras naftalimidas devido à grande eficiência do processo

de cruzamento intersistema entre do estado singleto excitado para o estado tripleto ($^1\pi,\pi^* \rightarrow ^3n,\pi^*$). A energia do seu estado excitado tripleto mais baixo (π,π^*) é 18500 cm⁻¹.⁴ O rendimento quântico da fluorescência de 1,8-naftalimida é muito menor devido ao rápido cruzamento intersistema entre o estado singleto π,π^* e um estado tripleto n,π^* próximo em energia.⁴² A fluorescência de *N*-alquilnaftalimidas diminui significativamente em meio neutro quando a cadeia alquil lateral contém um grupo amina. As 2,3-naftalimidas em acetonitrilo apresentam bandas de absorção intensas entre 210-290 nm e entre 320-370 nm. Os espectros de fluorescência têm máximo à volta de 390 nm, sendo imagens de espelho dos espectros de absorção a maiores comprimentos de onda, novamente com pequenos desvios de Stokes, indicando que as geometrias do estado fundamental e singleto excitado são semelhantes. O mais baixo estado excitado singleto das naftalimidas tem carácter π,π^* , com valores mais elevados de absortividades molares e energia de estados excitados.^{39, 43}

Na tabela 1.4 e figura 1.11 resumem-se os dados espectroscópicos dos estados excitados destes compostos de alguns *N*-alquil (N-H e N-CH₃) derivados de ftalimidas e naftalimidas bem como energias dos seus estados excitados.³⁹

Composto	$\lambda_{\text{max, f}} / \text{nm}$	Φ_F	τ_S / ns	k_f / s^{-1}	Φ_{ISC}	$k_{\text{ISC}} / \text{s}^{-1}$
Ftalimidas						
N-H		$<10^{-4}$				
N-CH ₃	390	8×10^{-4}	0.185	4×10^{-6}	0.7	3.9×10^9
2,3-naftalimidas						
N-H	389	0.27	8.3	3.3×10^7	0.7	8.5×10^7
N-CH ₃	390	0.24	8.0	3.0×10^7	0.71	9.0×10^7
1,8-naftalimidas						
N-H	379	0.033	0.135	2.4×10^8	0.95	7.0×10^9
N-CH ₃	379	0.027	0.145	1.9×10^8	0.94	6.5×10^9

Tabela 1.4 - Valores de rendimentos quânticos, tempos de vida e constantes de processos fotofísicos mais importantes para algumas ftalimidas e naftaliminas *N*-alquil substituídas (adaptado de ref.³⁹).

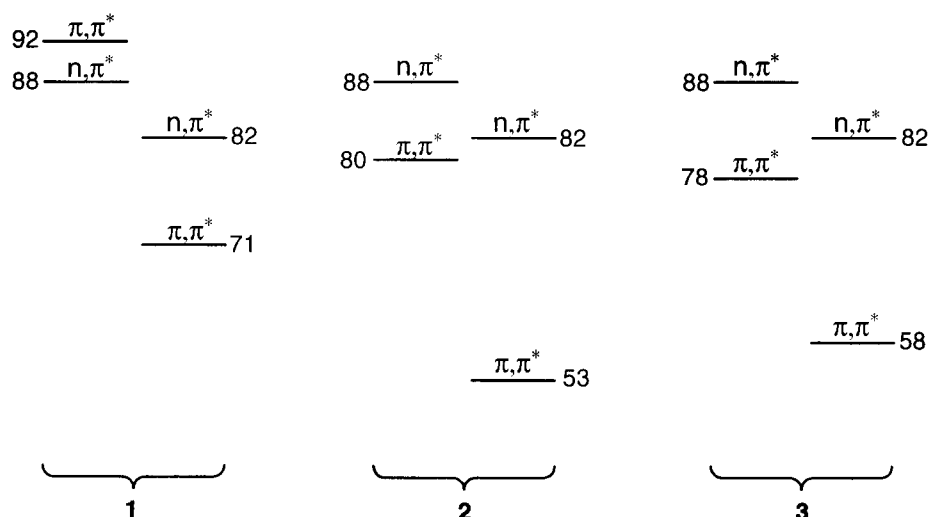


Figura 1.11 – Níveis de energia dos estados singlete e tripleto (n, π^* e π, π^*) de *N*-metilftalimida (1), *N*-metil-1,8-naftalimida (2) e *N*-metil-2,3-naftalimida (3) em kcalmol⁻¹ (*adaptado de ref.*³⁹).

1.3.3 - Utilização de dicarboxímidas aromáticas na sensibilização da luminescência de lantanídeos

O conceito de design de sensores luminescentes apresentado por de Silva¹⁷ aplica-se a dicarboxímidas aromáticas: a via de extinção do estado excitado singlete, por transferência de electrões fotoinduzida intramolecular de uma amina ligando através de um espaçador ligado ao azoto imida em naftalímidas substituídas, pode ser impedida através de ligação de um catião de metal de transição, a uma zona receptora da molécula (o grupo imida), activando a fluorescência da dicarboximida (figura 1.11).^{44, 45}

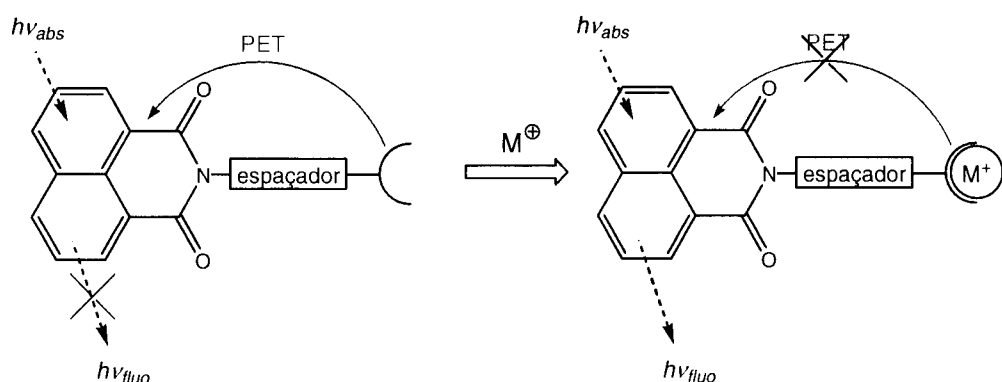


Figura 1.12 – Representação esquemática de bloqueio de transferência de electrões fotoinduzida (PET) e activação de fluorescência de uma naftalimida por ligação de um catião metálico.

O mesmo efeito pode ser observado com catiões lantanídeos.⁴⁶ Se o metal ligado for um lantanídeo, a energia do estado excitado pode ser eficientemente transferida para o catião (através de cruzamento intersistema para o estado tripleto da dicarboximida e transferência de energia para o lantanídeo), activando a sua luminescência (figuras 1.7 e 1.8).

Devido às suas propriedades fotofísicas (coeficiente de absorvidade molar elevado e eficiente rendimento quântico de cruzamento intersistema), as famílias das ftalimidas e naftalimidas apresentam potencialidade como cromóforos para excitação de lantanídeos.

1.4 – Lógica booleana e sua integração em sistemas moleculares

Os fenómenos de emissão de luminescência por iões lantanídeos, resultantes de interacção com cromóforos antena sensibilizadores podem ser traduzidos simbolicamente por operações de lógica booleana, criando a possibilidade da utilização deste tipo de compostos e interacções na construção de sistemas lógicos moleculares.

1.4.1 – Introdução à lógica booleana

A *lógica* é o estudo de *argumentos*, sequências de declarações das quais uma se tenciona ser uma *conclusão* e outras, *premissas*, cuja função é provar ou providenciar

provas para a veracidade da conclusão. Premissas e conclusões de uma discussão são sempre *declarações* ou *proposições*. Declarações são asserções verdadeiras ou falsas (conforme a situação) e tipicamente expressas por *frases declarativas*. Alguns argumentos procedem por etapas com uma conclusão resultando de um conjunto de premissas, podendo essa conclusão fazer parte de argumentos subsequentes, *ad infinitum*.

Lógica formal é o estudo de *formas argumentativas*, os padrões de pensamento abstracto partilhados por uma variedade de diferentes argumentos. As expressões utilizadas no estudo de formas argumentativas são *operadores lógicos*. *Operadores binários* são operadores lógicos que unem duas declarações (*inputs*) numa *declaração composta*, de que resulta uma conclusão (*output*). A linguagem lógica proposicional consiste numa notação simbólica convencionada, podendo ser usada para traduzir conceitos de linguagem “normal” através de formalização de frases e criação de regras de formação gramaticais para a linguagem. O processo de formalização converte frases ou argumentos de linguagem em sequências de letras e operadores lógicos que, quando contextualizados, são interpretados como expressando proposições ou declarações definidas.^{47, 48}

1.4.2 – Funções lógicas

O “vocabulário” da linguagem de lógica proposicional é dado por três conjuntos de símbolos (sendo os dois últimos os *elementos lógicos*): letras de frase (maiúsculas com significado associado convencionado), operadores lógicos (ex: NOT, AND, OR...) e parêntesis. A semântica de uma expressão é a sua contribuição para a verdade ou falsidade das declarações em que ocorre, chamando-se *valor de veracidade* a uma expressão à sua verdade ou falsidade. Verdade ou falsidade são os únicos valores que podem ser expressos por uma declaração (*princípio de bivalência*): em qualquer situação, uma proposição/declaração pode assumir apenas um destes valores. Usam-se as abreviações *T* ou 1 para verdade e *F* ou 0 para falsidade. Operações lógicas podem ser descritas através da utilização de tabelas de verdade em que as duas primeiras colunas descrevem as possíveis combinações de veracidade de A e B (os sinais de entrada ou *inputs*) e a terceira coluna o resultado da operação lógica sobre A e B para cada

combinação (o sinal de saída ou *output*). Na tabela 1.5 apresentam-se as operações lógicas básicas, suas tabelas de verdade e simbologia associada.

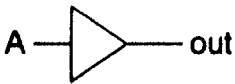
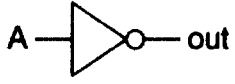
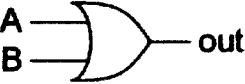
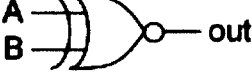
Operação	Tabela de Verdade			Representação simbólica
YES		A	YES A	
		1	1	
NOT		A	NOT A	
		1	0	
AND	A	B	A AND B	
		1	1	
		1	0	
		0	1	
OR	A	B	A OR B	
		1	1	
		1	0	
		0	1	
NAND	A	B	A NAND B	
		1	1	
		1	0	
		0	1	
NOR	A	B	A NOR B	
		1	1	
		1	0	
		0	1	
XOR	A	B	A XOR B	
		1	1	
		1	0	
		0	1	
XNOR*	A	B	A XNOR B	
		1	1	
		1	0	
		0	1	
		0	0	
		1	1	
		1	0	
		0	1	

Tabela 1.5 – Operações lógicas básicas. * - XNOR também é designado por EQUIVALÊNCIA.

De modo análogo a operações aritméticas, todas as operações lógicas básicas gozam das propriedades de *comutatividade*, *associatividade*, *distributividade*, *identidade* e

complementaridade. A partir destas propriedades, resultam leis e teoremas formais (como o *teorema de DeMorgan*), cujos detalhes vão para além do objectivo desta tese. Sistemas que apresentem as propriedades referidas e aos quais sejam aplicáveis as leis em questão são designados por *Álgebras Booleanas*.^{49, 50}

Algumas das operações básicas (NAND, NOR, XNOR) resultam da aplicação da função negação (NOT) ao resultado de uma operação básica (AND, OR, XOR). Consideram-se operações básicas pois gozam das propriedades descritas para as operações básicas. A operação XOR, apesar de ser uma operação básica, é equivalente a uma operação composta pelas operações AND e OR. NAND e NOR são *operações universais*, casos particulares de operações básicas. É possível, a partir da implementação sucessiva de qualquer uma das operações universais, obter qualquer outra operação lógica, incluindo outra operação universal (NOR a partir de NAND e vice-versa).

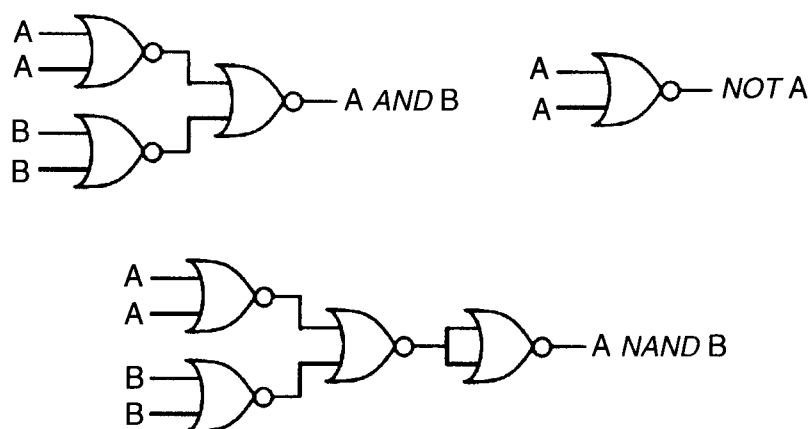


Figura 1.13 – Construção de operações básicas (*AND* e *NOT*) e universal (*NAND*) utilizando a operação universal *NOR*.

Para além das operações básicas na tabela 1.5, há outras combinações de resultados possíveis que resultam da combinação de operações básicas e universais para dois inputs e que não apresentam propriedades de comutatividade e associatividade. Um exemplo é a operação INHIBIT (tabela 1.6) que é um caso particular de integração de AND e NOT e em que o sinal é inibido por um dos inputs activos.⁵¹ A combinação das operações básicas permite também funções mais complexas com três ou mais inputs como, por

exemplo, INHIBIT e EnOR (1.4.3.10) e mesmo adição algébrica binária (half-adder, 1.4.3.11). Apenas as portas que apresentam as propriedades de comutatividade e associatividade são utilizadas como portas padrão em design digital.⁵²

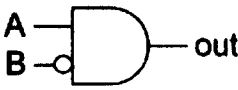
Operação	Tabela de Verdade			Representação simbólica
INHIBIT	A	B	A INH B	
	1	1	0	
	1	0	1	
	0	1	0	
	0	0	0	

Tabela 1.6 – Função INHIBIT.

Os conceitos de lógica binária são gerais e podem ser usados para descrever qualquer tipo de sistema que apresente as propriedades e cumpra as regras acima descritas, seja qual for o tipo de sinais (inputs e outputs) que o sistema utilize (incluindo eléctricos, ópticos e químicos). As aplicações práticas destes conceitos teóricos vão desde simples sistemas de sensores e controlo até às modernas teorias de informação que regem a construção e operação de computadores actuais.⁵⁰

1.4.3 – Dispositivos lógicos moleculares

Uma *porta lógica* é um arranjo de interruptores controlados, usado para calcular operações de álgebra Booleana em circuitos digitais. Actualmente, os mecanismos utilizados para efectuar operações binárias em computadores baseiam-se na utilização de circuitos eléctricos impressos em que inputs e outputs são sinais eléctricos, a voltagem dos quais está associado a valores 0 e 1 em linguagem binária.⁵⁰ Com o objectivo de aumentar a capacidade de processamento de computadores, tem ocorrido uma crescente miniaturização dos componentes de unidades de processamento. O aumento crescente de unidades de processamento em áreas cada vez mais pequenas levou ao aparecimento de vários problemas desde sobreaquecimento de processadores até, no limite, aparecimento de efeitos quânticos que inviabilizam o seu funcionamento correcto, tendo sido feitos esforços em várias áreas para encontrar soluções que permitam ultrapassar as limitações resultantes da miniaturização crescente.⁵³⁻⁵⁵ Entre as várias aproximações promissoras

encontra-se o desenvolvimento de nanoestruturas à escala molecular cujas propriedades físico-químicas possam ser utilizadas na realização de operações de lógica binária^{11, 53, 54} e também a reprodução de circuitos electrónicos convencionais à escala molecular.^{54, 55}

Estão já descritos na literatura sistemas moleculares que realizam operações lógicas básicas^{52-54, 56-70} e sistemas que realizam operações lógicas mais complexas resultantes de integração de operações básicas,^{51, 53, 54, 61, 65, 71-77} incluindo mesmo operações aritméticas simples.^{71, 72, 78-80} Foram também desenvolvidos sistemas moleculares que apresentam alguma capacidade de processamento de dados⁸¹⁻⁸³ e simples resolução de problemas.⁸⁴

Os exemplos disponíveis reflectem grande variedade de aproximações à resolução deste problema. As estruturas moleculares descritas vão desde moléculas orgânicas e complexos^{54, 56, 58, 62, 67, 72, 77, 80, 81, 85-87} incluindo complexos de lantanídeos,^{18, 51, 57, 64, 74, 75, 87} até estruturas mais complexas^{54, 68, 72}, incluindo moléculas biológicas e enzimas.^{52, 54, 78, 88} A natureza dos inputs pode ser química,^{51, 52, 57-59, 62, 64, 65, 67-72, 74, 75, 77, 78, 80, 81, 84, 86, 88-91} eléctrica,^{66, 80, 83} óptica,^{58, 59, 67, 70, 76, 92} térmica⁶⁹ ou combinação de mais do que um tipo de estímulo.^{58, 59, 67, 69, 70, 92} Os outputs também podem ser químicos,^{78, 88} eléctricos^{54, 83} ou ópticos.^{51-54, 57-59, 61, 62, 64, 65, 67-72, 74-77, 80, 86, 87, 90-94} Na maioria dos exemplos da literatura, o output utilizado é luminescência (particularmente fluorescência) que é um output ideal, devido às suas características (descritas em 1.1.2.2), em particular a facilidade de detecção. O fenómeno de transferência de electrões fotoinduzido está na base da concepção de sensores moleculares e da maioria de portas lógicas moleculares com output de luminescência, incluindo em sistemas com lumóforos lantanídeos.^{17, 54}

Na maior parte dos casos descritos, inputs e output não têm a mesma natureza. A diferença de natureza entre inputs e output não impede a realização de uma operação lógica por um sistema molecular, pois o resultado de uma operação não depende da natureza mas sim dos valores codificados/formalizados para input e output (como se mencionou em 1.4.1).^{47, 54} Esta diferença apresenta um sério obstáculo à concatenação de dispositivos lógicos moleculares.^{54, 82}

Portas lógicas com inputs químicos requerem soluções fluídas e a sua velocidade de operação é limitada pelo tempo de transferência de material, difusão e velocidade de reacções químicas bimoleculares. Teoricamente, portas lógicas moleculares com inputs e outputs ópticos poderiam operar muito mais rapidamente, pois não precisariam de ser

accedidas por compostos químicos nem de fios (wiring) para transmitir sinais entre si^{61} ou para o exterior.⁵⁴ Várias funções lógicas podem também ser integradas num único sistema molecular ou supramolecular de lógica combinatória através de design químico adequado.^{54, 58, 71, 72}

1.4.3.1 – YES

A molécula representada na figura 1.14 possui um cromóforo/fluoróforo ligado a um receptor semelhante a EGTA que complexa Ca^{2+} e outros iões alcalino-terrosos. A complexação de iões cálcio (inputs) perturba o estado excitado do fluoróforo caracterizado por um aumento da sua fluorescência a 548 nm ($\lambda_{exc} = 372$ nm). Este comportamento equivale a uma função YES.⁵⁸

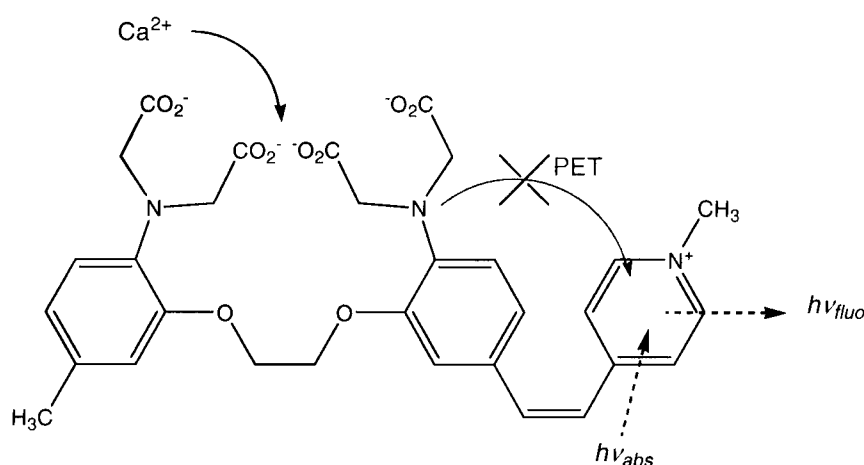


Figura 1.14 – Porta lógica YES.

Para além de funcionalidade YES, este composto pode também desempenhar, para o mesmo input, a funcionalidade NOT com aumento da concentração de Ca^{2+} , através da diminuição de fluorescência a 591 nm ($\lambda_{exc} = 454$ nm), o que permite afirmar que existem funções lógicas sobrepostas na mesma molécula.

1.4.3.2 – NOT

Na molécula representada na figura 1.15, a função de antena e de fluoróforo é desempenhada pela mesma estrutura. A ligação de H^+ ao benzoato permite a ocorrência de transferência de electrões fotoinduzida do fluoróforo para o benzoato que resulta em extinção de luminescência. Na ausência de H^+ , a espécie emite fluorescência. Este comportamento é descrito pela função NOT.⁵³

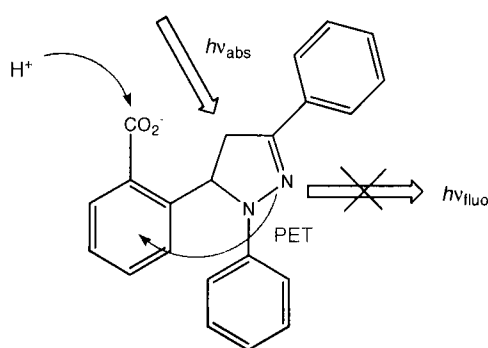


Figura 1.15 - Porta lógica molecular NOT; PET: transferência de electrões fotoinduzida.

1.4.3.3 – AND

O composto abaixo (figura 1.16) é um exemplo de uma porta lógica AND cujo funcionamento depende de um mecanismo de transferência de electrões fotoinduzido.⁵⁹ O output é a fluorescência da unidade de antraceno e os inputs são H^+ (protonação da amina) e Na^+ (complexado pelo éter coroa).

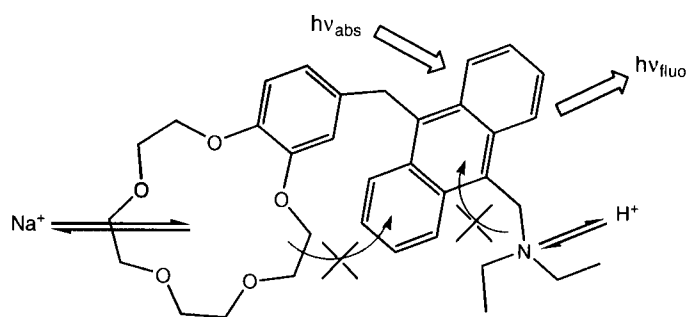


Figura 1.16 - Porta lógica molecular AND; setas curvas: PET, transferência de electrões fotoinduzida.

Na ausência de H^+ e Na^+ não se observa emissão de fluorescência de antraceno. A neutralização simultânea da capacidade doadora de electrões da coroa éter e da amina é assinalada pela fluorescência da unidade de antraceno. Da neutralização de apenas uma das estruturas dadoras de electrões não resulta aumento da fluorescência pois a outra estrutura mantém a sua capacidade extintora. O comportamento desta estrutura pode então ser descrito pela operação lógica AND.

1.4.3.4 – OR

O composto fotocromico na figura 1.17 possui uma unidade 2,2'-bipiridil, com afinidade para ligação de metais de transição e dois braços de cadeias éter cujos oxigénios ligam a metais alcalinos.

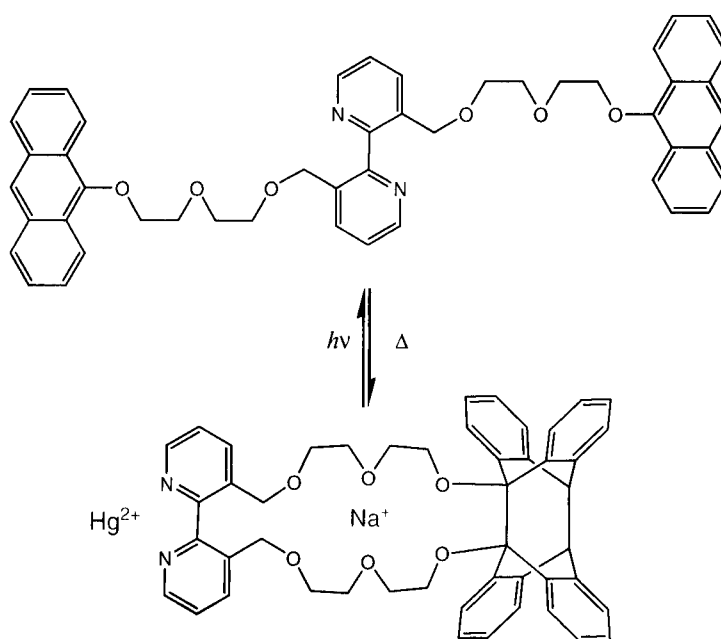


Figura 1.17 - Porta lógica molecular OR.

A irradiação a 369 nm de soluções do composto em acetonitrilo induz a formação do fotocicloadducto $[4\pi+4\pi]$ correspondente. A eficiência da fotociclização é significativamente aumentada pela presença de Hg^{2+} ou de Na^+ na solução (evidenciada

pelo aumento do rendimento quântico da reacção), cuja ligação (em separado ou em conjunto) ao composto inicial induz alterações na sua estrutura para uma conformação próxima da estrutura cíclica final.⁶⁷

De um ponto de vista lógico, pode-se considerar que o comportamento deste composto é traduzido pela operação OR, sendo os inputs espécies químicas (Na^+ e Hg^{2+}) e o output o rendimento de formação dos fotocicloadductos $[4\pi+4\pi]$.

1.4.3.5 – XOR

O complexo de Tb^{3+} representado na figura 1.18 foi descrito como a primeira sonda capaz de monitorizar simultaneamente duas espécies bioactivas, H^+ e K^+ , graças a variações na emissão de luminescência de terbio.⁶⁴ O tempo de vida da emissão de luminescência de terbio neste composto (≈ 1.8 ms) é independente da concentração de H^+ e K^+ , mesmo em solução aquosa.

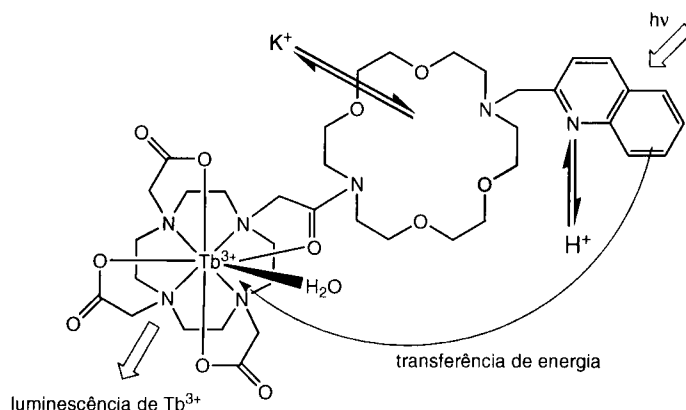


Figura 1.18 – Porta lógica molecular XOR.

Está assumido que o comportamento sensor dual deste complexo neutro de terbio resulta da eficiência da transferência de energia absorvida pela antena (a parte quinolinica) para o ião lantanídeo que é condicionada pelo estado de protonação do átomo de azoto e pela variação da rigidez e conformação do anel éter coroa, durante o processo de complexação com K^+ , que altera o potencial de oxidação do receptor. Máximos de luminescência observam-se ou quando K^+ se encontra complexado no anel

éter coroa, ou quando o azoto da parte quinolínica se encontra protonado (em meio ácido). Este comportamento equivale a uma porta lógica *XOR*, em que os inputs são H^+ e K^+ e o output é emissão de luminescência de Tb^{3+} .

1.4.3.6 – NAND

A ligação do corante 4',6-diamidino-2-fenilindole (DAPI) a DNA, por intercalamento a DNA e com preferência por pares de bases AT, é detectado através do deslocamento do seu espectro de emissão de fluorescência de 470 nm para menores comprimentos de onda (figura 1.19).

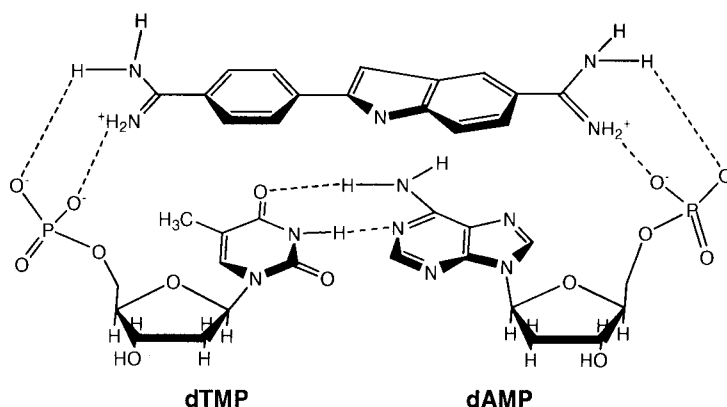


Figura 1.19 - Porta lógica molecular NAND; dTMP: deoxitimidina; dAMP: deoxiadenosina.

Pensa-se que as alterações de fluorescência sejam provocadas por alteração do estado de protonação dos grupos diamidino resultante da sua interacção com os grupos fosfatos e a alterações de microambiente devidas ao empilhamento da base fenil-indole com o par de bases purina-pirimidina. Embora isoladamente cada nucleosídeo provoque alguma alteração do espectro de fluorescência de DAPI, é só na presença simultânea de dAMP e dTMP que se observa redução realmente significativa da fluorescência a 455 nm (ponto isoemissivo de DAPI e de DAPI+dAMP).⁵² Este comportamento, que assenta nas interacções de empacotamento de corante e pares de bases de nucleotídeos, é traduzido pela operação NAND.

1.4.3.7 – NOR

No composto representado na figura 1.20 a mesma estrutura desempenha o papel de fluoróforo e receptor. A emissão de fluorescência deste composto é fortemente extinta por iões H^+ ou por Hg^{2+} , um comportamento descrito pela operação NOR. A extinção com Hg^{2+} envolve a formação de um estado excitado de transferência de carga ligando-metal não-radiativo, enquanto a extinção por H^+ se deve a interacção com o par de electrões no N-2.⁶⁵

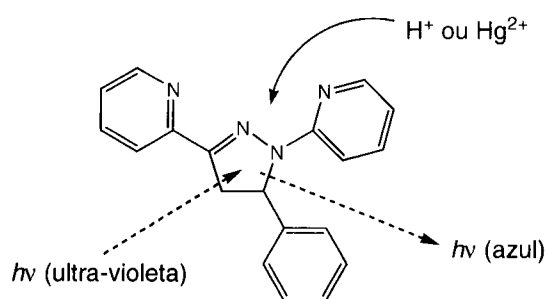


Figura 1.20 - Porta lógica molecular NOR.

1.4.3.8 – XNOR

A função XNOR (ou EQUIVALÊNCIA) foi obtida utilizando um pseudorrotaxano constituído por um tetratiofulvaleno rico em electrões (a) inserido na cavidade positivamente carregada de um ciclofano bipyridínio (b).⁶⁶ Os inputs são a aplicação de potencial positivo (+0.5 V) e negativo (-0.3 V), suficientes para causar a oxidação ou redução de (a) e (b) respectivamente. Em acetonitrilo, o output é o aparecimento de uma banda de absorção a 830 nm, associada a interacção de transferência de carga entre os dois compostos. A aplicação de um ou outro input enfraquece ou torna impossível a transferência de carga no pseudorrotaxano inicial e causa a dissociação do pseudorrotaxano e desaparecimento da banda de absorção. A oxidação de (a) e redução de (b) em simultâneo não é possível, portanto a função XNOR resulta das propriedades gerais do composto (i.e. manter-se a sua integridade no potencial resultante dos dois inputs).

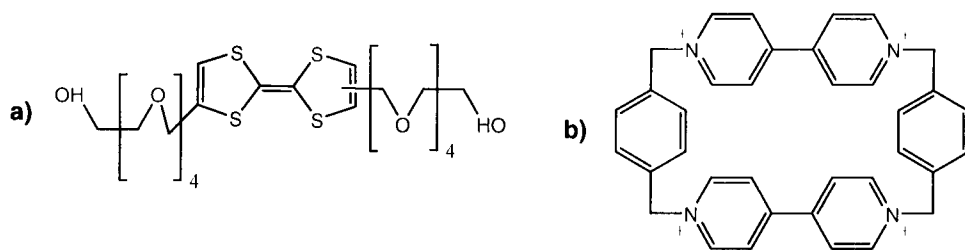


Figura 1.21 - Porta lógica molecular XNOR (EQUIVALÊNCIA).

1.4.3.9 – INHIBIT com dois inputs

O complexo de Tb^{3+} na figura 1.22 foi o primeiro exemplo de uma porta lógica molecular *INHIBIT* com dois inputs.^{51, 74} Os inputs são H^+ e oxigênio molecular, sendo o output a luminescência de Tb^{3+} .

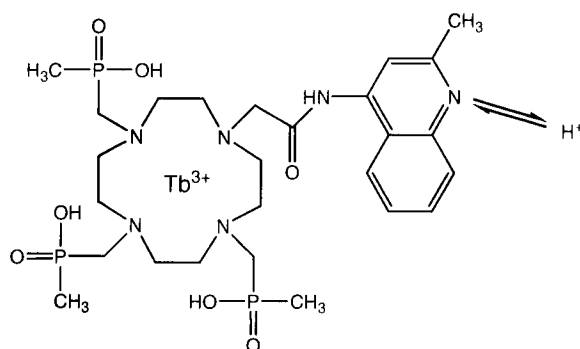


Figura 1.22 - Porta lógica molecular INHIBIT com dois inputs.

A luminescência de térbio de elevada intensidade, que também ocorre em meio aquoso, observa-se apenas na presença de H^+ (protonação do azoto na parte quinolínica, causando desvio favorável da energia do estado excitado T_1) e na ausência de oxigênio molecular o que corresponde a uma função INHIBIT. A baixa emissão de luminescência de Tb^{3+} em meio ácido na presença de oxigênio molecular deve-se à extinção do estado excitado T_1 da antena por este e à ocorrência de retrotransferência de energia do ião lantanídeo de volta a T_1 (extinguindo-se assim o estado excitado $^5\text{D}_4$ do Tb^{3+}).

1.4.3.10 – INHIBIT com 3 inputs

Um caso particular de integração funcional de mais do que dois inputs é a operação INHIBIT com três inputs, desempenhada pela porta lógica molecular na figura 1.23.⁶⁵

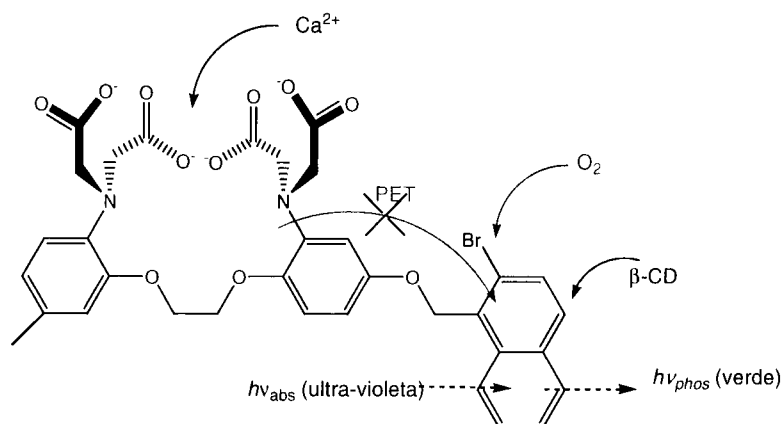


Figura 1.23 – Porta lógica molecular INHIBIT com 3 inputs; PET: transferência de elétrons fotoinduzida.

A fosforescência da molécula é activada pela presença simultânea de Ca^{2+} (complexado pelo receptor tetracarboxilato, impede transferência de elétrons fotoinduzida do tetracarboxilato para o 2-bromonaftaleno) e por β -ciclodextrina ($\beta\text{-CD}$, que envolve a unidade fosforescente 2-bromonaftaleno protegendo-a de extinção tripleto-tripletto bimolecular), na ausência de oxigénio molecular (que extingue o estado excitado tripleto do 2-bromonaftaleno em presença de β -ciclodextrina).

1.4.3.11 – EnOR

Uma porta “Enabled” consiste num sistema de três inputs em que o resultado de uma porta lógica é utilizado como input de uma porta AND. O resultado da segunda operação permite (“enable”) a passagem do resultado da primeira. EnOR é o caso particular em que a primeira operação é uma função OR. O composto representado na figura 1.24 apresenta função EnOR.⁵⁴

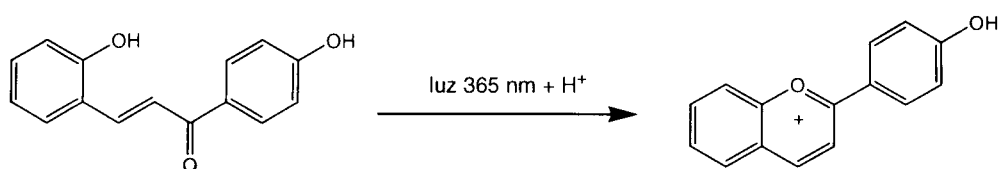


Figura 1.24 – Porta lógica molecular EnOR.

Na presença dos inputs, H^+ ou de sulfato dodecil sódio (SDS), verifica-se o output, a alteração da sua absorção a 434 nm. O comportamento só ocorre quando o composto é irradiado a 365 nm (o terceiro input). H^+ é responsável pela alteração da estrutura do composto e SDS concentra prótons na sua vizinhança permitindo a alteração do composto mesmo a elevado pH. No entanto, a reacção apenas ocorre com irradiação do composto a 365 nm.

1.4.3.12 – Operações aritméticas

Os compostos representados na figura 1.25 permitem a realização da operação de adição aritmética binária 1+1 quando presentes na mesma solução por combinação de funções AND e XOR.^{71, 72}

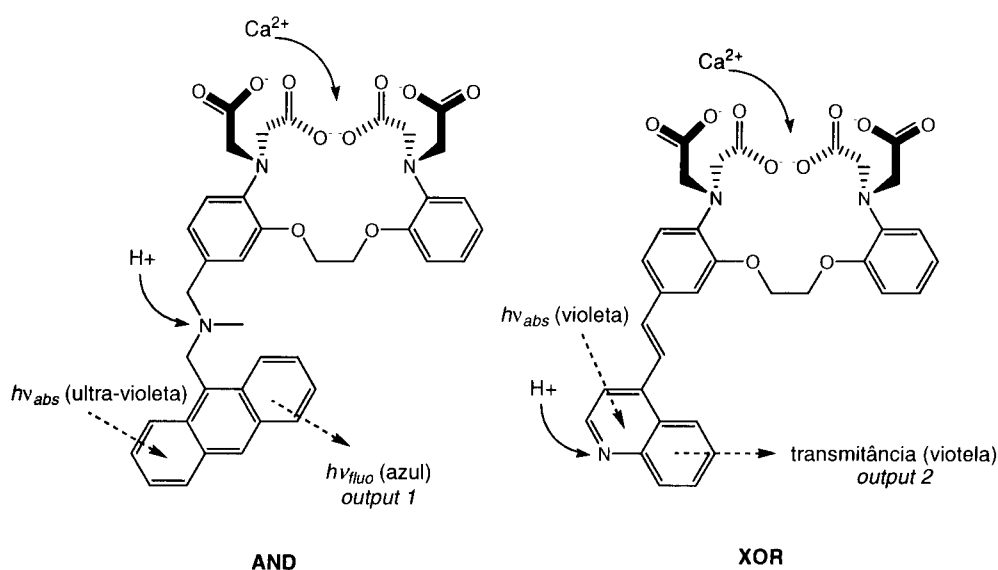


Figura 1.25 – Portas lógicas AND e XOR para semi-adção.

Ambas as portas utilizam os mesmos inputs, H^+ e Ca^{2+} . A molécula com função AND requer a presença dos dois inputs (números) para ocorrer a emissão de fluorescência azul ($output_1$): a complexação de Ca^{2+} e protonação simultânea impede a extinção da fluorescência por transferência de electrões fotoinduzida.

A molécula com função XOR possui os receptores para os inputs em extremos opostos. Com excitação ao estado de transferência de carga interna, ocorre separação de cargas fraccionais que interagem com iões ligados aos receptores. Cada ião força o desvio do espectro de absorção numa direcção. O $output_2$ é a ocorrência de desvio do espectro de absorção do composto. Se ambos os receptores estiverem ocupados, ocorre balanço de cargas e não há mudança significativa do espectro de absorção do composto.

A operação de semi-adição resulta da combinação dos outputs das duas portas lógicas, AND e XOR (tabela 1.7). O resultado é lido como “ $output_1\ output_2$ ”, 1 da porta AND e 0 de XOR, ou seja 10 (equivalente a 2 em decimal).

Tabela de verdade				Representação simbólica	
Ca^{2+}	H^+	AND	XOR		
1	1	1	0		
1	0	0	1		
0	1	0	1		
0	0	0	0		

Tabela 1.7 – Operação de semi-adição: tabela de verdade e representação simbólica.

Um sistema molecular capaz de realizar adição foi obtido através da combinação de estruturas semi-somadoras, um circuito molecular composto por rodamina 6G “semi-soma” dadora de electrões e azuleno “semi-soma” aceitador de electrões. A soma intermédia (resultante da operação efectuada pela rodamina 6G) é transferida entre dador e aceitador por transferência de electrões.⁷⁹

1.5 – Considerações finais

A curto e médio prazo, muitos dos sistemas lógicos moleculares desenvolvidos (em particular os que apresentam luminescência como output) podem encontrar aplicação na

elaboração de sensores para vários tipos espécies químicas, em particular como “sensores inteligentes” capazes de indicar e dar informação sobre a presença de mais do que uma espécie química no meio. Devido à extrema sensibilidade de métodos de detecção fluorimétricos, vários sistemas de portas lógicas moleculares luminescentes apresentam sério potencial para serem utilizados como sensores em meio biológicos intracelulares, mesmo em condições *in vivo*. Devido às suas características de luminescência, os lantanídeos são componentes ideais na criação de sistemas lógicos moleculares vocacionados para aplicação como “sensores inteligentes” utilizáveis nos mais variados campos.^{23, 24, 57, 64, 95}

A longo prazo, o desenvolvimento de sistemas lógicos moleculares poderá abrir caminho à criação de computadores químicos com maior capacidade de processamento e muito menores dimensões do que os actuais.^{53-55, 63} Vários obstáculos intrínsecos a esta aproximação “bottom-up” estão ainda por resolver, em particular a integração, transmissão, amplificação e processamento final de sinais, embora já tenham sido dados alguns passos nessa direcção.^{22, 53, 63, 82, 94, 96}

CAPÍTULO 2

Secção Experimental

2.1 – Materiais e reagentes

Ressonância magnética nuclear. Medições de ^1H -RMN e ^{13}C -RMN foram realizadas com espectrômetro BRUKER 300..

Espectroscopia de UV-Visível. Os espectros foram medidos com um espectrômetro UV-8500 de Techcomp Scientific Instruments, sendo as absorções de soluções de compostos determinadas para o intervalo de 200 a 400 nm.

Fluorimetria. As medições de fluorescência de compostos e luminescência de lantanídeos foram efectuadas com um fluorímetro Jobin-Yvon/Horiba 3D ou com um espectrofotômetro de fluorescência Varian. As medições de luminescência de lantanídeos com o fluorímetro Jobin-Yvon/Horiba 3D foram efectuadas com auxílio de um filtro GG400, obtido de Präzisions Glas & Optik GmbH, entre a amostra e o detector de emissão. As condições de medição variavam com os compostos em estudo e o aparelho usado (ver 2.2.3.1, 2.2.3.2, 2.2.3.3, 2.2.3.5 e 2.2.3.7).

Fotólise Laser-Flash. Medições por fotólise de flash-laser foram feitas excitando as amostras com um pulso laser com $\lambda = 308$ nm (laser excímero GSI Lumonics Pulsemaster 846 operando com lâmpada de XeCl, energia de pulso 80 mJ).

Medição de espectros de fosforescência. Espectros de fosforescência foram medidos à temperatura de azoto líquido (77 K) com um fosforímetro Fluorolog Spex.

Determinação de tempos de vida de estados luminescentes. As medições de tempos de vida de estados excitados luminescentes foram efectuadas com um fluorímetro Perkin Elmer LS50 ou com um espectrofotômetro de fluorescência Varian (equipados com uma lâmpada de flash). As condições de medição variavam com os compostos em estudo e o aparelho usado (ver 2.2.3.4, 2.2.3.6 e 2.2.3.7).

Reagentes. Acetonitrilo, grau de pureza espectroscópico, foi obtido de Romil. 1,8-naftalimida (99%) e 2,3-naftalimida (99%) foram obtidas de Aldrich Chemicals e adicionalmente purificadas por sublimação dos compostos a aproximadamente 120 °C. Ftalimida foi obtida de Riedel-deHaën (Pestanal®, > 99%). Anidrido 1,8-naftálico, anidrido ftálico (99+%), 3-dimetilaminopropilamina (99%) foi obtido de Aldrich e 2-dimetilaminoetilamina (98%) 3-metilaminopropilamina (98%) foi obtido de Aldrich Chemicals. Etanol 99.8% foi obtido de AGA, SA.

$\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram obtidos de Aldrich Chemicals e secos em estufa a aproximadamente 50 °C, para evaporação de água superficial, sendo constantemente guardados em tubos de Schlenk sob atmosfera inerte (argon) por apresentarem elevada higroscopicidade. SmCl_3 e DyCl_3 foram obtidos de Aldrich Chemicals e constantemente guardados em tubos de Schlenk sob atmosfera inerte (argon). Trifluorometanosulfonato de térbio(III) [triflato de térbio(III)] (98%), trifluorometanosulfonato de európio(III) (98%) e trifluorometanosulfonato de gadolínio(III) (98%) foram obtidos de Aldrich Chemicals.

Tris[3-trifluorometilhidroximetileno-(+)-camforato] de európio(III) (*EuCamf*, $\Phi_{\text{lum}} = 0.0023$)⁹⁷ e hemissulfato de quinino monohidrato (*QuinSO*₄, $\Phi_{\text{f}} = 0.546$),⁴⁴ padrões para medição de rendimentos quânticos de luminescência, foram obtidos de Aldrich Chemicals.

Perclorato de tetrabutilamônio ($\geq 98\%$ e grau de pureza electroquímico), cloreto de tetrabutilamônio, brometo de tetrabutilamônio, iodeto de tetrabutilamônio, nitrato de tetrabutilamônio e hidrogenofosfato de tetrabutilamônio (todos com grau de pureza electroquímico) foram obtidos de Fluka.

Trietilamina (99.5%) e ácido trifluoroacético (99%) foram obtidos de Aldrich Chemicals. Ácido clorídrico (37% volume) e ácido sulfúrico (97%) foram obtidos de José M. Vaz Pereira, S.A..

2.2 – Métodos

2.2.1 – Síntese

A síntese de imidas amino-substituídas ocorre por um processo de substituição nucleofílica (figura 2.1).

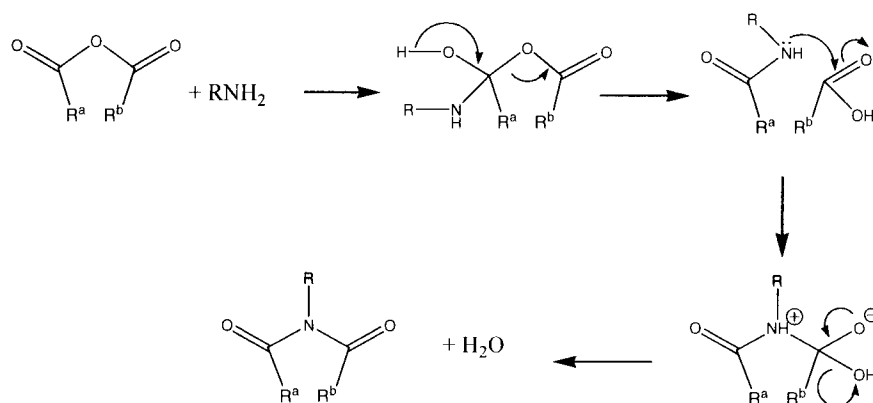


Figura 2.1 – Mecanismo geral da reacção de síntese de imidas substituídas. R^a, R^b : 1,8-naftil ou 1,2-fenil (na síntese de derivados de naftalimidas e de ftalimidas respectivamente).

2.2.1.1 – Síntese de derivados de naftalimidas

Síntese de monoimidas. Anidrido 1,8-naftálico (4.8 g; 25 mmol) foi adicionado a uma solução de amina (21 mmol; 3-dimetilaminopropilamina, 2-dimetilaminoetilamina ou 3-metilaminopropilamina) em etanol (50 ml) com aquecimento e agitação durante. A mistura resultante foi deixada em aquecimento com refluxo e agitação continua durante quatro horas após o que foi deixada arrefecer até à temperatura ambiente, guardada fora do alcance da luz, formando-se um precipitado acastanhado. A purificação de produto obtido foi efectuada por cristalizações sucessivas em *n*-hexano seguidas de secagem sob vácuo e finalmente por sublimação sob vácuo com aquecimento até 100 °C. No final da síntese, antes de purificação por sublimação, obtiveram-se os seguintes resultados: DMAetNAFIM (cristais brancos amarelados, 4.2 g, 64%), DMApropNAFIM (cristais brancos amarelados, 3.9 g, 59%) e MMApropNAFIM (cristais brancos amarelados, 4.1 g, 62%).

Síntese de bis-imida. Anidrido 1,8-naftálico (4.0 g; 20 mmol) e amina (1 ml; 9.0 mmol) foram refluxadas durante 15 horas. Após arrefecimento, o precipitado foi filtrado, lavado com etanol frio e subsequentemente recrystalizado a partir de tolueno tendo-se obtido 2.4 g de cristais brancos (53%)

Os produtos obtidos foram analisados por ^1H -RMN, ^{13}C -RMN e espectrometria de massa, para averiguação da sua pureza e estrutura tendo-se obtido os resultados seguintes:

N-[(2-*N'*,*N'*-dimetilamino)etil]-1,8-naftalimida (DMAetNAFIM): ^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz); $\delta(\text{ppm})$: 8.60 (dd, $J = 7.7 \text{ Hz}$, $J = 1.0 \text{ Hz}$, 2H); 8.21 (dd, $J = 7.7 \text{ Hz}$, $J = 1.0 \text{ Hz}$, 2H); 7.75 (t, $J = 7.7 \text{ Hz}$, 2H); 4.34 (t, $J = 7.0 \text{ Hz}$, 2H); 2.66 (t, $J = 7.0 \text{ Hz}$, 2H); 2.36 (s, 6H).

N-[(3-*N'*-metilamino)etil]-1,8-naftalimida (DMApropNAFIM): ^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz); $\delta(\text{ppm})$: 8.59 (dd, $J = 10.3 \text{ Hz}$, $J = 1.0 \text{ Hz}$, 2H); 8.20 (dd, $J = 8.0 \text{ Hz}$, $J = 1.0 \text{ Hz}$, 2H); 7.75 (t, $J = 7.9 \text{ Hz}$, 2H); 4.23 (t, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 2H); 2.43 (t, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 2H); 2.26 (s, 6H); 1.92-1.94 (m, 2H). ^{13}C -RMN (CDCl_3 , 75 MHz); $\delta(\text{ppm})$: 164.1, 133.8, 131.5, 131.1, 128.1, 126.9, 122.6, 57.3, 45.4, 38.8, 26.1. Anal. calc. para $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$: C 72.3, H 6.4, N 9.9. Encontrado: C 71.99, H 6.53, N 9.83.

N-[(3-*N'*,*N'*-dimetilamino)propil]-1,8-naftalimida (MMApropNAFIM): ^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz); $\delta(\text{ppm})$: 8.60 (dd, $J = 7.8 \text{ Hz}$, $J = 1.0 \text{ Hz}$, 2H); 8.21 (dd, $J = 7.8 \text{ Hz}$, $J = 1.0 \text{ Hz}$, 2H); 7.75 (t, $J = 7.8 \text{ Hz}$, 2H); 4.26 (t, $J = 7.0 \text{ Hz}$, 2H); 2.68 (t, $J = 7.0 \text{ Hz}$, 2H); 2.45 (s, 6H); 1.91-2.00 (m, 2H, CH_2). ^{13}C -RMN (CDCl_3 , 75 MHz); $\delta(\text{ppm})$: 164.2, 133.9, 131.5, 131.2, 128.1, 126.9, 122.6, 49.2, 38.3, 36.4, 28.2. Anal. calc. para $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$: C 71.6, H 6.0, N 10.4. Encontrado: C 71.26, H 6.08, N 10.31.

2,2'-(1,8-naftalimida)-dietilamina ((etNAFIM) $_2\text{N}$): ^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz); $\delta(\text{ppm})$: 8.37 (dd, $J = 7.7 \text{ Hz}$, $J = 1.0 \text{ Hz}$, 2H); 8.16 (dd, $J = 7.7 \text{ Hz}$, $J = 1.0 \text{ Hz}$, 2H); 7.65 (t, $J = 7.7 \text{ Hz}$, 2H); 4.32 (t, $J = 6.2 \text{ Hz}$, 2H); 3.10 (t, $J = 6.2 \text{ Hz}$, 2H). ^{13}C -RMN (CDCl_3 , 75 MHz); $\delta(\text{ppm})$: 164.4, 133.7, 131.5, 131.1, 128.1, 126.8, 122.6, 47.4, 39.8. Anal. calc. para $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_4$: C 72.6, H 4.6, N 9.1. Encontrado: C 72.37, H 4.52, N 8.96.

Os espectros de RMN obtidos para DMAetNAFIM, DMApropNAFIM e MMApropNAFIM estão de acordo com os descritos na literatura.^{4, 44}

2.2.1.2 – Síntese de derivados de ftalimidas

Anidrido ftálico (2.0 g; 13.5 mmol) foi adicionado a uma solução de 2-dimetilaminoetilamina (17 mmol) em etanol (30 ml) com aquecimento e agitação. A

mistura resultante foi deixada em aquecimento com refluxo e agitação continua durante dezoito horas após o que foi deixada arrefecer até à temperatura ambiente tendo-se formado um precipitado acastanhado. A purificação do produto obtido foi efectuada por cristalizações sucessivas em *n*-hexano e de secagem sob vácuo. Obtiveram-se 0.9 g de cristais brancos após sublimação (31% rendimento). O produto obtido foi examinado ¹H RMN e ¹³C RMN para averiguação de estrutura e pureza do composto tendo-se obtido os seguintes resultados que estão de acordo com os encontrados na literatura.⁹⁸

- *N*-[*(2-N',N'*-dimetilamino)etil]-ftalimida (*DMAetFTIM*): ¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz); δ(ppm): 7.84 (dd, *J* = 5.5 Hz, *J* = 3.0 Hz, 2H); 7.70 (dd, *J* = 5.5 Hz, *J* = 3.0 Hz, 2H); 3.81 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H); 2.59 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H); 2.28 (s, 6H). ¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz); δ(ppm): 168.4, 133.8, 133.1, 123.1, 57.1, 45.5, 35.9. Anal. calc. Para C₁₂H₁₄N₂O₂: C, 66.04; H, 6.47; N, 12.84. Encontrado: C, 65.58; H, 6.48; N, 12.70.

2.2.2 – Espectroscopia de U.V.-visível

2.2.2.1 - Titulações de absorção de Ln(III)/L

Para os compostos de referência (ftalimida e 1,8-naftalimida) foi determinada concentração para a qual o valor de absorção era aproximadamente 0.1, nos comprimentos de onda a que cada tipo de composto seria excitado (290 nm e 332 nm para ftalimida e 1,8-naftalimida, respectivamente).

Titulações de absorção foram efectuadas por adição de soluções concentradas de Ln(III) (0.05 M TBA) a soluções dos compostos a analisar (0.05 M TBA) sendo os espectros de absorção medidos entre 200 e 400 nm e sendo monitorizada a absorção a λ = 285 nm para os derivados de ftalimidas.

2.2.3 – Fluorimetria

2.2.3.1 - Titulações de fluorescência de ligando

As titulações de fluorescência de ligandos foram efectuadas para os derivados de 1,8-naftalimida. Para cancelar a influência de aumento de volume com adições sucessivas de titulante na intensidade de luminescência obtida, cada titulação foi executada preparando uma série de soluções (0.05 M TBA em acetonitrilo) com concentração de ligando constante (20 μ M) e concentrações crescentes de ião Ln(III) titulante.

Condições gerais de medição (Jobin/Yvon): $\lambda_{\text{exc}} = 200\text{-}400$ nm; $\lambda_{\text{em}} = 350\text{-}720$ nm (sem filtro GG400); $\lambda_{\text{binning}} = 1$ nm para excitação e emissão; ambas fendas 0.05 mm; tempo de integração = 1 s, com 60 acumulações aditivas; espectros de emissão obtidos para $\lambda_{\text{exc}} = 332$ nm; espectros de excitação obtidos para $\lambda_{\text{em}} = 410$ nm.

2.2.3.2 - Titulações de luminescência de Ln(III)/L

Para cancelar a influência de aumento de volume com adições sucessivas de ião titulante Ln(III) na intensidade de luminescência obtida, cada titulação foi executada preparando uma série de soluções (0.05 M TBA em acetonitrilo) com concentração de ligando correspondente a absorção inferior a 0.2 (75 μ M para ftalimida e seus derivados, 20 μ M para 1,8-naftalimida e seus derivados e 10 μ M para (etNAFIM)₂N₁), com concentrações crescentes de ião Ln(III) titulante. Titulações de luminescência na ausência de oxigénio foram efectuadas borbulhando argon nas soluções a medir, contidas nas cuvettes de medição de fluorescência, por 10-15 minutos. Foram também determinados os espectros de emissão e excitação para soluções Ln(III):Ln 1:1 na presença e ausência de oxigénio em solução.

Condições de medição (Jobin/Yvon): $\lambda_{\text{exc}} = 200\text{-}400$ nm; $\lambda_{\text{em}} = 500\text{-}720$ nm (com filtro GG400); $\lambda_{\text{binning}} = 1$ nm para excitação e emissão; fendas variáveis com o composto em estudo; tempo de integração = 1 s com numero de acumulações aditivas variável de acordo com o composto em estudo. Espectros de emissão obtidos a $\lambda_{\text{ex}} = 332$ nm e $\lambda_{\text{ex}} = 285$ nm, respectivamente para naftalimidias e compostos derivados e ftalimidias e compostos derivados; espectros de excitação obtidos $\lambda_{\text{em}} = 614$ nm e a $\lambda_{\text{em}} = 544$ nm para Eu(III) e Tb(III), respectivamente.

2.2.3.3 - Titulações de luminescência de Ln(III)/L pelo método de Job

A titulação segundo o método de Job foi efectuada no espectrómetro Jobin/Yvon para o sistema Eu(III)/DMApropNAFIM (concentração total = 15 μ M; 0.05 M TBA em acetonitrilo) seguindo procedimento descrito na bibliografia.⁵ Desoxigenação de amostras foi conseguida borbulhando argon directamente na cuvette de medição contendo a amostra durante 15 minutos.

Condições de medição (Jobin/Yvon): λ_{exc} = 300-345 nm; λ_{em} = 350-560 nm (com filtro GG400); $\lambda_{binning}$ = 1 nm para excitação e emissão; ambas fendas 0.05 mm; tempo de integração = 1 s com 60 acumulações aditivas. Espectros individuais foram extraídos a 332 nm e a intensidade de luminescência medida a 614 nm.

2.2.3.4 - Determinação de tempos de vida de luminescência de Ln(III)

Os tempos de vida de estados luminescentes de Ln(III) foram determinados para soluções de ligando L em acetonitrilo (0.05 M TBA) com absorções inferiores a 0.20 (20 μ M para 1,8-naftalimidas, 75 μ M para ftalimidas), estando Ln(III) presente nas proporções (Ln(III):L) 1:1. Amostras sob atmosfera inerte foram obtidas borbulhando argon na cuvette de medição contendo a solução durante aproximadamente 15 minutos. Para cada caso estudado, foram efectuados 3-4 medições.

Algumas condições de medição variaram com o aparelho utilizado nestas determinações (fluorímetro Perkin Elmer LS50 ou espectrofotómetro de fluorescência Varian) mas foram constantes os comprimentos de onda de excitação utilizados (λ_{exc} = 332 nm para 1,8-naftalimidas, λ_{exc} = 285 nm para ftalimidas) e os comprimentos de onda de emissão monitorizados (λ_{em} = 614 nm para Eu(III), λ_{em} = 544 nm para Tb(III)), sendo filtradas emissão abaixo de 400 nm sempre que possível.

2.2.3.5 - Determinação de rendimento quântico de luminescência Ln(III)

Os rendimento quânticos de luminescência de lantanídeos foram determinados para soluções de ligando L em acetonitrilo (0.05 M TBA) com absorções inferiores a 0.20 (20

μM para 1,8-naftalimidas, 75 μM para ftalimidas), estando Ln(III) presente nas proporções (Ln(III):L) 1:1. Para cada sistema foi preparado um conjunto de quatro amostras com a mesma concentração sendo medida a absorção de cada amostra para verificar a concordância das absorções e exactidão da concentração de cada amostra. Amostras sob atmosfera inerte foram obtidas borbulhando argon na cuvette de medição contendo a solução durante 15 minutos.

Como padrão para determinação de rendimento quântico de luminescência de Eu(III), excitado por derivados de 1,8-naftalimida, foram utilizadas soluções de Tris[3-trifluorometilhidroximetileno-(+)-camforato] de európio(III) (*EuCamf*, $\Phi_f = 0.0023$)⁹⁷ com absorção concordante com as soluções amostra a 332 nm. O padrão utilizado para determinação de rendimento quântico de luminescência de Tb³⁺, excitado por derivados de ftalimida, foi hemissulfato de quinino monohidrato (*QuinSO₄*, $\Phi_f = 0.546$ em 0.5 M H₂SO₄)⁴² em solução aquosa 0.5 M de ácido sulfúrico, com absorção concordante com as soluções amostra a 293 nm.

Para cada sistema em estudo, as condições de medição foram idênticas para as soluções padrão e amostras. O calculo do rendimento quântico de cada sistema em estudo foi feito por comparação da média dos integrais dos espectros obtidos com a média dos integrais obtidos para os padrões utilizados.

Condições de medição de intensidade de luminescência de sistema Ln(III)/naftalimidas com o fluorímetro Jobin/Yvon: $\lambda_{\text{exc}} = 320\text{-}340$ nm; $\lambda_{\text{em}} = 550\text{-}720$ nm (com filtro GG400); $\lambda_{\text{binning}} = 1$ nm para excitação e emissão; ambas fendas 0.05 mm; tempo de integração = 1 s com 10 acumulações aditivas.

Condições de medição de intensidade de luminescência de ftalimidas com o espectrómetro de fluorescência Varian: $\lambda_{\text{exc}} = 285$ nm com binning 2.5 nm; $\lambda_{\text{em}} = 350\text{-}1100$ nm; binning 2.5 nm; filtro = 360-1100 nm; modo: fluorescência (para QuinSO₄), fosforescência (para sistema Ln(III)/ftalimida).

2.2.3.6 - Determinação de extinção de luminescência de Tb(III) por trietilamina

A determinação de extinção de luminescência de Ln(III) foi efectuada titulando soluções Tb(III):L (proporção 1:1) com [L] = 75 μM (0.05 M) com trietilamina. As

titulações foram efectuadas por adição directa de fracções de 0.05 equivalentes de titulante directamente à solução amostra contida na cuvette de medição.

Condições de medição (fluorímetro Jobin/Yvon): $\lambda_{\text{exc}} = 270\text{-}300\text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 450\text{-}720\text{ nm}$ (com filtro GG400); $\lambda_{\text{binning}} = 1\text{ nm}$ para excitação e emissão; ambas fendas 0.05 mm; tempo de integração = 1 s com 60 acumulações aditivas; espectros de emissão obtidos para $\lambda_{\text{exc}} = 285\text{ nm}$.

2.2.3.7 - Avaliação da influência de aniões nas propriedades de luminescência de Tb(III)-DMAetFTIM

Foi investigada a influência da presença de aniões em soluções contendo o sistema Tb(TfO)₃:DMAetFTIM. Esta avaliação foi feita por titulação de soluções do sistema em questão com soluções concentradas de TBAX (X = Br⁻, Cl⁻, I⁻, NO₃⁻ e H₂PO₄⁻).

Foi avaliada a influência da presença de electrólito de suporte (TBA 0.05 M) na emissão de luminescência de diferentes soluções de Tb(III)-DMAetFTIM (75 mM) em acetonitrilo contendo os aniões em estudo (X⁻ = 150 μM). Verificou-se que o electrólito de suporte causa alterações na emissão de luminescência do sistema Tb(TfO)₃:DMAetFTIM, não tendo por isso sido utilizado nestes ensaios.

Cada titulação foi executada preparando uma série de soluções do sistema Tb(III)-DMAetFTIM em acetonitrilo ([DMAetFTIM] = [Tb(TfO)₃] = 75 μM , sem electrólito de suporte) com concentrações crescentes de anião titulante. Todas as medições de luminescência nestas titulações foram realizadas sob as mesmas condições experimentais.

Foi também investigada a influência simultânea de mais do que um factor (presença de aniões – 150 μM –, ausência de oxigénio ou presença de trietilamina – 75 μM) na luminescência do sistema Tb(III)-DMAetFTIM.

Condições de medição (Jobin/Yvon): $\lambda_{\text{exc}} = 285\text{ nm}$ (sendo feita excitação entre 270-300 nm; 200-400 para obtenção de espectros de excitação); $\lambda_{\text{em}} = 450\text{-}720\text{ nm}$ (com filtro GG400); $\lambda_{\text{binning}} = 1\text{ nm}$ para excitação e emissão; fendas 0.05 mm (ambas); tempo de integração = 1 s com 60 acumulações aditivas. Espectros de excitação obtidos para emissão a 544 nm.

A influência da presença de aniões em solução no tempo de vida de estados excitados luminescentes do sistema Tb(III)-DMAetFTIM foi avaliada para soluções do sistema ([DMAetFTIM] = [Tb(TfO)₃] = 75 µM) e anião ([X⁻] = 150 µM) em acetonitrilo (sem electrólito de suporte).

Condições de medição: λ_{exc} = 285 nm (binning variável); λ_{em} = 544 nm (idem); filtro = 430-1100 nm; PMT = 950 V; delay = 0.15 ms; gate = 0.10 ms; ciclos = 200; decaimento = 10 ms; falses = 10

2.2.4 – Determinação de espectros de fosforescência

A medição da energia do estado excitado tripleto de DMAetFTIM foi feita por medição do espectro de fosforescência de soluções 75 µM Gd(III):DMAetFTIM 1:1 em acetonitrilo, a 77 K, para λ_{ex} = 285 nm. Foi também medida a fosforescência de DMAetFTIM na presença de Tb(III) (75 µM Tb(III):DMAetFTIM 1:1), para se avaliar a capacidade de Tb(III) para extinguir o estado excitato tripleto de DMAetFTIM.

2.2.5 – Determinação de espectros transientes

Medições de estado excitato tripleto foram efectuadas para soluções desoxigenadas de DMApropNAFIM e DMAetFTIM (150 µM em acetonitrilo) na presença de proporções equimolares de Eu(III) e Tb(III), respectivamente. Avaliação de extinção de estados excitado tripleto foi realizada para soluções expostas ao ar. Espectros foram gravados para a gama de comprimentos de onda 300-600 nm.

Para soluções semelhantes, foram calculados os tempos de vida observados para os máximos de absorção tripleto-tripletto de Eu(III):DMApropNAFIM e Tb(III):DMAetNAFIM através da análise de desactivação do estado tripleto a 470 nm e a 340 nm respectivamente.

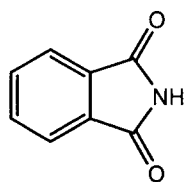
Foi realizada titulação de uma solução de DMAetFTIM (150 µM em acetonitrilo, desoxigenado) com adição de Tb(III), registando-se a evolução de absorção tripleto-tripletto a 340 nm. A curva de titulação obtida foi analisada com HYPERQUAD 2003.⁹⁹

Condições de medição: $\lambda_{\text{ex}} = 308 \text{ nm}$ (800 ns após flash laser para Eu(III):DMApropNAFIM e 500 ns para Tb(III):DMAetFTIM).

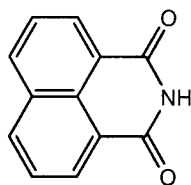
CAPÍTULO 3

Resultados e Discussão

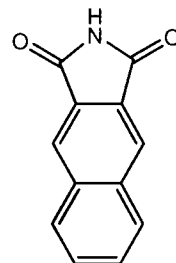
3.1 – Lista de compostos estudados



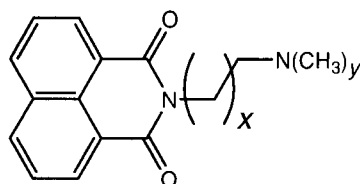
Ftalimida (FTIM)



1,8-naftalimida (1,8-NAFIM)



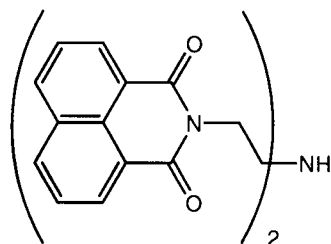
2,3-naftalimida (2,3-NAFIM)



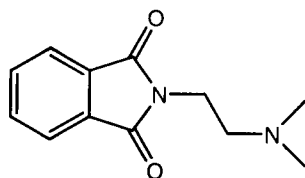
$x, y = 1, 2$: N -[(2- N,N -dimetilamino)etil]-1,8-naftalimida (DMAetNAFIM)

$x, y = 2, 1$: N -[(3- N -metilamino)propil]-1,8-naftalimida (MMApropNAFIM)

$x, y = 2, 2$: N -[(3- N,N -dimetilamino)propil]-1,8-naftalimida (DMApropNAFIM)



2,2'-bis-(N -1,8-naftalimida)-dietilamina ((etNAFIM) $_2$ N $_1$)



N -[(2- N,N -dimetilamino)etil]-ftalimida (DMAetFTIM)

Figura 3.1 – Lista de formulas estruturais, nomes e abreviaturas dos compostos estudados.

Na figura 3.1 estão representados os compostos analisados neste estudo. Após a sua síntese e purificação, os resultados da análise dos compostos por ^1H -RMN e ^{13}C -RMN de

DMAetNAFIM, DMApropNAFIM, MMApropNAFIM, e DMAetFTIM estão de acordo com valores descritos em literatura.^{4, 44, 98} (etNAFIM)₂N₁ não se encontra descrito mas os espectros obtidos para ¹H-RMN e ¹³C-RMN deste composto estão de acordo com o esperado e confirmaram a pureza do composto obtido.

3.2 – Interações intermoleculares: ftalimida, 1,8-naftalimida e 2,3-naftalimida.

3.2.1 - Ftalimida

Na figura 3.2 estão representados os espectros de luminescência obtidos, sob argon, para três sistemas Ln(III):FTIM.

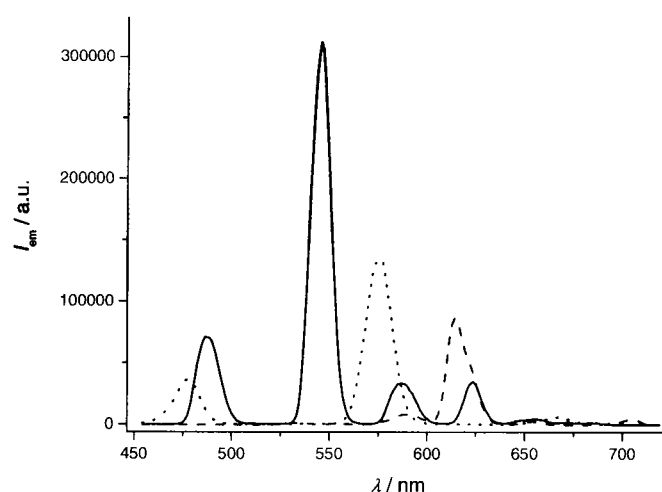


Figura 3.2 – Espectros de emissão de sistemas Ln(III):FTIM, sob argon; Tb(III): --- ; Eu(III): - - - ; Dy(III): ···

As bandas de luminescência observadas para Tb(III) com máximos a 487, 544, 588, 624 e 657 nm correspondem às transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ (com $J = 6, 5, 4, 3, 2$ respectivamente) e as bandas observadas para Eu(III) com máximos a 578 (*ombro*), 590, 614, 653 e 705 nm correspondem às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (com $J = 0, 1, 2, 3, 5$ respectivamente). Para o disprosio foram observadas bandas de emissão com máximos a

478 e 574 nm que correspondem a transições $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_J$ (com $J = 15/2, 13/2$ respectivamente).^{10, 100}

A comparação de espectros de emissão sob argon com os espectros obtidos sob ar revelou factores de aumento da ordem de 8 vezes para Eu(III), 10 para Tb(III) e 17 para Dy(III) para a luminescência obtida sob atmosfera inerte.

Os espectros de excitação obtidos para os sistemas Ln(III):FTIM estudados ($\lambda_{\text{max}} \approx 293$ nm) apresentam perfil semelhante ao espectro de absorção da ftalimida ($\lambda_{\text{max}} = 290$ nm), confirmando que a luminescência observada se deve a transferência de energia FTIM para o Ln(III). Na figura 3.3 comparam-se os espectros de excitação ($\lambda_{\text{max}} = 293$ nm) e de absorção ($\lambda_{\text{max}} = 290$ nm) para Tb(III):FTIM.

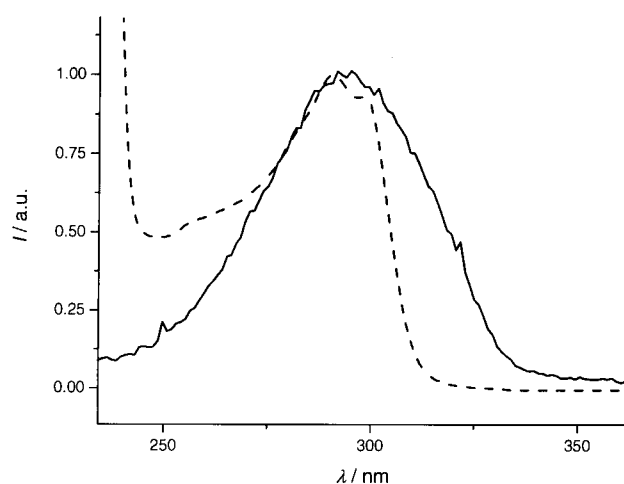


Figura 3.3 – Comparação de espectros de excitação (---) e de absorção (- - -) de Tb(III):FTIM

Sob ar verificou-se em todos os casos um aumento linear da luminescência das soluções com o aumento da concentração de Ln(III). Na ausência de oxigénio em solução, para além da maior intensidade de luminescência observou-se um rápido aumento desta com a concentração de Ln(III), atingindo um máximo de intensidade sensivelmente para a proporção de 1:2 de Ln(III):FTIM, seguido de um nivelamento mais ou menos pronunciado, conforme o catião utilizado (figura 3.4).

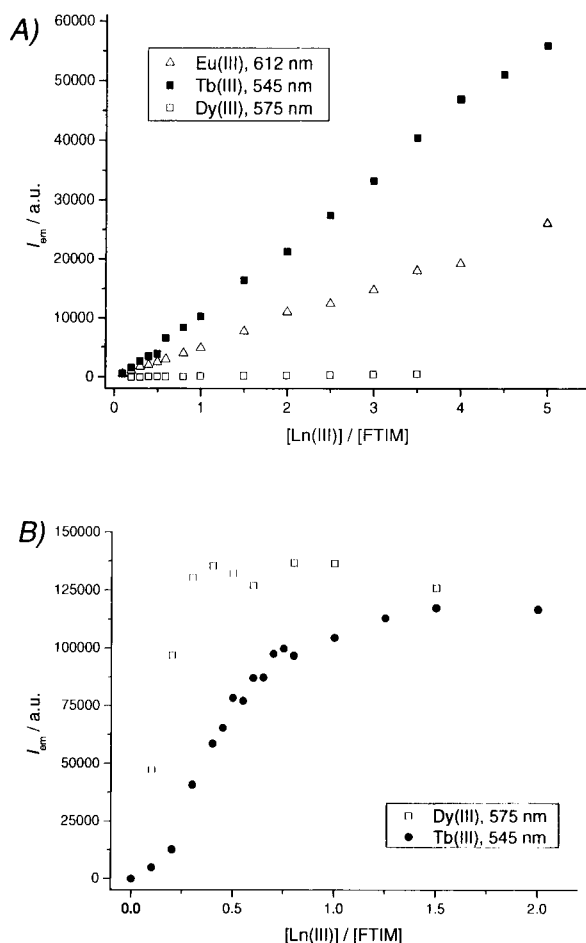


Figura 3.4 – Titulação de sistemas Ln(III):FTIM sob ar (A) e argon (B).

Os tempos de vida obtidos para soluções Ln(III):FTIM 1:2 foram iguais para soluções sob ar e sob argon, tendo-se obtido os valores $\tau = 0.36 \pm 0.02$ ms para Eu(III) e $\tau = 1.33 \pm 0.01$ ms para Tb(III). O tempo de vida do estado excitado luminescente de Dy(III) é da ordem dos microsegundos,¹⁰⁰ não sendo possível determiná-lo para o sistema Dy(III):FTIM com o equipamento usado.

3.2.2 - 2,3-naftalimida

O espectro obtido para a emissão do sistema Eu(III):2,3-naftalimida apresenta as bandas características de luminescência de Eu(III)^{10, 100} e a comparação do espectro de

absorção ($\lambda_{\text{max}} = 354 \text{ nm}$) com o espectro de excitação ($\lambda_{\text{max}} = 334 \text{ nm}$) indica que a luminescência observada se deve a excitação do lantanídeo por transferência de energia da 2,3-naftalimida.

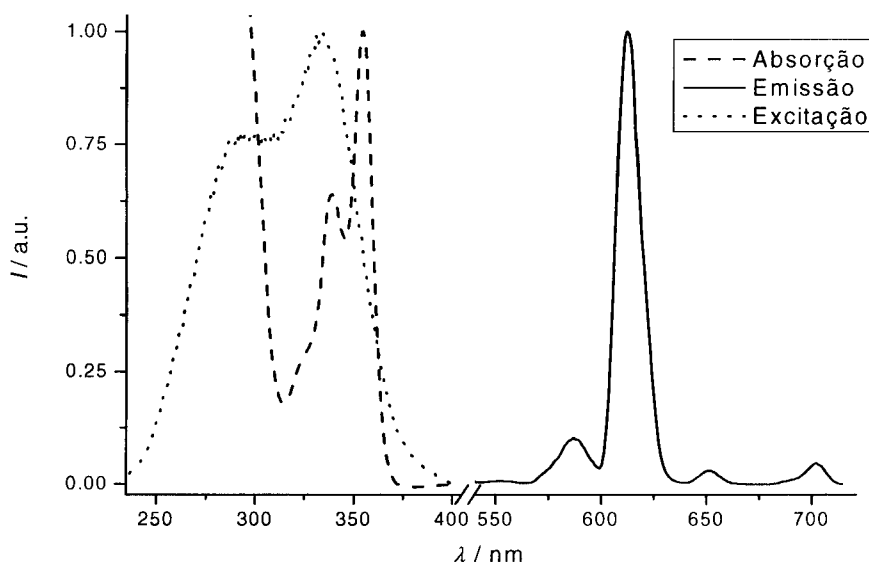


Figura 3.5 – Espectros normalizados de absorção de 2,3-naftalimida e de emissão e excitação de luminescência do sistema Eu(III):2,3-NAFIM.

O resultado obtido para a titulação de luminescência 2,3-naftalimida com Eu(III) sob ar e argon (figura 3.6) é semelhante aos resultados obtidos com os sistemas Ln(III):FTIM, observando-se também dependência da intensidade de luminescência com a presença de oxigênio em solução. Para Eu(III):2,3-NAFIM 1:2, a ausência de oxigênio em solução origina um aumento de 100 vezes na intensidade da luminescência observada a 614 nm. Não foi observada variação da fluorescência de 2,3-NAFIM com aumento da concentração de Eu(III) (dados não apresentados).

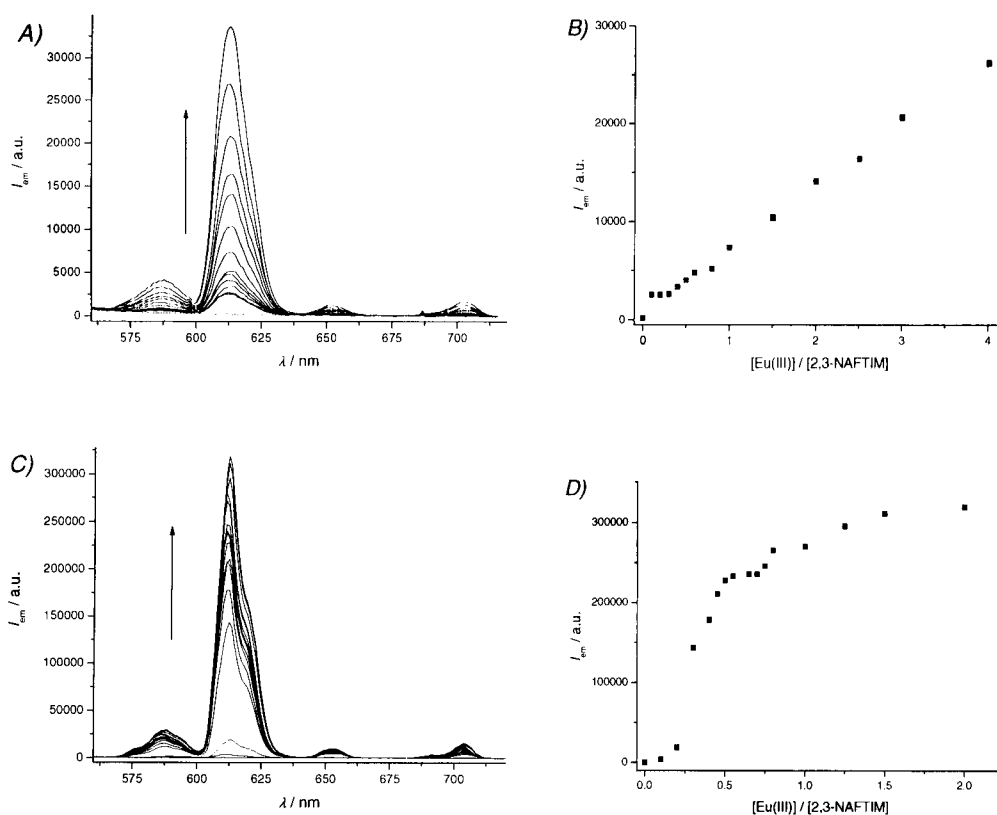


Figura 3.6 – Espectros de evolução de emissão de luminescência de Eu(III):2,3-NAFIM (614 nm) com aumento da concentração de Eu(III) sob ar (A, B) e sob argon (C, D).

O mesmo comportamento linear na presença de oxigénio foi também observada para Sm(III):2,3-naftalimida (figura 3.7). Não foram efectuados ensaios com Tb(III) e Dy(III) por não se esperar sensibilização da luminescência por parte de 2,3-naftalimida devido às energias relativas dos estados tripleto excitado de 2,3-naftalimida e dos estados excitados luminescentes destes iões (ver discussão e figura 3.11).

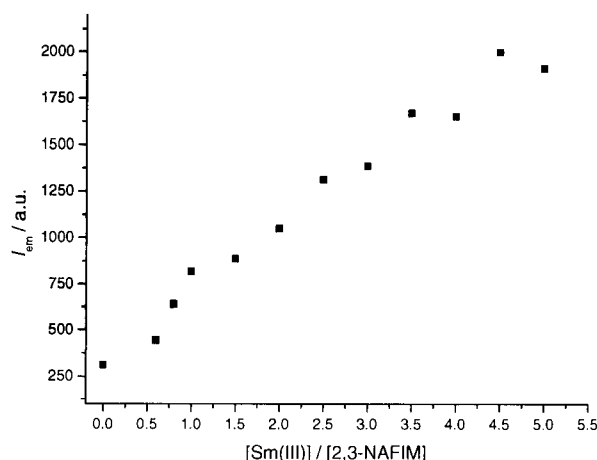


Figura 3.7 – Curva de titulação de 2,3-NAFIM com Sm(III) na presença de oxigénio ($\lambda_{em} = 647$ nm).

3.2.3 – 1,8-naftalimida

A energia do estado tripleto excitado da 1,8-naftalimida limitou a escolha dos iões a Eu(III) e Sm(III) (ver discussão). Foram realizados alguns ensaios de medição de emissão de luminescência para o sistema Tb(III):1,8-naftalimida em que, como esperado, não foi observada emissão de luminescência característica de Tb(III).

Os espectros de emissão de luminescência observados para o sistema Eu(III):1,8-naftalimida apresentam o perfil característico da emissão de luminescência de Eu(III) (figura 3.8).^{10, 100} A comparação do espectro de absorção ($\lambda_{max} = 330$ nm) com o espectro de excitação ($\lambda_{max} = 324$ nm) (figura 3.8) confirma que a luminescência observada se deve a excitação de Eu(III) por transferência de energia da 1,8-naftalimida. Verifica-se também dependência da intensidade de emissão de luminescência de Eu(III) com a presença de oxigénio, aumentando a intensidade de emissão por um factor de 40 na ausência de oxigénio para Eu(III):1,8-naftalimida 1:1.

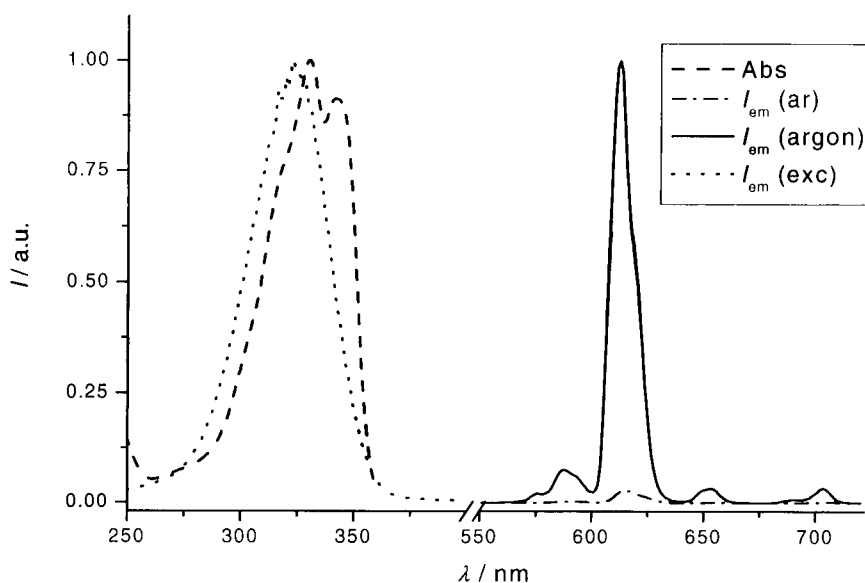


Figura 3.8 – Espectros normalizados de absorção de 1,8-naftalimida, excitação e emissão de luminescência, sob ar e argon, do sistema Eu(III):1,8-NAFIM 1:1.

O tempo de vida obtido para o estado excitado luminescente do Eu(III) no sistema Eu(III):1,8-naftalimida 1:1 foi $\tau = 0.49 \pm 0.01$ ms, sob ar e $\tau = 0.71 \pm 0.07$ ms sob argon.

A titulação de emissão de fluorescência de 1,8-naftalimida a 384 nm com adição de Eu(III) não revelou relação entre a concentração de catião e emissão de fluorescência da carboximida. Na titulação sob argon (figura 3.9) observou-se aumento da emissão de luminescência até Eu(III):1,8-NAFIM 1:2 e nivelamento de intensidade de emissão a partir daí.

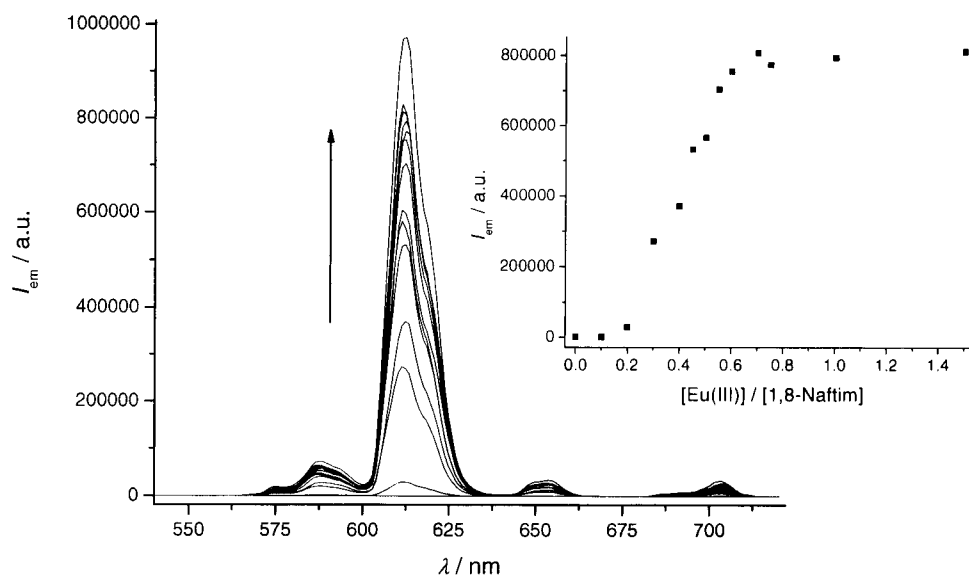


Figura 3.9 – Espectros de emissão de luminescência de Eu(III) para a titulação Eu(III):1,8-NAFIM sob argon ($\lambda_{em} = 614$ nm).

Ensaio com Sm(III):1,8-naftalimida revelaram-se pouco práticos. A pequena diferença entre energias do estado excitado luminescente e do estado fundamental ($\approx 7500 \text{ cm}^{-1}$) resulta em maior sensibilidade a desativação não-radiativa do estado excitado luminescente do Sm(III) por vibrações de baixa frequência, como as que ocorrem em acetonitrilo (em comparação com água) ou com água residual e, consequentemente, menor intensidade de emissão de luminescência. Para comparação, as diferenças de energia entre os estados excitados luminescentes de Dy(III), Tb(III) e Eu(III) são ≈ 7800 , 14800 e 12300 cm^{-1} , respectivamente.^{10, 100}

No entanto, os resultados obtidos sugerem (figura 3.10), que o sistema Sm(III):1,8-naftalimida exibe comportamento semelhante ao de Eu(III):1,8-naftalimida na ausência de oxigênio.

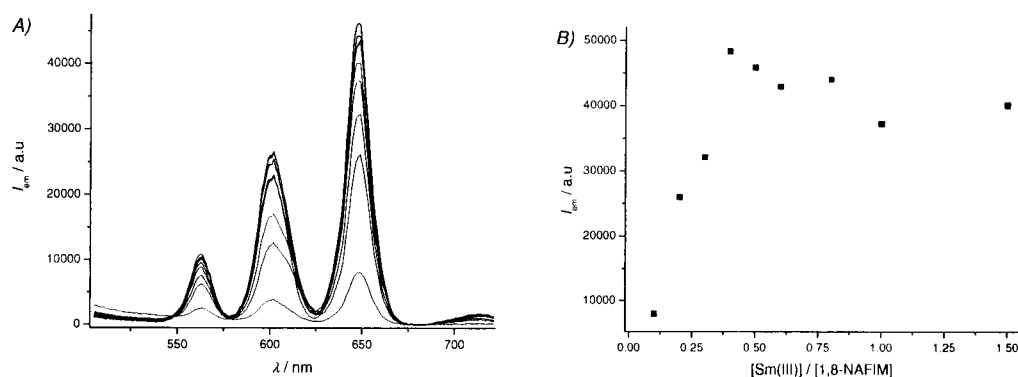


Figura 3.10 – A: espectros de emissão de luminescência de Sm(III) para a titulação Sm(III):1,8-NAFIM na ausência de oxigénio. B: curva de titulação obtida a partir $\lambda_{em} = 647$ nm.

3.2.4 – Discussão de resultados

Demonstrou-se portanto que, para os sistemas estudados, é possível a ocorrência de transferência de energia dos cromóforos para os lantanídeos, activando a luminescência destes iões. A transferência de energia é termodinamicamente permitida desde que a energia do estado excitado tripleto da antena tenha um valor superior ao da energia do estado excitado luminescente do lantanídeo (ver figura 3.11). Nos sistemas em que não se verificam estas condições não foi observada influência de antena cromóforo na luminescência de lantanídeo, quer sob ar, quer sob argon.

Os espectros de luminescência e de excitação, obtidos para os diversos sistemas estudados, corroboram a ocorrência do processo de transferência de energia mencionado acima. Apresentam, respectivamente, perfis de emissão característicos de cada lantanídeo e semelhanças com os espectros de absorção dos cromóforos estudados.

A energia do estado excitado tripleto da metilftalimida é de aproximadamente 24800 cm^{-1} ,³⁹ claramente superior às menores energias dos estados excitados luminescentes dos iões Dy^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} e Eu^{3+} (figura 3.11). Teoricamente, a excitação da luminescência dos quatro iões por este composto e seus derivados é termodinamicamente possível. Na prática, esta excitação está condicionada por outros factores como a sobreposição espectral dos espectros de emissão dos cromóforos e espectros de absorção dos iões, distância entre o cromóforo e o ião, presença de oxigénio, etc.

A energia do estado tripleto da metil-2,3-naftalimida é de aproximadamente 20300 cm^{-1} .³⁹ Pela comparação das energias de estados excitados (figura 3.11), pode-se supor que a 2,3-naftalimida e seus derivados poderão excitar Sm^{3+} e Eu^{3+} . A pequena diferença entre os valores das energias de estados excitados deste cromóforo e Sm^{3+} ($\approx 1800 \text{ cm}^{-1}$) indica a possibilidade de ocorrência de retrotransferência de energia do estado excitado $^4\text{G}_{5/2}$ do Sm^{3+} .¹⁴

A energia do estado excitado tripleto de 1,8-naftalimida, 18500 cm^{-1} ,⁴ é pouco superior à do estado excitado $^5\text{D}_0$ do Eu^{3+} (17500 cm^{-1}). Apesar disso, a diferença de energias é suficiente para permitir que a excitação seja termodinamicamente possível, mas pode também ocorrer retrotransferência de energia do lantanídeo para o cromóforo,¹⁴ ocorrendo competição entre a sensitização do estado excitado Eu^{3+} e desativação do estado excitado tripleto da dicarboximida por oxigénio molecular (1.2.3.3).⁵⁷

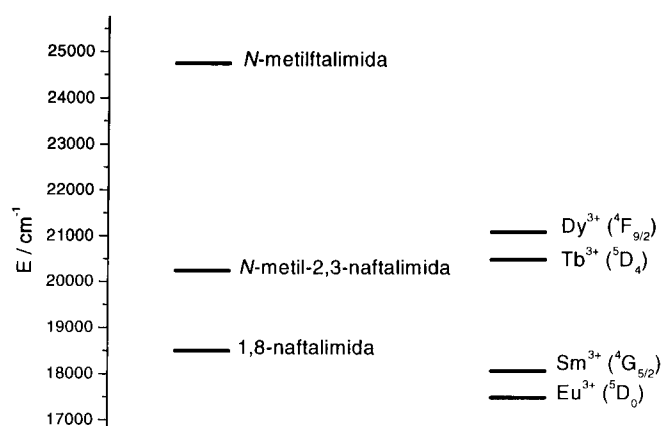


Figura 3.11 – comparação de energias de estados excitados tripleto de cromóforos e de estados excitados luminescentes de lantanídeos.^{10, 39, 90}

O nivelamento de luminescência sob argon é muito provavelmente devido ao maior tempo de vida do estado tripleto do cromóforo sob argon, quando comparado com o tempo de vida sob oxigénio. De acordo com a equação de Stern-Volmer (equação 1.7) isto resulta numa saturação da luminescência do lantanídeo a concentrações de ião muito menores sob argon do que as observadas sob ar. Para gamas de concentração similares,

não foi verificado esse efeito de saturação quando as amostras eram observadas sob ar. O não nivelamento da intensidade de emissão nas titulações sob ar indica a possibilidade de ocorrência de transferência de energia de cromóforos excitados para íons lantanídeo livres em solução que poderá resultar de processos intermoleculares de transferência de energia. Este processo, que também ocorre sob argon, depende de colisões entre partículas e a sua intensidade aumenta com a concentração de íon lantanídeo em solução (ao aumentar a probabilidade de colisão com moléculas de cromóforo excitadas).

A extinção da luminescência de lantanídeos por oxigénio pode ser explicada considerando que o processo de transferência de energia do estado excitado tripleto da antena para o lantanídeo é lento quando comparado com a desactivação por oxigénio, que adquire um papel de competidor neste processo.⁵⁷ A lentidão da transferência de energia dos estados tripleto excitados dos compostos antena para os lantanídeos pode dever-se à combinação de dois factores. Por um lado, se os estados excitados do composto antena e do lantanídeo forem muito próximos, a ocorrência de retrotransferência de energia do lantanídeo para a antena pode ser suficientemente extensa para que a desactivação por oxigénio se torne relevante (figura 3.12 A).⁵⁷ Por outro lado pode acontecer que a diferença de energias entre a antena e o lantanídeo seja suficientemente grande tal que a sobreposição espectral, entre o espectro de emissão do composto antena e o espectro de absorção do lantanídeo, seja pequena, implicando uma baixa taxa de transferência de energia (k_{ET} pequeno), mesmo que o processo seja termodinamicamente favorecido pela separação entre os níveis de energia (figura 3.12 B).⁵ A ocorrência de pequena sobreposição espectral é especialmente possível no caso dos lantanídeos que possuem espectros de absorção constituídos por bandas muito finas.

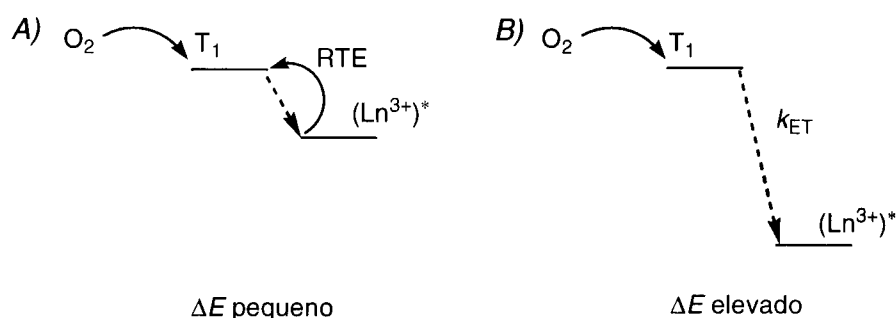


Figura 3.12 – Esquematização de situações em que a extinção por acção de oxigénio se torna significativa.

3.3 – Derivados de 1,8-naftalimida

3.3.1 – *N*-[(3-*N*',*N*'-dimetilamino)propil]-1,8-naftalimida (DMApropNAFIM)

Observou-se que a adição de Eu(III) a DMApropNAFIM não tinha influência significativa na variação da absorção. Foi também observado que a emissão de fluorescência por DMApropNAFIM, na presença de Eu(III), não depende da presença de oxigénio. Com a titulação da fluorescência de DMApropNAFIM ($\lambda_{em} = 384\text{nm}$) com Eu(III) (figura 3.13) observou-se um aumento da fluorescência característica do composto, que atinge um máximo a aproximadamente 0.5 equivalentes de Eu(III); sendo o factor de aumento máximo aproximadamente 3.5.

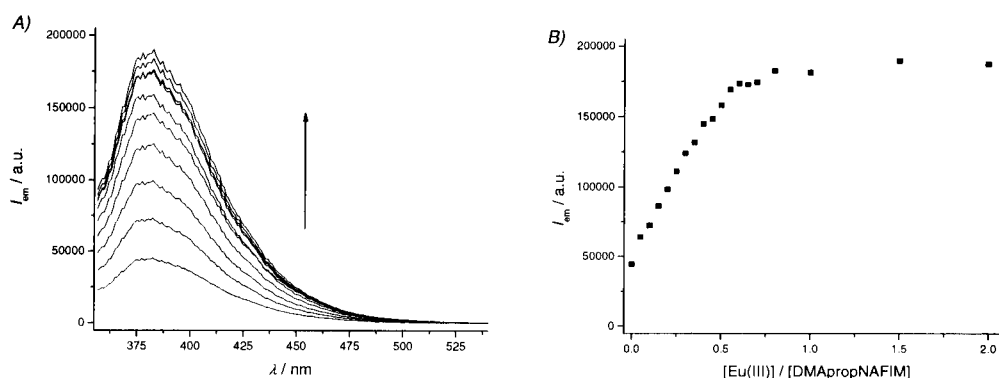


Figura 3.13 – A: espectros de fluorescência de DMApropNAFIM e B: curva de titulação de DMApropNAFIM com Eu(III) ($\lambda_{em} = 384\text{nm}$).

O aumento da intensidade de fluorescência de DMApropNAFIM indica a possibilidade de complexação de Eu(III) pela imida (ver 3.2.4 e figura 3.11 atrás). A análise da curva de titulação com o programa SPECFIT/32¹⁰¹ indicou a formação de dois complexos, $[\text{Eu-DMApropNAFIM}_2]$ e $[\text{Eu-DMApropNAFIM}]$, cujas constantes de formação são, respectivamente, $\log\beta_{12} = 11.8 \pm 0.2$ e $\log\beta_{11} = 6.3 \pm 0.2$.¹⁰² A formação de complexos foi confirmada também por titulação de fluorescência pelo método de Job, em

que se obteve um máximo a aproximadamente 0.3 e um ombro menos intenso a aproximadamente 0.5 (figura 3.14).

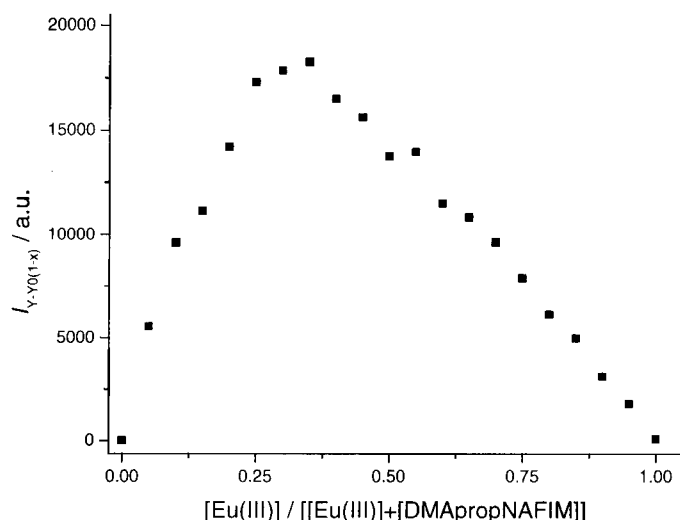


Figura 3.14 – Curva de titulação do sistema Eu(III):DMApropNAFIM pelo método de Job.

A adição de Eu(III) tem influência similar no estado tripleto excitado de DMApropNAFIM: apenas após adição de Eu(III) foi observado por fotólise de laser-flash, em acetonitrilo desoxigenado, o espectro característico do estado tripleto excitado do cromóforo 1,8-naftalimida (figura 3.15).³⁹ Na ausência do catião, não foi detectado nenhum espectro de absorção tripleto-tripletto. Para o estado tripleto excitado de DMApropNAFIM observaram-se bandas de absorção a 370, 440 e 470 nm, tendo-se calculado que o tempo de vida deste estado excitado é $\tau_T \approx 13 \mu\text{s}$. A titulação de DMApropNAFIM com Eu(III), sendo observada a amplitude do sinal de absorção tripleto-tripletto, resultou numa curva semelhante à obtida para a titulação de fluorescência (figura 3.15 B), e com máximo de absorção constante até 15 equivalentes, indicando que a presença de Eu(III) não extingue o estado excitado singletto de DMApropNAFIM.

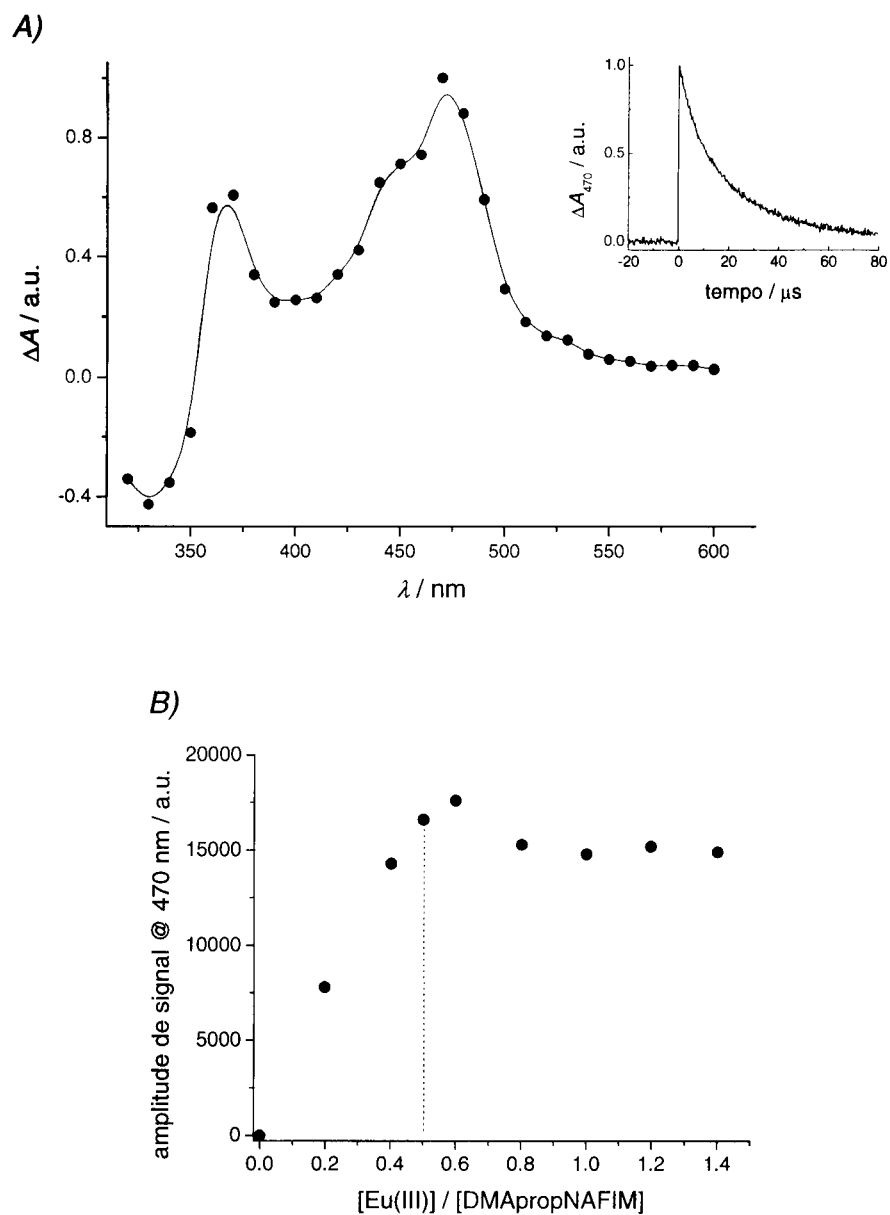


Figura 3.15 – A: absorção tripleto-tripletto de uma solução de Eu(III):DMApropNAFIM 1:1 em acetonitrilo a $\lambda_{\text{exc}} = 308 \text{ nm}$ (detalhe: decaimento a $\lambda_{\text{obs}} = 470 \text{ nm}$); B: titulação da absorção tripleto-tripletto.

A titulação de soluções desoxigenadas de DMApropNAFIM com Eu(III) permitiu determinar se o estado excitado tripleto do cromóforo antena, DMApropNAFIM, seria capaz de excitar o lantanídeo ao qual estava ligado (figura 3.16). Apenas se observou

luminescência característica de Eu(III) em soluções com mais de 0.5 equivalentes de catião (figura 3.16, B). Os dados obtidos sugerem que apesar de poder ocorrer transferência de energia do ligando para o metal nos dois complexos, a emissão de luminescência de Eu(III) apenas ocorre no complexo [Eu(III)-DMApropNAFIM].

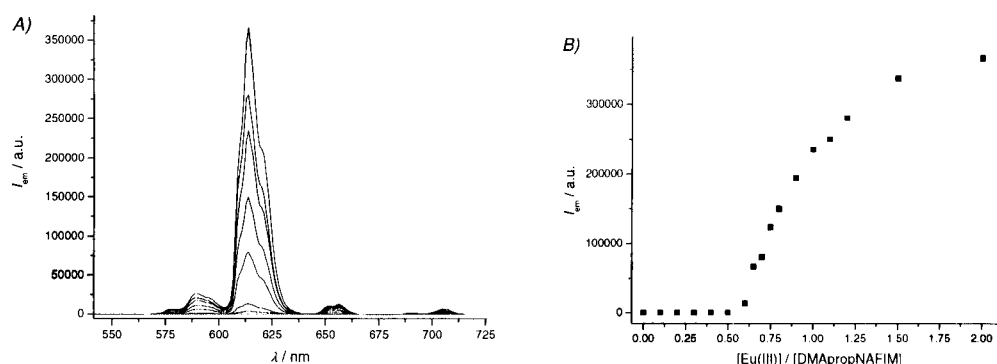


Figura 3.16 – A: espectros de luminescência de Eu(III); B: curva de titulação de luminescência ($\lambda_{em} = 614$ nm) de DMApropNAFIM com Eu(III).

Os espectros de emissão de luminescência observados para o sistema Eu(III):DMApropNAFIM apresentam os picos característicos da emissão de luminescência de Eu(III).^{10, 100} Esta emissão de luminescência é devida a excitação de Eu(III) por transferência de energia de estados excitados de dimetilaminopropil-1,8-naftalimida, confirmado pela comparação dos espectros de absorção ($\lambda_{max} = 332$ nm) e excitação ($\lambda_{max} = 325$ nm) obtidos (figura 3.17). A emissão de luminescência de Eu(III) neste sistema é dependente da presença de oxigénio; para Eu(III):DMApropNAFIM 1:1 na ausência de oxigénio observa-se que a intensidade de emissão de luminescência de Eu(III) a 614 nm aumenta por um factor de 140 (figura 3.17).

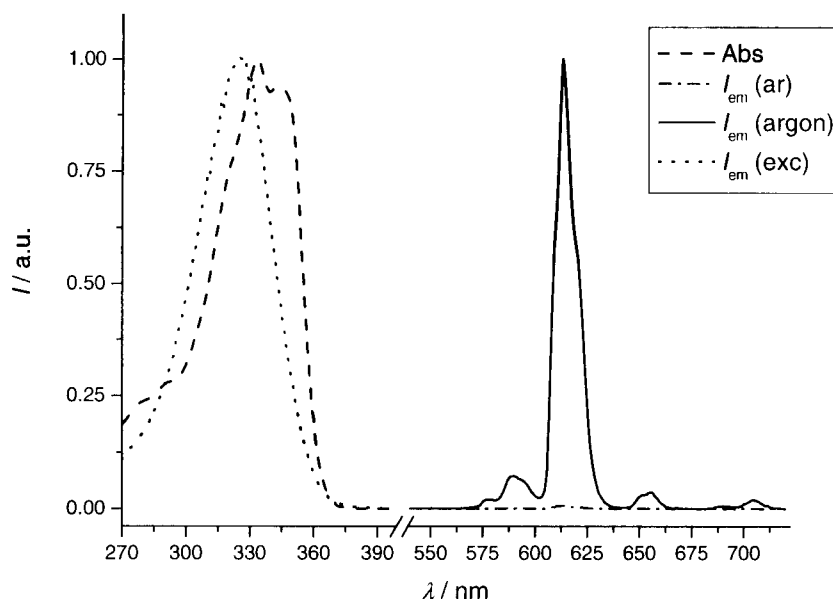


Figura 3.17 – Espectros normalizados de absorção de DMApropNAFIM, excitação e emissão de luminescência, sob ar e argon, do sistema Eu(III):DMApropNAFIM na proporção 1:1.

Para uma solução Eu(III):DMApropNAFIM 1:1 desoxigenada, o tempo de vida do estado excitado luminescente de Eu(III) é 0.99 ± 0.1 ms. Os tempos de vida da mesma solução com adição de dimetilsulfóxido e dimetilsulfóxido-hexadeuterado foram $\tau_{\text{DMSO}} = 1.02 \pm 0.1$ ms e $\tau_{\text{d6-DMSO}} = 1.14 \pm 0.1$ ms. A partir destes valores foi estimado um limite para a constante de extinção de DMSO ($k_q = 1/\tau_{\text{DMSO}} - 1/\tau_{\text{d6-DMSO}}$) que é $k_q \leq 100\text{s}^{-1}$.

O rendimento quântico de luminescência obtido para uma solução de Eu(III):DMApropNAFIM na razão 1:1, obtido por comparação com uma solução de igual absorção de EuCamf ($\Phi_{\text{lum}} = 0.0023$), foi $\Phi = 0.11 \pm 0.03$ (figura 3.18).

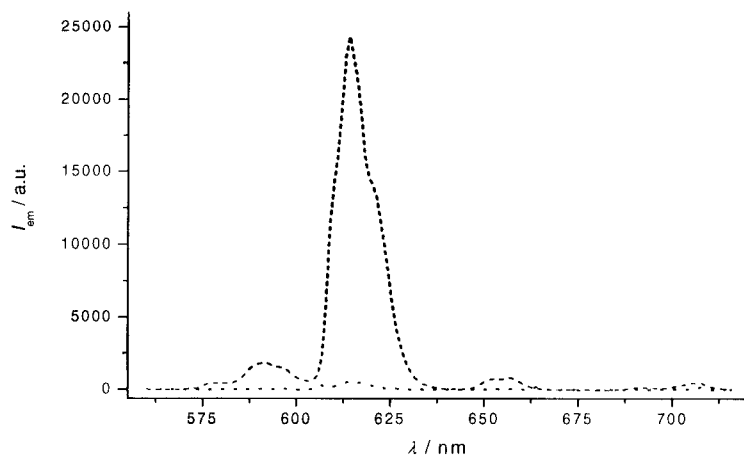


Figura 3.18 – Espectros de emissão de luminescência de Eu(III):DMApropNAFIM 1:1 (---) e de EuCamf (...) para determinação de rendimento quântico de emissão de luminescência.

Visualmente, o sistema Eu(III):DMApropNAFIM tem o aspecto que se apresenta na fotografia da figura 3.19, em que se vê a fraca fluorescência de DMApropNAFIM (a), que aumenta com adição de Eu(III) (b) e (c), e a luminescência característica de Eu(III) em (d).

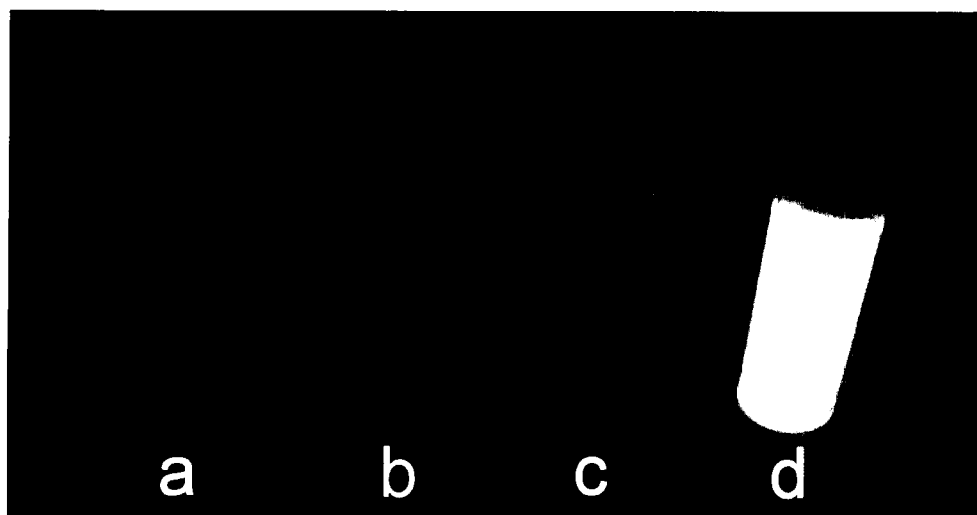


Figura 3.19 – Fotografia do sistema Eu(III):DMApropNAFIM sob diversas condições. a: fluorescência de DMApropNAFIM sem adição de Eu(III); b: Eu(III):DMApropNAFIM 1:1; c: Eu(III):DMApropNAFIM 1:2; d: (b) desoxigenado.

3.3.2 – *N*-[(2-*N'*,*N'*-dimetilamino)etil]-1,8-naftalimida (DMAetNAFIM)

A interação de Eu(III) com DMAetNAFIM apresenta comportamento semelhante ao observado para DMApropNAFIM. A absorção de DMAetNAFIM não sofre alterações com a adição de Eu(III) e a sua emissão de fluorescência não é dependente da presença de oxigénio no meio, devido ao curto tempo de vida da fluorescência.³⁹ Na análise da variação da fluorescência deste composto com adição de Eu(III) (figura 3.20) foi observado aumento de emissão. A emissão de fluorescência atinge um valor máximo para 0.5 equivalentes de Eu(III) com um factor de aumento máximo aproximadamente 3.5.

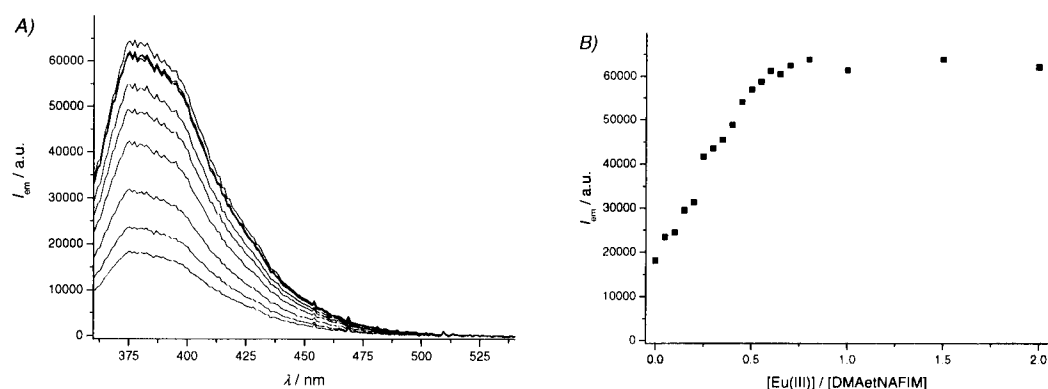


Figura 3.20 – A: espectros de fluorescência de DMAetNAFIM e B: curva de titulação de DMAetNAFIM com Eu(III) ($\lambda_{em} = 380$ nm)

A curva de titulação obtida é indicadora da ocorrência de complexação de Eu(III) por DMAetNAFIM. A formação de complexo foi confirmada por titulação de fluorescência pelo método de Job (figura 3.21) em que se obteve máximo de fluorescência para 0.3 equivalentes que indica a formação de complexo $[Eu(III)\text{-}DMAetNAFIM_2]$.

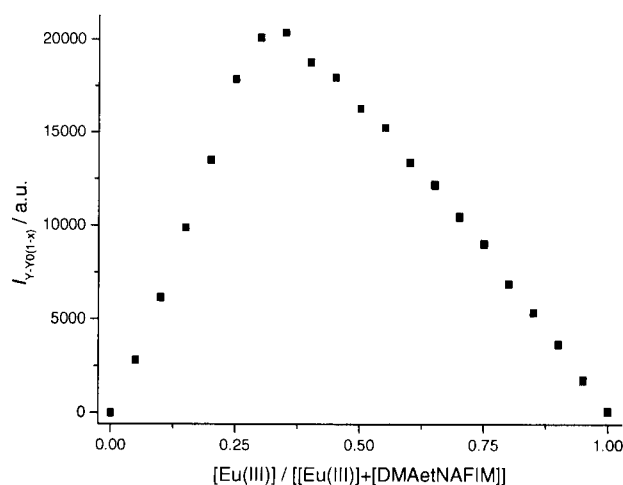


Figura 3.21 – Curva de titulação do sistema Eu(III):DMAetNAFIM pelo método de Job.

Para a titulação de soluções de DMAetNAFIM com Eu(III) sob atmosfera inerte observou-se emissão de luminescência característica de Eu(III)^{10, 100} apenas em soluções com mais de 0.7 equivalentes de catião (figura 3.22). Isto sugere a formação de um complexo luminescente, [Eu(III)-DMAetNAFIM], cuja presença já tinha sido indicada pelas titulações de fluorescência.

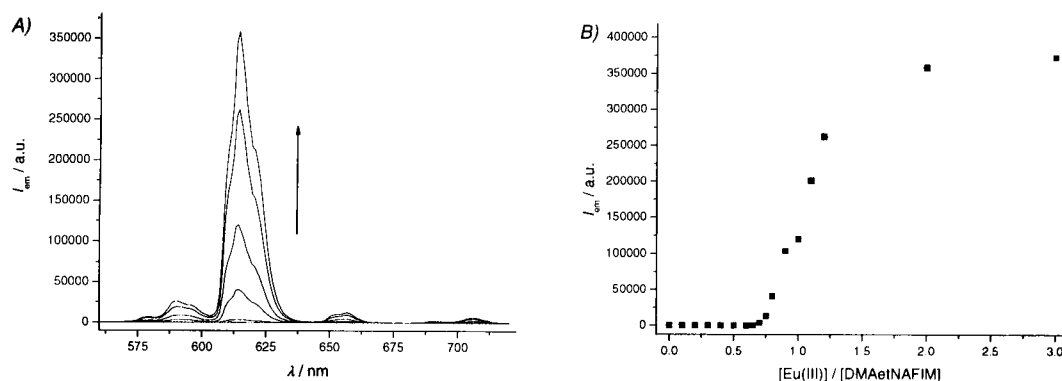


Figura 3.22 – A: espectros de luminescência de Eu(III); B: curva de titulação de luminescência de Eu(III):DMAetNAFIM ($\lambda_{em} = 614 \text{ nm}$).

Os espectros obtidos para a emissão de luminescência do sistema Eu(III):DMAetNAFIM apresentam os picos característicos de luminescência de Eu(III), que é devida à excitação de Eu(III) por transferência de energia de estados excitados de DMAetNAFIM, como demonstrado pela comparação do espectro de absorção ($\lambda_{\text{max}} = 334 \text{ nm}$) e de excitação ($\lambda_{\text{max}} = 327 \text{ nm}$) (figura 3.23). A emissão de luminescência de Eu(III) no sistema Eu(III):DMAetNAFIM depende da presença de oxigênio no meio; a intensidade de emissão de luminescência de Eu(III) a 614 nm numa solução de Eu(III):DMAetNAFIM na ausência de oxigênio é cerca de 80 vezes superior à observada para a mesma solução na presença de oxigênio (figura 3.23).

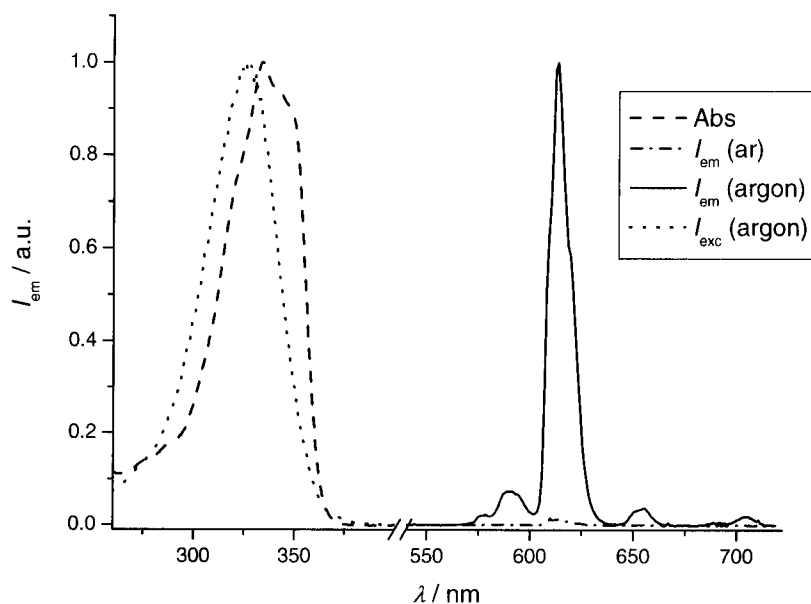


Figura 3.23 – Espectros normalizados de absorção de DMAetNAFIM, excitação e emissão de luminescência, sob ar e argon, do sistema Eu(III):DMAetNAFIM

O tempo de vida obtido para o estado excitado luminescente de Eu(III) numa solução de Eu(III):DMAetNAFIM 1:1 desoxigenada foi $\tau = 1.05 \pm 0.1 \text{ ms}$ e o rendimento quântico obtido para uma solução do mesmo tipo foi $\Phi = 0.08 \pm 0.02$ (usando EuCamf como padrão).

3.3.3 – *N*-[(3-*N*' -metilamino)propil]-1,8-naftalimida (MMApropNAFIM)

Com a titulação de emissão de fluorescência de MMApropNAFIM com adição de Eu(III) foi observado aumento da fluorescência do composto (figura 3.24, A). A intensidade de emissão começou a nivelar a partir de 0.5 equivalentes de Eu(III), com um factor de aumento aproximadamente igual a 2. Esta titulação indica a possibilidade de formação de complexos constituídos por Eu(III) e MMApropNAFIM, sendo confirmada por titulação de fluorescência pelo método de Job que indica a presença de dois complexos em solução, [Eu(III)-MMApropNAFIM] (máximo a 0.3) e [Eu(III)-MMApropNAFIM₂] (ombro a aproximadamente 0.5).

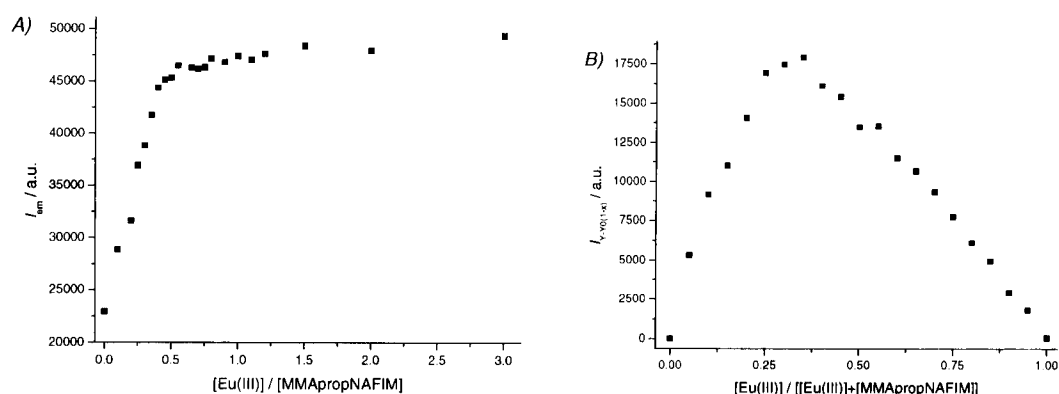


Figura 3.24 – Curvas de titulação de fluorescência de MMApropNAFIM com adição de Eu(III). A: variação da fluorescência ($\lambda_{em} = 380$ nm); B: titulação pelo método de Job.

Na titulação de emissão de luminescência de Eu(III) sob argon observou-se que, tal como para DMApropNAFIM e DMAetNAFIM, só ocorre aumento de emissão de luminescência característica de Eu(III) em soluções com mais de 0.75 equivalentes de lantanídeo (figura 3.25).

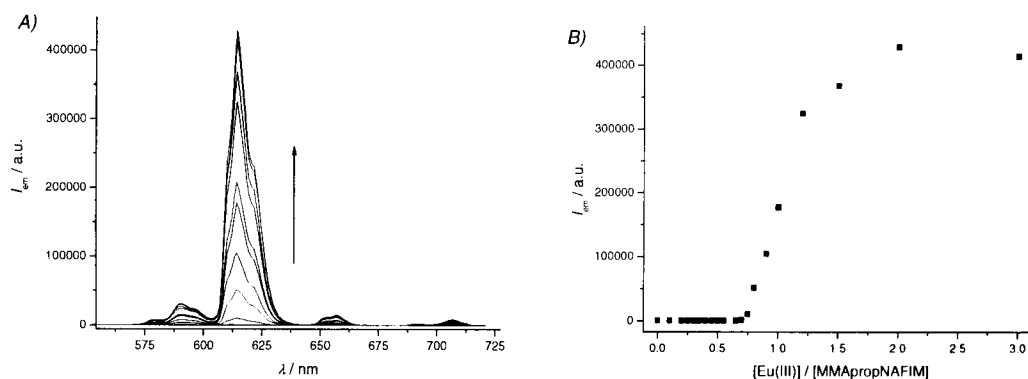


Figura 3.25 – A: espectros de luminescência de Eu(III); B: curva de titulação de luminescência ($\lambda_{em} = 614$ nm) de MMApropNAFIM com Eu(III).

O espectro de excitação do sistema Eu(III):MMApropNAFIM (figura 3.26), com máximo a 324 nm, é semelhante ao obtido para o espectro de absorção, levando a concluir que a emissão de luminescência de Eu(III) se deve a transferência de energia a partir de estados excitados tripleto de MMApropNAFIM.

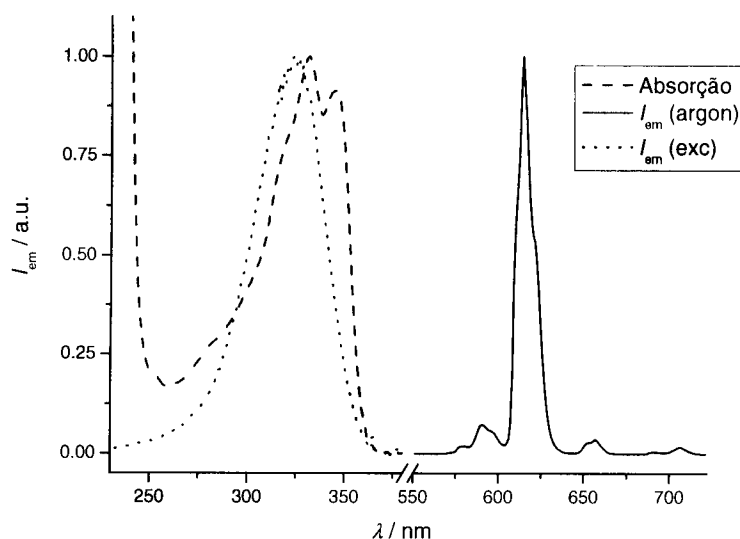


Figura 3.26 – Espectros normalizados de absorção, emissão e excitação de luminescência, sob argon, do sistema Eu(III):MMApropNAFIM na proporção 1:1.

O tempo de vida do estado excitado luminescente de Eu(III), para uma solução desoxigenada de Eu(III):MMApropNAFIM 1:1, é $\tau = 0.92 \pm 0.1$ ms.

Este sistema não foi investigado com mais detalhe pois resultados preliminares indicam comportamento similar ao dos dois sistemas previamente descritos (DMApropNAFIM e DMAetNAFIM)

3.3.4 – Discussão de resultados

O aumento da intensidade de fluorescência observado para os três derivados de 1,8-naftalimida com adição de Eu(III) indica que o catião consegue activar o estado excitado singlete da imida cromóforo. Este efeito ocorre devido ao bloqueio da transferência de electrões fotoinduzida a partir do grupo amino para o cromóforo, processo responsável pela extinção do estado excitado singlete em compostos semelhantes descritos na literatura.^{4, 44} A partir da equação de Rehm-Weller⁶ é possível calcular $\Delta G_{\text{PET}}(S_1) = -1.16$ eV e $\Delta G_{\text{PET}}(T_1) = 0.06$ eV para o DMAetNAFIM e DMApropNAFIM (utilizando $E^*(S_1) = 2.29$ eV e $E^*(T_1) = 3.51$ eV,⁴ $E_{\text{ox}} = 0.96$ eV para trietilamina como composto modelo¹⁰³ e $E_{\text{red}} = -1.45$ eV para 1,8-naftalimida como composto modelo⁴¹ e -0.06 como factor de interações Coulômbicas em acetonitrilo), concluindo-se que é possível a extinção do estado excitado singlete e tripleto por transferência de electrões fotoinduzida. Para MMApropNAFIM, tira-se a mesma conclusão a partir de $\Delta G_{\text{PET}}(S_1) = -0.81$ eV e $\Delta G_{\text{PET}}(T_1) = 0.41$ eV (com os mesmos parâmetros descritos excepto $E_{\text{ox}} = 1.31$ eV).¹⁰³

Os dados obtidos sugerem que apenas nos complexos do tipo [Eu(III)-L] ocorre transferência de energia da antena para o catião metálico e activação da sua luminescência pois, para concentrações de Eu(III) inferiores a 0.5 equivalentes, em que deve predominar o complexo [Eu(III)-L₂], não se observa emissão de luminescência de Eu(III).

A sensibilidade da emissão de luminescência destes compostos à presença de oxigénio em solução pode ser explicada quando se considera a diferença entre as energias entre do estado excitado tripleto do cromóforo (1,8-naftalimida) e do estado excitado luminescente ⁵D₀ de Eu(III), que é da ordem de 1000 cm⁻¹. Este valor é suficiente pequeno para ocorrer retrotransferência de energia do lantanídeo para o cromóforo e

tornar o processo de excitação do lantanídeo um processo lento, quando comparado com a velocidade do processo de desactivação do estado excitado tripleto de DMApropNAFIM por acção de oxigénio molecular.^{14, 57}

Os tempos de vida obtidos para os estados excitados luminescente de Eu(III) dos diversos sistemas $\text{EuCl}_3\text{:L}$ (com $\text{L} = \text{DMApropNAFIM}$, DMAetNAFIM ou DMApropNAFIM) são aproximadamente 1 ms. Este valor é superior ao que foi observado para o sistema $[\text{EuCl}_3\text{:NAFIM}]$ ($\tau_{\text{lum}} = 0.71 \pm 0.1$ ms, ver 3.2.3) e é um valor característico de sistemas multidentados.^{100, 104} Os tempos de vida dos estados luminescentes, na presença de DMSO e d_6 -DMSO que conduziram a uma constante de extinção $k_q \leq 100 \text{ s}^{-1}$ sugerem a presença de 1-2 moléculas de solvente próximas do metal.¹⁰⁵ O elevado valor de rendimento quântico obtido para $[\text{EuCl}_3\text{:DMApropNAFIM}]$, $\Phi_{\text{lum}} = 0.11 \pm 0.03$, confirma a conclusão de que o catião se encontra suficientemente protegido e que se encontra próximo do cromóforo. $[\text{EuCl}_3\text{:DMAetNAFIM}]$ apresentou um valor ligeiramente inferior de rendimento quântico ($\Phi = 0.08 \pm 0.02$).

Os resultados obtidos para os tempos de vida destes sistemas e rendimento quânticos obtidos sugerem que os ligandos nos complexos $[\text{Eu(III)-L}]$, em particular em $[\text{Eu(III)-DMApropNAFIM}]$, assumirão conformações que protegem o catião excitado da influência extintora do meio circundante, estando o catião eventualmente ligado não só ao azoto do grupo amina mas também coordenado pelos oxigénios imida (como se sugere na figura 3.27). O ião fica assim mais próximo da antena, o que facilita a transferência de energia do estado excitado tripleto do cromóforo para o lantanídeo e também o cruzamento intersistema do estado excitado singleto do cromóforo para o estado excitado tripleto, possivelmente via efeito de átomo pesado.¹⁰⁴

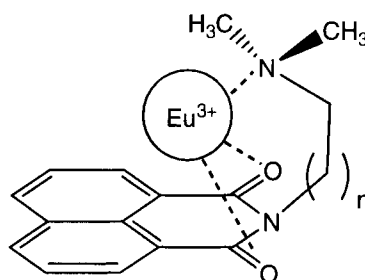


Figura 3.27 – Possível estrutura de coordenação de Eu(III) nos complexos $[\text{Eu(III)-DMApropNAFIM}]$ ($n = 2$) e $[\text{Eu(III)-DMAetNAFIM}]$ ($n = 1$).

A cadeia propil de DMApropNAFIM é mais flexível do que uma cadeia etil possibilitando uma maior aproximação entre o catião e o cromóforo, otimizando assim a eficácia do processo de transferência de energia (devido à proximidade do catião e cromóforo) e rendimento do processo de cruzamento intersistema no cromóforo (por efeito do átomo pesado).³ Esta poderá ser uma razão adicional para a intensidade de emissão de luminescência em Eu(III):DMApropNAFIM 1:1 ser ligeiramente superior à que se observa para Eu(III):DMAetNAFIM 1:1.

Os processos fotofísicos envolvidos nestes sistemas estão representados esquematicamente na figura 3.28.

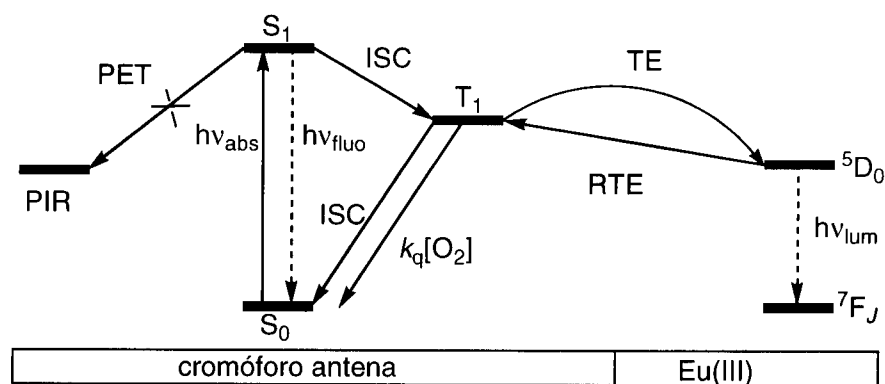


Figura 3.28 – Representação dos processos fotofísicos para o sistema Eu(III):L (PIR – par iônico radical; PET – transferência de electrões fotoinduzida; TE – transferência de energia).

Considerando os resultados obtidos na caracterização fotoquímica para os sistemas estudados, e em particular o sistema EuCl₃:DMApropNAFIM, pode ser proposta a sua utilização como uma porta lógica molecular com dois inputs. O input 1 é a presença ou ausência de oxigénio. O input 2 é a concentração de Eu(III); para ser considerado um sinal positivo (*i.e.*, “1”), a condição para o input 2 é que a concentração de Eu(III) em solução seja superior a metade da concentração de DMApropNAFIM (*i.e.*, $2[\text{Eu}^{3+}] > [\text{DMApropNAFIM}]$). O sinal de output, a luminescência de Eu(III), é observado quando não há oxigénio em solução e quando a concentração de Eu(III) excede o limite determinado. A operação de lógica bivalente associada a este portão lógico é traduzida

pela tabela de verdade da tabela 3.1 e pela figura 3.29. Trata-se de uma operação inibitória (INH), que é equivalente à operação “(NOT input 1) AND input 2”.

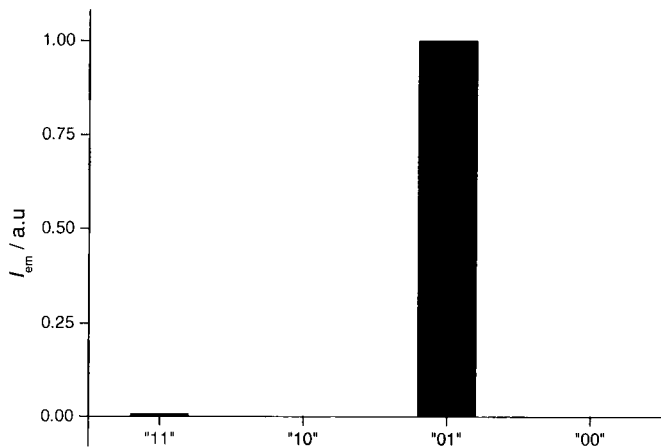


Figura 3.29 - Intensidades relativas de luminescência de Eu(III) ($\lambda_{em} = 614\text{ nm}$) de soluções de DMApropNAFIM na presença (1) ou ausência (0) de inputs químicos O_2 (input 1) e Eu(III) (input 2).

Input B (O_2)	Input A ($[Eu(III)] > [L]/2$)	Output (luminescência de Eu(III))
1	1	0
1	0	0
0	1	1
0	0	0

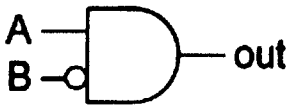


Tabela 3.1 – Tabela de verdade para uma porta INHIBIT baseada em O_2 , Eu(III) e DMApropNAFIM e representação esquemática de uma operação INHIBIT (A = $[Eu(III)]$; B = O_2 ; out = output).

O facto de não bastar a presença de Eu(III) em solução, mas de ser também necessária a sua presença acima de uma concentração definida para que o input 2 funcione gerando output, faz com que o funcionamento deste portão lógico tenha semelhanças com o funcionamento de um sistema neuronal.⁵⁴ Este sistema pode imitar, com algumas limitações, o funcionamento de um neurónio, em que a geração de um sinal de transmissão depende da intensidade do sinal de excitação exceder um dado valor para poder ser transmitido.

3.4 – 2,2'-bis-(N-1,8naftalimida)-dietilamina ((etNAFIM)₂N₁)

Com a titulação de soluções de (etNAFIM)₂N₁ com Eu(III) observou-se aumento da fluorescência característica do composto a 385 nm, aumento esse que atingiu um valor máximo a aproximadamente 0.3 equivalentes de Eu(III), com um factor de aumento igual a aproximadamente 5. Observou-se simultaneamente uma banda de emissão intensa, com máximo a 484 nm, cuja intensidade também aumenta com adição de Eu(III) até atingir um valor máximo a aproximadamente 0.5 equivalentes de Eu(III) com factor de aumento de 6 (figura 3.30). Esta segunda banda de emissão poderá dever-se à eventual formação de excímeros intramoleculares fluorescentes entre as os dois resíduos de 1,8-naftalimida que constituem a molécula de (etNAFIM)₂N₁, como já foi observado para outras bis-imidas com espaçadores poliamina.⁴

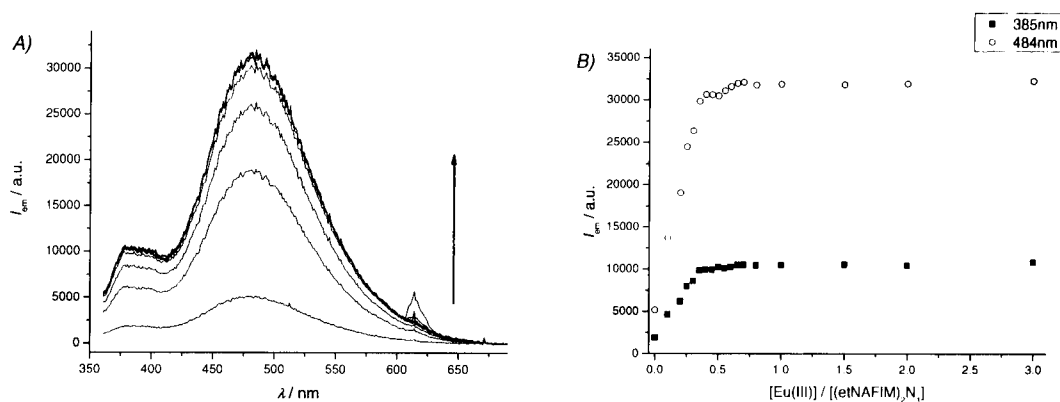


Figura 3.30 – A: espectros de fluorescência de (etNAFIM)₂N₁ na presença de oxigénio; B: curva de titulação de ($\lambda_{em} = 385$ nm e 484 nm)

Para a titulação de emissão de luminescência sob argon observou-se aumento da luminescência de Eu(III) apenas para soluções com mais de 0.6 equivalentes de lantanídeo (figura 3.31).

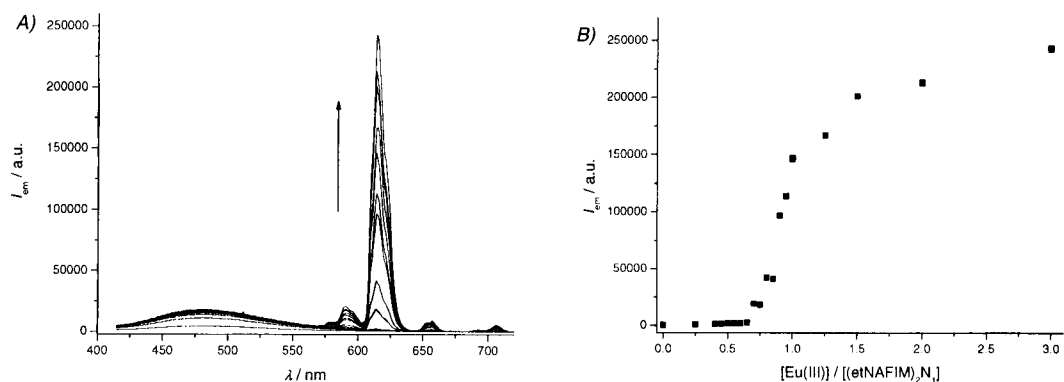


Figura 3.31 – A: espectros de luminescência de Eu(III) em Eu(III):(etNAFIM)₂N₁, na ausência de oxigênio; B: curva de titulação de luminescência ($\lambda_{em} = 614$ nm).

Estes dados sugerem, um comportamento semelhante ao dos derivados de 1,8-naftalimida descritos em 3.3: a formação de mais do que um tipo de complexos, [Eu(III)-((etNAFIM)₂N₁)₂] e [Eu(III)-((etNAFIM)₂N₁)], apenas se verificando transferência de energia do ligando para o lantanídeo no complexo 1:1.

O espectro de excitação obtido para uma solução de Eu(III):(etNAFIM)₂N₁ (figura 3.32) na proporção 1:1 ($\lambda_{max} = 327$ nm) é semelhante ao espectro de absorção obtido para a mesma solução, demonstrando que a emissão de luminescência de Eu(III) se deve a transferência de energia por parte do ligando.

A emissão de luminescência de Eu(III) neste sistema também apresenta sensibilidade à presença de oxigênio molecular, sendo a intensidade de emissão de luminescência de Eu(III) sob argon 50 vezes superior à observada na presença de oxigênio (figura 3.32).

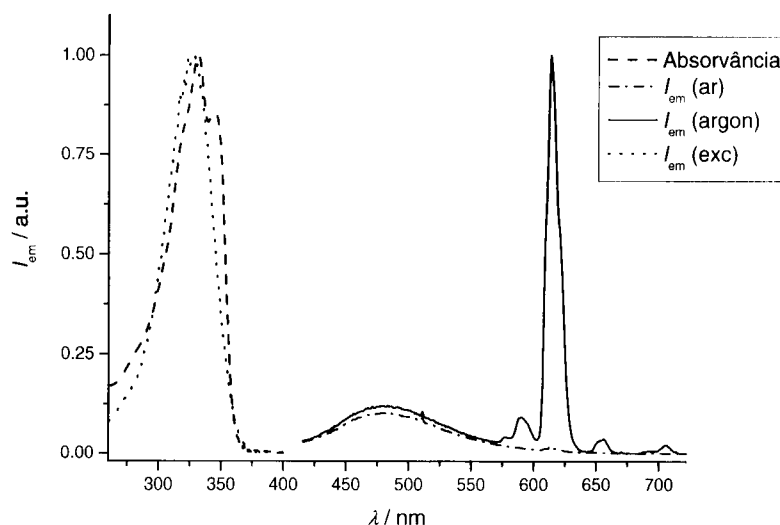


Figura 3.32 – Espectros normalizados de emissão, sob argon e ar, e de excitação de luminescência, sob argon, do sistema Eu(III):(etNAFIM)₂N₁ na proporção 1:1.

O comportamento observado para Eu(III):(etNAFIM)₂N₁ também pode ser descrito pela função lógica INHIBIT (tabela 3.1), tendo como inputs a presença ou ausência de oxigênio molecular (input 1) e a concentração de Eu(III) ($[Eu(III)] > 3/4[(etNAFIM)_2N_1]$) (input 2) em solução e como output a emissão de luminescência a 614 nm.

3.5 – N-[(2-*N'*,*N'*-dimetilamino)etil]-ftalimida (DMAetFTIM)

3.5.1 – Caracterização fotofísica do sistema Tb(III):DMAetFTIM

A comparação dos espectros de fosforescência de soluções 1:1 de Gd(III):DMAetFTIM e de Tb(III):DMAetFTIM (figura 3.33) permitiram concluir que a luminescência de Tb(III) é activada por transferência de energia do estado excitado tripleto para o catião. Para solução de DMAetFTIM complexado com Gd(III) (cuja energia do estado excitado $^6P_{7/2}$ é 31750 cm^{-1} , não podendo portanto ocorrer transferência de energia do ligando para o Gd(III)), foi observada emissão de fosforescência de DMAetFTIM, que corresponde a desactivação radiativa a partir do estado excitado tripleto. Para solução de DMAetFTIM com Tb(III) observou-se redução significativa do

espectro de fosforescência do ligando, indicando que o Tb(III), nas mesmas condições, é responsável pela extinção do estado excitado tripleto da DMAetFTIM (extinção na ordem de 83%), e aparecimento de picos de luminescência de térbio (um processo que ocorre numa escala temporal próxima da fosforescência). Estes dados também permitiram determinar a energia do estado excitado tripleto: à primeira estrutura vibracional no espectro de fosforescência (uma banda vibracional 0-0 localizada a aproximadamente 427 nm) corresponde uma energia de estado tripleto excitado $E_T = 23400 \text{ cm}^{-1}$ (24800 cm^{-1} para *N*-metilftalimida livre).³⁹

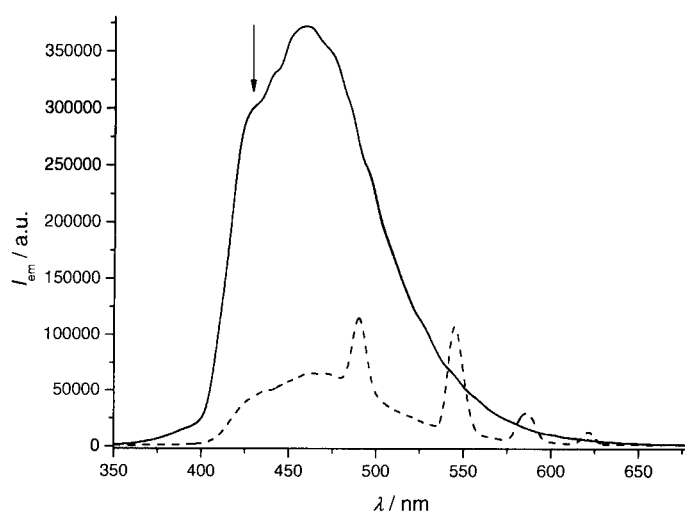


Figura 3.33 – Espectro de fosforescência ($\lambda_{\text{ex}} = 285 \text{ nm}$) de soluções 1:1 de DMAetFTIM (75 μM) com Gd(III) [linha sólida] e Tb(III) [linha a tracejado] em acetonitrilo a 77 K.

O tempo de vida obtido a 77 K para o processo de fosforescência foi, na presença de oxigénio, $\tau_{\text{ph}} = 475 \text{ ms}$.

Para uma solução Tb(TfO)₃:DMAetFTIM 1:1, obtiveram-se espectros de emissão de luminescência, sob ar e argon, que apresenta emissão característica de Tb com picos de emissão a 487, 544, 588, 624 e 657 nm, que correspondem a transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ (com $J = 6, 5, 4, 3, 2$ respectivamente).^{10, 100} A comparação dos espectros de absorção ($\lambda_{\text{max}} = 289 \text{ nm}$) e de excitação ($\lambda_{\text{max}} = 282 \text{ nm}$) sob ar e argon (figura 3.34) demonstra que a energia para a excitação de Tb(III) provém da antena, DMAetFTIM, pois os espectros de

excitação apresentam estrutura semelhante ao de absorção. Na ausência de oxigénio, a intensidade de emissão de luminescência de Tb(III) a 544 nm é 4-5 vezes superior à observada na presença de oxigénio.

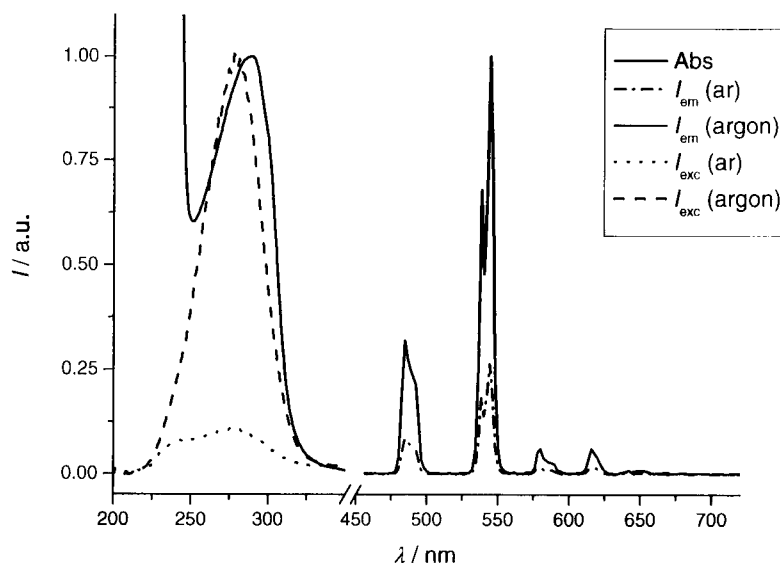


Figura 3.34 – Espectros normalizados de absorção, excitação (sob ar e argon) e emissão (sob ar e argon) para uma solução de Tb(TfO)₃:DMAetFTIM 1:1.

Para uma solução Tb(TfO)₃:DMAetFTIM 1:1, foram obtidos os mesmos tempos de vida para a luminescência de Tb(III) sob ar e argon: $\tau_{ar} = 1.10 \pm 0.1$ ms (na presença de oxigénio, que extingue o estado excitado tripleto do cromóforo) e $\tau_{argon} = 1.10 \pm 0.10$ ms (sob atmosfera inerte). Da determinação dos tempos de vida na presença de oxigénio, para soluções semelhantes às anteriores mas na ausência de electrólito de suporte obteve-se: $\tau_{ar} = 1.25 \pm 0.10$ ms, concluindo-se que a presença de electrólito de suporte influencia ligeiramente o processo de luminescência do sistema Tb(TfO)₃:DMAetFTIM. Os valores de rendimento quântico de emissão de luminescência de Tb(III) para uma solução de Tb(TfO)₃:DMAetFTIM na presença e ausência de oxigénio foram, respectivamente, $\Phi_{ar} = 0.002$ e $\Phi_{argon} = 0.01$.

Para o sistema $\text{TbCl}_3\text{:DMAetFTIM}$ obtiveram-se resultados qualitativamente semelhantes (figura 3.35). Neste sistema, a diferença entre as intensidades de emissão de luminescência de Tb(III) a 544 nm, na ausência e presença de oxigénio, é menor, sendo a intensidade de luminescência na solução desoxigenada 3-4 vezes superior. Os valores obtidos para os tempos de vida do sistema $\text{TbCl}_3\text{:DMAetFTIM}$ foram $\tau_{\text{ar}} = 2.03 \pm 0.10$ ms e $\tau_{\text{argon}} = 2.01 \pm 0.10$ ms na presença e ausência de oxigénio respectivamente. Para os rendimentos quânticos obteve-se $\Phi_{\text{ar}} = 0.006$ e $\Phi_{\text{argon}} = 0.02$ (argon).

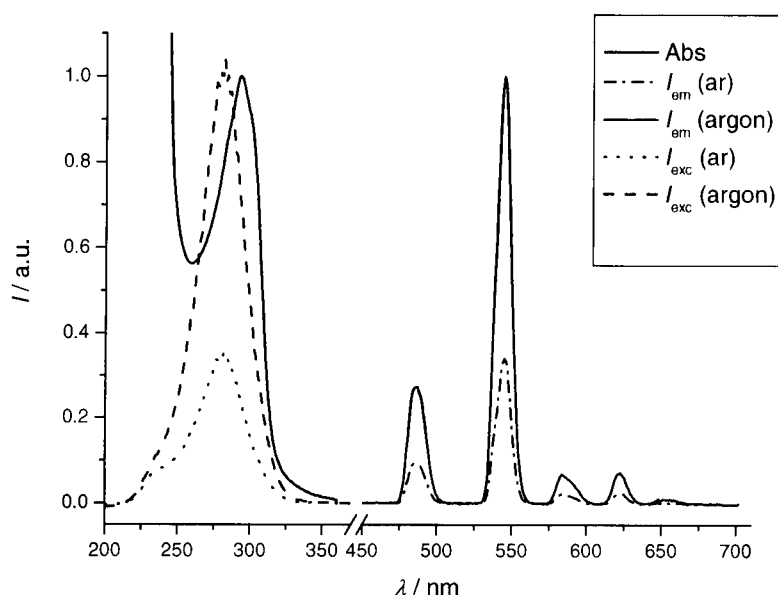


Figura 3.35 – Espectros normalizados de absorção, excitação (sob ar e argon) e emissão (sob ar e argon) para uma solução de $\text{TbCl}_3\text{:DMAetFTIM}$ 1:1.

Estudos por fotólise laser-flash de soluções de DMAetFTIM (150 μM em acetonitrilo, na ausência de oxigénio) originaram um espectro de absorção fraco com máximo a aproximadamente 330-340 nm. Com a adição de Tb(III) na forma de Tb(TfO)_3 , obteve-se um forte sinal de absorção com máximo a 340 nm e observou-se um tempo de vida $\tau_{\text{obs}} = 1/k_{\text{obs}} = 2.4 \mu\text{s}$ (figura 3.36). Estas observações foram associadas ao estado excitado tripleto da DMAetFTIM, com base em observações para sistemas

contendo ftalimidas,³⁹ confirmado por extinção do tempo de vida na presença de oxigénio.

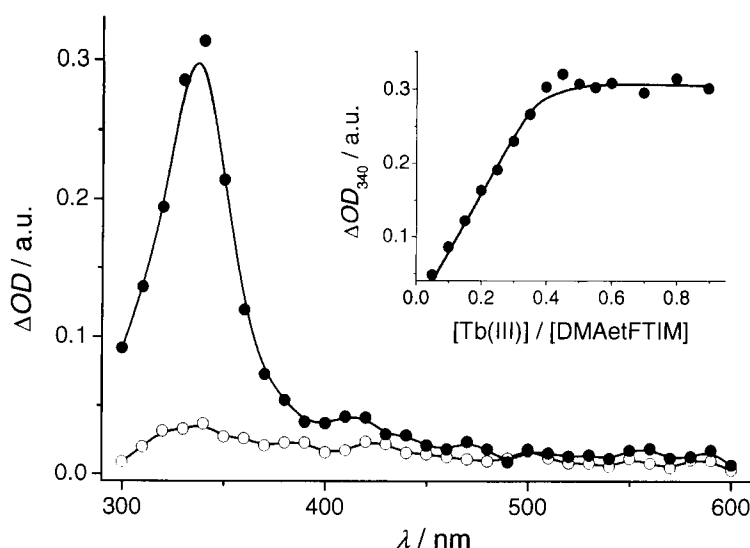


Figura 3.36 – Espectro de absorção tripleto-tripletto de soluções de DMAetFTIM (círculos brancos) e Tb(III):DMAetFTIM 1:1 (círculos negros) (150 μ M em acetonitrilo desoxigenado, $\lambda_{\text{exc}} = 308$ nm, leitura 500 ns após flash). Detalhe: variação da amplitude de sinal observado a 340 nm com adição de Tb(III).

Num ensaio controle com DMAetFTIM titulado com ácido trifluoroacético, observou-se aparecimento de espectro de absorção tripleto-tripletto similar. A curva de titulação para a absorção a 340 nm nivelou a partir de 1 equivalente de ácido e, a partir dela foi possível determinar uma estequiometria 1:1 entre H^+ e DMAetFTIM com $\log \beta_{11} = 7.0$. O tempo de vida do estado excitado obtido foi $\tau_0 = 1/k_0 = 3.5 \mu\text{s}$ (τ_0 = tempo de vida do estado excitado tripleto na ausência de transferência de electrões fotoinduzida e extinção por interacção com oxigénio ou por transferência de energia para Tb(III)). A partir deste valor, e do tempo de vida para uma solução Tb(III):DMAetFTIM 1:1 ($\tau = 2.4 \mu\text{s}$), calculou-se a constante de transferência de energia, $k_{\text{EnT}} = 1.31 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ ($k_{\text{obs}} = k_0 + k_{\text{EnT}}$). A constante de extinção bimolecular com oxigénio determinada para o sistema Tb(TfO)₃:DMAetFTIM 1:1 em solução de acetonitrilo foi $k_q = 6.2 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Para uma concentração de 1.9 mM de O₂ em solução de acetonitrilo exposta ao ar obtém-se um

valor de $k_q[\text{O}_2] = 1.2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ para a constante pseudo-unimolecular. O valor da constante pseudo-unimolecular para interação *intermolecular* com oxigénio é dez vezes superior à constante de transferência de energia *intramolecular* entre o estado excitado tripleto de DMAetFTIM e o Tb(III), sendo um processo muito mais rápido e explicando a sensibilidade deste sistema à presença de oxigénio.

Devido à fraca intensidade da emissão de fluorescência por parte de ftalimida e seus derivados ($\Phi_f(\text{N-metilftalimida}) = 0.0008$ e $\Phi_f(\text{N-propilftalimida}) = 0.008$),^{39, 106} e das pequenas alterações observadas do espectro de absorção de DMAetFTIM quando titulado com Tb(III) (figura 3.37), foram usados dados de absorção tripleto-tripletto (figura 3.36, detalhe) para a determinação de formação de complexos com Tb(III). A titulação de DMAetFTIM com Tb(III), seguindo o sinal a 340 nm, resultou numa curva de titulação (figura 3.36, detalhe) que mostra um aumento de intensidade de absorção tripleto-tripletto por um factor de 10 (comparado com absorção de solução que não continha Tb(III)), com nivelamento a aproximadamente 0.4 equivalentes. A análise desta curva com HYPERQUAD 2003⁹⁹ revela a existência de 3 complexos Tb(III)-DMAetFTIM_n com n = 1, 2, 3, sendo os logaritmos das constantes de estabilidade $\log\beta_{11} = 5.7$, $\log\beta_{12} = 12.6$ e $\log\beta_{13} = 18.5$.¹⁰²

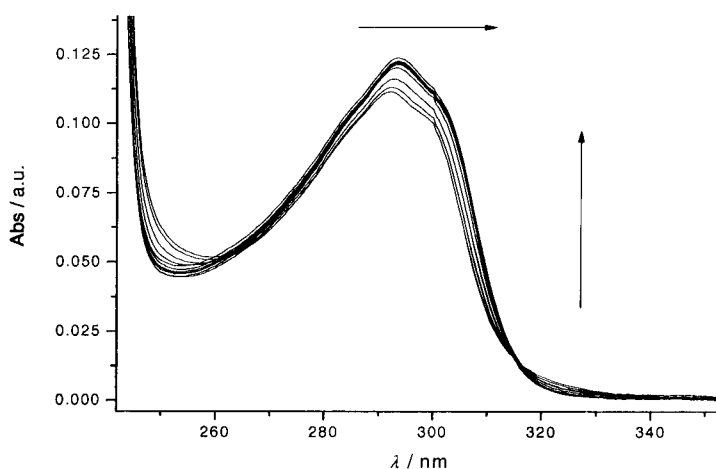


Figura 3.37 – Espectros de absorção para titulação de DMAetFTIM com Tb(TfO)₃.

Com a complexação de Tb(III) pela DMAetFTIM, o catião impede a transferência de electrões fotoinduzida do grupo amina para o cromóforo, recuperando-se o estado excitado singlete⁴⁴ com consequente aumento do rendimento do estado excitado tripleto através de cruzamento intersistema ($\Phi_{ISC} = 0.7$ para *N*-metilFTIM).³⁹

As titulações de emissão de luminescência de Tb(III), na presença ou ausência de oxigénio, para os sistemas TbCl₃:DMAetFTIM (figura 3.38) e Tb(TfO)₃:DMAetFTIM (figura 3.39), revelaram para ambos os sistemas uma relação aparentemente linear de aumento de intensidade de luminescência na presença e ausência de oxigénio, não se observando nenhum nivelamento da intensidade de emissão de luminescência de Tb(III) a 544 nm com o aumento da concentração de catião em solução. Em ambos os sistemas, sob ar e sob argon, só se observou aumento da luminescência de Tb(III) para concentrações de catião superiores a 0.5 equivalentes.

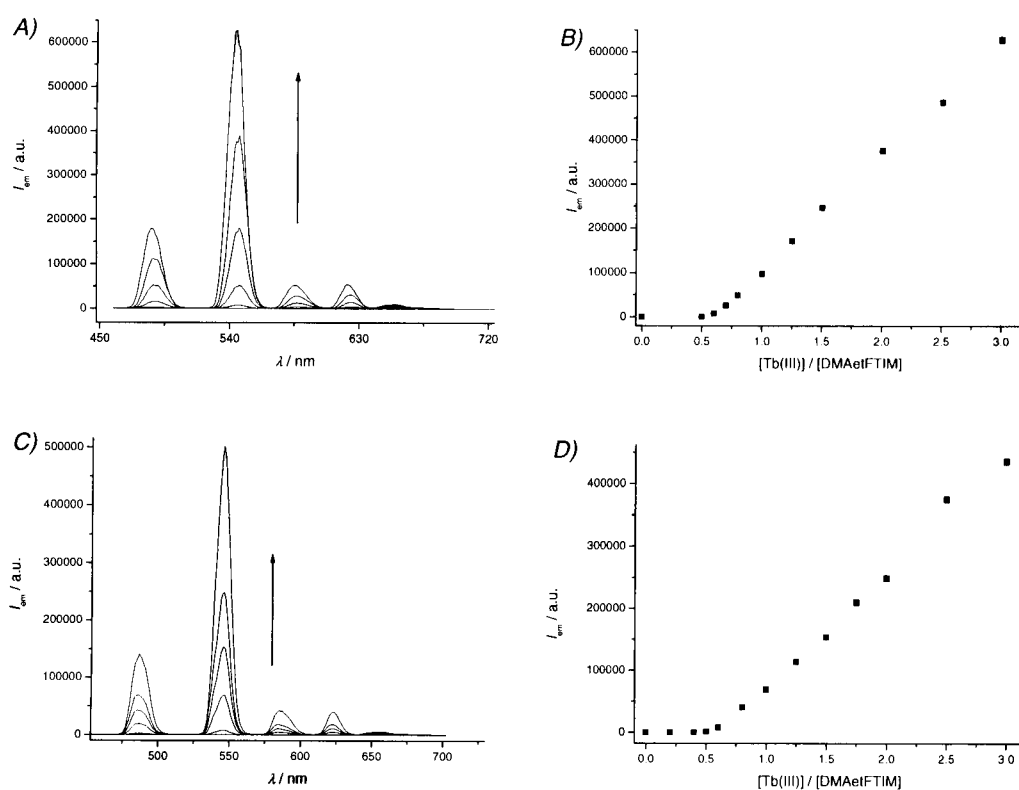


Figura 3.38 – Espectros de luminescência de titulação de DMAetFTIM com TbCl₃. A: titulação sob ar; B: curva de titulação de A ($\lambda = 544$ nm); C: titulação sob argon; D: curva de titulação de C ($\lambda_{em} = 544$ nm).

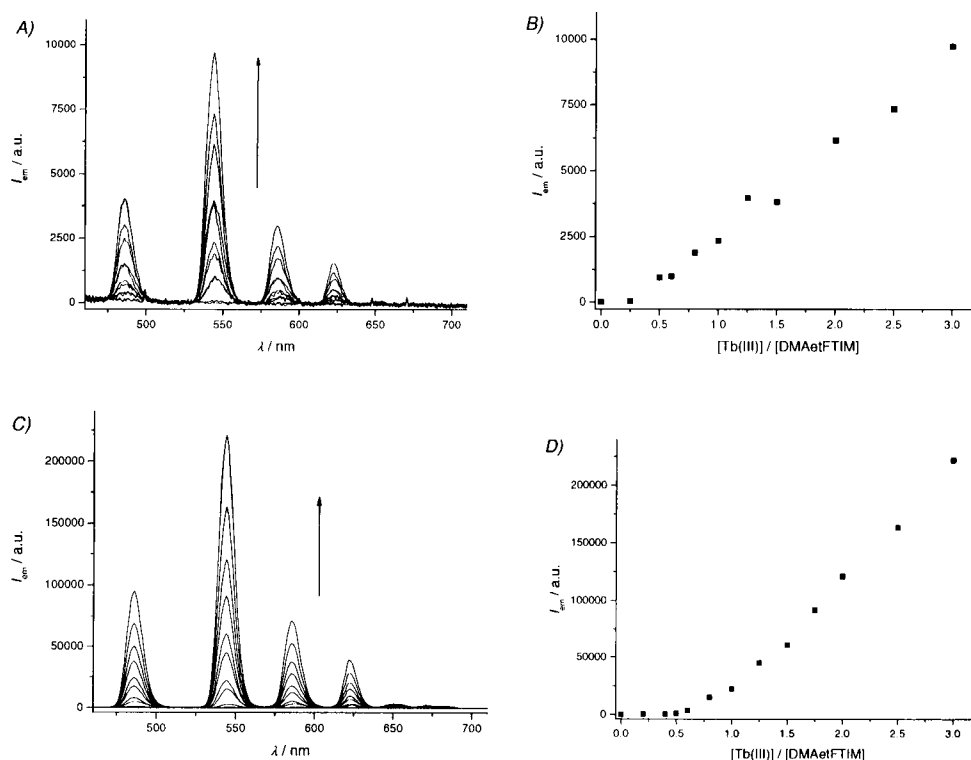


Figura 3.39 - Espectros de luminescência de titulação de DMAetFTIM com Tb(TfO)₃. A: titulação sob ar; B: curva de titulação de A ($\lambda = 544$ nm); C: titulação sob argon; D: curva de titulação de C ($\lambda_{em} = 544$ nm).

3.5.2 – Extinção de luminescência por trietilamina (TEA)

Para além de oxigénio, foi também investigada a possibilidade de os estados excitados do cromóforo DMAetPhim no complexo [Tb(III)-DMAetFTIM], poderem ser extintos por acção de outros compostos, em particular dadores de electrões, com consequente desactivação da emissão de luminescência de Tb(III).

Utilizou-se trietilamina, um composto dador de electrões para extinguir a emissão de luminescência de Tb(III) em soluções 1:1 de TbCl₃:DMAetFTIM (figura 3.40) e Tb(TfO)₃:DMAetFTIM (figura 3.41) (ambas em acetonitrilo, TBA 0.5M, na presença de oxigénio). Em ambos os casos observou-se a extinção completa de luminescência para concentrações de trietilamina superiores a 1 equivalente.

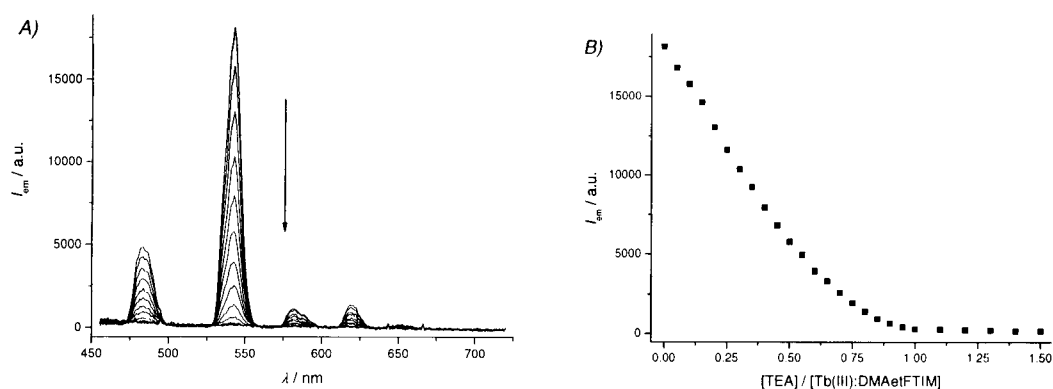


Figura 3.40 – A: espectros de luminescência de titulação de $\text{TbCl}_3\text{:DMAetFTIM}$ 1:1 com trietilamina sob ar; B: curva de titulação ($\lambda_{\text{em}} = 544 \text{ nm}$).

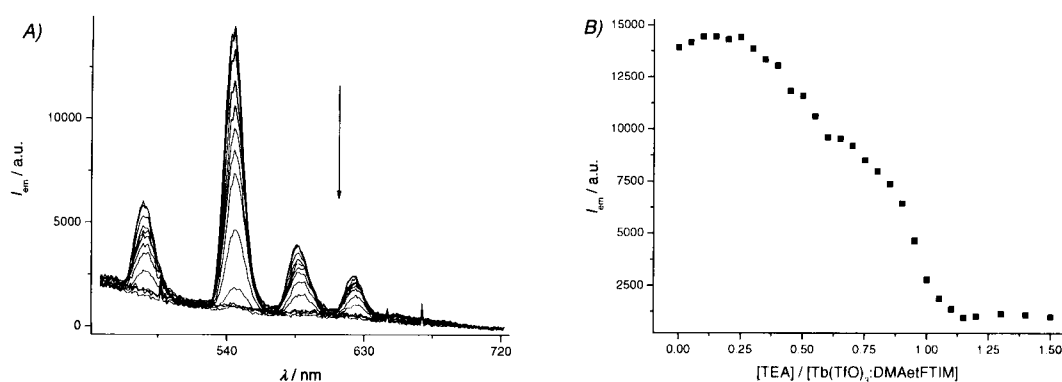


Figura 3.41 – A: espectros de luminescência de titulação de $\text{Tb(TfO)}_3\text{:DMAetFTIM}$ 1:1 com TEA sob ar; B: curva de titulação ($\lambda_{\text{em}} = 544 \text{ nm}$).

3.5.3 – Influência de aniões na luminescência de Tb:DMAetFTIM

A titulação de soluções de $\text{Tb(TfO)}_3\text{:DMAetFTIM}$ 1:1 com X^- , levou a aumentos significativos de luminescência para Cl^- , NO_3^- e H_2PO_4^- e nenhum efeito com Br^- e I^- (figura 3.42, figura 3.43 e tabela 3.1). Para os aniões em que se observou um aumento da intensidade de emissão de luminescência do sistema, esta aumentou com a concentração de ião a partir de uma proporção $\text{X}^-:\text{[Tb(TfO)}_3\text{:DMAetFTIM]}$ definida (1 equivalente

para Cl^- , NO_3^- , 2 equivalentes para H_2PO_4^-) até atingir um máximo (a aproximadamente 2 equivalentes para Cl^- , NO_3^- e 2-3 equivalentes para H_2PO_4^-), decaindo regularmente a partir desse máximo com adição de excesso de anião (figura 3.44). As razões para este comportamento não são conhecidas.

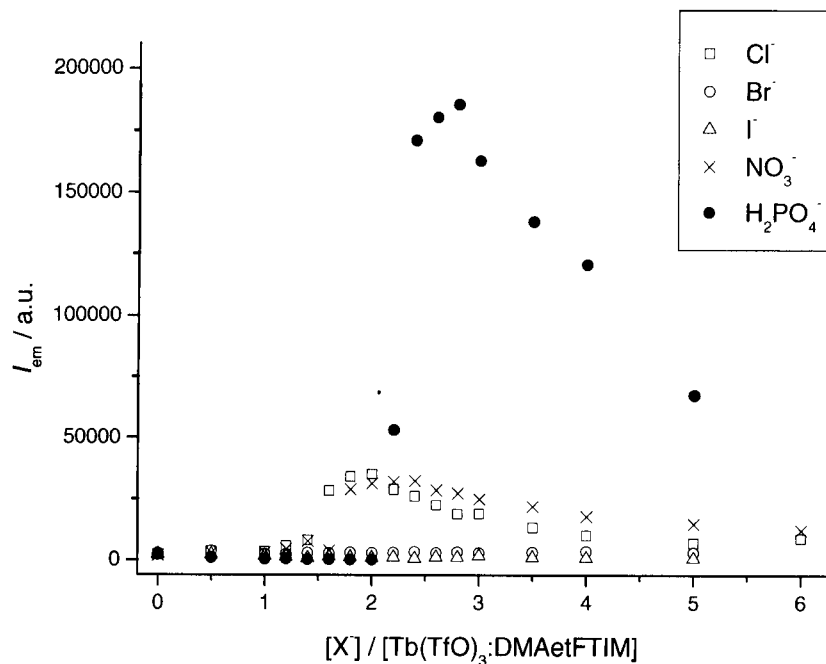


Figura 3.42 – Curvas de titulação de luminescência de soluções de $\text{Tb}(\text{TfO})_3\text{:DMAetFTIM}$ 1:1 com aniões ($\lambda_{\text{em}} = 544 \text{ nm}$).

Os aumentos da intensidade de emissão de luminescência de térbio também se reflectiram em alterações dos tempos de vida da luminescência na presença de oxigénio (tabela 3.2). A partir destes aumentos de intensidade, foi possível extrapolar variações para o rendimento quântico do processo de luminescência de $\text{Tb}(\text{III})$ deste sistema na presença dos diversos aniões.

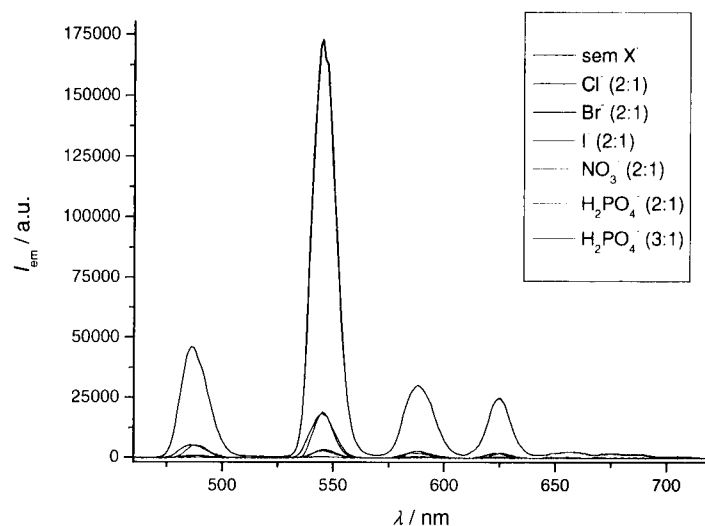


Figura 3.43 – Espectros de emissão de luminescência de Tb(III) em Tb(TfO)₃:DMAetFTIM 1:1 na presença de aniões, na presença de oxigénio.

anião	equivalentes de anião	factor de aumento	τ/ms ^a	Φ_{um} extrapolado ^b
-	-	-	1.27	0.002 ^c
Cl ⁻	2	6.8	1.56	0.012
Br ⁻	2	1.3	1.27	0.002
I ⁻	2	0.12	1.13	0.0002
NO ₃ ⁻	2	6.6	1.46	0.011
H ₂ PO ₄ ⁻	3	61.6	2.35	0.105

Tabela 3.2 – Factores de aumento de emissão de luminescência, tempos de vida e rendimentos quânticos extrapolados para as concentrações de anião X⁻ (expressas em equivalentes) a que se observa o máximo efeito de aumento de intensidade de luminescência no sistema Tb(TfO)₃:DMAetFTIM. (a): 10% de erro; (b) 20% de erro, valores calculados a partir do factor de aumento e de (c), valor obtido em 3.5.1

Na fotografia (figura 3.44) podem-se comparar o aspecto das intensidades relativas de emissão de luminescência de soluções de alguns dos sistemas discutidos anteriormente (capítulos 3.5.1, 3.5.2 e 3.5.3).

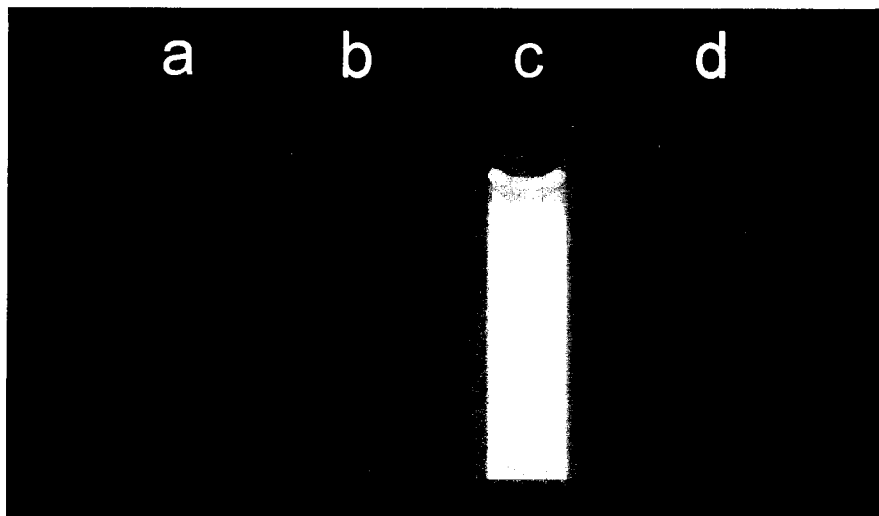


Figura 3.44 – Fotografia do sistema $\text{Tb}(\text{TfO})_3\text{:DMAetFTIM}$ 1:1 sob diversas condições. a: luminescência na presença de oxigênio; b: luminescência na ausência de oxigênio; c: luminescência na ausência de oxigênio e presença de Cl^- ; d: luminescência ausência de oxigênio e presença trietilamina.

3.5.4 – Discussão de resultados

Foi possível concluir, a partir da diferença de energias existente entre os estados excitados singlete e tripleto ($\Delta_{S-T} = 4400 \text{ cm}^{-1}$, com $E_T = 23400 \text{ cm}^{-1}$ e assumindo $E_S = 27800 \text{ cm}^{-1}$ para o cromóforo livre)¹⁰⁶ e do valor do tempo de vida obtido para o estado excitado tripleto fosforescente ($\tau_{ph} = 475 \text{ ms}$) de DMAetFTIM, recorrendo a dados tabelados e critérios de classificação determinados por Coyle *et al.*,¹⁰⁶ que o estado tripleto excitado de menor energia tem carácter π, π^* , semelhantemente a outros derivados de ftalimidas.³⁹

Termodinamicamente, os estados excitados singlete e tripleto de DMAetPhtim podem ser extintos por transferência intramolecular de electrões fotoinduzida a partir do grupo N,N' -dimetilamino. A partir da equação de Rehm-Weller⁶ obtém-se, $\Delta G_{PET}(S_1) = -1.19 \text{ eV}$ e $\Delta G_{PET}(T_1) = -0.76 \text{ eV}$ (utilizando $E_{ox} = 0.96 \text{ eV}$ para trietilamina¹⁰³ e $E_{red} = -1.36 \text{ eV}$ para N -metilftalimida¹⁰⁷ como compostos modelo e $E^*(S_1) = 3.46 \text{ eV}$ e $E^*(T_1) = 3.03 \text{ eV}$ para $(N,N'$ -dimetilamino)metilftalimida como composto modelo¹⁰⁶ com termo coulômbico $C = 0.06 \text{ eV}$). O processo de extinção por transferência de electrões

fotoinduzida é cancelado pela complexação de Tb(III), em que intervém o par de electrões desemparelhados do grupo amina.

A diferença entre as energias do estado excitado tripleto de DMAetFTIM ($E_T = 23400 \text{ cm}^{-1}$) e do estado excitado luminescente do Tb(III) ($E(^5D_4) = 20500 \text{ cm}^{-1}$)¹⁰ é suficientemente elevada para que a transferência de energia entre os dois estados seja termodinamicamente possível ($\Delta G_{\text{EnT}} = E(^5D_4) - E_T(\text{DMAetFTIM}) = -2900 \text{ cm}^{-1} \approx -0.36 \text{ eV}$). A diferença entre as energias permite também evitar a ocorrência, à temperatura ambiente, de retrotransferência de energia do metal para o ligando termicamente activada, que sensibiliza a luminescência de Tb(III) à presença de oxigénio em solução e que normalmente é observada para $\Delta E \approx -1500 \text{ cm}^{-1}$.^{14, 57}

Não sendo possível a ocorrência de retrotransferência de energia do catião para o ligando, o baixo rendimento quântico do processo de luminescência dos sistemas TbCl₃:DMAetFTIM e Tb(TfO)₃:DMAetFTIM e a sua sensibilidade à presença de oxigénio (ver 3.5.1 e figuras 3.33 e 3.34) podem ser explicados por uma fraca eficiência do processo de transferência de energia do estado excitado tripleto do cromóforo para o estado excitado luminescente ⁵D₄ do Tb(III). O resultado desta ineficiência é competição entre oxigénio presente no meio e Tb(III) pelo estado excitado tripleto da DMAetFTIM. Os valores calculados para a constante de transferência de energia, $k_{\text{EnT}} = 1.3 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ e para a constante pseudo-unimolecular $k_q[\text{O}_2] = 1.2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ (assumindo $[\text{O}_2] = 1.9 \text{ mM}$) confirmam que a interacção *intermolecular* de DMAetFTIM com oxigénio é aproximadamente dez vezes mais rápida que a transferência de energia *intramolecular* entre o estado excitado tripleto de DMAetFTIM e o Tb(III), tornando o sistema sensível à extinção por oxigénio.

Dos resultados obtidos da análise das curvas de titulação de DMAetFTIM por fotólise laser-flash no sistema Tb(TfO)₃:DMAetFTIM e de absorção no sistema TbCl₃:DMAetFTIM (figuras 3.34 e 3.35) foi possível concluir que se forma mais do que um tipo de complexo Tb(DMAetFTIM)_n (com $n = 1, 2, 3$). A comparação destes resultados com as titulações de emissão de luminescência (figuras 3.38 e 3.39) em que só se observa o aparecimento de linhas de luminescência de Tb(III) para concentrações de catião superiores a 0.5 equivalentes permite assumir que a transferência de energia do cromóforo excitado para o catião ocorre apenas no complexo TbDMAetFTIM (*ie.* $n = 1$).

Portanto, a transferência de energia depende também da estequiometria do complexo e, consequentemente da sua geometria. A geometria condiciona a distância efectiva entre o lantanídeo e o cromóforo antena (o resíduo ftalimida) possibilitando uma maior eficácia de transferência de energia do ligando para o metal e um maior efeito de átomo pesado, que aumenta o rendimento do processo de cruzamento intersistema dos estados excitados do ligando.³ Este resultado é semelhante ao encontrado anteriormente para os sistemas conjugados de Eu(III)¹⁰⁴ e derivados de 1,8-naftalimida (ver 3.3 e ¹⁰⁸).

Estruturalmente, para além de ligado ao azoto do grupo amino, o Tb(III) poderá estar também complexado pelos oxigénios da imida (figura 3.45), similarmente ao que foi sugerido para Eu(III):DMAetNAFIM e Eu(III):DMApropNAFIM (ver 3.3 e figura 3.27).

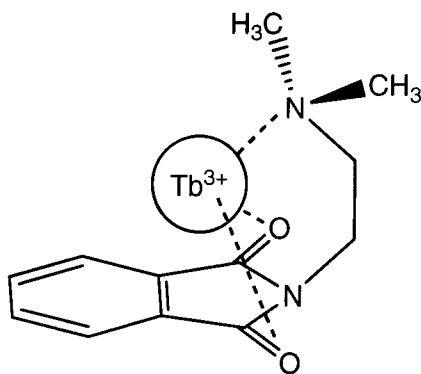


Figura 3.45 - Possível estrutura de coordenação de Tb(III) em complexo [Tb(III)-DMAetFTIM]

Esta suposição é apoiada pelo resultado obtido com a titulação de absorção (figura 3.37), em que a variação do máximo de absorção com adição de Tb(III) sugere alguma ligação do catião pelos oxigénios do grupo carboximida.

Os tempos de vida obtidos para a luminescência soluções 1:1 (acetonitrilo, 0.05 M TBA, na ausência de oxigénio) de TbCl₃:DMAetFTIM ($\tau \approx 2.0$ ms) quando comparados com o tempo de vida obtido para soluções 1:1 de TbCl₃:FTIM ($\tau \approx 1.3$ ms), são indicação que DMAetFTIM ao complexar Tb(III) lhe confere alguma protecção contra extinção do seu estado excitado por acção de moléculas do solvente (osciladores O–H e C–H).¹⁴ Por outro lado, os tempos de vida obtidos para soluções 1:1 Tb(TfO)₃:DMAetFTIM ($\tau \approx 1.1$ ms) indicam que o ião triflato, um fraco complexante de lantanídeos,^{23, 24} não protege suficientemente Tb(III) ao contrário do que acontece com Cl⁻. Os valores de rendimentos

quânticos de luminescência na ausência de oxigénio para soluções 1:1 de $\text{TbCl}_3\text{:DMAetFTIM}$ ($\Phi_{\text{argon}} = 0.02$) são superiores aos observados para soluções equivalentes de $\text{Tb(TfO)}_3\text{:DMAetFTIM}$ ($\Phi_{\text{argon}} = 0.01$), confirmando a protecção dada por iões Cl^- na esfera de coordenação do catião.

A luminescência destes sistemas é também sensível à presença de compostos fortemente dadores de electrões, como se verificou das titulações com trietilamina (ver 3.5.2). Na presença de um forte dador de electrões como trietilamina, pode ocorrer um processo *intermolecular* de transferência de electrões fotoinduzida do dador de electrões para a DMAetFTIM, extinguindo os estados excitados singlete e tripleto da DMAetFTIM. Passa então a haver competição entre esta via de extinção de estados excitados e o processo de transferência de energia para o catião complexado, que resulta em redução significativa da emissão de luminescência do Tb(III) .

Sabendo-se que o aniões triflato não coordenam fortemente com lantanídeos,²³ foi possível avaliar a influência de vários aniões na emissão de luminescência de Tb(III) no sistema $\text{Tb(TfO)}_3\text{:DMAetFTIM}$ (ver 3.5.3 e tabela 3.1). A adição de aniões que coordenam o lantanídeo aumenta a eficiência do processo de transferência de energia do ligando para o lantanídeo²⁴ com consequente aumento de intensidade e tempo vida da emissão de luminescência observada. Isto pode estar relacionado com a remoção de moléculas de água ou de solvente da esfera de coordenação do catião Tb(III) , reduzindo assim interacções com o solvente e o efeito extintor de osciladores O-H e C-H ,^{14, 23, 24} como aliás se conclui do observado para a adição de H_2PO_4^- , Cl^- , NO_3^- quando comparados com triflato (tabela 3.1). Em face destes resultados, pode-se concluir que estes aniões providenciam protecção eficiente contra extinção do estado luminescente de Tb(III) por moléculas de água ou de solvente.¹⁰⁰ Dos resultados obtidos, conclui-se facilmente que o maior grau de protecção é conferido por H_2PO_4^- , quando a sua concentração é de aproximadamente 3 equivalentes. Dada a extrema sensibilidade deste sistema para o ião hidrogenofosfato, pode mesmo ser sugerida a sua aplicação prática como quimiosensor para este tipo de anião.

A interacção dos diversos factores expostos atrás pode ser descrita pelo esquema da figura 3.46.

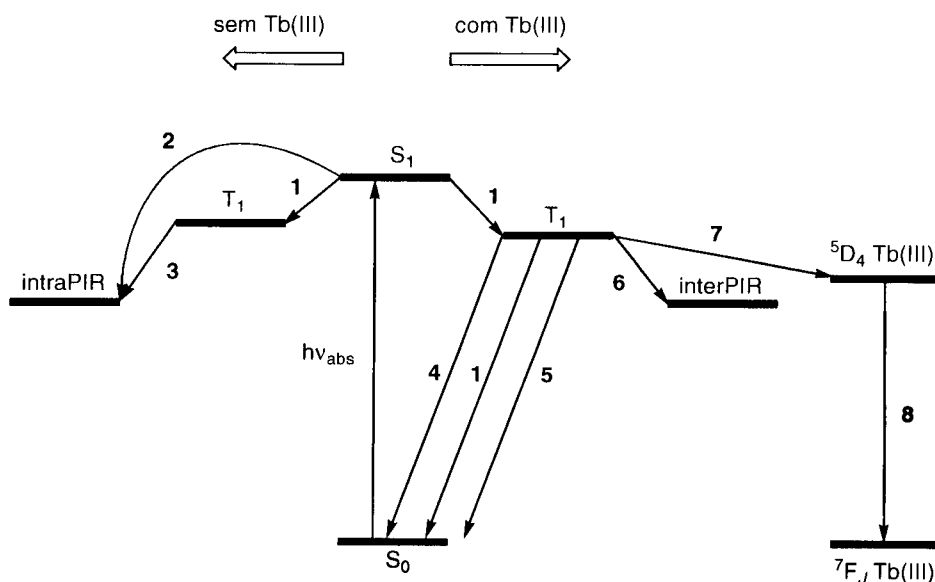


Figura 3.46 - Representação dos processos foto-físicos para o sistema Tb(III):DMAetFTIM. PIR: par iônico radical, inter ou intramolecular; 1: cruzamento intersistema; 2: transferência de electrões fotoinduzida intramolecular; 3: transferência de electrões fotoinduzida intramolecular; 4: fosforescência; 5: extinção por oxigénio; 6: transferência de electrões fotoinduzida intermolecular; 7: transferência de energia; 8: luminescência.

Os sistemas caracterizados neste capítulo também podem ser utilizado para executar operações lógicas. Os sistemas $\text{TbCl}_3\text{:DMAetFTIM}$ e $\text{Tb}(\text{TfO})_3\text{:DMAetFTIM}$ têm a particularidade de poderem executar mais do que uma operação, *ie.* apresentam multifuncionalidade, uma característica pouco comum em sistemas lógicos moleculares. Um outro ponto interessante na utilização destes sistemas como portas lógicas moleculares é que, em algumas das operações, um ou mais inputs são concentrações de reagentes em solução não a sua simples presença. Nestes casos particulares, estes sistemas assemelham-se a sistemas neuronais em que o “disparo” de um impulso (*ie.* a execução de uma operação) depende de ser atingida uma concentração mínima de um dos inputs.⁵⁴

A primeira operação lógica é a operação inhibit (INH) para o sistema $\text{TbCl}_3\text{:DMAetFTIM}$, em que o input 1 é oxigénio (presença ou ausência) e o input 2 a concentração de Tb(III) em solução, tal que $[\text{Tb(III)}] > 1/2[\text{DMAetFTIM}]$. Esta operação

lógica foi descrito em detalhe anteriormente, para sistemas constituídos por Eu(III) e derivados de 1,8-naftalimida (ver 3.3 e, em particular 3.3.1 e discussão em 3.3.4)

A segunda operação lógica que pode ser traduzida por este sistema é a operação NOR que tem particular importância por ser uma operação universal em lógica booleana.^{48, 50} Para o sistema TbCl₃:DMAetFTIM (que funciona como “unidade processadora”), com Tb(III) e DMAetFTIM presentes na proporção 1:1, os inputs são oxigénio (presença ou ausência) e trietilamina em solução (figuras 3.47 e tabela 3.3). Ao contrário do que acontece na operação INHIBIT, a ordem dos inputs é comutativa na operação NOR, não importando portanto a sua ordem.

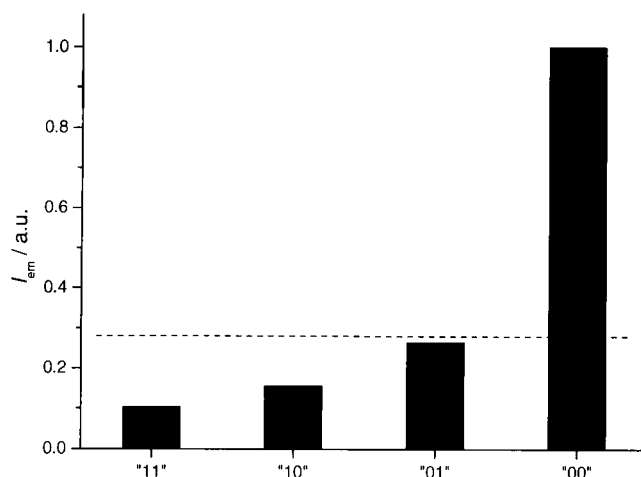


Figura 3.47 – Intensidades relativas de luminescência de Tb(III) a 544 nm de soluções de TbCl₃:DMAetFTIM 1:1 na presença (1) ou ausência (0) de inputs químicos trietilamina (*input 1*) e O₂ (*input 2*).

Input (O ₂)	Input TEA	Output (luminescência de Tb(III))
1	1	0
1	0	0
0	1	0
0	0	1

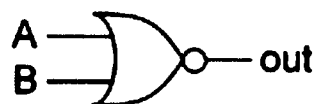


Tabela 3.3 – Tabela de verdade para uma porta NOR baseada em Tb(III):DMAetFTIM com inputs O₂ e ou TEA e representação esquemática de uma operação NOR (A = input ; B = input; out = output). A função NOR é comutativa portanto a ordem dos inputs é indiferente.

Também com o sistema $\text{Tb}(\text{TfO})_3\text{:DMAetFTIM}$ é possível realizar a operação INHIBIT, sendo o *input 1* O_2 (presença ou ausência) e a o *input 2* Cl^- em solução ($[\text{Cl}^-] > 2[\text{Tb}(\text{TfO})_3\text{:DMAetFTIM}]$) (figura 3.48 e tabela 3.4).

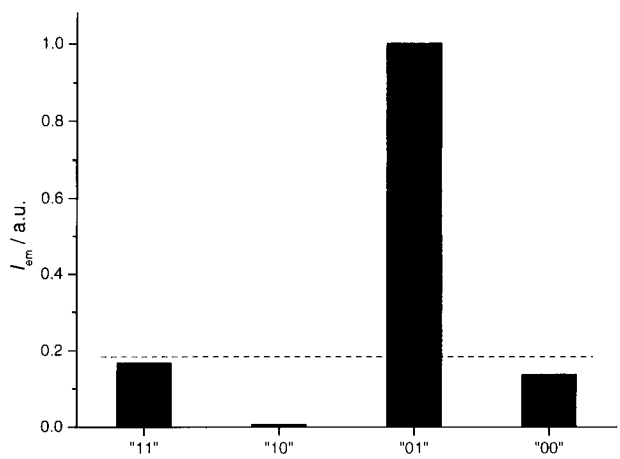


Figura 3.48 – Intensidades relativas de luminescência de $\text{Tb}(\text{III})$ a 544 nm de soluções de $\text{Tb}(\text{TfO})_3\text{:DMAetFTIM}$ 1:1 na presença (1) ou ausência (0) de inputs químicos O_2 (*input 1*), Cl^- (*input 2*).

Input B (O_2)	Input A [Cl^-] = 2 eq	Output lum. $\text{Tb}(\text{III})$
1	1	0
1	0	0
0	1	1
0	0	0

Tabela 3.4 – Tabela de verdade para uma porta INHIBIT baseada em O_2 , Cl^- e $\text{Tb}(\text{TfO})_3\text{:DMAetFTIM}$ e representação esquemática de uma operação INHIBIT ($A = [\text{Cl}^-] = 2[\text{Tb}(\text{TfO})_3\text{:DMAetFTIM}]$; $B = \text{O}_2$; out = output).

O principal interesse da aplicação do sistema $\text{Tb}(\text{TfO})_3\text{:DMAetFTIM}$ como porta lógica molecular reside na capacidade deste sistema realizar integradamente num só passo a operação EnNOR, uma operação complexa que resulta da combinação de uma operação NOR (figura 3.47 e tabela 3.2) cujo resultado é validado por uma operação AND. Trata-se de uma operação com 3 inputs dois dos quais são responsáveis pela

operação comutativa NOR (no caso deste sistema estes inputs são trietilamina e O₂) e um terceiro input (presença de Cl⁻ em solução) que valida o resultado da primeira operação. Embora já tenha sido demonstrada a operação EnOR na literatura,⁷⁷ esta é a primeira demonstração de uma operação EnNOR realizada a nível molecular. A operação encontra-se descrita pela figura 3.49 e tabela 3.5.

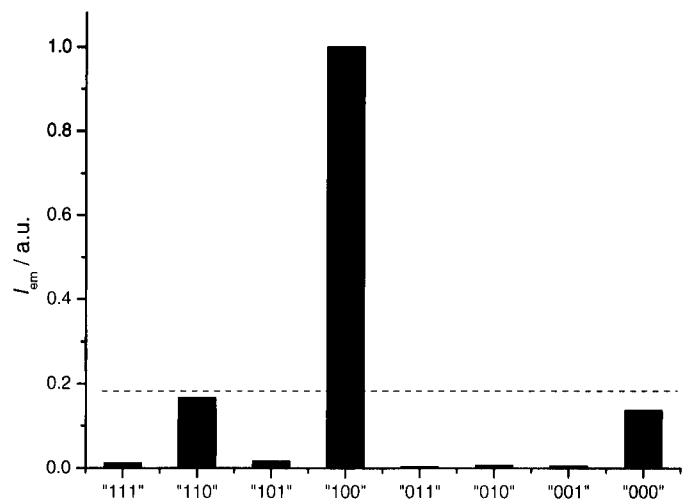


Figura 3.49 – Intensidades relativas de luminescência de Tb(III) a 544 nm de soluções de Tb(TfO)₃:DMAetFTIM 1:1 na presença (1) ou ausência (0) de inputs químicos Cl⁻ (*input 1*), TEA (*input 2*) e O₂ (*input 3*).

Input C	Input A	Input B	Output
[Cl ⁻] = 2 eq	(O ₂)	[TEA] = 1 eq.	lum. Tb
1	1	1	0
1	1	0	0
1	0	1	0
1	0	0	1
0	1	1	0
0	1	0	0
0	0	1	0
0	0	0	0

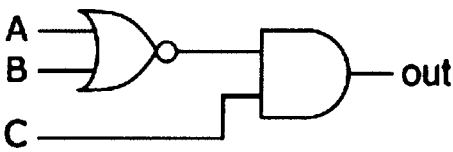


Tabela 3.5 - Tabela de verdade para uma porta EnNOR baseada em Tb(TfO)₃:DMAetFTIM com inputs Cl⁻, O₂ e TEA e representação esquemática de uma operação NOR (A, B = inputs para operação NOR, *i.e.* O₂ e TEA; C = input para operação AND de validação, *i.e.* Cl⁻; out = output). A função NOR é comutativa portanto a ordem dos inputs é indiferente.

CAPÍTULO 4

Conclusões

Este trabalho pode ser visto como um primeiro passo no estudo e caracterização das propriedades fotofísicas de sistemas em que são utilizados derivados de dicarboxímidas aromáticas amino-substituídas (em particular ftalimida e de 1,8-naftalimida) como sensibilizadores e activadores da emissão de luminescência característica de iões lantanídeos (em particular térbio e európio).

Foram sintetizados alguns derivados de ftalimida e de 1,8-naftalimida e investigadas as suas capacidades para activar a luminescência de lantanídeos tendo sido estudadas em maior detalhe as que revelaram comportamentos mais regulares. Foi também realizada uma investigação preliminar aos compostos de base (ftalimida, 1,8-naftalimida) e alguns lantanídeos (térbio, európio, disprósio e samário) para avaliar a possibilidade da sua utilização como crómoforos em antenas para activar a luminescência de lantanídeos.

Foram investigadas e descritas inequivocamente as vias fotofísicas que actuam na generalidade dos sistemas estudados, em particular dos sistemas $\text{Eu(III):DMApropNAFIM}$ e Tb(III):DMAetFTIM . Descreveu-se a via que leva à emissão de luminescência por parte do ião lantanídeo nos diversos sistemas, que parte da excitação do cromóforo antena passando por cruzamento intersistema e transferência de energia da antena para o lantanídeo, bem como a influência que o próprio lantanídeo pode ter nas características dos estados excitados do cromóforo. Descreveu-se também os processos competitivos responsáveis pela extinção de luminescência, que passam por transferências de electrões fotoinduzida (intra e intermolecular) responsáveis pela extinção de estados excitados singlete nas antenas cromóforo, a acção extintora do oxigénio sobre os estados excitados tripleto dos cromóforos (potenciada pela possibilidade de ocorrência de retrotransferência de energia do metal para o cromóforo, activada termicamente) e a influência extintora de água presente no meio, ou do próprio solvente, nos estados excitados de iões lantanídeo através de osciladores OH e CH de elevada energia.

Em particular para os sistemas Tb(III):DMAetFTIM foi possível demonstrar que a sensibilidade de luminescência de lantanídeos à desactivação por acção de oxigénio molecular pode depender de outros factores que não a existência de uma pequena diferença entre o estado excitado tripleto do cromóforo e o estado excitado luminescente do lantanídeo. Neste caso, a sensibilidade resulta de relativa ineficiência da transferência

de energia do ligando excitado para o metal, quando comparada com a eficiência da extinção do estado excitado tripleto por oxigénio.

As características das vias fotofísicas dos sistemas estudados abrem várias possibilidades para intervenção e modulação da resposta (luminescência) do sistema e tornam possível a sua utilização como portas lógicas moleculares capazes de executar operações de lógica booleana.

Foi possível realizar a operação INH com sistemas constituídos por Eu(III) e derivados de 1,8-naftalimida, em particular DMApropNAFIM, utilizando a presença de oxigénio molecular em solução e a concentração de Eu(III) como inputs de informação e a emissão de luminescência característica de Eu(III) como output. Esta operação também foi realizada com o sistemas análogo constituído por Tb(III) e DMAetFTIM.

Com sistemas baseados em complexos de Tb(III) e DMAetFTIM (derivado de ftalimida) como “unidade processadora” foi possível realizar inequivocamente a operação lógica universal NOR, utilizando a acção de trietilamina e de oxigénio nas vias fotofísicas do sistema como inputs e a luminescência característica de Tb(III) como output. Com este sistema foi também possível executar uma operação mais complexa, a operação “Enabled NOR” (EnNOR) que depende da acção simultânea de três inputs (trietilamina, oxigénio e anião cloreto) em três passos distintos das vias fotofísicas deste sistema, tendo sido a primeira vez que esta operação foi descrita.

Ficou assim demonstrada a possibilidade de utilização de derivados de ftalimida e de 1,8-naftalimida na excitação de luminescência de lantanídeos (em particular európio e térbio), o conceito de aplicação dos compostos obtidos como portas lógicas moleculares.

Passos seguintes neste estudo podem passar pela concepção de ligandos optimizados com estruturas que permitam uma melhor complexação do lantanídeo, maior eficácia de transferência de energia e protecção do metal bem como a inserção de estruturas que permita maior controle sobre as vias de excitação e desactivação dos sistemas com consequente criação de portas lógicas moleculares capazes de executar outras operações.

Importante também para este trabalho são as possibilidades de aplicação prática dos sistemas estudados. A sua capacidade de responder selectivamente à presença de compostos e de as suas respostas variarem com alterações na composição do meio, podendo ser condicionadas em simultâneo por mais do que um componente e traduzida

por operações lógicas, permite a sua aplicação como quimiosensores “inteligentes”. A curto e médio prazo, sistemas lógicos supramoleculares moleculares, em particular os que apresentam luminescência como output, podem encontrar aplicação como “sensores inteligentes”.

Devido à extrema sensibilidade de métodos de detecção de luminescência e às características de luminescência de lantanídeos, o desenvolvimento de compostos capazes de executar operações lógicas e cujo output se baseia na luminescência de lantanídeos como sensores apresenta sérias vantagens, incluindo mesmo a sua utilização como sensores inteligentes em meios biológicos intracelulares, mesmo em condições *in vivo*.

A longo prazo, o desenvolvimento de sistemas lógicos moleculares poderá abrir caminho à criação de computadores químicos com maior capacidade de processamento e muito menores dimensões do que os actuais. Vários obstáculos intrínsecos a esta aproximação “bottom-up” estão ainda por resolver, em particular a integração, transmissão, amplificação e processamento final de sinais, embora já tenham sido dados alguns passos nessa direcção.

BIBLIOGRAFIA

1. Demas, J. N.; Crosby, G. A., Measurement of photoluminescence quantum yields - review. *J. Phys. Chem.* **1971**, 75, 991-&.
2. Daub, J.; Beck, M.; Knorr, A.; Spreitzer, H., New molecular systems for functional dye-based molecular switching of luminescence. *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 1399-1404.
3. Suppan, P., *Chemistry and light*. The Royal Society of Chemistry: 1994.
4. Jones II, G.; Kumar, S., Participation of chromophore pairs in photoinduced intramolecular electron transfer for a naphthalimide spermine conjugate. *J. Photochem. Photobiol. A* **2003**, 160, 139-149.
5. Valeur, B., *Molecular fluorescence*. Wiley-VCH: Germany, 2002.
6. Rehm, D.; Weller, A.; Bunsenges, B., Kinetics and mechanism of electron transfer in fluorescence quenching in acetonitrile. *Phys. Chem.* **1969**, 73, 834-839.
7. Wilkinson, F.; Helman, W. P.; Ross, A. B., Rate Constants For The Decay And Reactions Of The Lowest Electronically Excited Singlet-State Of Molecular-Oxygen In Solution - An Expanded And Revised Compilation. *Journal Of Physical And Chemical Reference Data* **1995**, 24, (2), 663-1021; Wilkinson, F.; Helman, W. P.; Ross, A. B., Quantum Yields For The Photosensitized Formation Of The Lowest Electronically Excited Singlet-State Of Molecular-Oxygen In Solution. *Journal Of Physical And Chemical Reference Data* **1993**, 22, (1), 113-262.
8. Moeller, T., *Comprehensive inorganic chemistry*. Pergamon Press: New York, 1973; Vol. 4, p 1-104.
9. Horrocks, W. D.; Sudnick, D. R., Lanthanide ion luminescence probes of the structure of biological macromolecules. *Acc. Chem. Res.* **1981**, 14, 384-392.
10. Werts, M. H. V. Luminescent lanthanide complexes. Ph.D Thesis, University of Amsterdam, 2000.
11. Gunnlaugsson, T.; Leonard, J. P., Responsive lanthanide luminescent cyclen complexes: from switching/sensing to supramolecular architectures. *Chem. Commun.* **2005**, 3114-3131.
12. Carnall, W. T.; Goodman, G. L.; Rajnak, K.; Rana, R. S., A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF₃. *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 3443-3457.

13. Shriver, D. F.; Atkins, P. W.; Langford, C. H., *Inorganic Chemistry*. Second ed.; Oxford University Press: 1994.
14. Parker, D.; Dickins, R. S.; Puschmann, H.; Crossland, C.; Howard, J. A., Being excited by lanthanide coordination complexes: aqua species, chirality, excited-state chemistry, and exchange dynamics. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1977-2010.
15. Clarkson, I. M.; Beeby, A.; Bruce, J. I.; Govenlock, L. J.; Lowe, M. P.; Mathieu, C. E.; Parker, D.; Senanayake, K., Experimental assessment of the efficacy of sensitised emission in water from a europium ion, following intramolecular excitation by a phenanthridinyl group. *New J. Chem.* **2000**, 24, 377-386.
16. Beeby, A.; Clarkson, I. M.; Dickins, R. S.; Faulkner, S.; Parker, D.; Royle, L.; de Sousa, A. S.; Williams, J. A. G.; Woods, M., Non-radiative deactivation of the excited states of europium, terbium and ytterbium complexes by proximate energy-matched OH, NH and CH oscillators: an improved luminescence method for establishing solution hydration states. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1999**, 493-503.
17. de Silva, A. P.; Fox, D. B.; Huxley, A. J. M.; Moody, T. S., Combining luminescence, coordination and electron transfer for signalling purposes. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 205, 41-57.
18. Ziessel, R.; Charbonniere, L. J., Lanthanide probes for luminescence microscopy and anion sensing. *J. Alloys Compd.* **2004**, 374, 283-288.
19. Blair, S.; Katakly, R.; Parker, D., Sol-gel-immobilised terbium complexes for luminescent sensing of dissolved oxygen by analysis of emission decay. *New J. Chem.* **2002**, 26, 530-535.
20. Horrocks, W. D.; Sudnick, D. R., Lanthanide ion probes of structure in biology. Laser-induced luminescence decay constants provide a direct measure of the number of metal-coordinated water molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 334-340.
21. Vögtle, F.; Gorka, M.; Vicinelli, V.; Ceroni, P.; Maestri, M.; Balzani, V., A dendritic antenna for near-infrared emission of Nd³⁺ ions. *ChemPhysChem* **2001**, 2, 769-773.
22. Bergamini, G.; Ceroni, P.; Balzani, V.; Vögtle, F.; Lee, K.-L., Designing systems for a multiple use of light signals. *Chemphyschem* **2004**, 5, 315-320.

23. Charbonniere, L. J.; Ziessel, R.; Montalti, M.; Prodi, L.; Zaccheroni, N.; Boehme, C.; Wipff, G., Luminescent lanthanide complexes of a bis-bipyridine-phosphine-oxide ligand as tools for anion detection. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 7779-7788.
24. Montalti, M.; Prodi, L.; Zaccheroni, N.; Charbonniere, L.; Douce, L.; Ziessel, R., A luminescent anion sensor based on a europium hybrid complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 12694-12695.
25. Yamada, T.; Shinoda, S.; Tsukube, H., Anion sensing with luminescent lanthanide complexes of tris(2-pyridylmethyl)amines: pronounced effects of lanthanide center and ligand chirality on anion selectivity and sensitivity. *Chem. Commun.* **2002**, 1218-1219.
26. Dasettimo, A.; Primofiore, G.; Ferrarini, P. L.; Ferretti, M.; Barili, P. L.; Tellini, N.; Bianchini, P., Reinvestigation of reductive butylation of aminophthalimides - new compounds with local-anesthetic activity. *Eur. J. Med. Chem.* **1989**, 24, 263-270.
27. Kirshenbaum, M. R.; Chen, S. F.; Behrens, C. H.; Papp, L. M.; Stafford, M. M.; Sun, J. H.; Behrens, D. L.; Fredericks, J. R.; Polkus, S. T.; Sipple, P.; Patten, A. D.; Dexter, D.; Seitz, S. P.; Gross, J. L., (R,R)-2,2'-[1,2-ethanediylbis[Imino(1-methyl-2,1-ethanediyl)]]-bis[5-nitro-1h-benz[de]isoquinoline-1,3-(2h)-dione] dimethanesulfonate (DMP-840), a novel bis-naphthalimide with potent nonselective tumoricidal activity in-vitro. *Cancer Res.* **1994**, 54, 2199-2206; Brana, M. F.; Sanz, A. M.; Castellano, J. M.; Roldan, C. M.; Roldan, C., Synthesis and cytostatic activity of benz(de)isoquinolin-1,3-diones - structure-activity-relationships. *Eur. J. Med. Chem.* **1981**, 16, 207-212; Brana, M. F.; Castellano, J. M.; Roldan, C. M.; Santos, A.; Vazquez, D.; Jimenez, A., Synthesis and mode(s) of action of a new series of imide derivatives of 3-nitro-1,8-naphthalic acid. *Cancer Chemotherapy And Pharmacology* **1980**, 4, 61-66.
28. Rideout, D.; Schinazi, R.; Pauza, C. D.; Lovelace, K.; Chiang, L. C.; Calogeropoulou, T.; McCarthy, M.; Elder, J. H., Derivatives of 4-amino-3,6-disulfonato-1,8-naphthalimide inhibit reverse-transcriptase and suppress human and feline immunodeficiency virus expression in cultured-cells. *J. Cell. Biochem.* **1993**, 51, 446-457.
29. Stewart, W. W., Lucifer dyes - highly fluorescent dyes for biological tracing. *Nature* **1981**, 292, 17-21.

30. Dorlars, A.; Schellhammer, C. W.; Schroeder, J., Heterocycles as structural units in new optical brighteners. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1975**, 14, 665-679.
31. Martynski, T.; Mykowska, E.; Bauman, D., Spectral properties of fluorescent dyes in nematic liquid-crystals. *J. Mol. Struct.* **1994**, 325, 161-167; Martynski, T.; Mykowska, E.; Stolarski, R.; Bauman, D., Derivatives of 4-amino-*N*-ethylnaphthalimide for use in nematic liquid-crystals. *Dyes And Pigments* **1994**, 25, 115-129.
32. Bailly, C.; Brana, M.; Waring, M. J., Sequence-selective intercalation of antitumour bis-naphthalimides into DNA - evidence for an approach via the major groove. *Eur. J. Biochem.* **1996**, 240, 195-208; Saito, I., Photochemistry of highly organized biomolecules - sequence-selective photoreaction of DNA. *Pure Appl. Chem.* **1992**, 64, 1305-1310.
33. Daffy, L. M.; de Silva, A. P.; Gunaratne, H. Q. N.; Huber, C.; Lynch, P. L. M.; Werner, T.; Wolfbeis, O. S., Arenedicarboximide building blocks for fluorescent photoinduced electron transfer pH sensors applicable with different media and communication wavelengths. *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1810-1815.
34. Guo, X. F.; Qian, X. H.; Jia, L. H., A highly selective and sensitive fluorescent chemosensor for Hg^{2+} in neutral buffer aqueous solution. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 2272-2273.
35. Wintgens, V.; Amiel, C., New 4-amino-*N*-alkylphthalimides as fluorescence probes for β -cyclodextrin inclusion complexes and hydrophobic microdomains of amphiphilic systems. *J. Photochem. Photobiol. A* **2004**, 168, 217-226.
36. Brown, W. H., *Organic chemistry*. Saunders College Publishing: Unites States of America, 1995.
37. ElWahed, M. G. A.; ElManakhly, K.; Hammad, H.; Barakat, A., Electrical behaviour of some phthalimide derivatives and their complexes with transition metals. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1996**, 17, 285-288.
38. Oelgemoller, M.; Griesbeck, A. G., Photoinduced electron transfer chemistry of phthalimides: an efficient tool for C-C-bond formation. *J. Photochem. Photobiol. C* **2002**, 3, 109-127.

39. Wintgens, V.; Valat, P.; Kossanyi, J.; Biczok, L.; Demeter, A.; Berces, T., Spectroscopic properties of aromatic dicarboximides.1. *N*-H and *N*-methyl-substituted naphthalimides. *J. Chem. Soc., Faraday Transactions* **1994**, 90, 411-421.
40. Demeter, A.; Berces, T.; Biczok, L.; Wintgens, V.; Valat, P.; Kossanyi, J., Spectroscopic properties of aromatic dicarboximides.2. Substituent effect on the photophysical properties of *N*-phenyl-1,2-naphthalimide. *J. Chem. Soc., Faraday Transactions* **1994**, 90, 2635-2641; Wintgens, V.; Valat, P.; Kossanyi, J.; Demeter, A.; Biczok, L.; Berces, T., Spectroscopic properties of aromatic dicarboximides.3. Substituent effect on the photophysical properties of *N*-phenyl-2,3-naphthalimides. *J. Photochem. Photobiol., A* **1996**, 93, 109-117.
41. Samanta, A.; Ramachandram, B.; Saroja, G., An investigation of the triplet state properties of 1,8-naphthalimide: a laser flash photolysis study. *J. Photochem. Photobiol. A* **1996**, 101, 29-32.
42. Barros, T. C.; Brochsztain, S.; Toscano, V. G.; Berci Filho, P.; Politi, M. J., Photophysical characterization of a 1,4,5,8-naphthalenediimine derivative. *J. Photochem. Photobiol. A* **1997**, 111, 97-104.
43. Pardo, A.; Martin, E.; Poyato, J. M. L.; Camacho, J. J.; Guerra, J. M.; Weigand, R.; Braña, M. F.; Castellano, J. M., *N*-substituted 1,8-naphthalimide derivatives as high efficiency laser dyes. *J. Photochem. Photobiol. A* **1989**, 48, 259-263; Wintgens, V.; Valat, P.; Kossanyi, J.; Demeter, A.; Biczok, L.; Berces, T., Spectroscopic properties of aromatic dicarboximides.4. On the modification of the fluorescence and intersystem crossing processes of molecules by electron-donating methoxy groups at different positions. The case of 1,8-naphthalimides. *New J. Chem.* **1996**, 20, 1149-1158.
44. Ramachandram, B.; Saroja, G.; Sankaran, N. B.; Samanta, A., Unusually high fluorescence enhancement of some 1,8-naphthalimide derivatives induced by transition metal salts. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 11824-11832.
45. Licchelli, M.; Biroli, A. O.; Poggi, A.; Sacchi, D.; Sangermani, C.; Zema, M., Excimer emission induced by metal ion coordination in 1,8-naphthalimide-tethered iminopyridine ligands. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, 23, 4537-4545.

46. Elbert, J. E.; Paulsen, S.; Robinson, L.; Elzey, S.; Klein, K., A study of 4-(alkylamino)amino substituted 1,8-naphthalimide fluoroionophores. *J. Photochem. Photobiol. A* **2005**, 169, 9-19.
47. Nolt, J.; Rohatyn, D.; Varzi, A., *Schaum's outline of logic*. 1998.
48. McCall, R. J., *Basic logic*. Barnes & Noble: 1952.
49. Levitz, K.; Levitz, H., *Logic and boolean algebra*. Barron's Educational Series, Inc.: New York, 1979.
50. South, G. F., *Boolean algebra and its uses*. Van Nostrand Reinhold Company: 1974.
51. Gunnlaugsson, T.; Mac Donail, D. A.; Parker, D., Luminescent molecular logic gates: the two-input inhibit (INH) function. *Chem. Commun.* **2000**, 93-94.
52. Baytekin, H. T.; Akkaya, E. U., A molecular *NAND* gate based on Watson-Crick pairing. *Org. Lett.* **2000**, 2, 1725-1727.
53. de Silva, A. P.; McClenaghan, N. D., Molecular-scale logic gates. *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 574-586.
54. Balzani, V.; Credi, A.; Venturi, M., Molecular logic circuits. *ChemPhysChem* **2003**, 4, 49-59.
55. Lieber, C. M., The incredible shrinking circuit. *Sci. Am.* September 2001, 2001, pp 50-56.
56. Lukas, A. S.; Bushard, P. J.; Wasielewski, M. R., Ultrafast molecular logic gate based on optical switching between two long-lived radical ion pair states. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 2440-2441.
57. Parker, D.; Williams, J. A. G., Taking advantage of the pH and pO_2 sensitivity of a luminescent macrocyclic terbium phenanthridyl complex. *Chem. Commun.* **1998**, 245-246.
58. de Silva, A. P.; McClenaghan, N. D., Simultaneously multiply-configurable or superposed molecular logic systems composed of ICT (internal charge transfer) chromophores and fluorophores integrated with one- or two-ion receptors. *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 4935-4945.

59. de Silva, A. P.; Gunaratne, H. Q. N.; McCoy, C. P., Molecular photoionic *AND* logic gates with bright fluorescence and "off-on" digital action. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7891-7892.
60. Kompa, K. L.; Levine, R. D., A molecular logic gate. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **2001**, *98*, 410-414; Raymo, F. M.; Giordani, S.; White, A. J. P.; Williams, D. J., Digital processing with a three-state molecular switch. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 4158-4169; Steinbock, O.; Kettunen, P.; Showalter, K., Chemical wave logic gates. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 18970-18975; Hod, O.; Baer, R.; Rabani, E., A parallel electromagnetic molecular logic gate. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1648-1649.
61. Straight, S. D. A., J.; Kodis, G.; Bandyopadhyay, S.; Mitchell, R.H.; Moore, T.A.; Moore, A.L.; Gust, D., Molecular *AND* and *INHIBIT* gates based on control of porphyrin fluorescence by photochromes. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9403-9.
62. Licchelli, M.; Linati, L.; Biroli, A. O.; Perani, E.; Poggi, A.; Sacchi, D., Metal-induced assembling/disassembling of fluorescent naphthalenediimide derivatives signalled by excimer emission. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5161-5169; Ghosh, P.; Bharadwaj, P. K., Ni(II), Cu(II), and Zn(II) cryptate-enhanced fluorescence of a trianthrylcryptand: a potential molecular photonic *OR* operator. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1553-1554; Ji, H. F.; Dabestani, R.; Brown, G. M., A supramolecular fluorescent probe, activated by protons to detect cesium and potassium ions, mimics the function of a logic gate. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9306-9307; Alves, S.; Pina, F.; Albelda, M. T.; Garcia-España, E.; Soriano, C.; Luis, S. V., Open-chain polyamine ligands bearing an anthracene unit - chemosensors for logic operations at the molecular level. *Eur. J. Inorg. Chem* **2001**, 405-412.
63. Raymo, F. M., Digital processing and communication with molecular switches. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 401-414.
64. Li, C.; Law, G.-L.; Wong, W.-T., Luminescent Tb³⁺ complex with pendant crown ether showing dual-component recognition of H⁺ and K⁺ at multiple pH windows. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4841-4844.
65. de Silva, A. P.; Dixon, I. M.; Gunaratne, H. Q. N.; Gunnlaugsson, T.; Maxwell, P. R. S.; Rice, T. E., Integration of logic functions and sequential operation of gates at the molecular-scale. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1393-1394.

66. Asakawa, M.; Ashton, P. R.; Balzani, V.; Credi, A.; Mattersteig, G.; Matthews, O. A.; Montalti, M.; Spencer, N.; Stoddart, J. F.; Venturi, M., Electrochemically induced molecular motions in pseudorotaxanes: a case of dual-mode (oxidative and reductive) dethreading. *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1992-1996.
67. McSkimming, G.; Tucker, J. H. R.; Bouas-Laurent, H.; Desvergne, J. P., An anthracene-based photochromic system that responds to two chemical inputs. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2167-2169.
68. Cheng, P. N.; Chiang, P. T.; Chiu, S. H., A switchable macrocycle-clip complex that functions as a *NOR* logic gate. *Chem. Commun.* **2005**, 1285-1287.
69. Uchiyama, S.; Kawai, N.; De Silva, A. P.; Iwai, K., Fluorescent polymeric *AND* logic gate with temperature and pH as inputs. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 3032-3033.
70. Delgado, J. L.; de la Cruz, P.; López-Arza, V.; Langa, F., The isoindazole nucleus as a donor in fullerene-based dyads. Evidence for electron transfer. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 2661-2668.
71. de Silva, A. P.; McClenaghan, N. D., Proof-of-principle of molecular-scale arithmetic. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3965-3966.
72. Brown, G. J.; de Silva, A. P.; Pagliari, S., Molecules that add up. *Chem. Commun.* **2002**, 2461-2463.
73. Molecular logic gate has INHIBIT function. *Chemical & Engineering News* **2000**, 78, (3), 48-48.
74. Gunnlaugsson, T.; Mac Donail, D. A.; Parker, D., Luminescent molecular logic gates: the two-input (INH) function (pg 93, 2000). *Chem. Commun.* **2001**, 139-139.
75. Gunnlaugsson, T.; Mac Donail, D. A.; Parker, D., Lanthanide macrocyclic quinolyl conjugates as luminescent molecular-level devices. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 12866-12876.
76. Yeow, E. K. L.; Steer, R. P., Energy transfer involving higher electronic states: a new direction for molecular logic gates. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 377, 391-398.
77. Roque, A.; Pina, F.; Alves, S.; Ballardini, R.; Maestri, M.; Balzani, V., Micelle effect on the 'write-lock-read-unlock-erase' cycle of 4'-hidroxiflavilium ion. *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 2265-2269.

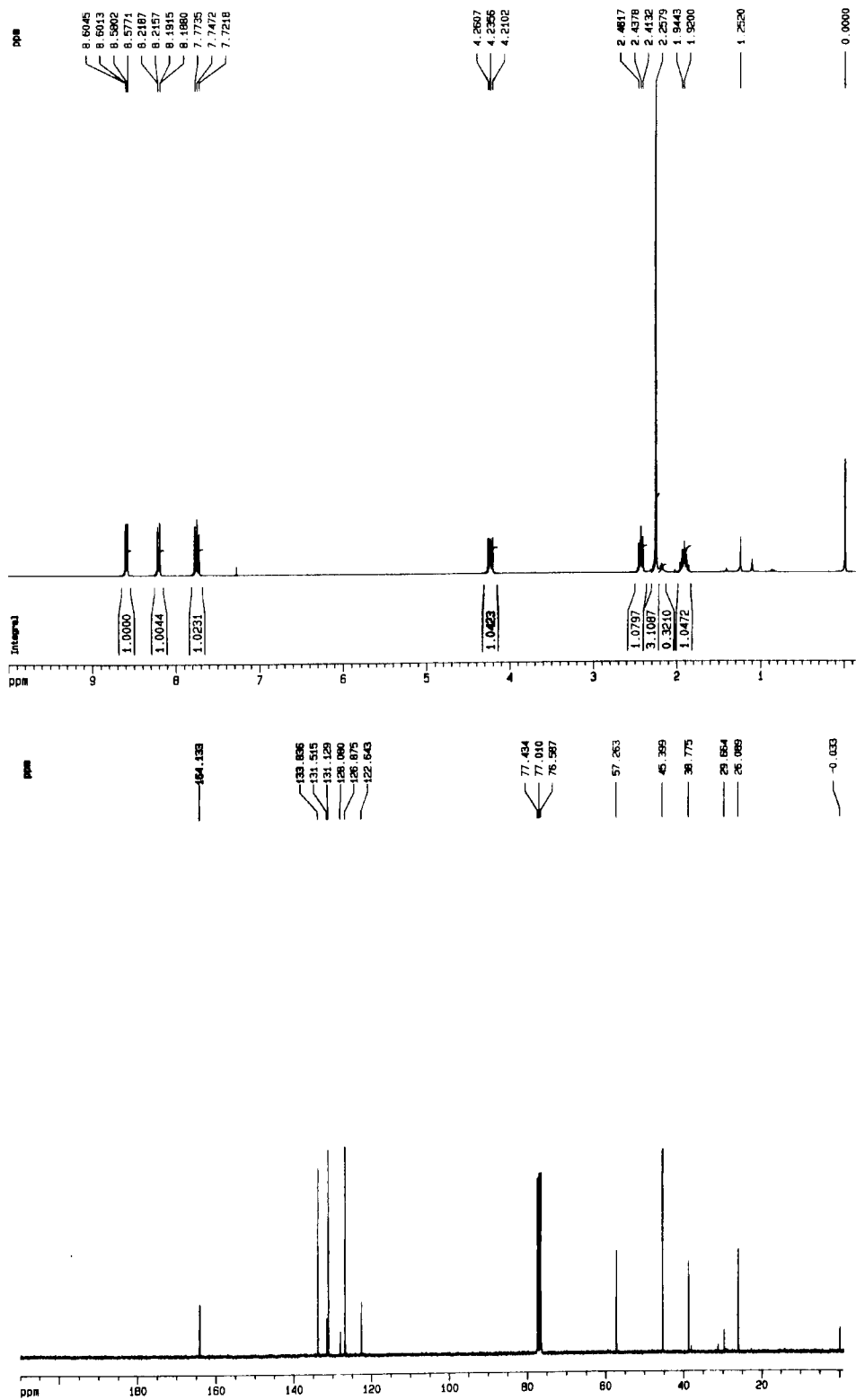
78. Stojanovic, M. N.; Stefanovic, D., Deoxyribozyme-based half-adder. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 6673-6676.
79. Remacle, F.; Speiser, S.; Levine, R. D., Intermolecular and intramolecular logic gates. *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 5589-5591.
80. Li, F.; Shi, M.; Huang, C.; Jin, L., Multifunctional photoelectrochemical logic gates based on a hemicyanine sensitized semiconductor electrode. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 3015-3020.
81. Szacilowski, K., Molecular logic gates based on pentacyanoferrate complexes: from simple gates to three-dimensional logic systems. *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 2520-2528.
82. Steinitz, D.; Remacle, F.; Levine, R. D., On spectroscopy, control, and molecular information processing. *ChemPhysChem* **2002**, 3, 43-51.
83. Remacle, F.; Willner, I.; Levine, R. D., A counter based on the electrical input/output stimuli activation of an array of quantum dots. *ChemPhysChem* **2005**, 6, 1239-1242.
84. Stojanovic, M. N.; Stefanovic, D., A deoxyribozyme-based molecular automaton. *Nat. Biotechnol.* **2003**, 21, (1069-1074).
85. Raimo, F. M.; Giordani, S., All-optical processing with molecular switches. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **2002**, 99, 4941-4944.
86. de Silva, A. S.; Amorelli, B.; Isidor, D. C.; Loo, K. C.; Crooker, K. E.; Pena, Y. E., A fluorescent 'off-on-off' proton switch with an overriding 'enable-disable' sodium ion switch. *Chem. Commun.* **2002**, 1360-1361.
87. De Silva, A. P.; McCaughan, B.; McKinney, B. O. F.; Querol, M., Newer optical-based molecular devices from older coordination chemistry. *Dalton Transactions* **2003**, 1902-1913.
88. Stojanovic, M. N.; Semova, S.; Kolpashchikov, D.; Macdonald, J.; Morgan, C.; Stefanovic, D., Deoxyribozyme-based ligase logic gates and their initial circuits. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6914-6915; Stojanovic, M. N.; Mitchell, T. E.; Stefanovic, D., Deoxyribozyme-based logic gates. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 3555-3561; Okamoto, A.; Tanaka, K.; Saito, I., DNA logic gates. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9458-9463.

89. DelMedico, A.; Fielder, S. S.; Lever, A. P. B.; Pietro, W. J., Rational design of a light-driven molecular switch incorporating an alizarin-Ru(bpy)₂ fragment. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 1507-1513.
90. Parker, D., Luminescent lanthanide sensors for pH, *p*O₂ and selected anions. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 205, 109-130.
91. de Silva, S. A.; Loo, K. C.; Amorelli, B.; Pathirana, L.; Nyakirang'ani, M.; Dharmasema, M.; Demarais, S.; Dorcley, B.; Pullay, P.; Salih, Y. A., A fluorescent "off-on-off" proton switch derived from natural products and further studies of first-generation fluorescent photoinduced electron transfer (PET) systems. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 2791-2795.
92. Raymo, F. M.; Giordani, S., Signal processing at the molecular level. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4651-4652.
93. deSilva, A. P.; Gunaratne, H. Q. N.; Gunnlaugsson, T.; Huxley, A. J. M.; McCoy, C. P.; Rademacher, J. T.; Rice, T. E., Signaling recognition events with fluorescent sensors and switches. *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1515-1566; de Silva, A. P.; Magri, D. C., Optical sensing and switching with designed molecules. *Chimia* **2005**, 59, 218-221; Mameri, S.; Charbonniere, L. J.; Ziessel, R. F., Lanthanide/ATP interaction in water mediated by luminescent hemispherical-shaped complexes. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 1819-1821.
94. Raymo, F. M.; Giordani, S., Signal communication between molecular switches. *Org. Lett.* **2001**, 3, 3475-3478.
95. Yamada, T.; Shinoda, S.; Sugimoto, H.; Uenlshi, J.; Tsukube, H., Luminescent lanthanide complexes with stereocontrolled tris(2-pyridylmethyl)amine ligands: chirality effects on lanthanide complexation and luminescence properties. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 7932-7937.
96. Raymo, F. M.; Giordani, S., Multichannel digital transmission in an optical network of communicating molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 2004-2007.
97. Nau, W. M., Professor. In Bremen.
98. Barlow, J. H.; Davidson, R. S.; Lewis, A.; Russel, D. R., Intramolecular donor-acceptor complexes: *N*-(Aminoalkyl)phthalimides. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1979**, 1103-1109.

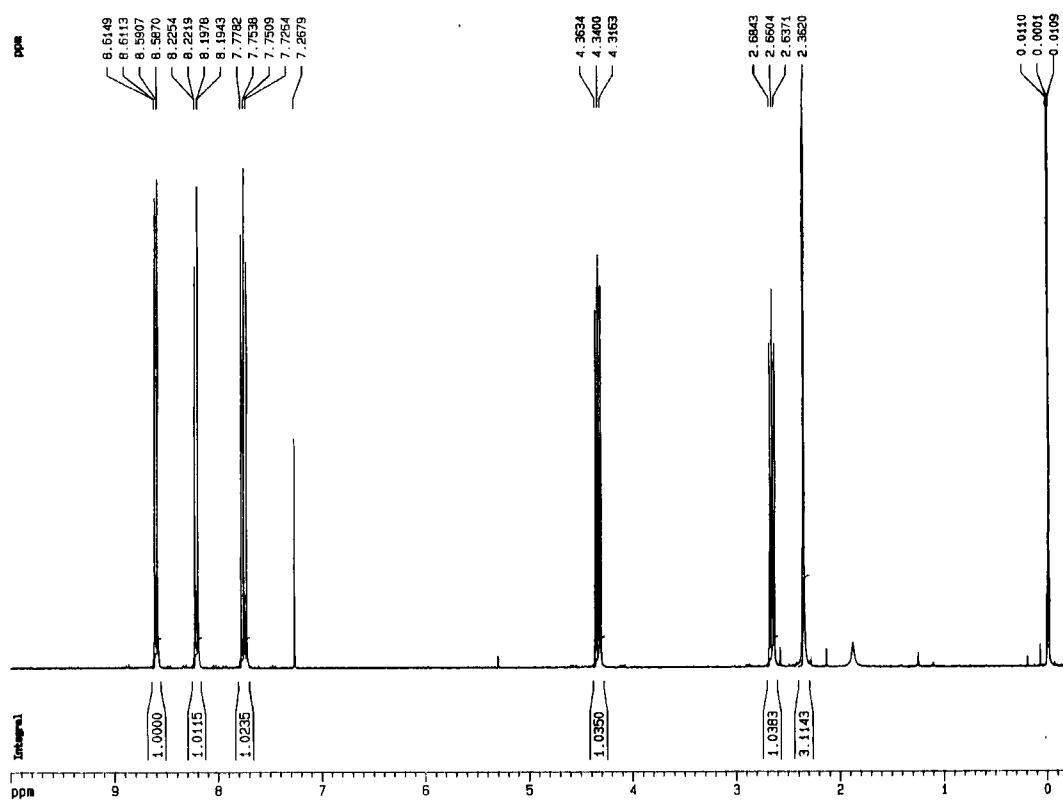
99. Vacca, A.; Sabatini, A.; Gans, P. *HYPERQUAD 2003*, 3.0.43; Protonic Software: 2003.
100. Magennis, S. W.; Parsons, S.; Pikramenou, Z., Assembly of hydrophobic shells and shields around lanthanides. *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 5761-5771.
101. Binstead, R. A.; B., J.; Zuberbühler, A. D. *SPECFIT/32*, Spectrum Software Associates.
102. Hartley, F. R.; Burgess, C.; Alcock, R., *Solution Equilibria*. Ellis Wood Publisher: 1980.
103. Arbogast, J. W.; Foote, C. S.; Kao, M. J., Electron transfer to triplet fullerene C₆₀. *J. Alloys Compd.* **1992**, 114, 2277.
104. Klink, S. I.; Hebbink, G. A.; Grave, L.; Alink, P.; van Veggel, F.; Werts, M. H. V., Synergistic complexation of Eu³⁺ by a polydentate ligand and a bidentate antenna to obtain ternary complexes with high luminescence quantum yields. *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 3681-3689.
105. Klink, S. I.; Hebbink, G. A.; Grave, L.; Peters, F. G. A.; van Veggel, F. C. J. M.; Reinhoudt, D.; Hofstraat, J. W., Near-infrared and visible luminescence from terphenyl-based lanthanide(III) complexes bearing amido and sulfonamido pendant arms. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 1923-1931.
106. Coyle, J. D.; Newport, G. L., Nitrogen-substituted phthalimides: fluorescence, phosphorescence, and the Mechanism of photocyclization. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1978**, 133-137.
107. Leedy, D. W.; Muck, D. L., Cathodic reduction of phthalimide systems in nonaqueous solutions. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 4264-4270.
108. de Sousa, M.; Kluciar, M.; Abad, S.; Miranda, M. A.; de Castro, B.; Pischel, U., An inhibit (INH) molecular logic gate based on 1,8-naphthalimide-sensitised europium luminescence. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2004**, 3, 639-642.

APÊNDICE 1
Espectros de ^1H e ^{13}C -RMN

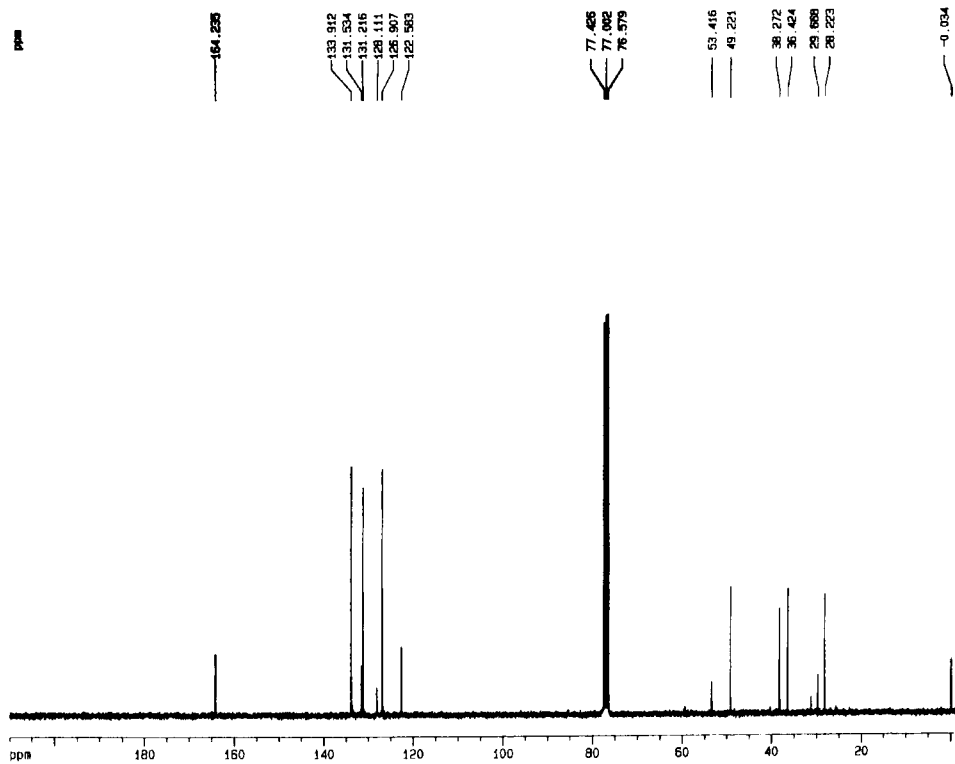
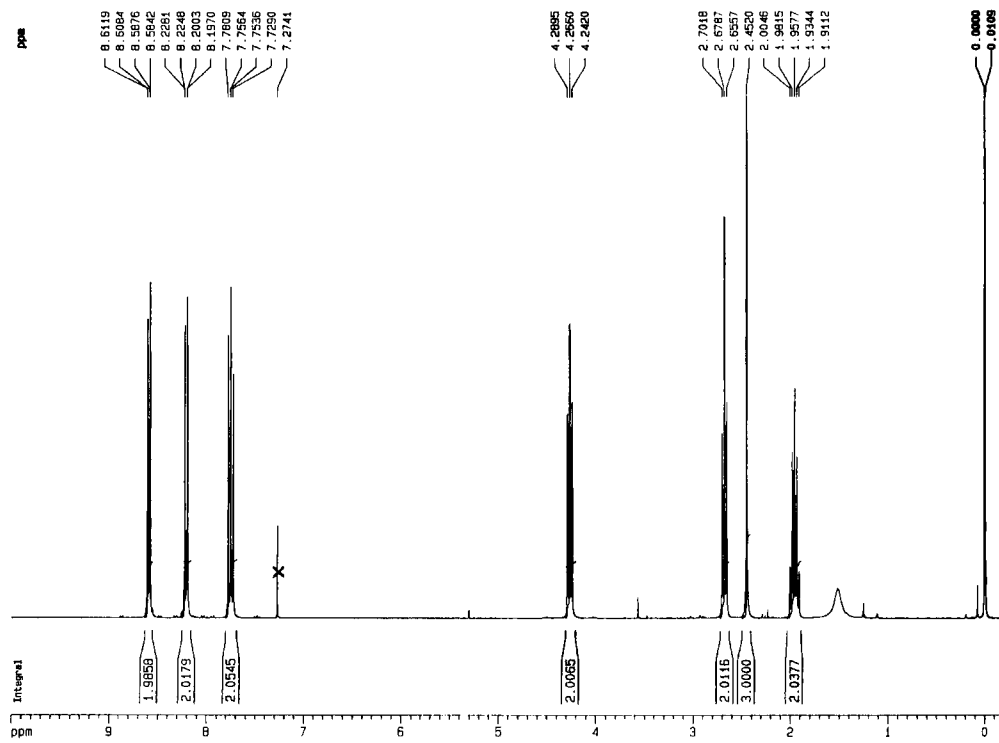
DMAPropNAFIM



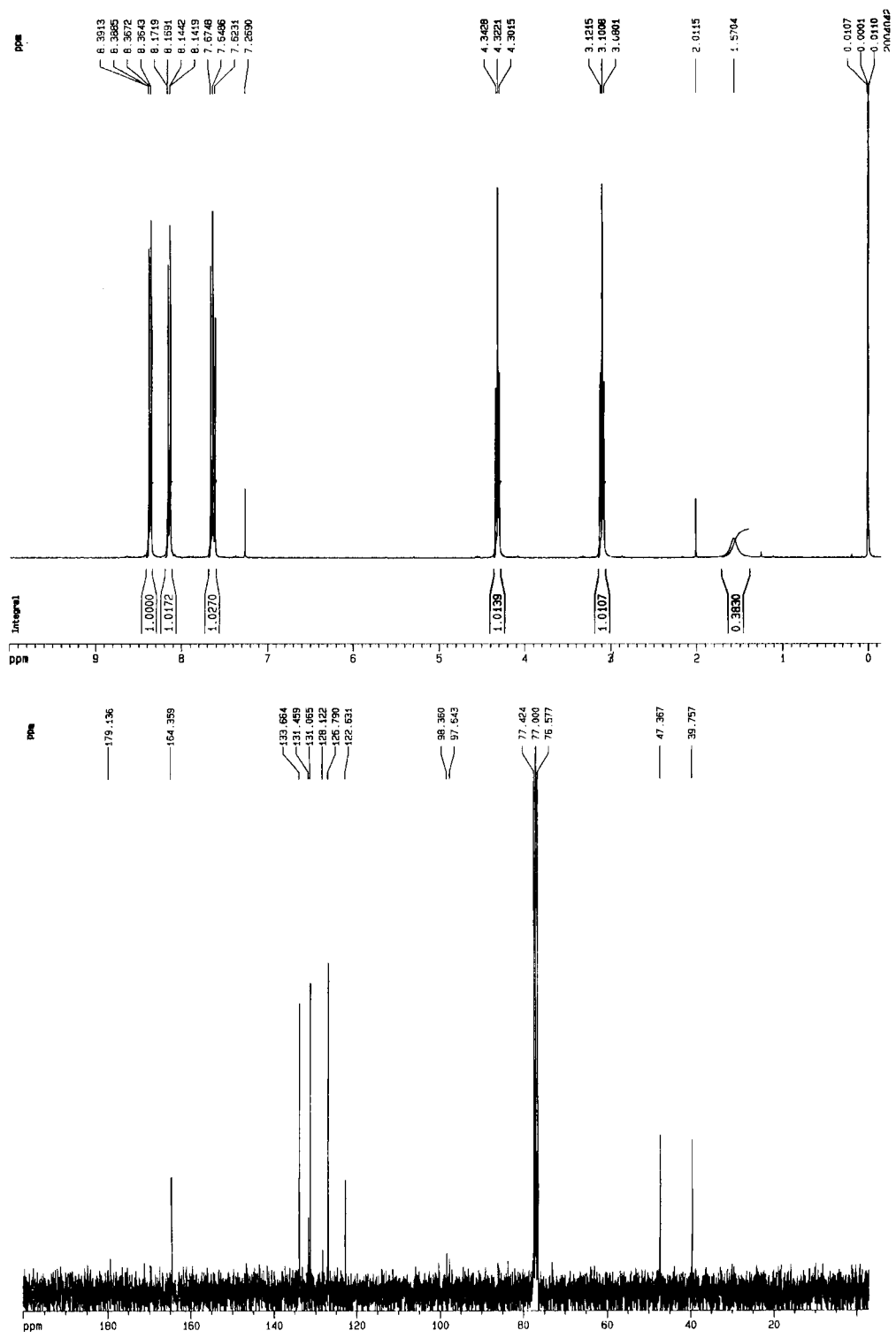
DMAetNAFIM



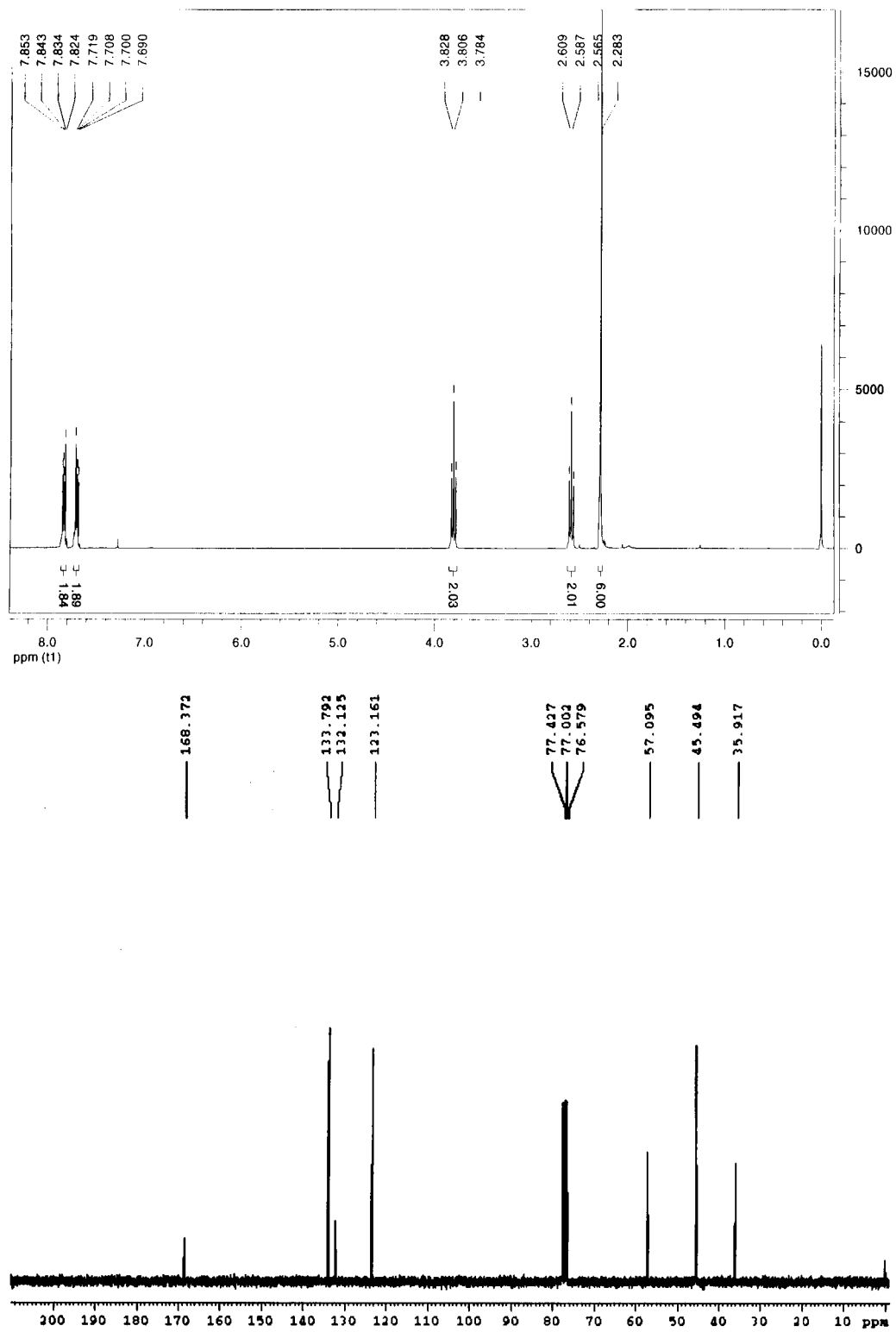
MMApropNAFIM



(etNAFIM)₂N₁



DMAetFTIM



APÊNDICE 2

Publicações

Volume 3 Number 7

July 2004

Pages 639–712

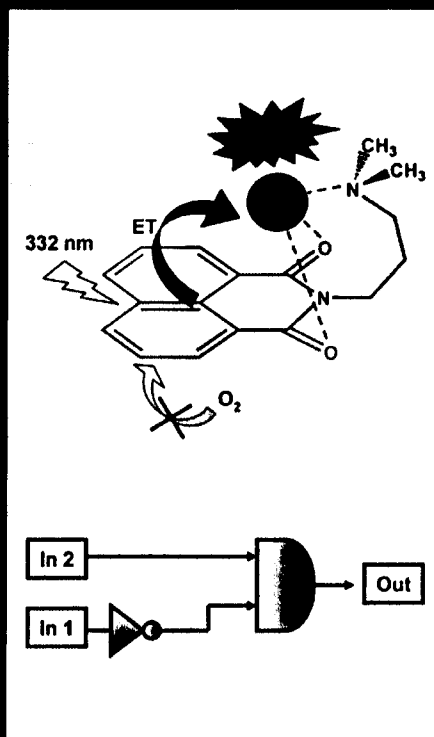
ISSN 1474 905X

www.rsc.org/pps

Photochemical & Photobiological Sciences

An international journal

The official journal of
the European
Photochemistry
Association and the
European Society for
Photobiology



RS•C

An inhibit (INH) molecular logic gate based on 1,8-naphthalimide-sensitised europium luminescence

Miguel de Sousa,^a Marek Kluciar,^a Sergio Abad,^b Miguel A. Miranda,^b Baltazar de Castro^a and Uwe Pischel^{*,a}

^a REQUIMTE/Departamento de Química, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, Rua Campo Alegre, 4169-007 Porto, Portugal. E-mail: upischel@fc.up.pt; Fax: +351 22 608 2959; Tel: +351 22 608 2885

^b Instituto de Tecnología Química, Universidad Politécnica de Valencia, Av. de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, Spain

Received 28th April 2004, Accepted 9th June 2004

First published as an Advance Article on the web 16th June 2004

A novel molecular logic gate with inhibit (INH) function has been developed, based on oxygen and a threshold europium concentration as input information and long-lived red europium luminescence as output signal.

Introduction

Recently, the development of molecular devices able to perform logic operations based on binary in- and output information has received growing attention.^{1–5} Such systems are very interesting building blocks for supramolecular assemblies with molecular electronics functionality.

Luminescence as output signal of these so-called molecular logic gates appears especially attractive due to a high detection sensitivity. In this respect, a high luminescence quantum yield, long excited state lifetime and colour-pure emission are of great advantage. Metal-centred lanthanide luminescence, e.g., of europium (Eu³⁺), addresses these points ideally. In general, lanthanides show luminescence with extremely long lifetimes in the millisecond time scale and almost unprecedented colour purity, e.g., red emission in case of Eu³⁺.^{6–8}

Major drawbacks of lanthanides are their low extinction coefficients and the efficient luminescence quenching by OH oscillators, e.g., water, via non-radiative pathways.⁶ These complications can be avoided by using an appropriate organic chromophore as an antenna system, which is able to transfer its photonic energy to an attached lanthanide ion and to protect it from quenching influence of the chemical surrounding.⁹ Recently, a molecular logic gate with inhibit (INH) function based on long-lived terbium luminescence has been realised. Input signals were oxygen (or better its absence) and protons.^{2,10} In the present work we wish to report an INH logic gate based on europium luminescence as output signal, and oxygen and a threshold europium concentration as inputs. To the best of our knowledge this is the first system for which an oxygen-dependent europium luminescence has been reported.

We have been using the amino-substituted 1,8-naphthalimide derivative **1** as an antenna system for the sensitisation of europium luminescence (Chart 1). **1** was synthesised according

to a literature procedure.¹¹ The attached amino group fulfils the role of a coordinative lanthanide binding site. The advantages of 1,8-naphthalimide as parent chromophore are obvious, namely, a reasonable high extinction coefficient (11900 M^{−1} cm^{−1} in acetonitrile at 332 nm for 1,8-naphthalimide; this work) and an efficient intersystem crossing to the π,π^* lowest excited triplet ($\Phi_{ISC} = 0.95$),¹² which is involved in the energy transfer to europium. From the standpoint of thermodynamics, the latter process should be allowed, since the excited triplet state of 1,8-naphthalimide (E_T ca. 18 500 cm^{−1})¹³ lies 1000 cm^{−1} higher than the emissive ⁵D₀ state of Eu³⁺ (E_1 ca. 17 500 cm^{−1}).⁷ On the other hand, the small energy gap between antenna excited triplet state and emissive ⁵D₀ state of Eu³⁺ suggests that thermally activated back energy transfer is possible, which results in a competition between sensitisation of europium and oxygen quenching of the triplet-excited antenna.^{2,14}

The 1,8-naphthalimide derivative **1**, which we used in this work, is substituted with a *N,N*-dimethylamino group separated by a propyl spacer. It is well-known that both, the excited singlet and triplet state of 1,8-naphthalimide, are efficiently quenched by a thermodynamically allowed photoinduced electron transfer from an amino group (ΔG_{et} ca. −1.4 eV for the singlet state and ca. −0.2 eV for the triplet state; calculated for triethylamine as model amine).^{11,13,15} It has been shown earlier that blocking of the amine lone pair by addition of metal cations or protons leads to a decrease of the electron donor strength of the amino group, which results in a 'switch-on' of 1,8-naphthalimide fluorescence.^{11,15} This fact has been used for the construction of chemosensors, e.g., for copper(II), nickel(II) or protons.

Upon titration of acetonitrile solutions of **1** (0.05 M tetra-*n*-butylammonium perchlorate to maintain a constant ionic strength) with Eu³⁺ a similar fluorescence enhancement has been observed (cf. Fig. 1). At ca. 0.5 equivalents of Eu³⁺, the fluorescence of the 1,8-naphthalimide chromophore ($\lambda_{f,max} = 382$ nm) starts to level off, which indicates the formation of a 1:2 complex EuL₂ (L = **1**). The fluorescence enhancement factor at this point is 3.5. A fitting of the fluorescence titration curve with the program SPECFIT/32 revealed the formation of the 1:2 complex EuL₂ and the 1:1 complex EuL. The complex formation constants are $\log \beta_2 = 11.8 \pm 0.2$ and $\log \beta_1 = 6.3 \pm 0.2$, respectively. Speciation analysis yielded that at a ratio [Eu³⁺]/[**1**] = 1:2 ca. 60% of all complexes are present as EuL₂, while on the other hand, at a ratio of 1:1 mainly (ca. 75%) EuL is formed.[†] Additionally, the formation of both complexes EuL₂ and EuL was corroborated by a Job plot, which showed a maximum at ca. 0.3 and a weaker shoulder at ca. 0.5.

The fluorescence enhancement of the 1,8-naphthalimide chromophore in presence of Eu³⁺ indicates that the lanthanide is able to activate the excited singlet state of the antenna chromophore by blocking of electron transfer from the amino

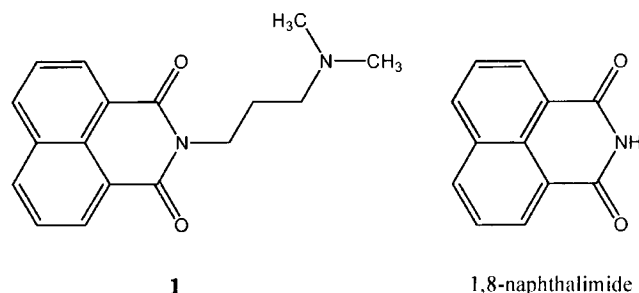


Chart 1

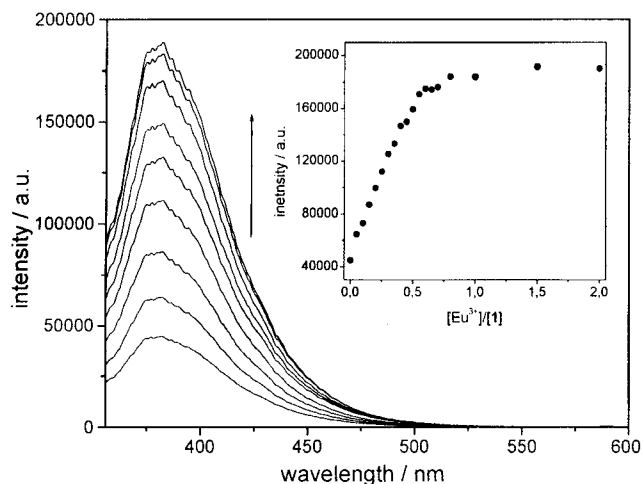


Fig. 1 Fluorescence titration of **1** (20 μM) with Eu^{3+} in acetonitrile. The inset shows the fluorescence intensity at 382 nm in dependence on equivalents of added Eu^{3+} .

group. The same observation was made for the excited triplet state of **1** (*cf.* Fig. 2). Without europium no triplet–triplet absorption spectrum of **1** was detected by laser flash photolysis in degassed acetonitrile. Only upon addition of Eu^{3+} a typical transient spectrum of the long-lived excited triplet state of the 1,8-naphthalimide chromophore (τ_T *ca.* 13 μs ; *cf.* inset Fig. 2) with bands at 370, 440, and 470 nm was observed.¹² The negative signal at 330 nm is caused by ground state bleaching of the chromophore. A titration of **1** with europium, observing the amplitude of triplet–triplet absorption signal immediately after the laser flash, yielded a similar curve like for the case of fluorescence (see above). Furthermore, for up to 15 equivalents of europium, the titration curve of the triplet state showed a constant plateau, which clearly demonstrates that the excited singlet state of the 1,8-naphthalimide chromophore is not quenched by europium.

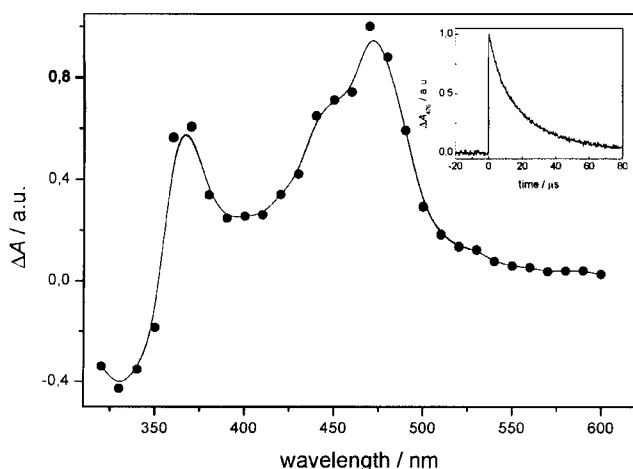


Fig. 2 Triplet–triplet absorption spectrum of **1** in a mixture with 1 equivalent of Eu^{3+} in acetonitrile at $\lambda_{\text{exc}} = 308$ nm (800 ns after laser flash). The inset shows the corresponding decay at $\lambda_{\text{obs}} = 470$ nm.

Now we were interested, whether the excited triplet antenna would be able to transfer photonic energy to the coordinated europium. However, for ratios of $[\text{Eu}^{3+}]/[\textbf{1}] \leq 0.5$ we failed to detect any europium luminescence in de-oxygenated solutions (*cf.* Fig. 3). Only upon further addition of Eu^{3+} its typical luminescence spectrum with bands at 577, 590, 614, 656, and 706 nm was observed (*cf.* Fig. 4).[‡] These bands have been assigned to $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j = 0, 1, 2, 3, 4$) transitions, respectively.^{6,7,16} The $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transition at 614 nm is most intense and responsible for the red colour luminescence. Thus, based on these observations, it seems that only EuL is able to undergo energy transfer from the antenna to the metal.[§]

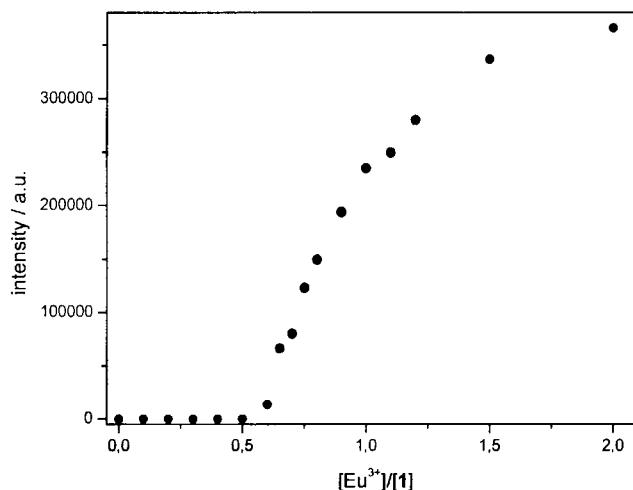


Fig. 3 Titration of **1** (20 μM) with Eu^{3+} in de-oxygenated acetonitrile. The luminescence of europium was observed at 614 nm.

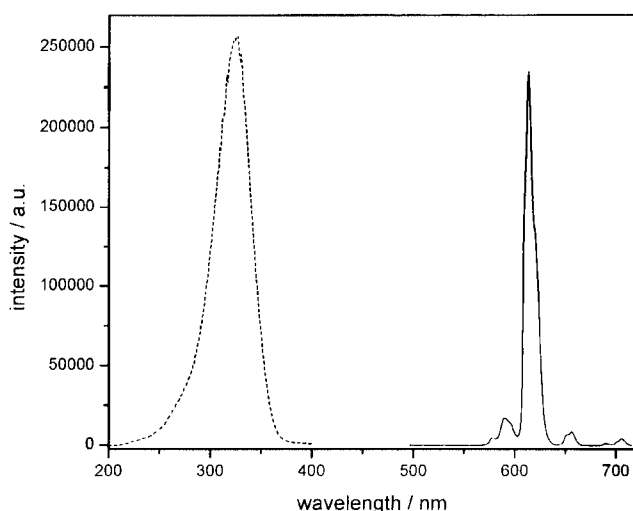


Fig. 4 Luminescence spectrum (full line) of europium at $\lambda_{\text{exc}} = 332$ nm and excitation spectrum (dashed line) at $\lambda_{\text{obs}} = 614$ nm.

The excitation spectrum (monitoring the band at 614 nm) possesses a maximum at 325 nm, very similar to the absorption spectrum of **1** (*cf.* Fig. 4). This supports unambiguously that energy transfer from the antenna is responsible for the population of the emissive $^5\text{D}_0$ state of europium. Albeit very weak in air-equilibrated solution, the luminescence of Eu^{3+} was enhanced by a factor of 140 in de-oxygenated solution. This behaviour is in line with the small energy gap (ΔE *ca.* 1000 cm^{-1}) between antenna triplet state and emissive $^5\text{D}_0$ state of europium, which favours back energy transfer (see above).^{2,14} In Fig. 5 photographs, representative for the discussed photophysical properties of the system, are shown. The left

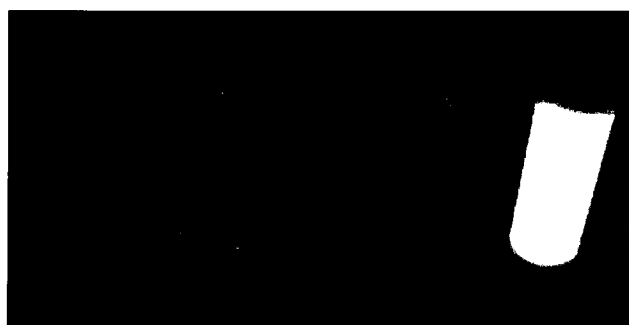
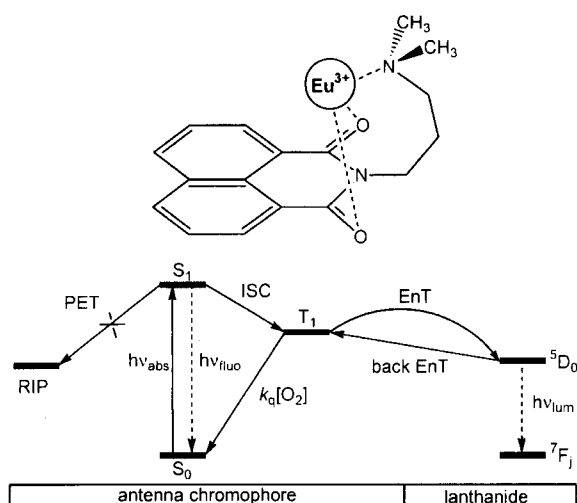


Fig. 5 From left to right: photographs of the luminescence of (a) **1** without added Eu^{3+} , (b) **1** with 1 equivalent Eu^{3+} , (c) **1** with 0.5 equivalent Eu^{3+} , and (d) **1** with 1 equivalent Eu^{3+} (like b) but de-oxygenated.

solution contains only ligand **1**, which is weakly fluorescent due to intramolecular electron transfer quenching. The two solutions in the middle contain europium in 1:1 and 1:2 [Eu³⁺]/[**1**] ratios, which enhances the blue fluorescence of the 1,8-naphthalimide chromophore. The right solution is as well a 1:1 mixture, but this time degassed, which triggers a 'switch-on' of the red europium luminescence. All photophysical processes, which are relevant for our system, are summarised in Scheme 1.



Scheme 1 Summarised photophysical processes for the system Eu³⁺/**1** (RIP – radical ion pair; PET – photoinduced electron transfer; EnT – energy transfer).

The europium luminescence was further characterised by measurement of the overall quantum yield Φ_{lum} and lifetime τ . The lifetime was determined to 0.99 ± 0.10 ms in a de-oxygenated 1:1 solution. This value is surprisingly high and usually only observed for multidentate ligand systems.^{6,7} We assume that EuL can adopt a conformation, where the lanthanide is efficiently protected from the quenching influence of the chemical surrounding. Possibly, the europium is not only bound to the amine nitrogen, but even coordinated by imide carbonyl oxygen, which brings the antenna closer to the metal, facilitating energy transfer. For steric reasons, such geometry should be favoured in EuL compared to EuL₂, which might explain the mentioned absence of lanthanide luminescence in the latter case. In order to verify the assumption of a higher protection of Eu³⁺ in EuL, we measured the lifetime of europium in a degassed 1:1 solution with parent 1,8-naphthalimide, which acts as antenna without amino binding site. In this case a clearly shorter luminescence lifetime of 0.71 ± 0.07 ms in de-oxygenated acetonitrile was obtained.

The measurement of the overall luminescence quantum yield leads to the same conclusion of a well-protected lanthanide. A value of 0.11 ± 0.03 has been obtained in a solution of **1** with one equivalent of Eu³⁺. It is known, that in europium complexes with strong electron donor ligands, like amino-derived ones, an intra-complex charge transfer (LMCT) process can diminish the luminescence quantum yield considerably.^{6,7,16} Therefore, values around 1–2% are typically observed. The higher quantum yield in our case must be related to a sufficient protection of the metal and to a very efficient energy transfer process.

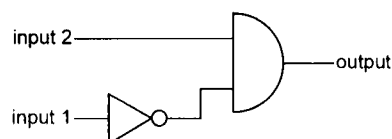
In a control experiment we performed a lifetime titration of EuL (1:1 solution of Eu³⁺ and **1** in acetonitrile) with dimethylsulfoxide (DMSO). DMSO is known to coordinate to lanthanides and to act as a weaker quencher than acetonitrile, which was used as solvent in our studies. However, only a small increase (within 10% error limit) of the luminescence lifetime in presence of DMSO (up to 3 equivalents) was noted. Even with hexa-deuterated d₆-DMSO only a small lifetime increase was

Table 1 Truth table for an INH gate based on Eu³⁺ and **1**

Input 1 (O ₂)	Input 2 (2[Eu ³⁺] > [L])	Output (Eu ³⁺ luminescence)
0	0	0
0	1	1
1	0	0
1	1	0

measured. From the τ values obtained, we can estimate an upper limit for the quenching rate constant k_q of DMSO ($k_q = 1/\tau_{DMSO} - 1/\tau_{d_6-DMSO}$): $k_q \leq 100$ s⁻¹. Similar constants have been observed for other lanthanide complexes, which accommodate 1–2 solvent molecules around the metal.¹⁷

Based on the photophysical characterisation of our system (Eu³⁺/**1**), we suggest its use as a two-input molecular logic gate. One input information is constituted by the presence or absence of oxygen (input 1). The other one is identified as europium concentration above a threshold level defined by $2[Eu^{3+}] > [L]$ (input 2). Here it is important to note, that not europium itself, which is an essential component of our system, but its concentration in relation to the antenna is defined as input. The red luminescence of europium can only be observed if oxygen is excluded and the Eu³⁺ concentration surpasses the threshold (cf. Fig. 5). This leads to a truth table characteristic for an inhibit (INH) function (Table 1).^{2,3,5} INH gates work basically as AND gates, where one of the input information is inverted through a NOT function (Scheme 2).



Scheme 2 Combinational logic scheme of an inhibit (INH) gate.

Additionally, the precondition of surpassing a certain concentration of europium is significant, since it potentially mimics neural type systems.³ A neuron produces only an output signal if the sum of the input signals rises above a critical limit. This feature is clearly addressed by our system.

In conclusion, we have demonstrated that 1,8-naphthalimide is a suitable antenna chromophore for the sensitisation of intense and long-lived europium luminescence. Due to rather close lying energy levels of excited triplet antenna and luminescent europium state, pronounced oxygen sensitivity was noted. This fact and the dependence of lanthanide luminescence on the metal-to-ligand ratio suggest the use of our system as INH molecular logic gate with threshold functionality. Future work will concentrate on the exploration of bis-naphthalimide and bis-phthalimide systems with polyamine spacers, in order to achieve even higher protection of the lanthanide than in the present system.

Notes and references

† The involvement of 1:3 complexes EuL₃ seems unlikely, since the fluorescence titration data can be satisfactory fitted by invoking only EuL and EuL₂.

‡ The curve in Fig. 3 can be fitted with same complex binding constants as obtained from the fluorescence titration of the 1,8-naphthalimide chromophore (cf. Fig. 1).

§ Noteworthy, upon addition of large excess (>2 equivalents) europium, a dynamic intermolecular quenching ($k_q = 3.0 \times 10^8$ M⁻¹ s⁻¹) of the antenna triplet lifetime was observed in laser flash photolysis. However, at the ratio of 1:1, where most europium is bound as EuL, this effect has no influence.

1 A. P. de Silva, I. M. Dixon, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, P. R. S. Maxwell and T. E. Rice, Integration of logic functions and sequential operation of gates at the molecular-scale, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 1393–1394.

- 2 T. Gunnlaugsson, D. A. Mac Dónaill and D. Parker, Lanthanide macrocyclic quinolyl conjugates as luminescent molecular-level devices, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 12866–12876.
- 3 V. Balzani, A. Credi and M. Venturi, Molecular logic circuits, *Chem. Phys. Chem.*, 2003, **4**, 49–59.
- 4 V. Balzani, Photochemical molecular devices, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2003, **2**, 459–476.
- 5 A. P. de Silva and N. D. McClenaghan, Molecular-scale logic gates, *Chem. Eur. J.*, 2004, **10**, 574–586.
- 6 S. W. Magennis, S. Parsons and Z. Pikramenou, Assembly of hydrophobic shells and shields around lanthanides, *Chem. Eur. J.*, 2002, **8**, 5761–5771.
- 7 S. I. Klink, G. A. Hebbink, I. Grave, P. G. B. Oude Alink, F. C. J. M. van Veggel and M. H. V. Werts, Synergistic complexation of Eu^{3+} by a polydentate ligand and a bidentate antenna to obtain ternary complexes with high luminescence quantum yields, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 3681–3689.
- 8 S. Petoud, S. M. Cohen, J.-C. G. Bünzli and K. N. Raymond, Stable lanthanide luminescence agents highly emissive in aqueous solution: multidentate 2-hydroxyisophthalamide complexes of Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 13324–13325.
- 9 N. Sabbatini, M. Guardigli and J. M. Lehn, Luminescent lanthanide complexes as photochemical supramolecular devices, *Coord. Chem. Rev.*, 1993, **123**, 201–228.
- 10 T. Gunnlaugsson, D. A. Mac Dónaill and D. Parker, Luminescent molecular logic gates: the two-input inhibit (INH) function, *Chem. Commun.*, 2000, 93–94.
- 11 B. Ramachandram, G. Saroja, N. B. Sankaran and A. Samanta, Unusually high fluorescence enhancement of some 1,8-naphthalimide derivatives induced by transition metal salts, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 11824–11832.
- 12 V. Wintgens, P. Valat, J. Kossanyi, L. Biczok, A. Demeter and T. Bérces, Spectroscopic properties of aromatic dicarboximides. Part 1. –N–H and N-methyl-substituted naphthalimides, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1994, **90**, 411–421.
- 13 G. Jones II and S. Kumar, Participation of chromophore pairs in photoinduced intramolecular electron transfer for a naphthalimide spermine conjugate, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2003, **160**, 139–149.
- 14 D. Parker, P. K. Senanayake and J. A. G. Williams, Luminescent sensors for pH, pO_2 , halide and hydroxide ions using phenanthridine as a photosensitizer in macrocyclic europium and terbium complexes, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1998, 2129–2139.
- 15 L. M. Daffy, A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, C. Huber, P. L. M. Lynch, T. Werner and O. S. Wolfbeis, Arenedicarboximide building blocks for fluorescent photoinduced electron transfer pH sensors applicable with different media and communication wavelengths, *Chem. Eur. J.*, 1998, **4**, 1810–1815.
- 16 T. Gunnlaugsson, J. P. Leonard, K. Sénéchal and A. J. Harte, pH Responsive $\text{Eu}(\text{III})$ -phenanthroline supramolecular conjugate: novel “off-on-off” luminescent signaling in the physiological pH range, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 12062–12063.
- 17 S. I. Klink, G. A. Hebbink, I. Grave, F. G. A. Peters, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt and J. W. Hofstra, Near-infrared and visible luminescence from terphenyl-based lanthanide(III) complexes bearing amido and sulfonamido pendant arms, *Eur. J. Org. Chem.*, 2000, 1923–1931.

Chem. Commun., 2006, (Advance Article)

DOI: 10.1039/b600932h

Chem Commun

A molecular tool kit for the variable design of logic operations (*NOR*, *INH*, *EnNOR*)[†]

Communication

Miguel de Sousa^a, Baltazar de Castro^a, Sergio Abad^b, Miguel A. Miranda^b and Uwe Pischel^{*ab}

^aREQUIMTE/Departamento de Química, Universidade do Porto, Rua Campo Alegre, 4169-007, Porto, Portugal. E-mail: upischel@fc.up.pt; Fax: +351 22 608 2959; Tel: +351 22 608 2885

^bInstituto de Tecnología Química, Universidad Politécnica de Valencia, UPV-CSIC, Av. de los Naranjos s/n, E-46022, Valencia, Spain

Received (in Cambridge, UK) 23rd January 2006, Accepted 23rd March 2006

First published on the web 10th April 2006

A simple set of five components was used to design molecular logic gates based on phthalimide-sensitised Tb(III) luminescence, including the first report of an enabled *NOR* (*EnNOR*) gate.

The fluorescence properties of many chromophores are influenced by variations in their chemical environment, *e.g.*, changes of pH, presence of oxygen, addition of metal ions or quenchers.¹ Combinations of these variations can be potentially interpreted in terms of logic operations.^{2–5} Hence, the molecular design of basic logic operations (*AND*, *OR*, *NOT*, *NAND*, *NOR*, *XOR*, *XNOR*) and therefrom derived combinatorial functions like *INHIBIT* and *EnOR* has attracted considerable attention in recent years.^{6–20} We introduce a system which relies on a simple set of five components, capable of mimicking *NOR*, *INHIBIT*, and enabled *NOR* (*EnNOR*) operations based on Tb(III) luminescence as output signal. Noteworthy, the enabled *NOR* operation (*EnNOR*) was not demonstrated before at the molecular level, while *INHIBIT* gates have been reported rather scarcely.^{9,14,15,18–20}

Light emission in form of very long-lived luminescence has the advantage of detecting the output signal in a time-gated manner without the disturbing influence of shorter-lived auto-fluorescence from the sample. In this respect, molecular logic gates with lanthanide luminescence as output signal have been realised before, although much less than with shorter-lived organic fluorophores.^{14,15,18}

However, one major drawback of lanthanides is their poor light absorption ($\epsilon < 1 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). To circumvent this obvious disadvantage organic antenna chromophores are used, which are better light absorbers and whose excited triplet states can photosensitise the luminescence of lanthanides *via* electronic energy transfer (EET).²¹ Recently, we and others have shown that aromatic dicarboximides, *i.e.*, a 1,8-naphthalimide derivative and a dendrimer with appended 2,3-naphthalimide residues, are suitable for this purpose.^{18,22}

In the present work we applied the phthalimide derivative **1** (Chart 1) for the sensitisation of Tb(III) luminescence. Compound **1** was synthesised by condensation of phthalic anhydride with *N,N*-dimethylethylenediamine, akin to an earlier published procedure.²³ As additional structural asset this compound has an amino function, which is attached *via* an alkyl spacer to the imide nitrogen and serves as coordination site for the lanthanide ion. Potentially, the imide carbonyl oxygen atom can

also participate in the binding of lanthanide ions.

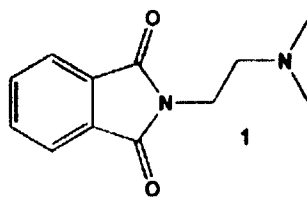


Chart 1

In the absence of lanthanide ions, intramolecular photoinduced electron transfer (PET) quenching of the excited phthalimide chromophore dominates [$\Delta G_{\text{PET}} = -1.19$ and -0.76 eV for the excited singlet (S_1) and triplet state (T_1), respectively, *cf.* ESI†]. Laser-flash photolysis ($\lambda_{\text{exc}} = 308$ nm) of deaerated solutions of **1** in acetonitrile (MeCN) yielded a very weak spectrum shown in Fig. 1. Addition of one equivalent of trifluoroacetic acid led to the observation of a transient absorption with a much stronger maximum at 340 nm, typical for the triplet-triplet absorption of phthalimides (ESI,† Fig. S1).^{24–26} Protonation of the amine causes a switch-off of PET in the excited singlet state S_1 of **1** and leads consequently to an efficient population of the excited triplet state T_1 (e.g., $\Phi_{\text{ISC}} = 0.70$ for *N*-methylphthalimide).²⁵ A similar effect (see Fig. 1) was observed upon addition of Tb(III) triflate to a deaerated solution of **1** in MeCN. This is in agreement with the complexation of the lanthanide ion by the amine nitrogen, akin to the situation for protonation. Furthermore, it should be stressed that the recovery of the phthalimide excited triplet state is a precondition for the occurrence of antenna-to-lanthanide EET (see below). The observation of the amplitude of the triplet-triplet absorption signal at 340 nm as a function of added Tb(III) yielded the curve shown in the inset of Fig. 1 (see also ESI†). Using HYPERQUAD 2003,²⁷ log β values of 5.7, 12.6 and 18.5 ($T = 298$ K, MeCN) were extracted for the complex formation of Tb1, Tb1₂ and Tb1₃, respectively.

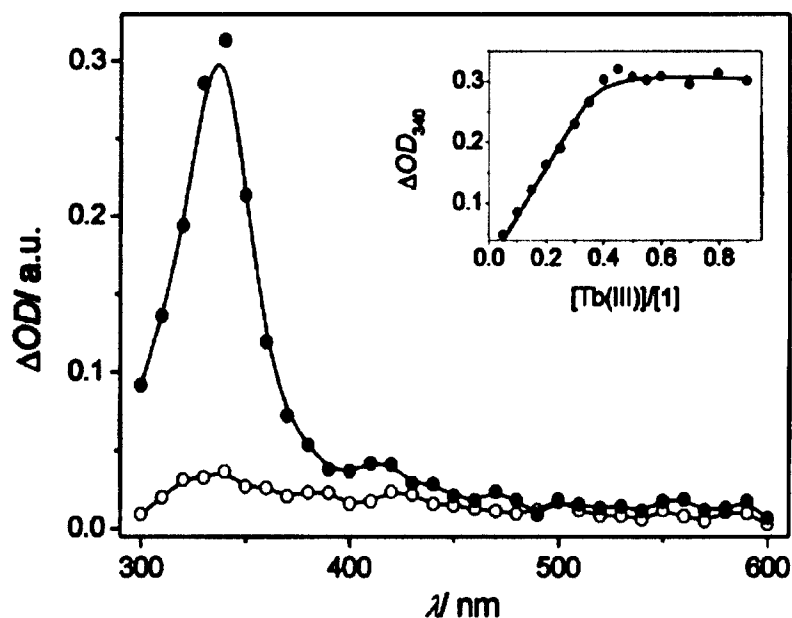


Fig. 1 Transient absorption (deaerated MeCN, $\lambda_{\text{exc}} = 308$ nm, 500 ns after laser flash) of **1** (150 μM) in absence (open circles) and presence (filled circles) of 1 eq. Tb(III). Inset: transient signal at 340 nm as function of the Tb(III) concentration, and the corresponding fit.

Excitation in the phthalimide absorption band ($\lambda_{\text{exc}} = 285$ nm) of a 1:1 mixture of **1** and Tb(III) triflate yielded the typical line-like emission spectrum of Tb(III) with maxima at 486, 544, 587 and

623, which were assigned to $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 6, 5, 4, 3$) transitions, respectively (Fig. 2). The luminescence excitation spectrum ($\lambda_{\text{obs}} = 544$ nm) and absorption spectrum of **1** coincide virtually, which confirms the role of the phthalimide chromophore as energy donor (Fig. 2). The luminescence lifetime was measured as 1.1 ms and the quantum yield was $\Phi_{\text{lum}} = 0.002$ in aerated MeCN solution. However, removal of oxygen by argon-outgassing yielded a five-fold larger quantum yield ($\Phi_{\text{lum}} = 0.01$). Back-EET from the lanthanide to the antenna, as has been often claimed as reason for the oxygen sensitivity of some antenna chromophore-Tb(III) conjugates, does not play any role in this case.^{8,14,15} Simply, the energy gap between the T_1 state of the antenna and the $^5D_4$ state of Tb(III) is too large (2900 cm^{-1}) to account for such a thermally-activated process.[‡] Instead, a slow forward electronic energy transfer is postulated which competes with the oxygen quenching of the phthalimide triplet state. Indeed, the measured rates of both pathways confirm this assumption, with EET ($k_{\text{EET}} = 1.3 \times 10^5\text{ s}^{-1}$) being one order of magnitude slower than oxygen quenching ($k_q[\text{O}_2] = 1.2 \times 10^6\text{ s}^{-1}$).[§] A slow energy transfer ($k_{\text{EET}} = 6 \times 10^4\text{ s}^{-1}$) from phthalimide to Tb(III) has also been reported for phthalimide-containing dendrimers.²⁸

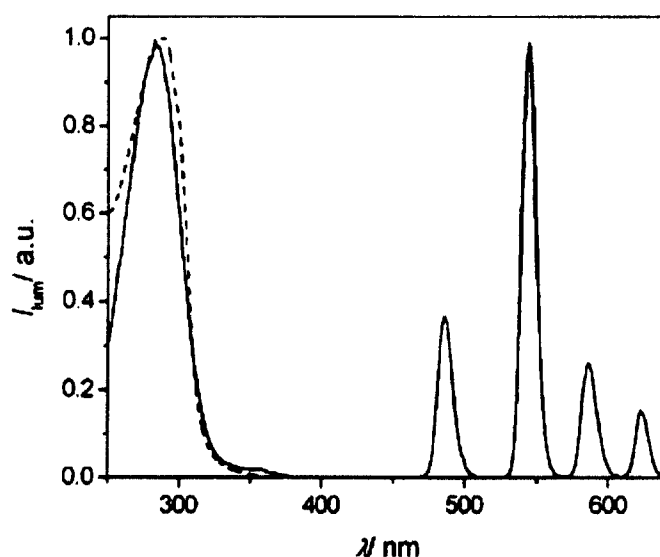


Fig. 2 Normalised luminescence spectrum (right, solid line, $\lambda_{\text{exc}} = 285$ nm) and excitation spectrum (left, solid line, $\lambda_{\text{obs}} = 544$ nm) of a 1:1 mixture of **1** (75 μM) with Tb(III) in MeCN. The dotted line (left) shows the normalised absorption spectrum of **1**.

As shown above for the case of oxygen, the luminescence of lanthanides can be indirectly influenced *via* quenching of the excited triplet state of the antenna chromophore. Presumably, the triplet-excited state of the phthalimide antenna can be quenched *via* intermolecular PET by external addition of electron-donating triethylamine (TEA) to a 1:1 mixture of Tb(III) triflate and **1**. This pathway leads to reduced Tb(III) luminescence, akin to the *intramolecular* PET quenching of lanthanide luminescence, which has been demonstrated earlier.²⁹ A combination of the two influence factors (oxygen and triethylamine) results in a *NOR* operation. In other words, in absence of oxygen and triethylamine the strongest Tb(III) luminescence was observed (ESI,[†] Fig. S3). All other combinations led to weaker signals (<30%). *NOR* gates (and also *NAND* gates) are of potential interest because they are considered as universal gates, which enable the combinatorial creation of all other basic Boolean operations.

It is generally accepted that triflate anions do not coordinate to lanthanide ions.^{30–32} On the other hand, titration of a 1:1 Tb(III) triflate–**1** mixture in MeCN with different inorganic anions led to dramatic luminescence increases for H_2PO_4^- , Cl^- and NO_3^- . The enhancement factors were *ca.* 62 (for 3 eq. H_2PO_4^-) and *ca.* 7 (for 2 eq. Cl^- or 2 eq. NO_3^-). Thus, for H_2PO_4^- a quite large Tb(III)

luminescence quantum yield of $\Phi_{\text{lum}} = 0.13$ (aerated solution) can be extrapolated. However, Br^- and I^- anions showed no luminescence increase. The observed anion effects on Tb(III) luminescence can be rationalised by assuming the removal of solvent molecules or residual water from the coordination sphere of the lanthanide by anion coordination, which diminishes quenching by OH or CH oscillators (for lifetime measurements see ESI,[†] Table S1). This has been extensively studied for related antenna–lanthanide conjugates.^{30–32} Noteworthy, high luminescence quantum yields are usually only observed for lanthanide complexes where the ligand offers efficient shielding from water quenching.^{33,34} For example, for imidodiphosphinate ligands Tb(III) luminescence quantum yields around $\Phi_{\text{lum}} = 0.19$ have been reported.³³ In this respect the observed effect upon addition of H_2PO_4^- is striking and will be further explored for anion sensing purposes.

The combination of oxygen and for instance chloride anions as input signals led to a logic operation characteristic for a two-input *INHIBIT* gate. An *INHIBIT* function is basically an *AND* operation where one input is reversed, *i.e.*, in our case oxygen. In the absence of oxygen and the presence of chloride ions the strongest luminescence signal of phthalimide-sensitised Tb(III) luminescence was observed, while all other combinations of these two inputs led to much weaker signals (<20%; see ESI,[†] Fig. S4).

Finally, all three beforehand discussed inputs, *i.e.*, oxygen, triethylamine, and chloride anions, were applied (Fig. 3). The deduced logic scheme corresponds to a *NOR* function (oxygen and triethylamine as inputs) which is only activated in the presence of the third input (chloride anions). The presence of chloride has the function of a control signal: whenever it is positive (*i.e.*, 1) the *NOR* gate is open (*i.e.*, 1), whenever it is negative (*i.e.*, 0) the *NOR* gate is closed (*i.e.*, 0). This behaviour is typical for an enabled *NOR* (*EnNOR*) gate. Although the enabled *OR* function (*EnOR*) has been demonstrated in one example before,¹⁰ to the best of our knowledge this is the first example of a molecular *EnNOR* gate.

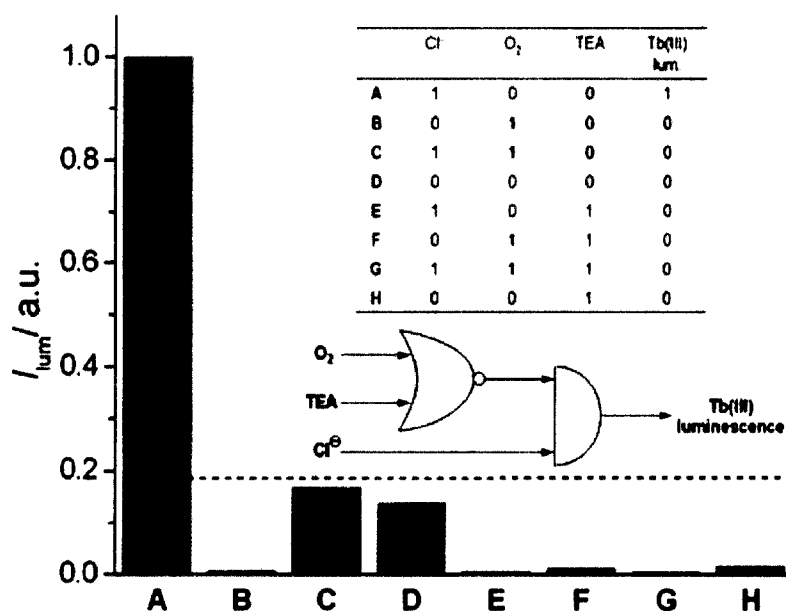


Fig. 3 Normalised Tb(III) luminescence intensities of a 1:1 mixture with **1** (75 μM , MeCN) at $\lambda_{\text{obs}} = 544$ nm with different chemical inputs [Cl^- : 150 μM ; O_2 : 1.9 mM (air-equilibrated); TEA: 75 μM]. The dashed line marks the threshold. The insets show the logic table and the respective symbolic representation of the *EnNOR* function.

In summary, we showed that photophysical engineering of the energy transfer efficiency (*via* intermolecular quenching of the antenna chromophore by oxygen and triethylamine) and lanthanide luminescence (*via* anion-induced removal of solvent molecules from the coordination sphere of the

lanthanide) can lead to several logic gates with different levels of complexity.

We acknowledge financial support by the Fundação para a Ciência e Tecnologia, Lisbon (Grant No. POCI/QUI/58535/2004 for U. P.). Further, we thank Dr C. Baleizão (Instituto Superior Técnico, Lisbon, Portugal) for phosphorescence measurements and Prof. W. M. Nau (International University Bremen, Germany) for making his laser-flash-photolysis-setup available.

Notes and references

- 1 A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher and T. E. Rice, *Chem. Rev.*, 1997, **97**, 1515–1566 [Links].
- 2 F. M. Raymo, *Adv. Mater.*, 2002, **14**, 401–414 [Links].
- 3 V. Balzani, A. Credi and M. Venturi, *ChemPhysChem*, 2003, **4**, 49–59 [Links].
- 4 G. J. Brown, A. P. de Silva and S. Pagliari, *Chem. Commun.*, 2002, 2461–2463 [Links].
- 5 A. P. de Silva and N. D. McClenaghan, *Chem. Eur. J.*, 2004, **10**, 574–586 [Links].
- 6 A. Credi, V. Balzani, S. J. Langford and J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 2679–2681 [Links].
- 7 A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne and C. P. McCoy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 7891–7892 [Links].
- 8 D. Parker and J. A. Gareth Williams, *Chem. Commun.*, 1998, 245–246 [Links].
- 9 A. P. de Silva, I. M. Dixon, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, P. R. S. Maxwell and T. E. Rice, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 1393–1394 [Links].
- 10 A. Roque, F. Pina, S. Alves, R. Ballardini, M. Maestri and V. Balzani, *J. Mater. Chem.*, 1999, **9**, 2265–2269 [Links].
- 11 F. Pina, M. J. Melo, M. Maestri, P. Passaniti and V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 4496–4498 [Links].
- 12 G. McSkimming, J. H. R. Tucker, H. Bouas-Laurent and J.-P. Desvergne, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2000, **39**, 2167–2169 [Links].
- 13 H. T. Baytekin and E. U. Akkaya, *Org. Lett.*, 2000, **2**, 1725–1727 [Links].
- 14 T. Gunnlaugsson, D. A. Mac Dónail and D. Parker, *Chem. Commun.*, 2000, 93–94 [Links].
- 15 T. Gunnlaugsson, D. A. Mac Dónail and D. Parker, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 12866–12876 [Links].
- 16 S. Alves, F. Pina, M. T. Albelda, E. García-España, C. Soriano and S. V. Luis, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2001, 405–412 [Links].
- 17 G. Bergamini, C. Saudan, P. Ceroni, M. Maestri, V. Balzani, M. Gorka, S.-K. Lee, J. van Heyst and F. Vögtle, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 16466–16471 [Links].
- 18 M. de Sousa, M. Kluciar, S. Abad, M. A. Miranda, B. de Castro and U. Pischel, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2004, **3**, 639–642 [Links].
- 19 J.-M. Montenegro, E. Perez-Inestrosa, D. Collado, Y. Vida and R. Suau, *Org. Lett.*, 2004, **6**, 2353–2355 [Links].
- 20 S. Banthia and A. Samanta, *Eur. J. Org. Chem.*, 2005, 4967–4970.
- 21 N. Sabbatini, M. Guardigli and J. M. Lehn, *Coord. Chem. Rev.*, 1993, **123**, 201–228 [Links].
- 22 J. P. Cross, M. Lauz, P. D. Badger and S. Petoud, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 16278–16279.
- 23 J. H. Barlow, R. S. Davidson, A. Lewis and D. R. Russell, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1979, 1103–1109 [Links].
- 24 J. D. Coyle, A. Harriman and G. L. Newport, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1979, 799–802 [Links].
- 25 V. Wintgens, P. Valat, J. Kossanyi, L. Biczok, A. Demeter and T. Bérces, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1994, **90**, 411–421 [Links].

- 26 H. Görner, A. G. Griesbeck, T. Heinrich, W. Kramer and M. Oelgemöller, *Chem. Eur. J.*, 2001, **7**, 1530–1538 [Links].
- 27 L. Alderighi, P. Gans, A. Ienco, D. Peters, A. Sabatini and A. Vacca, *Coord. Chem. Rev.*, 1999, **184**, 311–318 [Links].
- 28 R. C. Howell, S. H. Edwards, A. S. Gajadhar-Plummer, I. A. Kahwa, G. L. McPherson, J. T. Mague, A. J. P. White and D. J. Williams, *Molecules*, 2003, **8**, 565–592.
- 29 A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne and T. E. Rice, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1996, **35**, 2116–2118 [Links].
- 30 M. Montalti, L. Prodi, N. Zaccheroni, L. Charbonnière, L. Douce and R. Ziessel, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 12694–12695 [Links].
- 31 L. J. Charbonnière, R. Ziessel, M. Montalti, L. Prodi, N. Zaccheroni, C. Boehme and G. Wipff, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 7779–7788 [Links].
- 32 T. Yamada, S. Shinoda and H. Tsukube, *Chem. Commun.*, 2002, 1218–1219 [Links].
- 33 S. W. Magennis, S. Parsons and Z. Pikramenou, *Chem. Eur. J.*, 2002, **8**, 5761–5771 [Links].
- 34 N. Chatterton, Y. Bretonnière, J. Pécaut and M. Mazzanti, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, **44**, 7595–7598.

Footnotes

† Electronic supplementary information (ESI) available: Synthesis and characterisation of **1**, experimental details of photophysical measurements. See DOI: 10.1039/b600932h

‡ The measurement of the phosphorescence spectrum of **1** at 77 K in presence of 1 eq. Gd(III), whose energy levels are too high-lying to quench *via* energy transfer, yielded a triplet energy of $E_T = 23\,400\text{ cm}^{-1}$ (ESI, ‡ Fig. S5). The energy of the $^5D_4$ level of Tb(III) was taken as $20\,500\text{ cm}^{-1}$ (*cf.* ref. 8).

§ The rate constant for electronic energy transfer (k_{EET}) from phthalimide to Tb(III) was calculated with $k_{\text{EET}} = 1/\tau_{\text{obs}} - 1/\tau_0$ (with $\tau_{\text{obs}} = 2.4\text{ }\mu\text{s}$ in presence of 1 eq. Tb(III) and $\tau_0 = 3.5\text{ }\mu\text{s}$ in presence of 1 eq. H^+). The bimolecular oxygen quenching constant ($k_q = 6.3 \times 10^8\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$) of the triplet state of **1** in presence of 1 eq. Tb(III) was determined *via* lifetime measurements with laser-flash-photolysis (ESI, ‡ Fig. S6). The pseudo-unimolecular rate constant was calculated with $[\text{O}_2] = 1.9\text{ mM}$ (air-equilibrated MeCN solution).
