



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

LUCAS FONSECA BEZERRA

**DIPIRIDOQUINOXALINOFENAZINA: SÍNTESE E ESTUDO DAS
PROPRIEDADES REDOX, FOTOQUÍMICAS E CROMÁTICAS**

FORTALEZA

2024

LUCAS FONSECA BEZERRA

DIPIRIDOQUINOXALINOFENAZINA: SÍNTESE E ESTUDO DAS PROPRIEDADES
REDOX, FOTOQUÍMICAS E CROMÁTICAS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de doutor em Química. Área de concentração: Química Inorgânica.

Orientadora: Prof. Dr. Izaura Cirino Nogueira Diógenes.

Coorientadora: Prof. Dr. Idalina Maria Moreira de Carvalho

FORTALEZA

2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

-
- B469d Bezerra, Lucas Fonseca.
Dipiridoquinoxalino-fenazina: Síntese e estudo das propriedades redox, fotoquímicas e cromáticas / Lucas Fonseca Bezerra. – 2024.
154 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2024.
Orientação: Profa. Dra. Izaura Cirino Nogueira Diógenes.
Coorientação: Prof. Me. Idalina Maria Moreira de Carvalho.
1. azaacenos. 2. fenazina. 3. fotoquímica. 4. halocromismo. 5. metalocromismo. I. Título.
CDD 540
-

LUCAS FONSECA BEZERRA

DIPIRIDOQUINOXALINOFENAZINA: SÍNTESE E ESTUDO DAS PROPRIEDADES
REDOX, FOTOQUÍMICAS E CROMÁTICAS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de doutor em Química. Área de concentração: Química Inorgânica.

Aprovada em: 08/11/2024

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dra. Izaura Cirino Nogueira Diógenes (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Dieric Dos Santos de Abreu
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dra. Idalina Maria Moreira de Carvalho
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Fábio da Silva Miranda
Universidade Federal Fluminense (UFF)

Prof. Dra. Rose Maria Carlos
Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida e a possibilidade de contemplar um pouquinho desse intrigante universo através da química, o que para mim é a realização de um sonho.

À Universidade Federal do Ceará, por ter sido a minha casa durante vários anos e por ofertar educação superior de excelência a milhares de jovens que almejam o sucesso através da capacitação profissional.

Ao Grupo de Bioinorgânica, onde me desenvolvi enormemente como estudante e pesquisador, e que já completa 30 anos de existência produzindo pesquisas científicas relevantes em diversos temas e contribuindo com a formação profissional de vários mestres e doutores que tem formado.

Ao CNPq pela bolsa de doutorado, fundamental para minha permanência no Programa de Pós-graduação em Química da UFC e as demais agências de fomento CAPES e FUNCAP, que muito contribuem para o financiamento das pesquisas desenvolvidas em nosso grupo de pesquisa.

À professora Izaura Diógenes, que me recebeu ainda no final da graduação e me orientou durante toda a longa jornada até aqui, por quem tenho muita admiração, tanto pelo trabalho contínuo, desenvolvido com excelência no ensino e na pesquisa, quanto, sobretudo, pelo seu lado humano e ético.

À professora Idalina Moreira, coorientadora deste trabalho e que sempre me inspirou com as discussões na área de fotoquímica, que muito contribuíram para essa e outras pesquisas que já desenvolvi.

Ao professor Tércio Paulo que contribuiu com a execução dos cálculos teóricos utilizando o poder computacional do CENAPAD-UFC, ao qual também agradeço; ao Dr. Florêncio Gouveia Jr. que contribuiu com a aquisição dos dados de espectrometria de massa. Ambas as contribuições indispensáveis a este estudo; ao aluno Mário Sanches, que na reta final dessa pesquisa me auxiliou na execução dos experimentos de geração fotoquímica de oxigênio singleto.

Ao CENAUREMN, onde adquiri experiência na condução de experimentos de Ressonância Magnética Nuclear e obtive os dados desta tese.

Aos colegas Monilson Pinheiro e Gabriel Alencar que em diversos momentos contribuíram indiretamente para esta tese, e pelos bons momentos dentro e fora da UFC. E, por fim, aos demais colegas do Grupo de Bioinorgânica pela contínua troca mútua e pelas celebrações de resultados que nos envolvem em um ambiente de cooperação e fraternidade.

RESUMO

Os azaacenos constituem uma classe de compostos que têm despertado grande interesse científico, principalmente devido à sua aplicabilidade como semicondutores orgânicos no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos, além de propriedades notáveis, como processos redox reversíveis, solvatocromismo, metalocromismo e halocromismo. Este trabalho descreve a síntese de um novo membro dessa classe, composto dipiridoquinoxalino-fenazina (dpqpz), produzido por uma reação de condensação entre 1,10-fenantrolina-5,6-diona e 2,3-diaminofenazina. O material foi purificado e caracterizado através de várias técnicas de análise instrumental. Estudos subsequentes visaram elucidar os aspectos químicos e físico-químicos do composto dpqpz. Observou-se que o dpqpz sofre uma redução de dois elétrons com aceitação simultânea de dois prótons em um potencial de $-0,17$ V, resultando na formação da espécie protonada (dhdpqpz). Esta redução foi monitorada por espectroeletrólise e por via química usando agentes redox brandos. Em potenciais mais redutores ou na presença de agentes químicos fortemente redutores, a espécie radicalar [dhdpqpz \cdot]- foi gerada. Esta espécie apresentou bandas de absorção na região do infravermelho próximo (máximos em 794 e 894 nm), as quais foram investigadas por TD-DFT para suportar as atribuições. O aspecto fotoquímico foi avaliado, demonstrando a reação de redução induzida por luz em meio etanólico e sua reversibilidade por reoxidação ao composto original pelo oxigênio atmosférico, destacando o potencial do sistema para fotoarmazenamento de energia. O estudo fotoquímico revelou que somente sua forma reduzida (dhdpqpz) apresenta fluorescência (Φ_f variando de 0,02 a 0,31 a depender do solvente). Isso constitui uma propriedade útil para aplicação do composto como sensor redox fluorescente. A ausência de fluorescência para odpqpz foi atribuída a um forte cruzamento intersistema no estado excitado que leva a formação do estado tripleto e consequente produção de oxigênio singlete em meios apróticos. Outros aspectos explorados no trabalho foram o halocromismo e o metalocromismo. O primeiro demonstrou que o composto dpqpz e sua forma reduzida tem sua coloração alterada significativamente em concentrações de ácido superior a $1,7$ mol L $^{-1}$ em decorrência da protonação de seus nitrogênios sp^2 . O segundo estudo indicou que suas bandas de absorção nas regiões do UV-Vis também são sensíveis a presença de metais. Mais destacadamente para a espécie reduzida (dhdpqpz), que produziu alterações visuais de cor com vários metais e uma delas sendo específica para a prata, o que faz dele um potencial sensor colorimétrico para esse metal.

Palavras-chave: azaacenos; fenazina; fotoquímica; halocromismo; metalocromismo.

ABSTRACT

Azaacenes constitute a class of compounds that have attracted considerable scientific interest, mainly due to their applicability as organic semiconductors in the development of electronic devices, as well as to their remarkable properties, such as reversible redox processes, solvatochromism, metallochromism, and halochromism. This work describes the synthesis of a new member of this class, the dipyridoquinoxalinophenazine compound (dpqpz), obtained through a condensation reaction between 1,10-phenanthroline-5,6-dione and 2,3-diaminophenazine. The material was purified and characterized using several instrumental analytical techniques. Subsequent studies aimed to elucidate the chemical and physicochemical aspects of the dpqpz compound. It was observed that dpqpz undergoes a two-electron reduction with simultaneous acceptance of two protons at a potential of -0.17 V, resulting in the formation of the protonated species (dhdpqpz). This reduction was monitored by spectroelectrochemistry and by chemical methods using mild redox agents. At more reducing potentials or in the presence of stronger reducing agents, the radical species $[\text{dhdpqpz}^\bullet]^-$ was generated. This species exhibited absorption bands in the near-infrared region (maxima at 794 and 894 nm), which were investigated by TD-DFT calculations to support the assignments. The photochemical aspect was evaluated, demonstrating a light-induced reduction reaction in ethanolic medium and its reversibility by reoxidation to the original compound by atmospheric oxygen, highlighting the potential of this system for energy photo-storage. The photochemical study revealed that only its reduced form (dhdpqpz) exhibits fluorescence (Φ_f ranging from 0.02 to 0.31 depending on the solvent). This constitutes a useful property for the application of the compound as a fluorescent redox sensor. The absence of fluorescence for odpqpz was attributed to strong intersystem crossing in the excited state, leading to the formation of the triplet state and consequent generation of singlet oxygen in aprotic media. Other aspects explored in this work were halochromism and metallochromism. The former demonstrated that dpqpz and its reduced form undergo significant color changes at acid concentrations higher than 1.7 mol L^{-1} as a result of protonation of their sp^2 nitrogen atoms. The latter study indicated that their absorption bands in the UV-Vis regions are also sensitive to the presence of metals. Most notably, the reduced species (dhdpqpz) showed visible color changes with several metals, one of which was specific to silver, making it a potential colorimetric sensor for this metal.

Keywords: azaacenes; phenazine; photochemistry; halochromism; metallochromism.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 -	Ilustração dos orbitais de fronteira em um sistema de moléculas π -conjugadas em configuração cofacial, mostrando as bandas de valência e de condução.....	22
Figura 2 -	Representação de estruturas de ressonâncias da molécula de fenantreno.....	24
Figura 3 -	Estruturas de ressonância da molécula de antraceno com destaque para os sextetos aromáticos seguidas da representação indicativa de sexteto de elétrons migrantes.....	25
Figura 4 -	Espectros de absorção eletrônica nas regiões do UV-Vis para as moléculas de naftaleno (linha preta), antraceno (linha vermelha) e tetraceno (linha azul).....	26
Figura 5 -	Gráfico de valores de <i>gap</i> de energia de excitação óptica em função do número de anéis em uma série de acenos.....	27
Figura 6 -	Representação das estruturas dos ligantes aromáticos nitrogenados dpq (dipiridoquinoxalina), dppz (dipiridofenazina) e dppn (benzodipiridofenazina).....	31
Figura 7 -	Esquema simplificado mostrando três reações de condensação entre a molécula de o-fenilenodiamina e os compostos piridina-2-carboxaldeído (1), 2-acetilpiridina (2) e 1,10-fenantrolina-5,6-diona (3) para a obtenção dos ligantes 2-(2-piridil) benzimidazol, 2-(piridina-2-il)quinoxalina e dipirido[3,2-a:2',3'-c]fenazina, respectivamente.....	33
Figura 8 -	Representação da reação química de obtenção do composto dpqpz.....	38
Figura 9 -	Imagem do balão reacional em diferentes momentos: a) início da síntese e b) final da síntese.....	38
Figura 10-	Espectros de absorção eletrônica nas regiões do UV-Vis em etanol para os compostos fenantrolina-5,6-diona (linha preta), 2,3-diaminofenazina (linha azul) e dpqpz (linha vermelha) em etanol.....	41
Figura 11 -	Espectros de RMN ¹ H a 500 MHz dos compostos (a) fenantrolina-5,6-diona e (b) dpqpz, ambos em CDCl ₃	42

Figura 12 -	Valores de referência de constantes de acoplamento (J) ^1H - ^1H para anéis aromáticos de piridina e benzeno.....	43
Figura 13 -	Espectro de RMN COSY ^1H - ^1H para o composto dpqpz em CDCl_3 a 500 MHz com destaque para as correlações observadas.....	44
Figura 14 -	Espectro de RMN de ^{13}C a 125 MHz para o composto dpqpz em CDCl_3 ...	45
Figura 15 -	Espectro de RMN bidimensional HSQC (^{13}C - ^1H) para o composto dpqpz em CDCl_3 com o assinalamento das correlações observadas.....	46
Figura 16 -	Espectro de massas obtido para o composto dpqpz em acetonitrila operando no modo positivo ESI(+)-MS a um fluxo de 300 $\mu\text{L}/\text{min}$, onde são apresentadas as estruturas atribuídas aos picos de maior relevância....	47
Figura 17 -	Curvas de variação percentual de massa (linha preta) e primeira derivada (linha azul), em função da temperatura de aquecimento, obtidas para uma amostra do composto dpqpz aquecida em uma rampa de 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ sob atmosfera de argônio.....	48
Figura 18 -	Esquema simplificado do equilíbrio redox das estruturas oxidada e reduzida da molécula 6,13-dihidrodibenzofenazina em meio contendo cloranil. Os sextetos de elétrons π estão destacados em azul nas estruturas.....	51
Figura 19 -	Esquema simplificado do funcionamento de uma bateria de fluxo redox onde as setas pretas indicam o fluxo dos eletrólitos e a seta verde, o fluxo de elétrons.....	53
Figura 20 -	Representação de reações de redução para compostos derivados de fenazina em meios aprótico (1) e prótico (2)	54
Figura 21 -	Ilustração da formação do par elétron-buraco nos orbitais de fronteira mediante excitação óptica.....	57
Figura 22 -	Fotografia da cubeta utilizado nos experimentos de espectroeletróquímica.....	59
Figura 23 -	a) Espectros de absorção eletrônica nas regiões do UV-Vis teórico (linha vermelha pontilhada) e experimental (linha preta sólida) obtidos para as estruturas otimizadas I (a), IIa (b) e IIb (c) do composto dpqpz em etanol. O anel que experimenta redução encontra-se destacado com um quadrado tracejado em vermelho.....	61

Figura 24 -	Comparação entre as formas quinóide e benzóide para o produto da redução de 2 elétrons/2prótons do composto dpqpz. As cores vermelha e azul destacam, respectivamente, os hidrogênios adicionados e os sextetos aromáticos, segundo a regra de Clar.....	62
Figura 25 -	Comparação entre as estruturas IIa e IIb propostas para o produto de redução do composto dpqpz e utilizadas no cálculo teórico de TD-DFT. Em vermelho, estão destacados os hidrogênios adicionados e em azul os sextetos aromáticos, segundo a regra de Clar.....	62
Figura 26 -	a) Isosuperfícies de distribuição de elétron-buraco, b) representação das funções C_{hole} e C_{ele} e c) densidade de momento de dipolo de transição para os compostos dpqpz e dhdpqpz.....	64
Figura 27 -	Reação de redução de dois elétrons acoplada com dois prótons para o composto dpqpz.....	68
Figura 28 -	Espectros de absorção eletrônica nas regiões do UV-Vis do composto dpqpz (2×10^{-5} mol L ⁻¹) em etanol antes (linha preta) e após (linha vermelha) a adição de 10 µL de uma solução 3×10^{-2} mol L ⁻¹ de ácido ascórbico.....	68
Figura 29 -	Espectros de absorção eletrônica nas regiões do UV-Vis de uma solução de dpqpz 1×10^{-5} mol L ⁻¹ em etanol antes (linha preta) e após (linhas vermelha e azul) a adição de uma solução 50 mmol L ⁻¹ de borohidreto de sódio com concentração. A inserção mostra uma ampliação da faixa de 600 a 1000 nm.....	69
Figura 30 -	Espectros de absorção eletrônica nas regiões do UV-Vis do composto dpqpz em solução desaerada de DMF obtidos durante os primeiros 80 s (a) e de 80 a 2000 s (b) após a adição de NaBH ₄ (5x em excesso). Inserção: gráfico cinético de monitoramento da intensidade das bandas em 527 e 894 nm. Linhas preta e vermelha em (a) correspondem, respectivamente, ao primeiro e último espectro. Linhas vermelha e azul em (b) correspondem, respectivamente, ao primeiro e último espectro. As linhas cinzas em (a) e (b) referem-se a espectros obtidos em tempos intermediários.....	71
Figura 31 -	a) Vistas superior e lateral para a estrutura reduzida de 3 elétrons derivada do composto dpqpz; b) espectro teórico de absorção eletrônica	72

	nas regiões do UV-Vis do composto dpqpz em etanol após redução de três elétrons. Inserção: ampliação da região de 600 a 1500 nm.....	
Figura 32 -	Voltamograma cíclico do eletrodo de carbono vítreo a $0,1 \text{ V s}^{-1}$ em DMF seco contendo PTBA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e dpqpz. A seta indica o sentido da varredura.....	74
Figura 33 -	Espectros diferenciais de absorção eletrônica nas regiões do UV-Vis coletados durante aplicação de potencial em a) $+0,4 \text{ V}$, b) $-0,3 \text{ V}$, c) $-0,6 \text{ V}$ e d) circuito aberto medido imediatamente após a aplicação de $-0,6 \text{ V}$. Solução: DMF contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de PTBA e $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de dhdpqpz.....	75
Figura 34 -	Esquema de interconversão entre as estruturas dos produtos das reações de redução química/eletroquímica do composto dpqpz. Os prótons adicionados em cada etapa estão destacados em vermelho.....	76
Figura 35 -	Esquema da reação de fotorredução do composto dppz.....	80
Figura 36 -	Representação estrutural dos compostos tatpp α e tatpp β	81
Figura 37 -	Reação de oxidação do composto DPBF por oxigênio singlete.....	82
Figura 38 -	Espectros de absorção eletrônica nas regiões do UV-Vis de uma solução $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de dpqpz em etanol após a adição de TEA no escuro. As linhas preta e vermelha indicam os espectros inicial e final (após 7 min de adição de TEA), respectivamente.....	89
Figura 39 -	Espectros de absorção nas regiões do UV-Vis obtidos durante a irradiação com luz azul ($\lambda = 460 \text{ nm}$) de uma solução $4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de dpqpz saturada com argônio em a) etanol puro e b) solução acidificada com $50 \mu\text{L}$ de uma solução $0,24 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl. Inserções: fotografias das cubetas mostrando as mudanças de cor antes e após a fotorredução do composto dpqpz.....	90
Figura 40 -	Espectros de absorção nas regiões do UV-Vis obtidos para uma solução $3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de dpqpz em etanol na seguinte sequência: (a) sob irradiação, (b) exposição a oxigênio atmosférico (sem irradiação) e (c) sob irradiação. Os gráficos de (e) a (f) apresentam a tendência temporal das intensidades das bandas em 450 nm (■) e 530 nm (●) observadas, respectivamente, nos espectros de (a) a (c). As irradiações foram feitas com luz azul ($\lambda = 460 \text{ nm}$).....	91

Figura 41 -	Espectros de emissão ($\lambda_{exc} = 530 \text{ nm}$) de uma solução de etanol saturada com argônio contendo $4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de dpqpz em temperatura ambiente durante a fotorredução. Inserção: cubeta contendo a solução de trabalho sob excitação a 530 nm.....	92
Figura 42 -	Espectros de emissão do composto dhdpqpz (curva em vermelho) e dos compostos de partida usados na síntese da molécula de dpqpz (curva em preto para 1,10-fenantrolina-5,6-diona e em verde para 2,3-diaminofenazina) em etanol com concentrações de $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Espectros com intensidades normalizadas pelos próprios máximos de emissão.....	93
Figura 43 -	Diagramas de Jablonski propostos para os compostos dpqpz (esquerda) e dhdpqpz (direita). As setas azuis, vermelhas e verdes indicam, respectivamente, excitação eletrônica, decaimento radiativo e processo fotoquímico. A seta cinza indica o Crusamento Intersistema (CIS).....	94
Figura 44 -	Espectros de emissão de soluções $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de DPBF em acetonitrila em diferentes tempos de irradiação com luz azul a temperatura ambiente nas seguintes condições: a) na ausência de fotossensibilizador (experimento controle), b) presença de dpqpz e c) presença do padrão $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Em d) curvas cinéticas construídas a partir das leituras em triplicata, onde cada ponto apresenta uma barra de desvio padrão.....	96
Figura 45 -	a) Espectros de emissão com intensidade normalizada do composto dhdpqpz em diversos solventes a temperatura ambiente. b) Espectros de excitação (linha preta) e emissão (linha vermelha) em éter etílico e metanol.....	100
Figura 46 -	Diagrama de Jablonski indicando a contribuição da relaxação dielétrica do solvente para a diminuição do comprimento de onda de emissão por fluorescência em relação ao de absorção.....	100
Figura 47 -	Espectros de absorção nas regiões do UV-Vis do composto dhdpqpz em diferentes solventes. As soluções foram preparadas a partir da redução <i>in situ</i> de uma solução $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ do composto dpqpz contendo ácido ascórbico em excesso de 5x.....	102

Figura 48 -	Gráficos do deslocamento de Stokes versus polarizabilidade de orientação Δf em a) e parâmetro E_T^N em b) com os respectivos ajustes lineares separando solventes próticos (●) e apróticos (■). No gráfico ilustrado em b), DMF e DMSO foram incluídos no ajuste linear com os demais solventes próticos.....	104
Figura 49 -	a) Gráfico da relação entre $1/\Phi_f$ com o parâmetro de polaridade de Reichardt, E_T^N , para cada solvente. b) Relação entre os valores de Φ_f e pK_a dos solventes alcoólicos	106
Figura 50 -	Esquema dos eventos de protonação do composto BBQI-T e suas alterações de coloração simbolizadas pelos retângulos coloridos acima de cada estrutura contendo o comprimento de onda máximo de absorção no espectro de absorção eletrônico nas regiões do UV-Vis.....	110
Figura 51 -	Ilustração simplificada do esquema de detecção dos íons metálicos Ag^+ e Hg^{2+} por uma sonda fluorescente derivada de imidazofenazina.....	111
Figura 52 -	Volume de publicações por ano associadas à pesquisa do termo “Colorimetric detection of Silver ions”. A pesquisa não considerou o ano de 2024 ainda em curso na data de escrita deste documento.....	112
Figura 53 -	Aparato experimental para titulação ácida do composto dpqpz.....	114
Figura 54 -	Titulação espectrofotométrica de uma solução $8,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de dpqpz em DMF:H ₂ O (5:95) na faixa de pH de 11 a 4 em a) e na faixa de pH de 4 a 1 em b). As inserções mostram as curvas de pH vs absorbância em 310 nm.....	118
Figura 55 -	Curvas de titulação obtidas para o composto dpqpz em meio de solução de NaOH em água/DMF (5%) com adições de HCl. Região da primeira protonação em a) e da segunda protonação em b). Os respectivos ajustes sigmoidais estão representados pela curva sólida em vermelho e a primeira derivada, pela curva pontilhada em azul.....	118
Figura 56 -	Espectros de absorção nas regiões do UV-Vis de uma solução $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de dpqpz em NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (linha preta) durante dos diferentes estágios de protonação com geração dos compostos H-dpqpz (linha vermelha) e H ₂ -dpqpz (linha verde). O espectro da espécie H ₃ -dpqpz (linha azul) foi obtido dissolvendo-se o composto em HCl $2,0 \text{ mol L}^{-1}$. Inserção: fotografias de uma solução $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de dpqpz	120

- em (1) NaOH 0,5 mol L⁻¹, (2) água, (3) HCl 0,24 mol L⁻¹, (4) HCl 0,5 mol L⁻¹, (5) HCl 1,0 mol L⁻¹, (6) HCl 1,5 mol L⁻¹, e (7) HCl 2,0 mol L⁻¹.
- Figura 57 - a) Titulação espectrofotométrica de uma solução 8,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ de dhdpqpz em DMF:H₂O (5:95) (gerado a partir da redução *in situ* com ácido ascórbico) na faixa de pH de 0,20 a 9,89. b) Curva de pH versus absorvância em 680 nm. As linhas em preto e vermelho indicam os espectros inicial e final, respectivamente, enquanto aquelas de cor cinza representam espectros obtidos em valores intermediários de pH..... 123
- Figura 58 - Espectros de absorção nas regiões do UV-Vis de uma solução 8 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ do composto dhdpqpz em diferentes meios. A inserção mostra a fotografia das soluções (1) H₂O/DMF 5%, (2) HCl 0,01 mol L⁻¹, (3) HCl 0,1 mol L⁻¹, (4) HCl 1,0 mol L⁻¹, (5) HCl 2,0 mol L⁻¹ e (6) HCl 3,0 mol L⁻¹ 124
- Figura 59 - Espectros de absorção nas regiões do UV-Vis de soluções de dpqpz (~ 2 x 10⁻⁵ mol L⁻¹) antes (curvas em preto) e após a adição de 50 µL de soluções 2 x 10⁻² mol L⁻¹ dos seguintes sais (curvas em vermelho): a) KF, b) KCl, c) KBr, d) KI, e) KNO₃ e f) K₂SO₄..... 125
- Figura 60 - Espectros de absorção nas regiões do UV-Vis das soluções de dhdpqpz (~ 2 x 10⁻⁵ mol L⁻¹) antes (curvas em preto) e após a adição de 50 µL de soluções 2 x 10⁻² mol L⁻¹ dos seguintes sais (curvas em vermelho): a) KF, b) KCl, c) KBr, d) KI, e) KNO₃ e f) K₂SO₄..... 126
- Figura 61 - Espectros de absorção nas regiões do UV-Vis de soluções de dpqpz (~ 2 x 10⁻⁵ mol L⁻¹) antes (curvas em preto) e após a adição de 50 µL de soluções 3 x 10⁻² mol L⁻¹ dos seguintes sais de metais pesados (curvas em vermelho): a) RuCl₃, b) CrCl₃, c) ZnCl₂, d) CoCl₂, e) NiSO₄, f) HgCl₂, g) AuCl₃.HCl, h) CdI₂ e i) AgNO₃..... 127
- Figura 62 - Espectros de absorção nas regiões do UV-Vis de soluções de dhdpqpz em etanol (~ 4 x 10⁻⁵ mol L⁻¹) antes (curvas em preto) e após adição de 50 µL de soluções 3 x 10⁻² mol L⁻¹ dos seguintes sais de íons metálicos (curvas em vermelho): a) RuCl₃, b) CrCl₃, c) CoCl₂, c) ZnCl₂, e) NiSO₄, f) HgCl₂ e g) CdI₂. Fotografias, em h), das cubetas antes e após adição de CoCl₂..... 129

Figura 63 -	Espectros de absorção nas regiões do UV-Vis de uma solução de dhdpqpz em etanol ($\sim 4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) antes (linha preta) e após (linha vermelha) a adição de 50 μL de soluções $3 \times 10^{-2} \text{ mol}$ dos seguintes sais:	
a)	$\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl}$	e b)
	AgNO_3	130
Figura 64 -	a) Espectros de absorção nas regiões do UV-Vis de soluções de dhdpqpz $4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e ácido ascórbico $4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em etanol antes e após a adição de AgNO_3 e b) fotografias da cubeta antes e após adição de AgNO_3	132

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Valores experimentais de energia (E_{gap} Opt) e afinidade eletrônica (AE) para naftaleno e antraceno em comparação com seus análogos nitrogenados quinolina, quinoxalina, acridina e fenazina.....	24
Tabela 2 -	Reagentes e solventes utilizados nas etapas de síntese e caracterização e suas respectivas cotações comerciais.....	33
Tabela 3 -	Dados de RMN de ^1H obtidos para as moléculas fenantrolina-5,6-diona e dpqpz a partir dos espectros mostrados na Figura 11 e suas respectivas atribuições.....	41
Tabela 4 -	Dados de análise elementar (CHN) para o composto dpqpz.....	42
Tabela 5 -	Reagentes e solventes utilizados nos experimentos de redução química e eletroquímica e suas respectivas cotações comerciais.....	52
Tabela 6 -	Comprimentos de onda (força do oscilador), contribuição majoritária, atribuição e orbitais de transição natural (NTOs) das transições selecionadas para as estruturas I, IIa e IIb.....	62
Tabela 7 -	Comprimentos de onda (força do oscilador), caráter, contribuição majoritária, atribuição e orbitais de transição natural (NTOs) das transições selecionadas para a estrutura da molécula $[\text{dhdpqz}^{\cdot-}]$	69
Tabela 8 -	Reagentes e solventes utilizados nos experimentos fotofísicos e fotoquímicos e suas respectivas cotações comerciais.....	80
Tabela 9 -	Relação de solventes e siglas adotadas neste trabalho com informações de procedência e tratamento prévio.....	83
Tabela 10 -	Valores dos coeficientes angular e de determinação obtidos para as curvas de decaimento da intensidade do composto DPBF durante as irradiações com luz azul em acetonitrila contendo diferentes compostos (dados obtidos a partir do gráfico ilustrado na Figura 44, d).....	93
Tabela 11 -	Valores de polarizabilidade de orientação (Δf), parâmetro de polaridade (E_{T}^{N}), deslocamento de Stokes ($\Delta\tilde{\nu}$) e rendimento quântico de emissão (Φ_{f}). Os dados para o cálculo de Φ_{f} estão disponíveis na Figura 47 e Tabela 12.....	97

Tabela 12 - Dados espectroscópicos utilizados no cálculo de rendimento quântico de emissão (Φ_f) do composto dhdpqpz. Na primeira linha são apresentados os dados do padrão rodamina obtidos em etanol enquanto os demais dados são referentes às medidas do composto dhdpqpz em diferentes solventes.....	99
Tabela 13 - Dados de variação do momento de dipolo ($\Delta\mu$) obtidos pelos modelos solvatocrômicos de Liepert-Mataga e Reichardt nos diferentes meios.....	101

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Abs	Absorbância
BBIQT	benzo[g]indolo[2,3-b]quinoxalina
CIS	Crusamento intersistema
COSY	<i>Homonuclear Correlation Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Correlação Homonuclear)
CT	<i>Charge Transfer</i> (Transferência de Carga)
DBB	Dibenzoilbenzeno
DFT	<i>Density Functional Theory</i> (Teoria do Funcional da Densidade)
dhdppqz	11,16-dihidrodipirido[3,2-a:2',3'-c]quinoxalino[2,3-i]fenazina
DMF	N-N'-Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DNA	<i>Deoxyribonucleic acid</i> (Ácido desoxirribonucleico)
DPBF	Difenilisobenzofurano
dppz	Dipirido [3,2-a: 2', 3'-c]fenazina
dpqpz	dipirido[3,2-a:2',3'-c]quinoxalino[2,3-i]fenazina
E _{1/2}	Potencial de meia onda
EB	<i>Ethidium Bromide</i> (Brometo de Etídio)
ENH	Eletrodo Normal de Hidrogênio
EtOH	Etanol
eV	Elétron-volt
HAP	Hidrocarboneto Aromático Policíclico
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> (Orbital Molecular Ocupado Mais Alto)
HSQC	<i>Heteronuclear single quantum coherence spectroscopy</i> (Espectroscopia de Correlação Heteronuclear de Quânticos Simples)
ICT	<i>Intramolecular Charge Transfer</i> (Transferência de Carga Intramolecular)
LE	Transição Localmente Excitada
LED	<i>LightEmitting Diode</i> (Diodo Emissor de Luz) ⁹
LMCT	<i>Ligand to Metal Charge Transfer</i> (Transferência de Carga do Ligante para o Metal)

LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> (Orbital Molecular Não Ocupado Mais Baixo)
MLCT	<i>Metal to Ligand Charge Transfer</i> (Transferência de Carga do Metal para o Ligante)
MOSFET	<i>Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor</i> (Transistor de Efeito de Campo Semicondutor de Óxido Metálico)
nm	nanômetros
NTO	<i>Natural Transition Orbital</i> (Orbital Natural de Transição)
OFET	<i>Organic Field Effect Transistor</i> (Transistor Orgânico de Efeito de Campo)
OLED	<i>Organic Light-emitting Diode</i>
OTFT	<i>Organic Thin Film Transistor</i> (Transistor de Filme Fino Orgânico)
OTTLE	<i>Optically Transparent Thin-layer Electrode</i> (Eletrodo de Camada Fina Opticamente Transparente)
PCET	<i>Proton Coupled Electron Transfer</i> (Transferência de elétrons acoplada por próton)
PCM	<i>Polarized Continuum Model</i> (Modelo do Contínuo Polarizável)
pH	Potencial hidrogeniônico
phen	Fenantrolina
phz	Fenazina
PTBA	Perclorato de Tetrabutilamônio
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
ROS	<i>Reactive Oxygen Species</i> (Espécies Reativas de Oxigênio)
tatpp	Tetraazatetrapiridopentaceno
TD-DFT	<i>Time-dependent Density Functional Theory</i>
TEA	Trietilamina
TFD	Terapia Fotodinâmica
TGA	Thermogravimetric Analysis (TGA)
UV-Vis	Ultravioleta e Visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	21
1.1	Desenvolvimento da eletrônica e o surgimento de semicondutores orgânicos.....	21
1.2	Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HAPs)	23
1.3	Acenos vs azaacenos.....	24
1.4	Presença de azaacenos em compostos de coordenação.....	29
	CAPÍTULO I - síntese e caracterização do composto dipirido[3,2-a:2',3'-c]quinoxalino[2,3-i]fenazina (dpqpz)	32
1	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	33
2	OBJETIVOS.....	36
3	SEÇÃO EXPERIMENTAL.....	37
3.1	Reagentes e solventes utilizados.....	37
3.2	Síntese da molécula 1,10-fenantrolina-5,6-diona.....	37
3.3	Síntese do composto dpqpz.....	37
3.4	Espectroscopia eletrônica nas regiões do UV-Vis.....	39
3.5	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....	39
3.6	Ressonância Magnética Nuclear.....	39
3.7	Espectrometria de massas.....	40
3.8	Microanálise elementar.....	40
3.9	Análise Termogravimétrica (TGA)	40
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
4.1	Espectroscopia eletrônica nas regiões do UV-Vis.....	41
4.2	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ¹H e ¹³C.....	42
4.3	Espectrometria de Massas e Microanálise Elementar (CHN).....	46
4.4	Análise Termogravimétrica.....	47
	CAPÍTULO II – Redução Química e Eletroquímica.....	50
1	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	51
2	OBJETIVOS.....	55
3	SECÇÃO EXPERIMENTAL.....	56
3.1	Reagentes e solventes utilizados.....	56
3.2	Cálculos teóricos.....	56

3.3	Redução química acompanhada por espectroscopia eletrônica nas regiões do UV-Vis.....	58
3.4	Medidas eletroquímicas.....	59
3.5	Espectroeletroquímica.....	59
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
4.1	Cálculos Teóricos.....	61
4.2	Redução química acompanhada por espectroscopia eletrônica nas regiões do UV-Vis.....	68
4.3	Medidas eletroquímicas.....	73
	CAPÍTULO III - Estudo fotoquímico e fotofísico.....	79
1	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	80
2	OBJETIVOS.....	83
3	SEÇÃO EXPERIMENTAL.....	84
3.1	Reagentes utilizados.....	84
3.2	Estudo de fotorreatividade acompanhado por espectroscopia eletrônica nas regiões do UV-Vis.....	84
3.3	Estudo de fotorreatividade acompanhado por espectroscopia de fluorescência.....	84
3.4	Deteção e quantificação de oxigênio singlete (¹O₂) produzido fotoquimicamente.....	85
3.5	Estudo fotofísico.....	86
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	88
4.1	Redução fotoquímica acompanhada por espectroscopia eletrônica nas regiões do UV-Vis.....	88
4.2	Redução fotoquímica acompanhada por fluorescência.....	91
4.3	Estudo de geração de oxigênio singlete.....	95
4.4	Espectroscopia de emissão em diferentes solventes.....	97
	CAPÍTULO IV – Halocromismo e Metalocromismo.....	107
1	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	109
2	OBJETIVOS.....	114
3	SEÇÃO EXPERIMENTAL.....	115
3.1	Reagentes e solventes utilizados.....	115
3.2	Estudo de halocromismo.....	115

3.3	Estudo de metalocromismo.....	117
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	118
4.1	Halocromismo do composto dpqpz.....	118
4.2	Halocromismo do composto dhdpqpz.....	122
4.3	Metalocromismo.....	124
	CONCLUSÃO.....	134
	REFERÊNCIAS.....	136
	ANEXO A - ARTIGO PUBLICADOS COMO PRIMEIRO AUTOR DURANTE O PERÍODO DE DOUTORADO NA REVISTA JOURNAL OF PHOTOCHEMISTRY AND PHOTOBIOLOGY, A: CHEMISTRY....	149
	ANEXO B - ARTIGO PUBLICADO COMO PRIMEIRO AUTOR DURANTE O PERÍODO DE DOUTORADO NA REVISTA DYES AND PIGMENTS.....	150
	ANEXO C – COMPROVAÇÃO DE AUTORIZAÇÃO PARA USO DE MATERIAL COM DIREITOS AUTORAIS NESTA TESE.....	151
	ANEXO D – PUBLICAÇÃO DE ARTIGO EM COLABORAÇÃO DURANTE O PERÍODO DE DOUTORADO NA REVISTA DALTON TRANSACTIONS.....	152
	ANEXO E – CERTIFICADOS DE TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSO.....	153
	ANEXO F – CERTIFICADO DE TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSO.....	154

1. INTRODUÇÃO

1.1 Desenvolvimento da eletrônica e o surgimento de semicondutores orgânicos

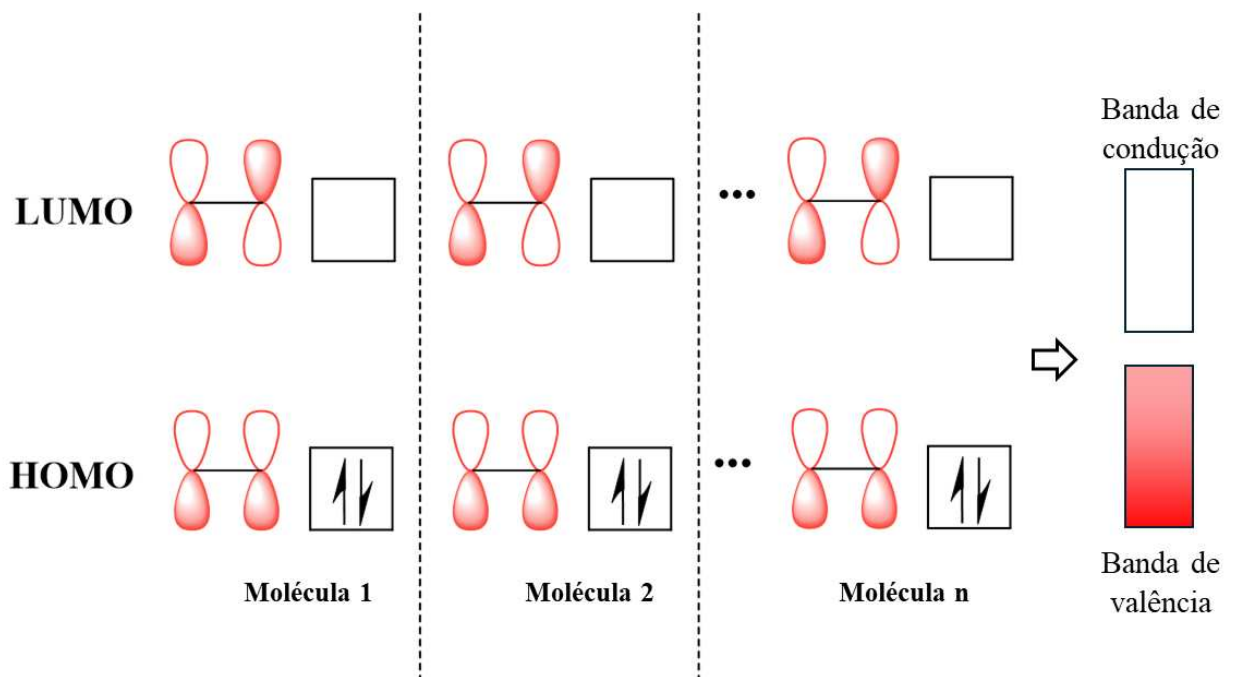
A eletrônica moderna, presente em dispositivos como computadores, celulares e muitos outros aparelhos, foi moldada por inovações e avanços que remontam ao final do século XIX. Esses dispositivos que dominam nosso cotidiano são resultados de mais de um século de evolução tecnológica, desde os primeiros tubos de raios catódicos até os semicondutores orgânicos contemporâneos.^{1,2} Nos primórdios das telecomunicações, um primeiro grande avanço foi dado com a introdução do tríodo a vácuo que era, essencialmente, um dispositivo que controlava a passagem de grande quantidade de corrente elétrica a partir de uma pequena alteração de voltagem. Esse mecanismo, na prática, serviu para a amplificação de sinais elétricos e foi fundamental porque, pela primeira vez, sinais fracos, como os das transmissões de rádio, podiam ser amplificados a um nível que permitisse uma comunicação clara e de longa distância. O tríodo a vácuo, entretanto, era frágil, gerava muito calor, consumia uma quantidade significativa de energia e era desafiador para miniaturizar.² Assim, a busca por alternativas mais eficientes começou. O salto verdadeiro em inovação veio com o advento dos transistores nas décadas de 1940 e 1950 e, mais tarde, com o desenvolvimento do transistor MOSFET (sigla em inglês para *Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor*), um artefato que contém silício e se tornou fundamental para a evolução da eletrônica moderna devido seu baixo consumo de energia e tamanho reduzido.²⁻⁴

Enquanto o silício dominava a arena dos semicondutores utilizados nesses dispositivos, outros materiais começaram a surgir oferecendo propriedades distintas. Pode-se dizer que uma revolução silenciosa estava se formando com a descoberta e o desenvolvimento dos semicondutores orgânicos.^{5,6} Esses materiais foram identificados pela primeira vez na década de 1940, mas só começaram a ganhar destaque algumas décadas depois.² Os semicondutores orgânicos desempenharam um papel vital na evolução dos dispositivos atuais. Eles oferecem uma flexibilidade e uma capacidade de integração que os semicondutores tradicionais não conseguem igualar. Os semicondutores orgânicos permitem a construção de OFETs (sigla em inglês para *Organic Field Effect Transistor*) que podem ser fabricados em substratos maleáveis, como plásticos, abrindo caminho para a produção de dispositivos eletrônicos flexíveis. Além disso, o processo de fabricação dos OFETs pode envolver técnicas de baixo custo, como a impressão por jato de tinta ou por serigrafia, o que torna a produção em

larga escala mais acessível em comparação com os métodos tradicionais usados para transistores de silício.^{7,8}

Os semicondutores orgânicos são predominantemente constituídos de moléculas ou polímeros que contêm uma estrutura de carbono com ligações duplas e simples alternadas (conjugação π). Essas ligações conjugadas são cruciais porque permitem a deslocalização de elétrons ao longo da cadeia molecular.⁹ Por outro lado, para que a comunicação eletrônica ocorra entre diferentes moléculas caracterizando, assim, a condução eletrônica no material, é necessária uma sobreposição entre os orbitais de fronteira HOMO (sigla em inglês para *Highest Occupied Molecular Orbital*) e LUMO (sigla em inglês para *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Quando os elétrons adquirem energia suficiente (por exemplo, através da aplicação de um campo elétrico ou absorção de luz), eles podem saltar do HOMO para o LUMO de onde podem se mover entre os LUMOs de outras moléculas conduzindo, assim, corrente elétrica.^{9,10} Em materiais cristalinos e a baixas temperaturas, os elétrons podem se mover em um regime tipo banda, onde o transporte é mais ordenado e menos sujeito a interrupções por defeitos.¹¹ A interação entre n orbitais HOMO resulta na banda de valência enquanto a superposição entre os orbitais LUMO formam a banda de condução, como exemplificado na Figura 1.

Figura 1 – Ilustração dos orbitais de fronteira em um sistema de moléculas π -conjugadas em configuração cofacial, mostrando as bandas de valência e de condução



Fonte: O autor

Os buracos deixados na banda de valência (resultantes da movimentação de elétrons para a banda de condução) também contribuem para a condução, pois um elétron de uma molécula vizinha pode saltar para preencher o buraco movendo, efetivamente, o buraco (considerado como uma carga) na direção oposta.¹⁰ De maneira conceitual, quando o transporte de carga ocorre na banda de condução (para onde foram os elétrons excitados), denomina-se condução por elétrons e quando ocorre na banda de valência (onde criaram-se vacâncias), tem-se a condução por buracos.¹²

Materiais que apresentam condução elétrica e, ao mesmo tempo, se beneficiam de propriedades típicas de substâncias orgânicas, como o plástico, possuem destacada importância científica e tecnológica. A descoberta e o desenvolvimento de polímeros condutores foram reconhecidos com o prêmio Nobel de Química no ano 2000, concedido a Heeger, MacDiarmid e Shirakawa.^{13,14} De fato, a eletrônica orgânica já é uma realidade comercialmente difundida, a exemplo das telas OLED (sigla em inglês para *Organic Light Emitting Diode*) presentes em televisores, smartphones e notebooks, além de outros componentes. O valor do mercado global de semicondutores orgânicos em 2022 foi de 119 bilhões de dólares e seu ritmo de crescimento resulta numa projeção de 712 bilhões de dólares para o ano 2031.¹⁵

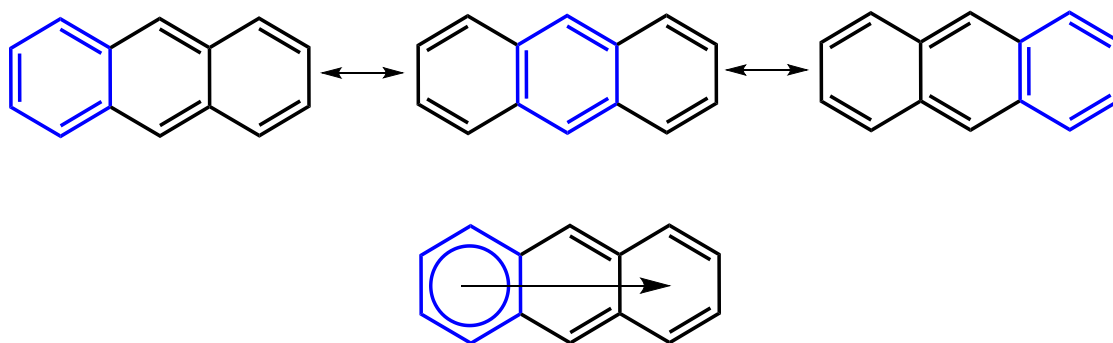
Tendo essa discussão como ponto de partida, pontua-se que entender as propriedades eletrônicas e ópticas de compostos orgânicos é fundamental para o desenvolvimento de novas tecnologias na área da eletrônica. Além disso, o interesse crescente no desenvolvimento desse campo possibilitou a geração de muito conhecimento acerca de compostos orgânicos π -conjugados no que se refere a síntese, estabilidade, propriedades fotofísicas e redox, de tal maneira que outras áreas têm se beneficiado, tais como a optoeletrônica, catálise, sensores e materiais luminescentes. Para facilitar o entendimento das propriedades fundamentais dos compostos estudados nessas áreas, é conveniente iniciar a análise por uma classe de moléculas que serve como modelo e é frequentemente utilizada no contexto da eletrônica orgânica: os Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HAPs).

1.2 Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HAPs)

Os HAPs representam uma classe de compostos adequada para introduzir conceitos fundamentais sobre propriedades eletrônicas de compostos orgânicos, devido às suas propriedades de transporte de elétrons e absorção de luz.² Esses compostos são constituídos de anéis aromáticos de carbono e hidrogênio fundidos e têm algumas de suas propriedades bem descritas pelo modelo do sexteto de elétrons- π , introduzido em 1972 pelo químico orgânico

estruturas válidas descritas será uma estrutura de Clar, podendo o sexteto de elétrons ser localizado em qualquer um dos anéis, como no exemplo da molécula de antraceno, representada na Figura 3. Nessa figura, vemos as estruturas de ressonância e as diversas possibilidades de se localizar o sexteto de elétrons- π . Em casos como esse, o sexteto é chamado de “sexteto migrante” e uma outra maneira de representar esse fenômeno é através de uma estrutura cujo sexteto é representado pelo círculo dentro do anel com uma seta indicando o sentido da deslocalização de elétrons.^{19,21} Na representação da Figura 3, optou-se por explicitar as duplas ligações que compõem o sexteto de elétrons através da coloração azul.

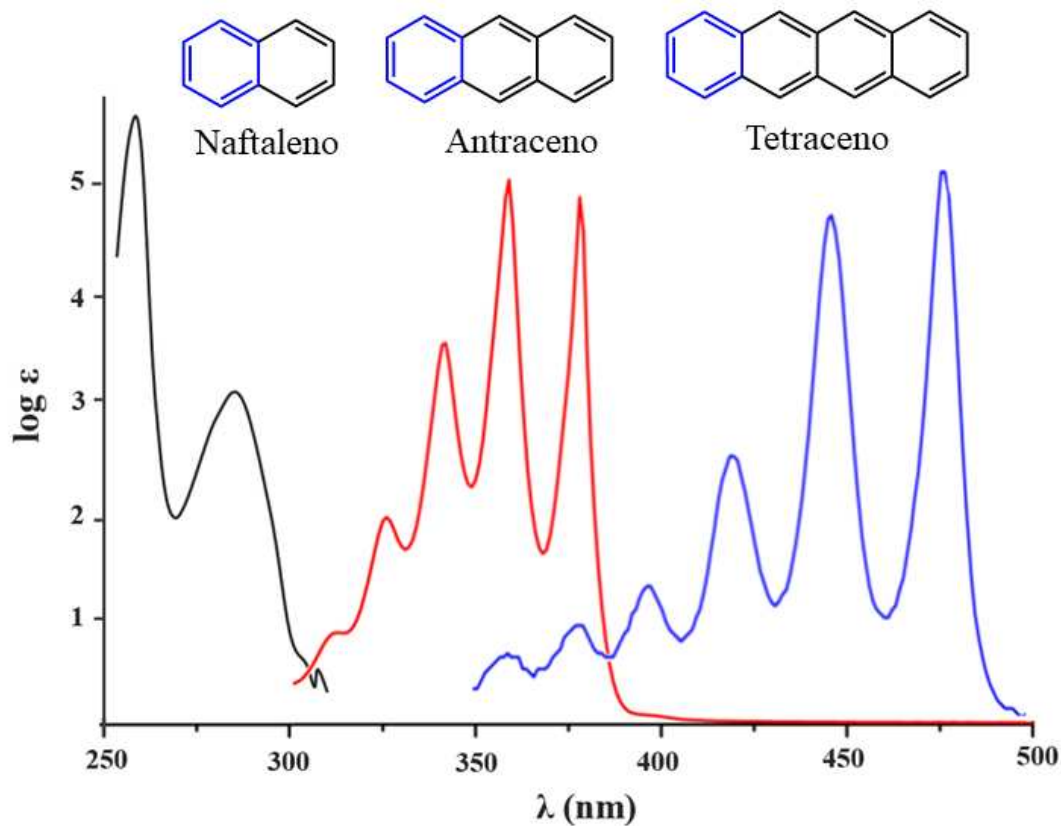
Figura 3 – Estruturas de ressonância da molécula de antraceno com destaque para os sextetos aromáticos seguidas da representação indicativa de sexteto de elétrons migrantes



Fonte: O autor

O efeito qualitativo da deslocalização do sexteto de elétrons- π é convenientemente apreciado quando são comparados acenos de diversos tamanhos. Embora o número de anéis totais na estrutura aumente, o número de sextetos aromáticos permanece o mesmo, resultando em menor caráter aromático global. Quanto maior o aceno, menor sua estabilidade e menor a diferença de energia entre os níveis HOMO e LUMO.²¹ Essa relação de energia com o número de anéis pode ser detectada por espectroscopia de absorção eletrônica nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis), como ilustrado na Figura 4 para três membros da família dos acenos. É amplamente aceito que acenos são sistemas promissores para a construção de semicondutores orgânicos avançados e a extensão da conjugação π é vista como uma abordagem eficaz para melhorar suas interações intermoleculares para um transporte de carga mais eficiente, uma vez que o caráter semicondutor é fortemente influenciado pelo modo de organização das moléculas no estado sólido.²²⁻²⁵ Quando se considera o *gap* de energia entre as bandas de condução e banda de valência, que é uma característica importante de materiais semicondutores, os acenos demonstram uma diminuição considerável desse parâmetro conforme se aumenta o número de anéis na estrutura.²⁶

Figura 4 - Espectros de absorção eletrônica nas regiões do UV-Vis para as moléculas de naftaleno (linha preta), antraceno (linha vermelha) e tetraceno (linha azul)

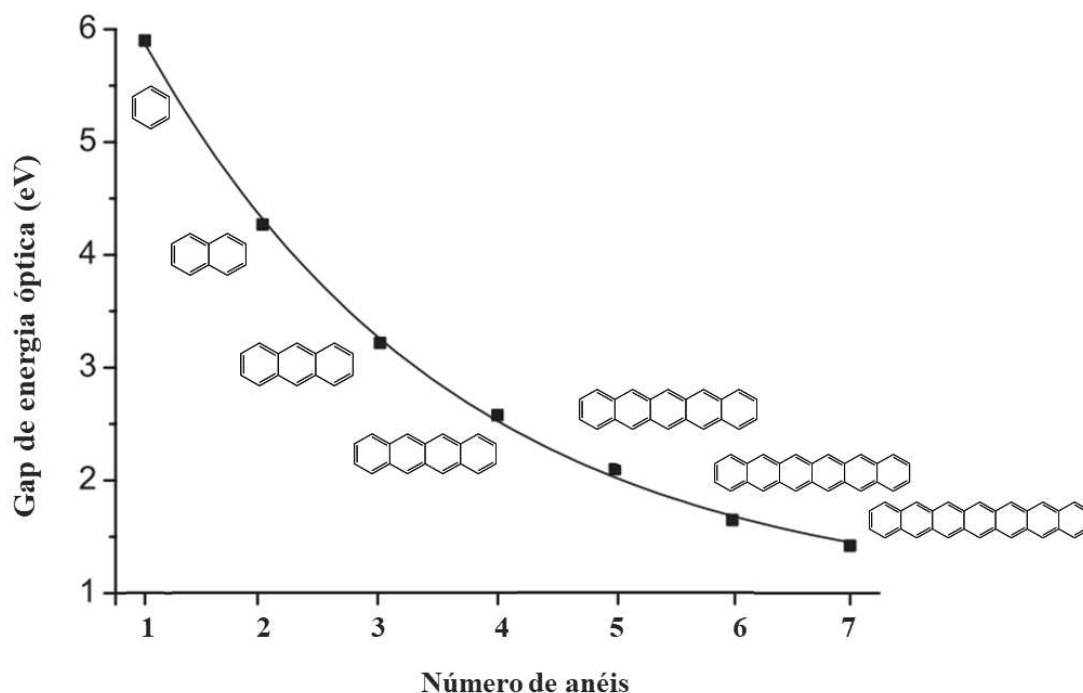


Fonte: Adaptado pelo autor com base nas referências ^{27,28}

Esse efeito está ilustrado pelo gráfico da Figura 5 que mostra a relação entre o *gap* de energia de excitação óptica e o número de anéis para uma série de acenos. Observa-se que a partir do benzeno, o valor do *gap* de energia cai rapidamente para os primeiros membros da série. Essa diminuição, no entanto, se torna mais suave para os membros maiores da série de modo que os valores tendem a convergir para algo em torno de 1,2 eV.

Partindo-se do intervalo de 0,1 a 3,0 eV como faixa de referência para classificação de um material como semicondutor,²⁹ seriam considerados semicondutores apenas os compostos com mais de quatro anéis. Comparativamente ao silício (1,11 eV)²⁹, todos os acenos da Figura 5 apresentam *gaps* de energia superiores o que, a princípio, dificultaria a condução eletrônica.

Figura 5 – Gráfico de valores de *gap* de energia de excitação óptica em função do número de anéis em uma série de acenos



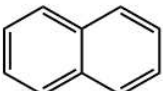
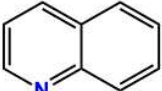
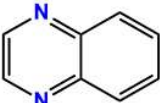
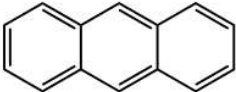
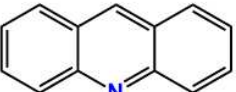
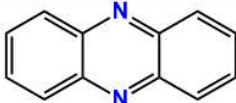
Fonte: Adaptado pelo autor com base na referência ²⁹

Outro detalhe importante é que acenos maiores, como o hexaceno e o heptaceno (membros da série com seis e sete anéis, respectivamente), apresentam baixa estabilidade além de serem insolúveis.^{29,30} Para se ter uma ideia, por muitas décadas, o maior aceno sintetizado foi o hexaceno, reportado, inicialmente, por Clar³¹ no final da década de 30 e, posteriormente, por Bailey³² através de uma rota sintética mais eficiente na década de 50. Já o heptaceno, cuja síntese também foi tentada pelos pesquisadores anteriores, só foi confirmado meio século depois, em 2006, por Neckers *et al*³³ que o produziu fotoquimicamente em uma matriz polimérica. Mesmo assim, o composto demonstrou um tempo de vida de apenas quatro horas antes de formar adutos com oxigênio. Posteriormente, em 2017, o heptaceno pôde ser caracterizado em solução e em fase sólida.³⁰

Esse contexto desafiador sobre a síntese dos poliacenos, que é um campo ainda em aberto, mostra que, apesar de suas propriedades altamente desejáveis no campo da eletrônica, sua utilização direta é muito problemática pela dificuldade de sintetizá-los e a baixa estabilidade. Dessa forma, estratégias de modificação, como a adição de substituintes volumosos na cadeia de anéis, têm resultado na proteção dos compostos contra a oxidação e a dimerização.^{34,35}

Outra estratégia de estabilização acontece com a substituição de unidades CH por heteroátomos retiradores de elétrons na estrutura do aceno.^{36,37} Quando átomos de nitrogênio sp^2 estão presentes na estrutura, constituindo os chamados azaacenos, são observadas energias do LUMO mais baixas, além de maior estabilidade.^{24,38} A Tabela 1 apresenta valores de afinidade eletrônica (AE), que estão relacionados com a energia do LUMO, de alguns acenos e azaacenos, juntamente com o *gap* de energia óptica (E_{gap}^{opt}). Os valores apresentados indicam que a substituição de CH por átomos de N no esqueleto molecular provoca uma maior separação dos níveis de energia do HOMO e LUMO, resultando em valores crescentes de (E_{gap}^{opt}). Além disso, a maior afinidade eletrônica observada para as estruturas nitrogenadas pode ser considerada uma vantagem em termos de estabilidade química contra a oxidação.³⁹

Tabela 1 – Valores experimentais de energia (E_{gap}^{opt}) e afinidade eletrônica (AE) para naftaleno e antraceno em comparação com seus análogos nitrogenados quinolina, quinoxalina, acridina e fenazina.

			
	Naftaleno	Quinolina	Quinoxalina
AE /eV	0,77	1,56	2,16
E_{gap}^{Opt} /eV	4,14	3,94	3,85
			
	Antraceno	Acridina	Fenazina
AE /eV	1,40	2,16	2,67
E_{gap}^{Opt} /eV	3,20	3,22	3,07

Fonte: Dados extraídos da referência³⁹

A alteração das propriedades eletrônicas, a partir da inserção de átomos de nitrogênio na estrutura é tão significativa que os azaacenos são apontados como bons semicondutores tipo-n — isto é, quando a condução ocorre pela mobilidade de elétrons — enquanto os acenos são considerados bons semicondutores tipo-p, quando a condução ocorre pela mobilidade de buracos.⁴⁰

Devido a essa maior estabilidade e possibilidade de atuarem como semicondutores tipo-n (na maior parte das vezes), alguns trabalhos têm se concentrado na síntese e estudo de

suas propriedades com um viés de produção de dispositivos eletrônicos como os transistores de filme fino orgânico, conhecidos também pela sigla em inglês OTFT's (sigla em inglês para *Organic Thin Film Transistors*).⁴¹ Esses dispositivos funcionam como um tipo de *switch* eletrônico e são essenciais para controlar pixels em telas finas, como aqueles usados em televisores, monitores de computador e telas de smartphones.

Além disso, é possível encontrar os azaacenos em contextos diversos, como o desenvolvimento de corantes para OLEDs. Zhang e colaboradores⁴² reportaram a síntese de um monoazatetraceno e um diazatetraceno, compostos com um e dois nitrogênios na estrutura, respectivamente. O monoazatetraceno sintetizado apresentou maior fluorescência que o rubreno (um tetraceno substituído usado como referência) além de boa performance do dispositivo OLED construído com esse composto. Outro estudo⁴³ reportou uma série de benzofenazinas substituídas utilizadas na construção de OLEDs emissores por fluorescência atrasada ativada termicamente. Esse tipo de emissão tem a vantagem de gerar altas eficiências pois os estados singlete e tripleto podem ser convertidos em luz, graças à pequena diferença de energia que os separa. Outra característica é que esses dispositivos costumam emitir cores mais puras, o que ajuda a melhorar a saturação de cores em uma tela.

1.4 Presença de azaacenos em compostos de coordenação

O uso de ligantes aromáticos altamente conjugados (ou π -estendidos) tem sido apontado como vantajoso quando se busca aumentar a eficiência de absorção e transferência de carga de complexos metálicos⁴⁴⁻⁴⁶. Nesse contexto, os azaacenos aparecem frequentemente como base sobre a qual são construídas estruturas moleculares para tais fins. A melhor absorção de luz pode aumentar a eficiência de processos fotoquímicos desejáveis, tais como a fotoliberação de óxido nítrico (NO) demonstrada por Schiller e colaboradores.⁴⁷ Os autores introduziram o grupo fenazina na estrutura de um ligante biscarboxamida tetradentado como estratégia de fotossensibilização para a liberação fotoquímica de NO em compostos de rutênio mediante irradiação com luz visível, o que não é observado para o complexo análogo sem a fenazina.⁴⁷

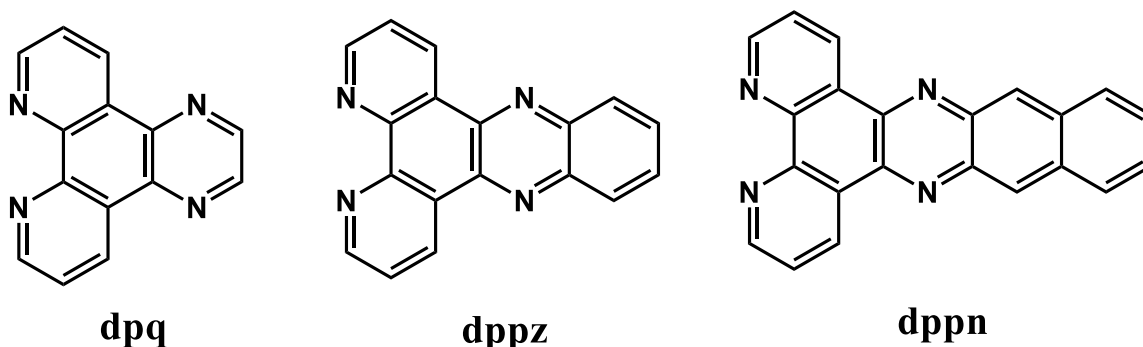
Outra vertente é a utilização desse efeito de modulação de transferência de carga em complexos sensibilizadores de OLEDs que pode ser exemplificado pelo trabalho envolvendo complexos de irídio(III) com ligantes rígidos derivados de fenantro[4,5-abc]fenazina.⁴⁸ Os complexos preparados foram arquitetados em uma estrutura doador-aceptor-doador (D-A-D) e demonstraram alta eficiência de fotoluminescência na região do infravermelho próximo, em 774 e 798 nm. OLEDs que trabalhem nessa faixa podem ser

utilizados em aplicações especiais como dispositivos de visão noturna e imageamento biológico.⁴⁹

Alguns pesquisadores exploraram a estrutura rígida planar de ligantes aromáticos nitrogenados para produzir compostos de coordenação com capacidade de se ligar a DNA.⁵⁰⁻⁵² De fato, compostos aromáticos rígidos têm estruturas planas que se encaixam bem entre as bases planares do DNA. Isso permite uma intercalação eficaz entre as bases de DNA, um processo que envolve deslizar entre pares de bases até o interior da hélice de DNA sem rompimento. Além disso, os anéis aromáticos dos compostos podem participar de interações π - π com as bases do DNA chamadas, frequentemente, de interações π -stacking, sendo fundamentais para a modificação da estrutura do DNA de células cancerosas e impedir sua replicação.⁵³

Os compostos aromáticos rígidos podem conferir, ainda, propriedades fotofísicas e fotoquímicas desejáveis a compostos de coordenação, tais como longos tempos de vida de estados excitados (em especial o estado tripleto) e, por consequência, rendimentos quânticos elevados para a formação de espécies reativas de oxigênio (ROS, sigla em inglês para *Reactive Oxygen Species*).⁵⁴ A geração fotoquímica de ROS é uma propriedade fundamental para a eficácia de fotossensibilizadores usados em terapia fotodinâmica (TFD, sigla para Terapia Fotodinâmica). Essa técnica consiste na administração de uma droga que é ativada convenientemente pela irradiação de luz de modo a produzir ROS na região do tumor e induzir a morte celular causando o menor dano possível a células saudáveis. Tais espécies reativas apresentam baixo tempo de vida e podem reagir com diversas estruturas celulares sendo necessário que elas sejam produzidas muito próximas ao alvo que, na maioria das vezes, é o DNA da célula doente. Nesse cenário, é evidente as vantagens de ligantes aromáticos estendidos pois, além de propiciarem estados excitados com maior tempo de vida (aumentando a eficiência de produção de ROS), conseguem conferir ao composto de coordenação a propriedade de intercalação com DNA. Quando há a produção fotoquímica de ROS próxima ao DNA ocorre a fotoclivagem, um mecanismo de atuação desejável para a eliminação de células cancerosas.^{50,54} A Figura 6 mostra a estrutura dos ligantes dpq (dipiridoquinoxalina), dppz (dipiridofenazina) e dppn (benzodipiridofenazina) que foram utilizados como ligantes em compostos de coordenação⁵⁰⁻⁵⁴ e apresentaram resultados promissores quanto à ligação com DNA e a produção de ROS.

Figura 6 – Representação das estruturas dos ligantes aromáticos nitrogenados dpq (dipiridoquinoxalina), dppz (dipiridofenazina) e dppn (benzodipiridofenazina)



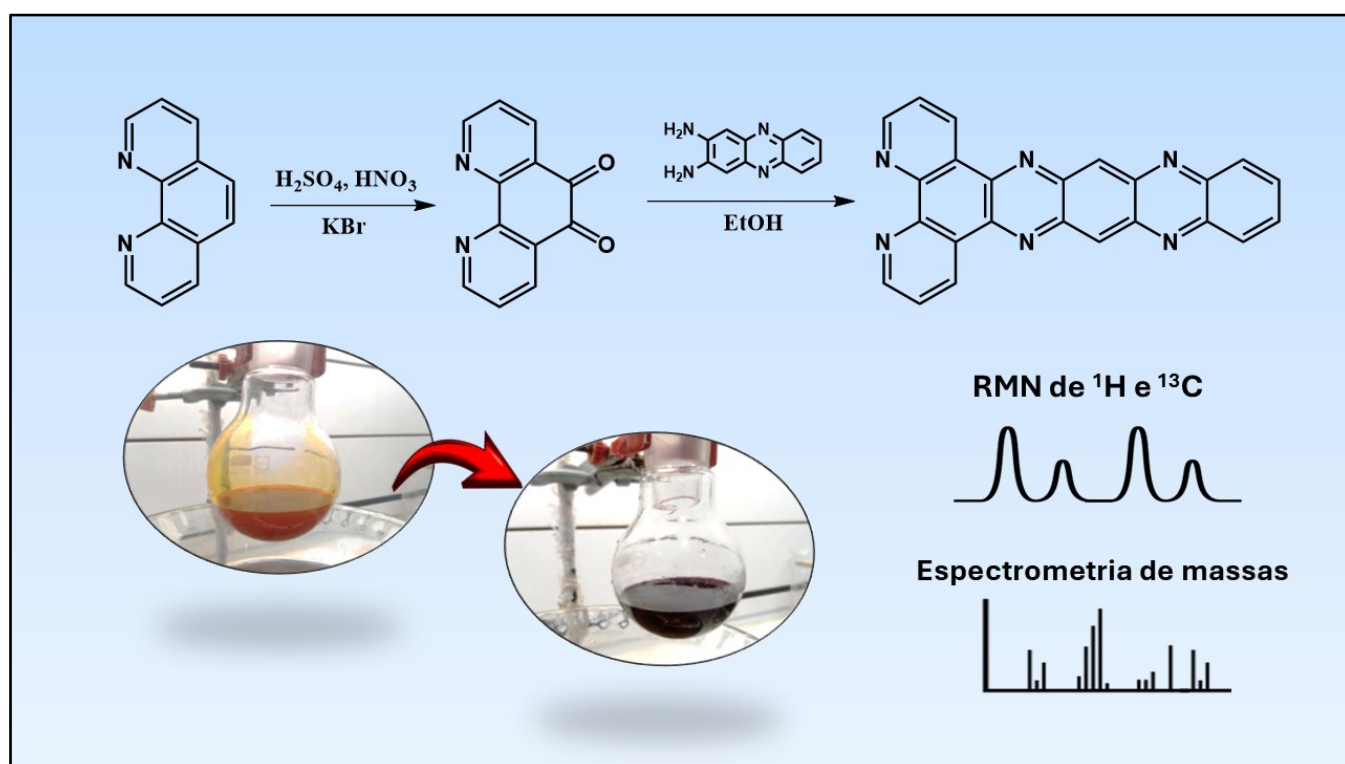
Fonte: O autor

Em face de todas as potencialidades levantadas a respeito do estudo de azaacenos e demais compostos aromáticos nitrogenados que, de maneira geral, os contém em seu esqueleto molecular, o presente trabalho vem apresentar a síntese de um novo membro dessa família de moléculas, além dos estudos relacionados. Tal composto é um derivado direto da 2,3-diaminofenazina e conta com um total de sete anéis aromáticos fundidos dispondo de alternância entre anéis nitrogenados e anéis benzênicos puros sendo, então, mais conjugado do que as estruturas mostradas na Figura 6. Diversos aspectos sobre esse composto foram estudados, visto que as potencialidades de aplicação são muitas. Dessa forma, para melhor organização e valorização dos resultados obtidos, o trabalho segue estruturado em capítulos que abordarão de maneira coesa os estudos realizados e darão o referencial teórico direcionado à apreciação de cada estudo, uma vez que alguns dos aspectos fundamentais acerca dessa intrigante classe de compostos foram percorridos nesta introdução. Acrescenta-se ainda que a maior parte dos dados apresentados nos capítulos I, II e III foram publicados no artigo intitulado *Redox-responsive fluorescence emission output of a synthetic phenazine derivative*, publicado na revista *Dyes and Pigments* em 2023, e na seção de anexos estão apresentados a cópia da primeira página do artigo e o atestado de permissão de uso de dados, além de outras produções acadêmicas realizadas no durante o período de doutoramento.

CAPÍTULO I

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO DIPIRIDO

[3,2-A:2',3'-C]QUINOXALINO[2,3-I]FENAZINA (DPQPZ)



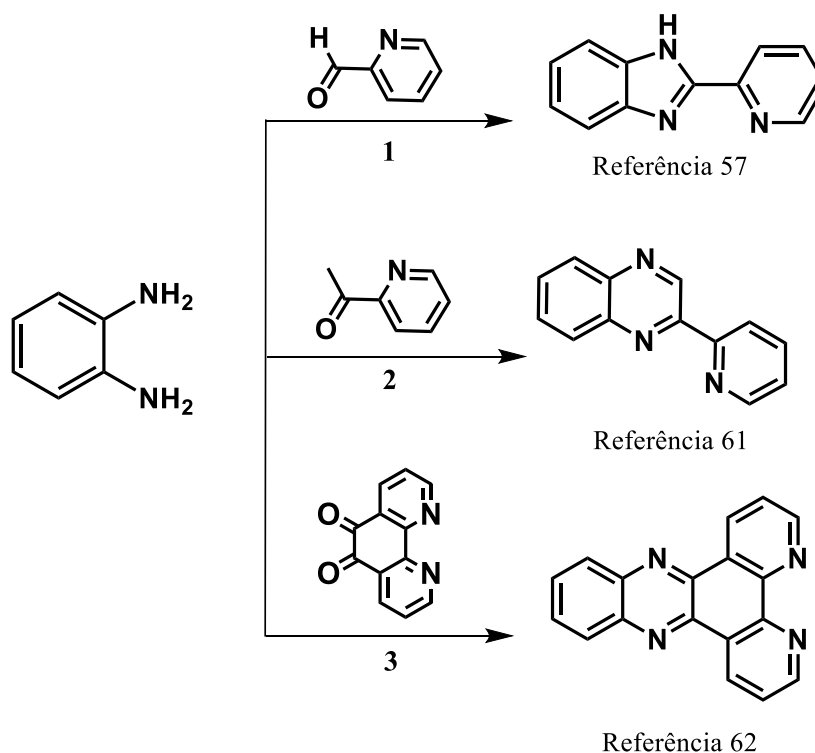
CAPÍTULO I

1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Como discutido na introdução desta tese, os compostos aromáticos nitrogenados desempenham um papel muito importante na produção de pesquisas com diversos fins. Na química de coordenação, esses compostos recebem um destaque especial já que torna possível a modulação de propriedades ópticas, eletrônicas e farmacológicas de complexos metálicos. Uma das abordagens sintéticas para produzir ligantes dessa natureza tem sido o uso de reações de condensação entre aminas aromáticas e grupos carbonílicos^{55,56} mesmo quando isso ocorre de maneira não intencional, como é o caso do complexo com 2-(2-piridil)quinoxalina reportado por Hadjiliadis e colaboradores.⁵⁷ Quando uma amina primária reage com um aldeído ou cetona, o produto inicial é uma imina. Já quando a amina em questão é secundária, o produto é tipicamente uma enamina.⁵⁸ Esse tipo de reação é particularmente útil porque possibilita a construção de cadeias orgânicas com conjugação π estendidas, no caso em que os grupos funcionais dos reagentes fazem parte de um sistema π -conjugado.

As reações de condensação envolvendo a molécula de *o*-fenilenodiamina se destacam devido a formação de anéis imidazólicos ou pirazínicos, os quais contribuem para o aumento da rigidez e da deslocalização eletrônica. A Figura 7 ilustra alguns exemplos de reações entre a molécula *o*-fenilenodiamina e alguns compostos carbonílicos. O primeiro composto ilustrado, 2-(2-piridil) benzimidazol (reação 1), é produto da reação de condensação entre as moléculas de *o*-fenilenodiamina e piridina-2-carboxaldeído, que ocorre sob aquecimento por 48hs em meio de isopropanol. Derivados desse composto são usados na produção de complexos metálicos que atuam como mediadores redox em células solares sensibilizadas por corante^{59,60} podendo, ainda, serem utilizados em supercapacitores⁶⁰ devido à ocorrência de um processo redox *quasi*-reversível eficaz entre as interfaces eletrodo/eletrólito desses dispositivos.⁶¹

Figura 7 – Esquema simplificado mostrando três reações de condensação entre a molécula de *o*-fenilenodiamina e os compostos piridina-2-carboxaldeído (1), 2-acetilpiridina (2) e 1,10-fenantrolina-5,6-diona (3) para a obtenção dos ligantes 2-(2-piridil) benzimidazol, 2-(piridina-2-il)quinoxalina e dipirido[3,2-a:2',3'-c]fenazina, respectivamente



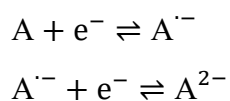
Fonte: Elaborado pelo autor com base nas referências ^{57,61,62}

No segundo exemplo de cima para baixo na Figura 7, a reação de condensação 2 ocorre com a 2-acetilpiridina, que difere do composto carbonílico do primeiro exemplo apenas pelo grupo funcional (ao invés de aldeído, é uma cetona). Essa reação, realizada em meio de etanol com gotas de ácido acético glacial, produz o composto 2-(piridina-2-il)quinoxalina, resultado da formação do anel aromático de seis membros contendo dois nitrogênios. Esse ligante foi utilizado na preparação de complexos de rutênio(II) que foram estudados avaliando-se sua capacidade de interação com DNA e sua citotoxicidade contra uma linhagem de células de câncer de mama.⁶³ Os resultados obtidos foram promissores, tendo um dos complexos apresentado citotoxicidade superior à da cisplatina, um fármaco de primeira linha usado, frequentemente, como referência em estudos dessa área.

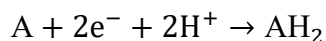
A reação 3 do esquema da Figura 7 ocorre em meio de etanol sob aquecimento e gera o composto dipirido[3,2-a:2',3'-c]fenazina, abreviado para dppz (sigla em inglês para *dipyridophenazine*) que, diferentemente dos demais, é formado exclusivamente por anéis aromáticos fundidos resultando em uma estrutura planar rígida conveniente para a produção de complexos metálicos intercaladores de DNA. Quando coordenado a metais de transição, como o rutênio, o composto resultante pode ser ativado por luz para clivar fitas de DNA a partir da produção de ROS.⁶⁴ Esta propriedade é extremamente útil em pesquisas para o desenvolvimento de fármacos anticâncer para a terapia fotodinâmica.

Além disso, os complexos que contêm dppz na esfera de coordenação são explorados como sensores fluorescentes devido à sua forte luminescência que pode, ainda, ser modulada pela presença de DNA.⁶⁴ Essa propriedade torna os compostos que contêm dppz sondas valiosas para o monitoramento de interações com o DNA em tempo real, oferecendo aplicações potenciais em diagnósticos médicos e pesquisa no campo da biologia.

Tendo as reações da Figura 7 em mente, em especial a terceira que usa a molécula de 1,10-fenantrolina-5,6-diona e produz uma estrutura inteira de anéis fundidos, foi feita uma busca na literatura através da base de dados *SciFinder*ⁿ em torno de reações similares. A pesquisa revelou que a mesma reação não foi reportada para a molécula de 2,3-diaminofenazina, um corante orgânico que consiste em uma fenazina substituída com duas aminas vicinais. As fenazinas possuem um esqueleto molecular semelhante ao do antraceno, contendo dois nitrogênios no anel central, conforme ilustrado na Tabela 1. Essas moléculas compartilham propriedades químicas, eletroquímicas e físicas semelhantes às da família das quinonas e apresentam um processo de redução cujo mecanismo depende do meio. Em meios apróticos, a redução ocorre de forma sequencial, envolvendo duas etapas monoelétrônicas, com formação de um radical ânion intermediário ($A^{\bullet-}$), conforme representado pelas semirreações:



Em contraste, em meios próticos, a presença de prótons favorece um mecanismo concertado de transferência acoplada de elétrons e prótons conhecido como PCET (sigla em inglês para *Proton Coupled Electron Transfer*)^{65,66}, no qual a redução global ocorre em um único passo, envolvendo dois elétrons e dois prótons:



Essa química redox rica é a razão pela qual se estuda esse composto e seus derivados para a construção de baterias de fluxo redox, por exemplo.⁶⁷

Dado esse cenário, o trabalho iniciou a partir desta lacuna na literatura sobre a produção de um ligante para a química de coordenação envolvendo o produto da reação de condensação entre as moléculas 2,3-diaminofenazina e fenantrolina-5,6-diona, tal como ilustrado na reação 3 da Figura 7. A estrutura pretendida nessa síntese é correspondente ao composto dipirido[3,2-a:2',3'-c]quinoxalino[2,3-i]fenazina que será aqui abreviado pela sigla dpqpz. Tal estrutura seria dotada com as características já citadas, promovidas pela alta conjugação de elétrons- π , rigidez estrutural e propriedades redox. Neste capítulo serão discutidos apenas os aspectos relacionados à síntese, isolamento e caracterização do composto. Os próximos capítulos abordarão os estudos das propriedades fotoquímicas, redox e cromáticas.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste capítulo é sintetizar, isolar e caracterizar o composto dipirido[3,2-a:2',3'-c]quinoxalino[2,3-i]fenazina (dpqpz). Os objetivos específicos seguem listados abaixo:

- I. Sintetizar o composto dpqpz através da reação de condensação entre as moléculas 2,3-diaminofenazina e 1,10-fenantrolina-5,6-diona;
- II. Caracterizar o composto sintetizado pelas técnicas de RMN ^1H e ^{13}C monodimensionais e espectros de correlação bidimensionais COSY e HSQC;
- III. Caracterizar o composto dpqpz através das técnicas de microanálise elementar e espectrometria de massas;
- IV. Avaliar a estabilidade térmica do composto dpqpz no estado sólido a partir de análise termogravimétrica (TGA).

3. SEÇÃO EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes e solventes utilizados

A Tabela 2 apresenta as informações relevantes de reagentes e solventes utilizados, além dos respectivos valores.

Tabela 2 – Reagentes e solventes utilizados nas etapas de síntese e caracterização e suas respectivas cotações comerciais

Reagente	Procedência	Cotação em R\$ (03/2024)
2,3-diaminofenzina	Sigma-Aldrich	885,00 (5 g)
1,10-fenantrolina	Combi-blocks	221,00 (25 g)
Ácido sulfúrico	Synth	130,00 (1 L)
Ácido nítrico	Vetec	200,00 (1 L)
Brometo de Potássio	Vetec	78,00 (250 g)
Carbonato de Sódio	Sigma-Aldrich	599,00 (500 g)
Etanol	Synth	56,00 (1 L)
Clorofórmio	Vetec	70,00 (1 L)
Clorofórmio deuterado	Acros Organics	617,00 (0,1 L)

Fonte: O autor

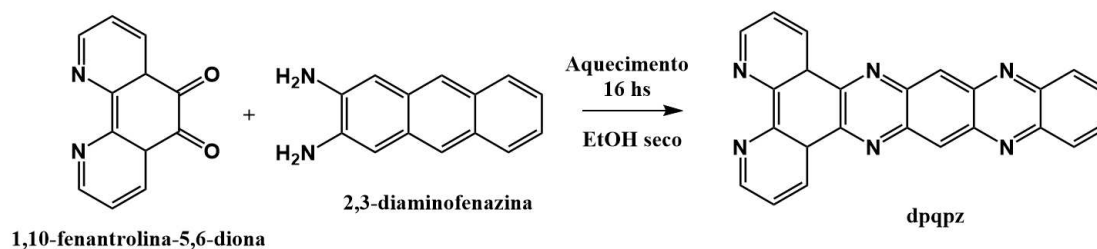
3.2 Síntese da molécula 1,10-fenantrolina-5,6-diona

A síntese da molécula 1,10-fenantrolina-5,6-diona se deu a partir de uma reação de oxidação em meio de ácido nítrico e ácido sulfúrico descrita na literatura com pequenas modificações.⁶⁸ Na etapa de neutralização com carbonato de sódio ocorreu a precipitação de um sólido amarelo claro de modo que, antes de seguir para a etapa de extração com clorofórmio, foi realizada uma filtração prévia para remover este sólido. Posteriormente, o sólido filtrado (inesperado) foi extraído com clorofórmio e evaporado até a secura. Dessa forma, foram obtidas duas frações de compostos e as análises por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio mostraram que ambos eram o produto de interesse.

3.3 Síntese do composto dpqpz

A síntese do composto dpqpz foi realizada de acordo com a reação ilustrada na Figura 8.

Figura 8 – Representação da reação química de obtenção do composto dpqpz

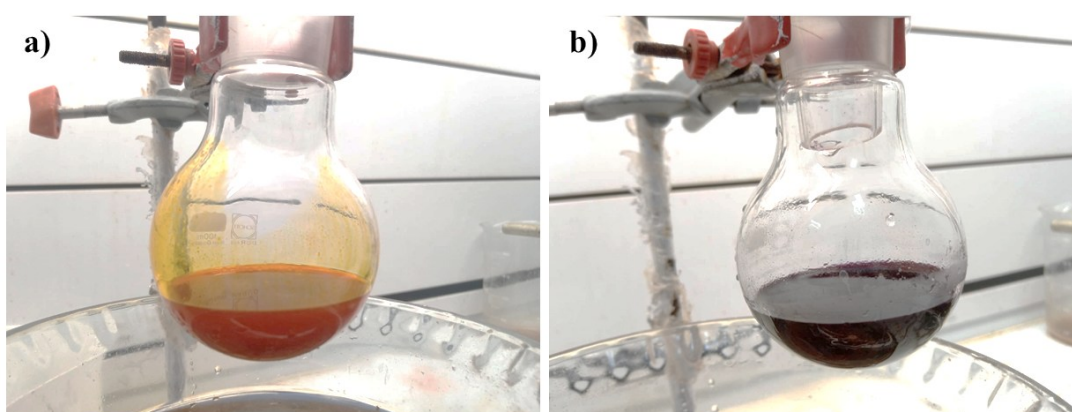


Fonte: O autor

A um balão de fundo redondo de 100 mL contendo 15 mL de etanol (EtOH) previamente seco com peneira molecular 4 Å, foram adicionados 160 mg do composto 1,10-fenantrolina-5,6-diona. Em seguida, foi adicionada uma suspensão contendo 155 mg de 2,3-diaminofenazina em etanol. O balão permaneceu sob agitação e refluxo (85 °C) em um banho de glicerina conectado a um condensador com circulação de água para resfriamento por 16 horas.

A partir de três horas já foi possível notar alguma mudança de coloração da mistura reacional de marrom para roxo escuro como ilustrado na Figura 9, sugerindo a ocorrência de reação. No fim do período, o aquecimento foi desligado e a mistura reacional, após resfriamento até a temperatura ambiente (aproximadamente 28 °C), foi transferida para um erlenmeyer contendo água destilada fria para precipitação.

Figura 9 – Imagem do balão reacional em diferentes momentos: a) início da síntese e b) final da síntese



Fonte: O autor

O erlenmeyer contendo a mistura reacional foi, então, guardado na geladeira por 30 minutos e, em seguida, o sólido formado foi filtrado em funil de placa de porosidade N° 3. O

sólido foi lavado no funil com clorofórmio para remoção de possíveis impurezas de 1,10-fenantrolina-5,6-diona (que é muito mais solúvel nesse solvente do que o composto formado) e seco a vácuo em dessecador.

Para a purificação do sólido obtido, este foi dissolvido em 200 mL de clorofórmio em banho ultrassônico e filtrado. A fase líquida foi rotaevaporada para redução do volume a aproximadamente 4 mL. A solução obtida foi transferida para um béquer parcialmente fechado com papel alumínio (foram deixados pequenos orifícios) para secagem espontânea do produto. Após secagem, foram obtidos 65 mg de composto puro, rendimento de 24%. O baixo rendimento está associado à formação de outras espécies durante a síntese. Uma delas é a forma reduzida do composto dpqz, estudada mais adiante neste trabalho, que apresenta espectro de absorção característico nas regiões do UV-Vis. Além disso, o procedimento de purificação não é tão eficiente devido à baixa solubilidade em clorofórmio. O método utilizado, no entanto, mostrou-se mais eficiente, comparativamente a protocolos cromatográficos que foram exaustivamente testados. Acredita-se que os métodos cromatográficos não se mostraram bem-sucedidos devido à baixa solubilidade do composto dpqz na maioria dos solventes (o que impede a passagem de quantidade razoável de composto na coluna) e alto fator de retenção nas fases estacionárias empregadas, levando a uma impregnação permanente.

3.4 Espectroscopia eletrônica nas regiões do UV-Vis

A obtenção dos espectros eletrônicos foi realizada com as amostras em solução em uma cubeta de quartzo de caminho óptico de 1,0 cm. O equipamento utilizado foi o espectrofotômetro de arranjo de diodo Hewlett-Packard, modelo 8453.

3.5 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos em pastilhas de KBr, utilizando-se um espectrofotômetro de infravermelho com Transformada de Fourier FTIR da ABB Bomem FTLA 2000-102, com uma janela espectral de 4000 a 400 cm^{-1} .

3.6 Ressonância Magnética Nuclear

Os experimentos de ressonância magnética nuclear (RMN) RMN de hidrogênio (^1H) e carbono (^{13}C) foram realizados no Centro Nordestino de Aplicação e Uso da Ressonância

Magnética Nuclear (CENAUREMN), onde os espectros foram adquiridos em um espectrômetro AVANCE DPX 300 da Bruker, operando a 500 MHz para o núcleo de ^1H e 125 MHz para o núcleo de ^{13}C . Para essas análises, as amostras foram pesadas (em torno de 10 mg) e dissolvidas em solvente deuterado em *eppendorfs*, centrifugadas e filtradas para remoção de resíduos sólidos. As soluções contendo as amostras foram transferidas para tubos específicos de RMN com dimensões de 178 mm de comprimento e 5 mm de diâmetro. Como a concentração de composto na solução final foi baixa, um número maior de pulsos do que o usual foi programado para cada experimento de RMN a fim de se obter sinais de melhor qualidade. Os dados obtidos foram processados e tratados com o auxílio do software MestreNova da *Mestrelab research S.L.*

3.7 Espectrometria de massas

Os espectros de massas foram obtidos no *Chemistry Biology Laboratory – Mass Spectroscopy Core* (National Cancer Institute (NCI) – Frederick, USA), em colaboração com o Dr. Florêncio Sousa Gouveia Júnior. Os espectros foram registrados em um sistema Agilent G1956B LCMS com HPLC da série 1100 (LC-MSD) operando no modo positivo ESI(+)-MS e usando uma faixa de m/z 100 a 1000 Dalton. Uma alíquota de 5 μL de uma solução de amostra (0,1 mg/mL em acetonitrila) foi injetada em um fluxo de 300 $\mu\text{L}/\text{min}$. Os dados foram processados usando o software LC/MS Chemstation.

3.8 Microanálise elementar

As análises elementares de carbono, hidrogênio, nitrogênio (CHN) dos compostos sintetizados foram feitas em um Analisador Elementar – Perkin Elmer 2400 series. O equipamento conta com um forno de altas temperaturas e os gases gerados a partir da combustão completa das amostras são separados por cromatografia frontal e submetidos a detecção por condutividade térmica. As medidas foram feitas em duplicata.

3.9 Análise Termogravimétrica (TGA)

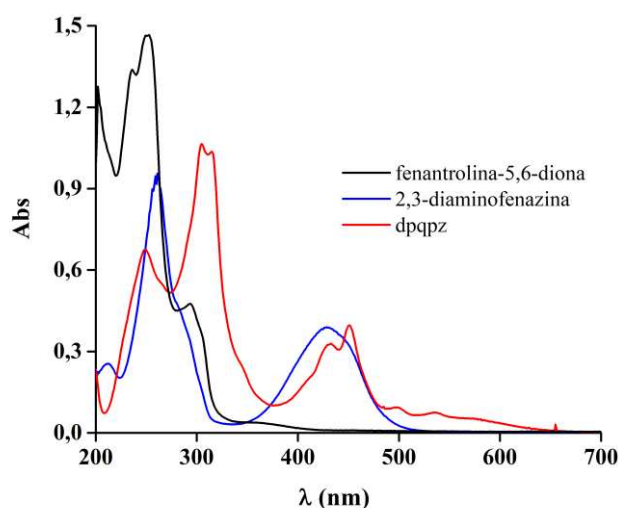
A análise termogravimétrica foi realizada utilizando-se uma amostra de 6,0 mg do composto dpqpz que foi aquecida em uma rampa de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sob atmosfera de nitrogênio na faixa de 27 $^{\circ}\text{C}$ a 900 $^{\circ}\text{C}$. O equipamento utilizado foi um TGA-50 Série Q da *TA Instruments*.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Espectroscopia eletrônica nas regiões do UV-Vis

O estudo de espectroscopia eletrônica nas regiões do UV-Vis iniciaram com a obtenção de espectros de soluções diluídas em etanol ($\sim 1 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) dos reagentes de partida e do produto obtido, ilustrados na Figura 10.

Figura 10 – Espectros de absorção eletrônica nas regiões do UV-Vis em etanol para os compostos fenantrolina-5,6-diona (linha preta), 2,3-diaminofenazina (linha azul) e dpqpz (linha vermelha) em etanol



Fonte: O autor

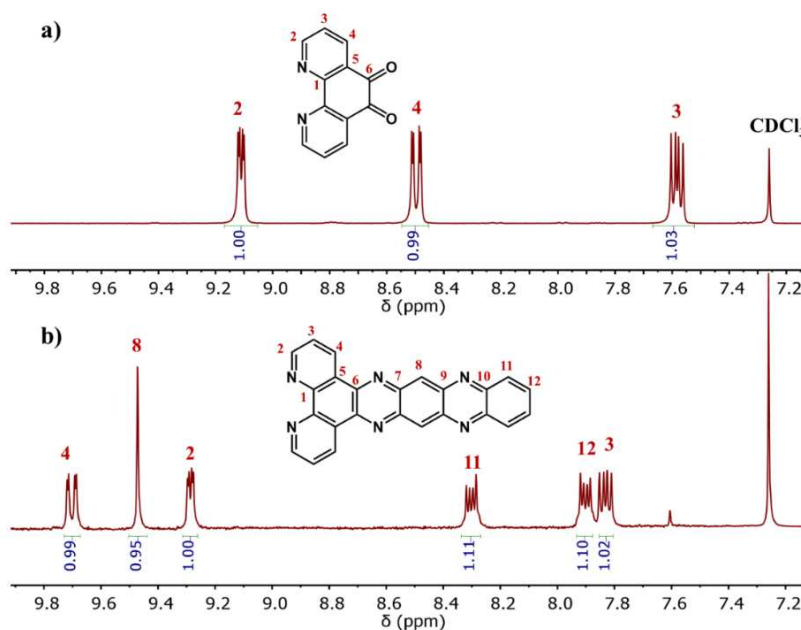
O espectro obtido para a solução de fenantrolina-5,6-diona (curva em preto) apresenta um perfil com bandas na região do ultravioleta com máximos em 251 e 293 nm. Para a molécula de 2,3-diaminofenazina, curva em azul, são observadas bandas intensas em 260 e 428 nm. O espectro obtido para a solução do composto dpqpz (curva em vermelho), apresentou bandas com máximos em 250, 310, 430, 452, 498 e 535 nm. De fato, esperava-se que a alta conjugação eletrônica promovida após a condensação dos anéis dos fragmentos fenazina e fenantrolina resultasse em absorções intensas em regiões de mais baixa energia do espectro.^{29,69} Comparativamente às moléculas de partida, o espectro do composto dpqpz apresenta uma grande alteração no perfil das bandas na região do ultravioleta, que passou a ter sua banda mais intensa em 310 nm, o que representa um valor de energia menor do que os compostos de partida. Já na região do visível, houve um deslocamento sutil na banda associada ao fragmento fenazina

que se desdobrou apresentando dois máximos em 432 e 451 nm, valores que indicam transições de menor energia se comparados ao espectro da molécula 2,3-diaminofenazina. Além disso, novos máximos são observados em 498 e 535 nm em uma banda de absorção larga e de baixa intensidade que se estende até 600 nm. Em sistemas como esse, poderia se esperar que tais bandas estejam associadas ao empilhamento- π . No entanto, a leitura do espectro em diferentes concentrações usadas ao longo deste trabalho não apresentou variação ou intensificação relativa dessas bandas, que seria um sinal clássico de empilhamento- π . Além disso, espectros obtidos na presença de água (Seção 4.1 no capítulo IV) deveriam levar a uma forte intensificação relativa dessas bandas, o que não parece ser o caso. Por ora, é possível comentar que essas transições se devem ao aumento da deslocalização eletrônica e que a baixa intensidade observada é causada por algum nível de proibição da transição eletrônica. Uma descrição mais detalhada será dada na seção de estudo fotofísico com base em cálculos quânticos realizados para o composto.

4.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C

A Figura 11 apresenta os espectros de RMN de ^1H obtidos para o reagente de partida fenantrolina 5,6-diona e o composto sintetizado, ambos em clorofórmio deuterado.^{69,70}

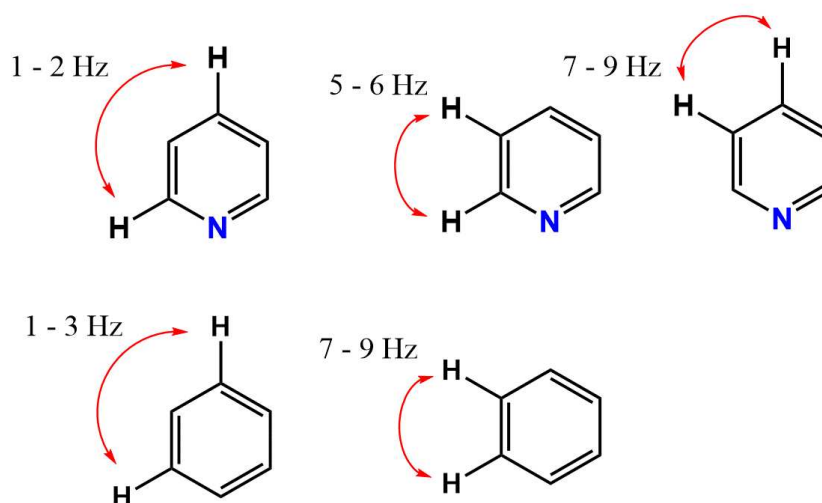
Figura 11 – Espectros de RMN ^1H a 500 MHz dos compostos (a) fenantrolina-5,6-diona e (b) dpqz, ambos em CDCl_3



Fonte: O autor

O espectro do composto fenantrolina-5,6-diona (Figura 11, a)) apresentou os sinais concordantes com a literatura⁷⁰ indicando a obtenção da espécie desejada com elevado grau de pureza. É interessante notar que cada hidrogênio desse composto apresenta um padrão de desdobramento com constantes de acoplamento (J) diferentes, que pode ser observado qualitativamente pela ampliação dos sinais. Essa diferença de perfil dos sinais ajudou na identificação e atribuição dos sinais do composto dpqpz apresentado na Figura 11, b). Tais sinais foram observados com maiores valores de deslocamento químico devido a menor blindagem eletrônica observada após a reação de condensação com o fragmento fenazina. Os demais sinais de hidrogênio também são facilmente identificáveis devido às diferenças existentes entre as constantes de acoplamento dos fragmentos. A Figura 12 ilustra alguns acoplamentos ^1H - ^1H em sistemas piridínicos e benzênicos juntamente com seus valores de J encontrados na literatura.⁷¹

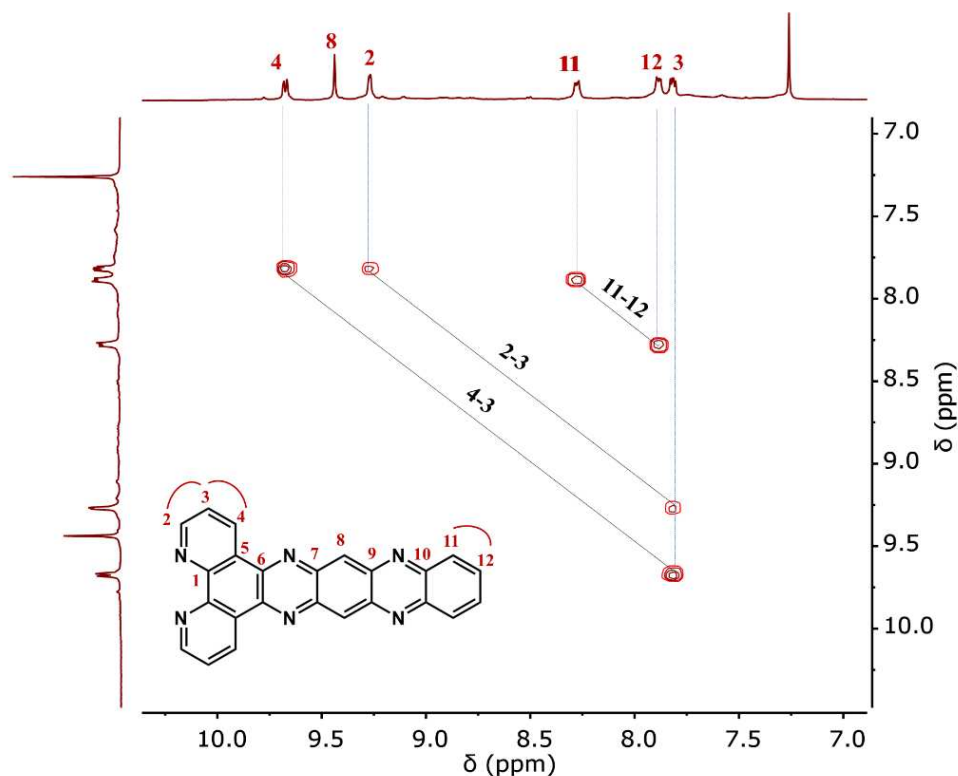
Figura 12 – Valores de referência de constantes de acoplamento (J) ^1H - ^1H para anéis aromáticos de piridina e benzeno



Fonte: Elaborado pelo autor de acordo com a referência ⁷¹

Outro resultado utilizado para a atribuição dos sinais de RMN de ^1H foi o espectro de correlação COSY ^1H - ^1H , ilustrado na Figura 13. Esse espectro mostra que o sinal em 7,83 ppm, apesar de estar distante, possui correlação com os sinais em 9,29 e 9,70 ppm indicando que estes deslocamentos químicos estão associados a hidrogênios do mesmo anel aromático.

Figura 13 – Espectro de RMN COSY ^1H - ^1H para o composto dpqpz em CDCl_3 a 500 MHz com destaque para as correlações observadas



Fonte: O autor

As constantes de acoplamento observadas para os sinais em 9,11; 7,58 e 8,50 (Tabela 3) são consistentes com os valores esperados para um anel nitrogenado (Figura 12) sendo, portanto, atribuídos aos hidrogênios das posições 2, 3 e 4 da porção fenantrolina, cujo padrão de desdobramento é muito similar àquele observado para a molécula fenantrolina-5,6-diona. Já o sinal em 9,47 ppm, único singlete do espectro, é atribuído ao hidrogênio da posição 8 que é o único hidrogênio isolado da estrutura e não apresenta acoplamentos no espectro COSY. Os dois sinais restantes (7,90 e 8,30 ppm) apresentam correlação no COSY e valores de J característicos de acoplamento *orto* e *meta* dentro de um sistema aromático homocíclico. A Tabela 3 apresenta os parâmetros obtidos no espectro de RMN de ^1H para as moléculas fenantrolina-5,6-diona e dpqpz.

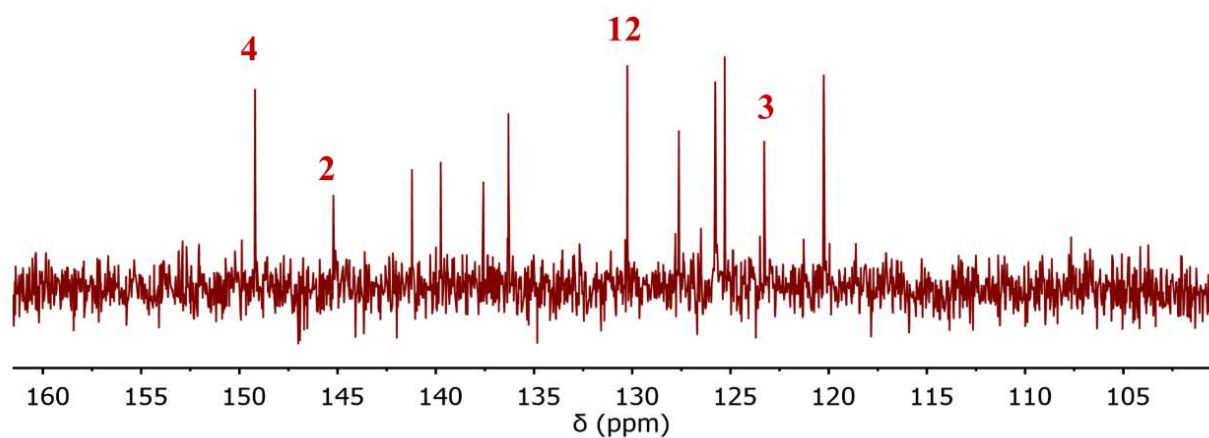
Tabela 3 – Dados de RMN de ^1H obtidos para as moléculas fenantrolina-5,6-diona e dpqpz a partir dos espectros mostrados na Figura 11 e suas respectivas atribuições

Atribuição	1,10-fenantrolina-5,6-diona		dpqpz	
	δ (ppm)	Multiplicidade /J (Hz)	δ (ppm)	Multiplicidade /J (Hz)
2	9,11	dd/ 5, 2	9.29	dd/ 4, 2
3	7,58	dd/ 8, 5	7.83	dd/ 8, 4
4	8,50	dd/ 8, 2	9.70	dd/ 8, 2
8	-	-	9.47	s
11	-	-	8.30	dd/ 7, 3
12	-	-	7.90	dd/ 7, 3

Fonte: O autor

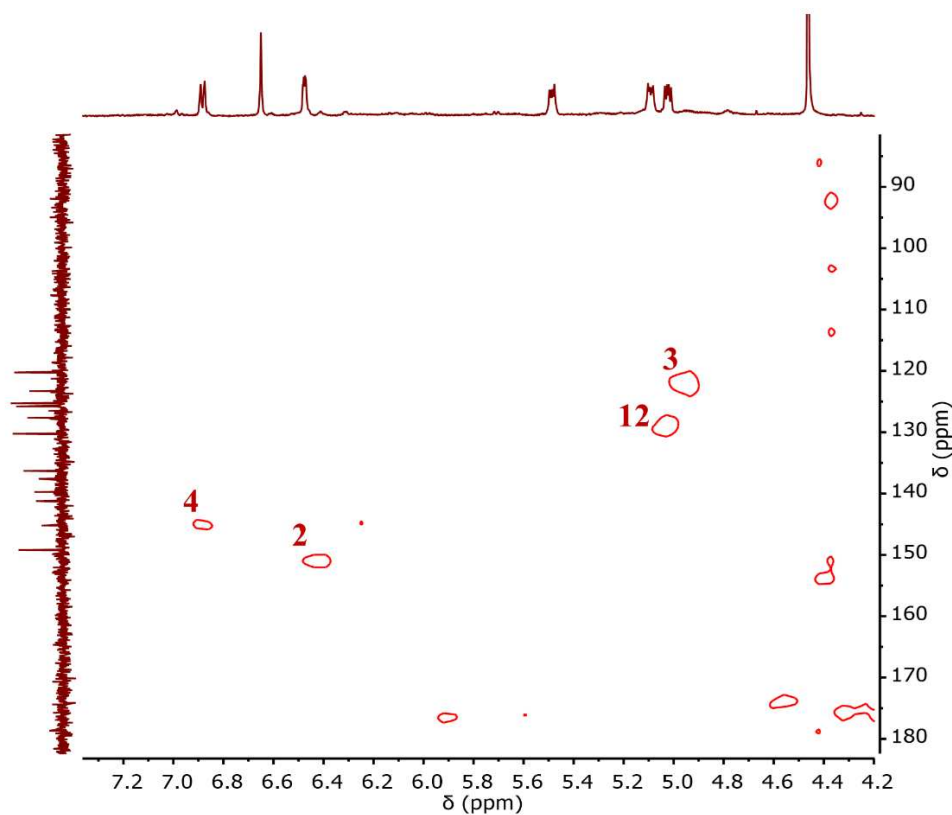
O espectro de RMN de ^{13}C do composto dpqpz, ilustrado na Figura 14, apresenta doze sinais na região característica de carbonos aromáticos entre 120 e 160 ppm, o que é consistente com a estrutura química apresentada. Já o espectro bidimensional HSQC, Figura 15, mostra alguns acoplamentos diretos entre ^{13}C e ^1H da estrutura do composto auxiliando na atribuição de alguns sinais. Não foram observados, todavia, acoplamentos ^{13}C - ^1H entre os átomos das posições 8 e 11. Os demais carbonos da estrutura não são hidrogenados. Dessa forma, devido à ausência de outros dados e à dificuldade de especular sobre efeitos de proteção e desproteção eletrônica para carbonos tão similares, não foi feita atribuição para os demais sinais do espectro da Figura 14.

Figura 14 – Espectro de RMN de ^{13}C a 125 MHz para o composto dpqpz em CDCl_3



Fonte: O autor

Figura 15 – Espectro de RMN bidimensional HSQC (^{13}C - ^1H) para o composto dpqpz em CDCl_3 com o assinalamento das correlações observadas



Fonte: O autor

4.3 Espectrometria de Massas e Microanálise Elementar (CHN)

Os dados experimentais de análise elementar apresentados na Tabela 4 para o composto dpqpz se mostraram compatíveis com a fórmula $\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{N}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ que consiste em uma molécula de dpqpz com duas águas de hidratação. Os baixos desvios observados nos percentuais dos elementos C, N e O sugerem que o produto sintetizado tem a fórmula esperada e apresenta pureza razoável.

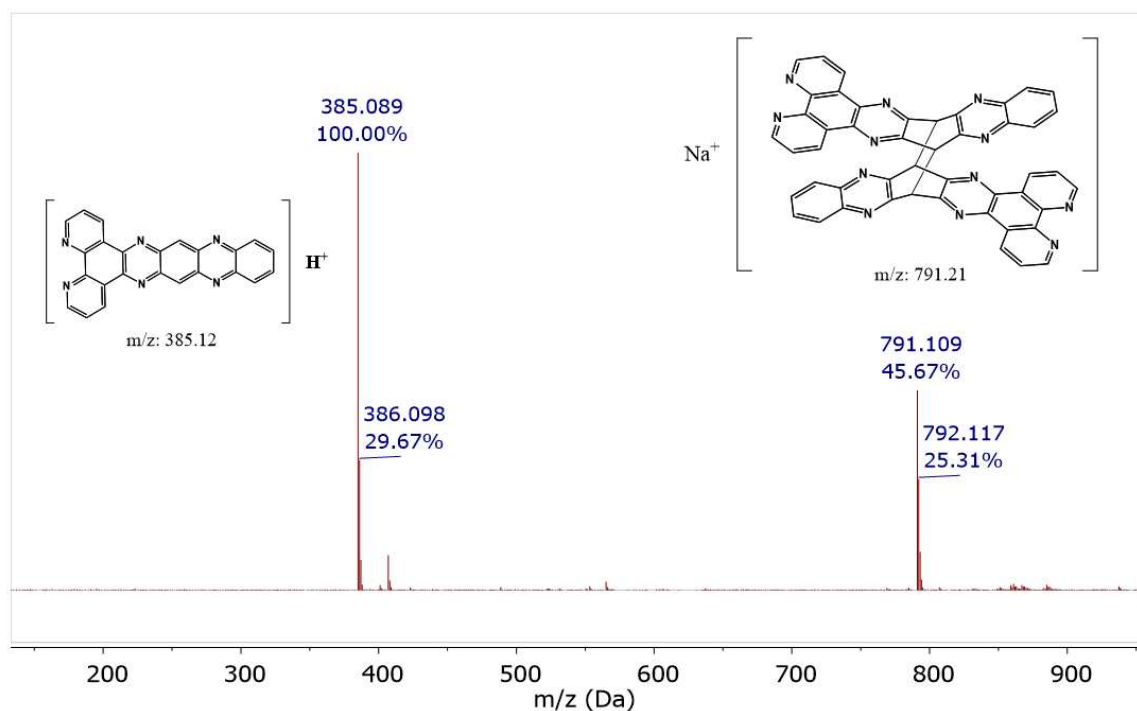
Tabela 4 – Dados de análise elementar (CHN) para o composto dpqpz

Elemento	% Calculado para $\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{N}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	% Experimental
C	68,56	66,78
N	3,84	3,44
H	19,99	19,20

Fonte: O autor

Enquanto a análise elementar fornece informações sobre a composição percentual dos elementos na amostra, a espectrometria de massas, também empregada na caracterização do composto, indica a massa molecular da substância e dos fragmentos gerados no processo de ionização. O espectro de massas obtido para o composto dpqpz, Figura 16, mostra um pico de maior intensidade em $m/z = 385,089$ Da, que é compatível com a massa calculada para o composto ($385,12$ Da). O valor de $386,098$ Da, que também aparece na Figura 16, é referente a uma das variações isotópicas da molécula. Um outro pico de intensidade relevante foi observado em $791,109$ Da com variação isotópica de $792,117$ Da, sendo atribuído a um dímero do composto associado a um cátion de sódio, cuja massa calculada é de $791,21$ Da. Tais dados indicam que o composto de interesse foi sintetizado com sucesso.

Figura 16 – Espectro de massas obtido para o composto dpqpz em acetonitrila operando no modo positivo ESI(+)-MS a um fluxo de $300 \mu\text{L}/\text{min}$, onde são apresentadas as estruturas atribuídas aos picos de maior relevância



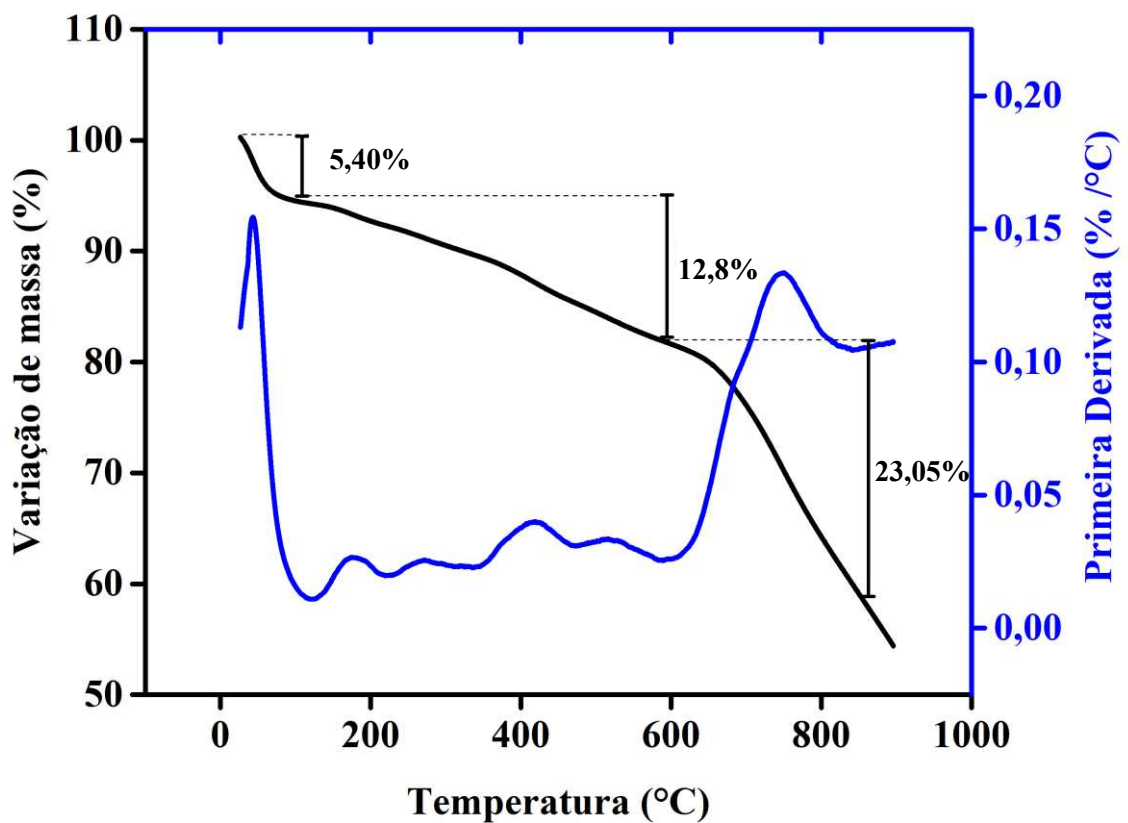
Fonte: O autor

4.4 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica consiste no aquecimento controlado de uma amostra sólida com monitoramento das variações de massa. Cada evento de perda de massa pode ser

atribuído a processos como desidratação, sublimação ou reações de decomposição. Essa técnica foi usada com o intuito de avaliar a estabilidade térmica do composto dpqz, uma vez que essa informação pode ser importante no planejamento de sínteses de complexos metálicos que envolvam aquecimento ou mesmo na aplicação do composto em algum dispositivo. A Figura 17 mostra o gráfico obtido nesse experimento onde a curva em preto é referente à variação percentual de massa com seu eixo de referência à esquerda e, em azul, a curva da primeira derivada da variação percentual com relação a temperatura com seu eixo de referência à direita.

Figura 17 – Curvas de variação percentual de massa (linha preta) e primeira derivada (linha azul), em função da temperatura de aquecimento, obtidas para uma amostra do composto dpqz aquecida em uma rampa de 10 °C/min sob atmosfera de argônio



Fonte: O autor

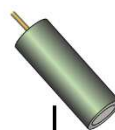
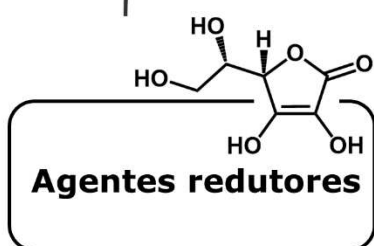
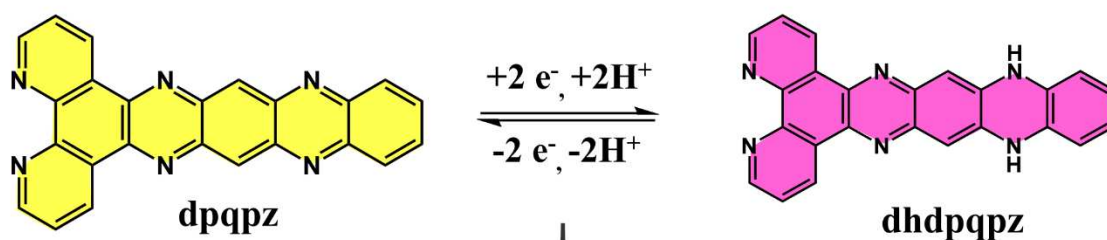
É possível observar no gráfico de variação percentual de massa (linha preta na Figura 17) uma perda de massa inicial de 5,396 % até aproximadamente 100 °C, que pode ser associada à perda de umidade. Alguns eventos de perda de massa mal resolvidos, possivelmente relacionados a processos de decomposição térmica, ocorrem em temperaturas acima de 170 °C,

resultando em aproximadamente 12,8 % de perda de massa. Um grande evento de perda de massa de 23,1 % pode ser observado com máximo em 751 °C e é atribuído à decomposição térmica em alta temperatura do material, associada à degradação do resíduo carbonáceo previamente formado com a liberação de resíduos voláteis. Os dados aqui apresentados sugerem que o composto possui estabilidade térmica em fase sólida até 170 °C, temperatura em que são observados eventos de perda de massa não associados à desidratação. Nota-se, com base na literatura,^{72,73} que derivados de fenazina só conseguem estabilidade térmica muito superior a isso quando em formas poliméricas, podendo ser estáveis a temperaturas de 350 °C ou superiores. De todo modo, a faixa de temperatura reportada para o composto dpqpz é suficiente para todas as aplicações aqui realizadas e ainda para futuros procedimentos de síntese que demandem aquecimento moderado.

Os resultados apresentados neste capítulo demonstraram a síntese e a caracterização bem-sucedida do composto dpqpz. A formação dessa espécie foi monitorada qualitativamente através da mudança de coloração do meio reacional. Após o isolamento, as transições eletrônicas associadas à coloração foram elucidadas por espectroscopia de absorção nas regiões do UV-Vis. Os dados de RMN de ¹H e ¹³C, juntamente com os dados de análise elementar e espectrometria de massas, forneceram evidências de que a estrutura pretendida foi obtida. Além disso, a análise termogravimétrica revelou que o composto é estável até a temperatura de 170 °C, que se configura como uma faixa suficientemente ampla para os procedimentos aqui realizados e outros que, porventura, necessitem de aquecimento moderado. Uma vez que o composto foi obtido, os próximos capítulos se dedicarão ao estudo de suas propriedades redox, fotofísicas, fotoquímicas e cromáticas, sempre enaltecendo pontos que configuram potenciais aplicações relevantes.

CAPÍTULO II

REDUÇÃO QUÍMICA E ELETROQUÍMICA



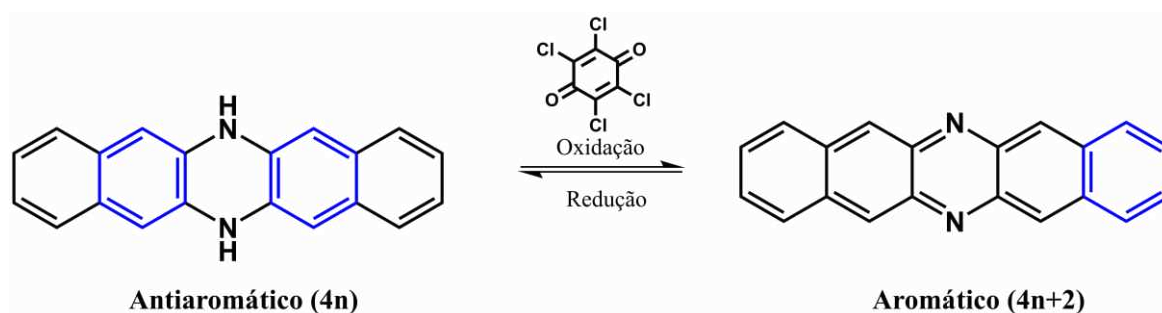
**Aplicação de
Potencial elétrico**

CAPÍTULO II

1. Fundamentação Teórica

Como mencionado anteriormente, os azaacenos são moléculas orgânicas com diversas potencialidades e vantagens em relação aos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, no que se refere a construção de dispositivos eletrônicos. A inserção de átomos de nitrogênio ao longo da estrutura modifica consideravelmente suas propriedades eletrônicas e reacionais e acrescenta notável estabilidade às estruturas.³⁹ Assim como acontece com os acenos, no entanto, essa estabilidade também diminui consideravelmente quando se aumenta o número de anéis na estrutura. Dessa forma, por muito tempo só se havia sintetizado azaacenos com, no máximo, quatro anéis. Compostos com cinco anéis ou mais só foram obtidos inicialmente em suas formas reduzidas (dihidrogenadas com ligação N-H), que são mais estáveis.^{37,69} Até que, em 1967, os grupos de Leete e Zimmermann⁷⁴ demonstraram que reações de oxidação envolvendo sais de chumbo ou o composto cloranil poderiam efetuar a desidrogenação de N,N'-dihidrooligoazaacenos para a obtenção de azaacenos com cinco e seis anéis, como mostra a Figura 18.

Figura 18 – Esquema simplificado do equilíbrio redox das estruturas oxidada e reduzida da molécula 6,13-dihidrodibenzofenazina em meio contendo cloranil. Os sextetos de elétrons π estão destacados em azul nas estruturas



Fonte: O autor

Uma discussão interessante surge ao analisar a estabilidade dos azaacenos em comparação com suas formas dihidrogenadas. Tomando como exemplo o azaaceno representado à direita da seta de equilíbrio na Figura 18, este possui 22 elétrons π (equivalente a $4n+2$) – isto é, o composto segue a regra de Hückel para aromaticidade. Já sua forma dihidrogenada, a esquerda da seta de equilíbrio na mesma figura, possui 20 elétrons π (equivalente a $4n$), o que constitui, formalmente, um critério para a antiaromaticidade de tal forma que seria esperada uma menor estabilidade para esta molécula. Surpreendentemente, no

entanto, as formas dihidrogenadas de azaacenos, como aquela representada na Figura 18, são termodinamicamente mais estáveis do que os azaacenos correspondentes (quando se compara compostos de muitos anéis).⁷⁵ Por essa razão, a aromaticidade de compostos policíclicos não pode ser avaliada diretamente apenas pela consideração das regras de Hückel.

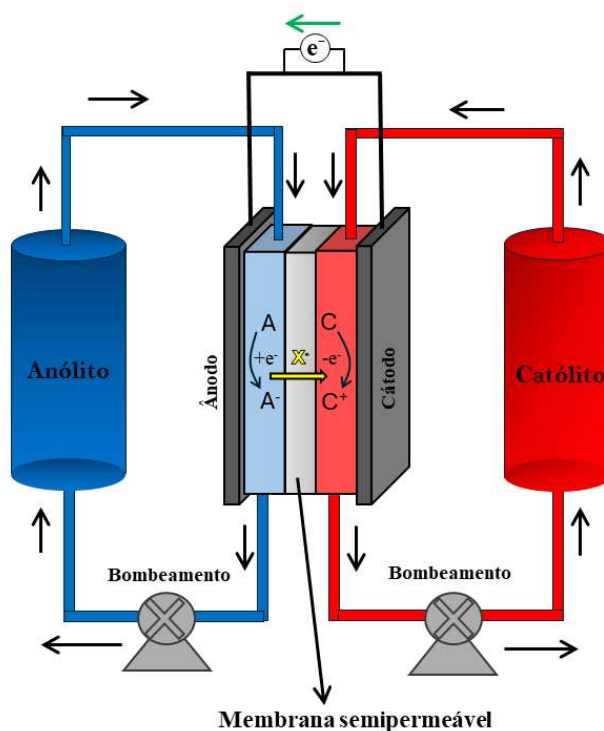
Quando se olha os anéis da molécula de dihidroazaaceno de maneira isolada, o anel hidrogenado, de fato, possui modesta antiaromaticidade. Já a estrutura completa tem um ganho de estabilidade relativa graças à possibilidade de haver dois sextetos de elétrons π (destacados em azul na Figura 18) que deixam as extremidades da molécula com maior estabilização aromática, a qual é deslocalizada pela molécula devido à conjugação com o anel hidrogenado.^{37,75}

Nesse cenário, é relevante destacar que reações redox reversíveis de compostos heteroaromáticos, como a exemplificada na Figura 18, têm sido exploradas visando a obtenção de sistemas de armazenamento de energia.⁷⁶⁻⁷⁸ Parte desses estudos se concentram na proposta de baterias de fluxo redox, as quais têm sido consideradas promissoras no armazenamento estacionário de energia para utilizar recursos renováveis, como a energia solar ou eólica. Essas baterias são particularmente vantajosas porque permitem que a energia armazenada (capacidade) e a potência (taxa de liberação de energia) sejam ajustadas de forma independente. Além disso, elas oferecem uma flexibilidade de design que permite adaptar a estrutura e os componentes da bateria para diferentes aplicações e necessidades. Em meio a essa perspectiva, compostos aromáticos nitrogenados emergiram rapidamente como uma alternativa promissora para substituir materiais tradicionais à base de metais para o desenvolvimento dessas baterias. Beneficiados pela diversidade química, ajustabilidade estrutural e eficácia de custos, a adoção de moléculas dessa classe em sistemas aquosos tem sido bem-sucedida em melhorar a solubilidade, ajustar o potencial redox e aumentar tanto a estabilidade química quanto eletroquímica.⁷⁸

O armazenamento de energia é realizado através de reações de redução e oxidação de espécies químicas em solução que são estocadas em tanques como ilustrado pelo esquema simplificado da Figura 19. O eletrólito presente na região do cátodo (polo positivo) é chamado de católito enquanto aquele colocado na região do ânodo (polo negativo) é chamado de anólito. As soluções eletroativas são bombeadas até a célula eletroquímica onde estabelecem contato com os eletrodos e a membrana semipermeável.⁷⁹ Na situação de carregamento da bateria, uma diferença de potencial é aplicada através do circuito externo gerando um fluxo de elétrons (indicado pela seta verde) em direção ao ânodo. Esse fluxo de elétrons é responsável por reduzir

o anólito (A) convertendo-o no ânion A^- . Para manter a eletroneutralidade do meio, uma espécie aniônica da solução eletrolítica, representada por X^- , atravessa a membrana semipermeável e participa da oxidação do católito C a C^+ . No modo descarga, o sistema atua em função das reações espontâneas, sendo o católito reduzido e o anólito oxidado.

Figura 19 – Esquema simplificado do funcionamento de uma bateria de fluxo redox onde as setas pretas indicam o fluxo dos eletrólitos e a seta verde, o fluxo de elétrons



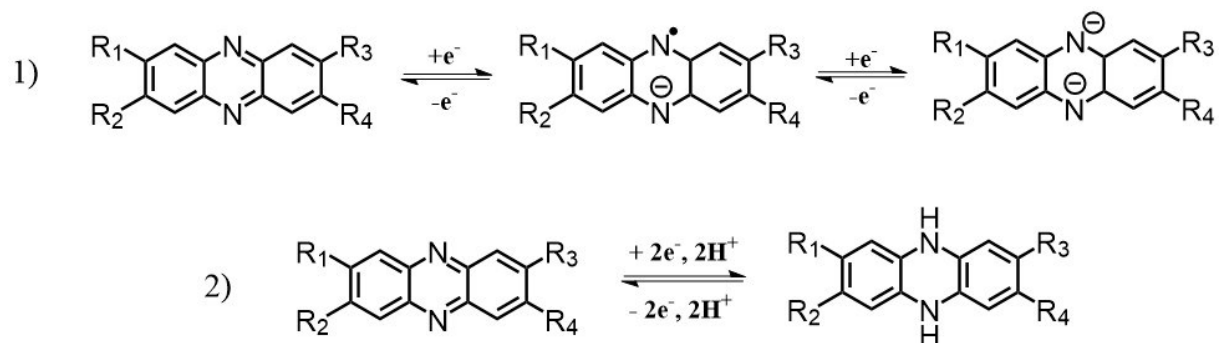
Fonte: Adaptado pelo autor com base na referência ⁸⁰

O arranjo de soluções separadas com um sistema de bombeamento permite uma maior flexibilidade e escalabilidade no armazenamento de energia, pois a capacidade da bateria pode ser ajustada simplesmente aumentando o volume dos tanques de eletrólitos, sem necessidade de modificar a célula eletroquímica central. Além disso, a separação física dos eletrólitos minimiza a possibilidade de contaminação cruzada, o que poderia degradar a eficiência e a vida útil da bateria.⁷⁹

A literatura tem reportado diversos derivados de fenazina como anólitos em baterias de fluxo redox operando tanto em meio aquoso como não-aquoso.^{78,79,81,82} Tais moléculas demonstram uma excelente capacidade de participar em ciclos redox reversíveis graças à estabilidade das suas formas oxidadas e reduzidas, que é alcançada pelos efeitos de estabilização aromática. A reação de redução para a fenazina e seus derivados pode ocorrer de

duas formas: (1) redução de dois elétrons em duas etapas distintas, quando em meio aprótico; (2) redução de dois elétrons em uma única etapa acoplada com dois prótons, quando em meio aquoso⁸³ As reações de redução em meios aprótico e prótico encontram-se ilustradas na Figura 20.

Figura 20 – Representação de reações de redução para compostos derivados de fenazina em meios aprótico (1) e prótico (2)



Fonte: O autor

Diante dos conceitos apresentados, é essencial que este trabalho prossiga na exploração das propriedades químicas e eletroquímicas do composto dpqpz, uma vez que sua estrutura contém o esqueleto de um azaaceno de cinco anéis (tetraazapentaceno) que torna possível a conversão reversível para uma forma dihidrogenada eletronicamente reduzida, semelhante ao que ocorre com as fenazinas. Com esse viés, neste capítulo serão apresentados dados obtidos a partir da redução química e eletroquímica do composto dpqpz que servirão de base para investigações futuras em torno de sua possível aplicação tecnológica em sistemas de armazenamento de energia.

2. Objetivos

O objetivo geral deste capítulo é estudar as propriedades redox do composto dpqpz bem como investigar suas transições eletrônicas nas regiões do UV-Vis com suporte de cálculos computacionais. Os objetivos específicos seguem listados a seguir:

- I. Utilizar resultados de TD-DFT para elucidar as transições eletrônicas do composto dpqpz e das suas formas reduzidas dihidrogenadas;
- II. Estudar o comportamento redox do composto dpqpz frente à diferentes agentes redutores através da espectroscopia de absorção nas regiões do UV-Vis;
- III. Determinar os potenciais redox e caracterizar as etapas de redução através da técnica de voltametria cíclica;
- IV. Realizar medidas espectroeletróquímicas para confirmar a relação entre os potenciais redox e a identidade das espécies produzidas *in situ*.

3 Seção Experimental

3.1 Reagentes e solventes utilizados

Na Tabela 5 são apresentadas as informações relevantes de reagentes e solventes utilizados nesta etapa do trabalho, além dos respectivos valores.

Tabela 5 – Reagentes e solventes utilizados nos experimentos de redução química e eletroquímica e suas respectivas cotações comerciais

Reagente	Procedência	Cotação em R\$ (06/2024)
Ácido ascórbico	Sigma-Aldrich	178,00 (25 g)
Ditionito de sódio	Sigma-Aldrich	245,00 (5 g)
Persulfato de potássio	Vetec	450,00 (100 g)
Borohidreto de sódio	Synth	95,00 (25 g)
Perclorato de tetrabutilamônio (PTBA)	Sigma-Aldrich	1376,00 (25 g)
<i>N,N</i> -Dimetilformamida (DMF)	Tedia	511,00 (1L)
Ferroceno	Acros Organics	160,00 (50 g)

Fonte: O autor

3.2 Cálculos teóricos

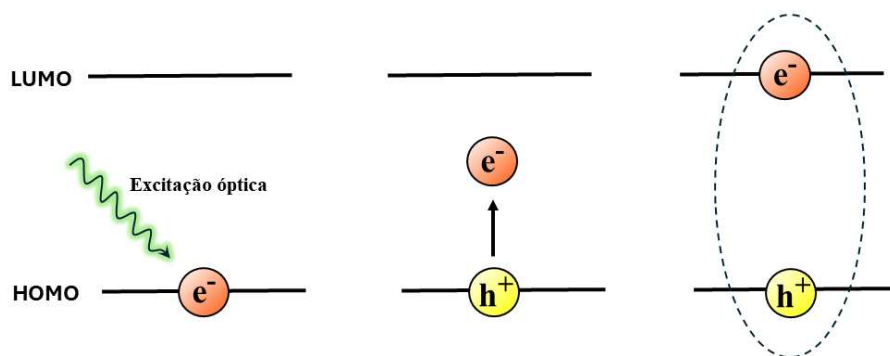
O estudo teórico foi realizado em colaboração com o Prof. Tércio de Freitas Paulo do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da UFC, com a utilização do Centro Nacional de Processamento de Alto desempenho (CENAPAD-UFC) para execução dos cálculos computacionais. Foi utilizado o pacote de programas Gaussian 09, Revisão A.02.⁸⁴ Inicialmente, foi feita a otimização das estruturas estudadas que, além de reduzir o custo computacional para os cálculos seguintes, garante que a molécula esteja na sua conformação de energia mínima. Essa etapa é importante porque as propriedades eletrônicas e ópticas calculadas serão mais representativas do estado fundamental da molécula. Todas as geometrias foram otimizadas usando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com o funcional híbrido B3LYP em combinação com o conjunto de bases 6-311++G(d,p). As análises de frequência vibracional foram realizadas para as estruturas otimizadas para confirmar que todas estavam nos mínimos locais na superfície de energia potencial. Cálculos de DFT dependentes do tempo (TD-DFT) foram realizados com o modelo *Integral Equation Formalism Polarizable Continuum Model* em meio contendo etanol. Esse modelo é uma variante avançada do Modelo de Contínuo Polarizável (PCM) usado em química computacional para simular efeitos de solvatação. A utilização desse modelo é particularmente útil para cálculos precisos de propriedades

moleculares em solução, uma vez que as interações entre a molécula e o solvente podem ter um impacto significativo nas propriedades espectroscópicas estudadas.⁸⁵ Os espectros eletrônicos e os dados de transições foram extraídos dos arquivos de saída pelo programa GaussSum 3.0.⁸⁶

As distribuições de elétron–buraco constituem uma ferramenta conceitual importante para a compreensão da dinâmica eletrônica de moléculas eletronicamente excitadas. Quando uma molécula em solução absorve radiação eletromagnética, ocorre a promoção de um elétron de um orbital molecular ocupado de menor energia (HOMO) para um orbital molecular desocupado de maior energia (LUMO). Esse processo resulta em uma redistribuição da densidade eletrônica, caracterizada pela diminuição da densidade eletrônica na região associada ao orbital inicialmente ocupado e pelo aumento da densidade na região associada ao orbital excitado. A ausência parcial de densidade eletrônica no orbital originalmente ocupado é frequentemente descrita, de forma análoga à física do estado sólido, como um “buraco” (*hole*), embora, no contexto molecular, esse termo represente apenas uma construção formal associada à depleção de densidade eletrônica, e não um portador de carga independente.

Dessa forma, a excitação eletrônica pode ser descrita como a formação de um estado excitado caracterizado por um par elétron–buraco, no qual o elétron promovido e a região de depleção eletrônica permanecem fortemente correlacionados dentro da mesma entidade molecular. As distribuições de elétron–buraco permitem visualizar como a densidade eletrônica é reorganizada após a excitação óptica, fornecendo informações relevantes sobre o caráter das transições eletrônicas e sobre processos de transferência de carga intra ou intermolecular.⁸⁷ Esse processo encontra-se representado de forma esquemática na Figura 21, a formação do par elétron(e^-)-buraco(h^+).

Figura 21 – Ilustração da formação do par elétron-buraco nos orbitais de fronteira mediante excitação óptica



Os orbitais de transição natural, aqui abreviados pela sigla NTO (sigla em inglês para *Natural Transition Orbitals*) constituem uma boa abordagem para descrever excitações eletrônicas de uma maneira resumida e fisicamente significativa, concentrando-se nas contribuições mais importantes para a transição. Além disso, as isosuperfícies das distribuições de elétron-buraco (funções C_{hole} e C_{ele}) e as densidades do momento dipolo elétrico das transições foram obtidas usando o software multiwfn 3.8.^{88,89} A distância entre o centro do buraco e do elétron pode ser medida e usada para determinar a extensão da transferência de carga, aqui abreviada por CT (sigla em inglês para *Charge Transfer*), mas a presença de muitos nós ou flutuações complexas nessas distribuições pode dificultar a análise. Para melhor visualização do buraco e do elétron, as funções C_{hole} e C_{ele} foram calculadas. Essas funções constituem representações relativamente mais suaves e são obtidas a partir de distribuições de elétron-buraco cujos valores se aproximam assintoticamente de zero a partir do centroide do par elétron-buraco.⁹⁰

3.3 Redução química acompanhada por espectroscopia eletrônica nas regiões do UV-Vis

A redução química da molécula de dpqpz foi verificada em diferentes condições. Inicialmente, o composto dissolvido em etanol ($\sim 10^{-5}$ mol L⁻¹) teve seu espectro eletrônico medido antes e após a adição dos agentes redutores ácido ascórbico e ditionito de sódio que possuem potenciais de redução de -0,39 e -0,66 V vs ENH, respectivamente. Na busca por uma condição mais fortemente redutora, o reagente borohidreto de sódio, cujo potencial de redução é -1,24 V vs ENH, também foi utilizado. Nesse caso, em virtude da ocorrência de uma nova etapa de redução não instantânea, o espectro de absorção nas regiões do UV-Vis foi monitorado através de medidas cinéticas para melhor elucidação dos eventos. Nos experimentos com borohidreto de sódio, uma solução $8,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de dpqpz em DMF foi preparada e saturada com argônio por 20 min e, em seguida, o espectro de absorção inicial foi obtido. Após esse procedimento, foram adicionados 100 μ L de uma solução de borohidreto de sódio 1×10^{-2} mol L⁻¹ que, após a diluição no volume total da cubeta (2,5 mL), representou um excesso de 5x em relação a quantidade de dpqpz. Assim que houve a adição, a cubeta foi rapidamente homogeneizada e os espectros foram obtidos automaticamente usando o modo cinético do espectrofotômetro de arranjo de diodo Hewlett-Packard, 8453.

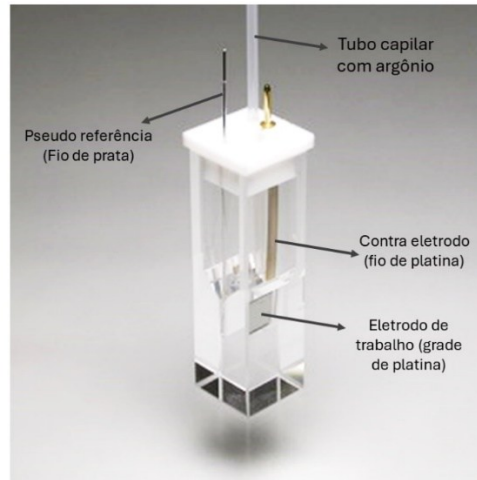
3.4 Medidas eletroquímicas

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em uma célula de vidro convencional de três eletrodos com carbono vítreo de $0,0314 \text{ cm}^2$ da *Bioanalytical System Inc.* (BASi) e fio de platina como eletrodos de trabalho e auxiliar, respectivamente. A solução eletrolítica foi preparada em DMF seco, previamente desaerado com fluxo de argônio (por, pelo menos, 20 minutos), contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Perclorato de Tetrabutylamônio (PTBA). Durante as medições, um fluxo de argônio foi mantido na parte superior da célula para garantir uma atmosfera inerte. O eletrodo de pseudo-referência Ag/Ag^+ foi preparado antes de cada medição usando um capilar de vidro preenchido com a solução eletrolítica e foi calibrado usando ferroceno como referência externa. Todos os potenciais citados neste trabalho foram convertidos para Eletrodo Normal de Hidrogênio (ENH) após corrigir o valor experimental observado em relação ao potencial de meia onda ($E_{1/2}$) relatado para o ferroceno em DMF, ou seja, $0,72 \text{ V vs ENH}$.⁹¹ Os experimentos foram realizados em um potenciostato/galvanostato Epsilon da BASi modelo E2 818, operando a temperatura ambiente com varreduras de potencial no sentido negativo.

3.5 Espectroeletróquímica

Os experimentos de espectroeletróquímica foram realizados associando-se a aplicação de potencial com a aquisição de espectros de absorção eletrônica nas regiões do UV-Vis. Para tanto, foram usados os equipamentos potenciostato/galvanostato Epsilon da BASi modelo E2 818 e espectrofotômetro de arranjo de diodo Hewlett-Packard, 8453. Utilizou-se, ainda, uma cubeta OTTLE (Sigla em inglês para *Optically Transparent Thin-layer Electrode*) de caminho óptico $0,1 \text{ cm}$, opticamente transparente, equipada com uma grade de platina (eletrodo de trabalho), fio de platina (contra eletrodo) e um fio de prata (eletrodo de pseudo referência Ag/Ag^+). A Figura 22 ilustra uma fotografia da cubeta utilizada. As medidas foram realizadas em uma cubeta preenchida com $450 \mu\text{L}$ de solução de dpqpz em DMF contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de PTBA. Os potenciais foram aplicados de 10 a 15 minutos até o momento em que nenhuma alteração foi observada nos espectros eletrônicos nas regiões do UV-Vis. Um tubo capilar ligado a um fluxo de argônio foi mantido conectado à cubeta através de uma agulha inserida no orifício de sua tampa para que a atmosfera em seu interior permanecesse saturada de argônio durante todo o experimento.

Figura 22 – Fotografia da cubeta utilizado nos experimentos de espectroeletroquímica



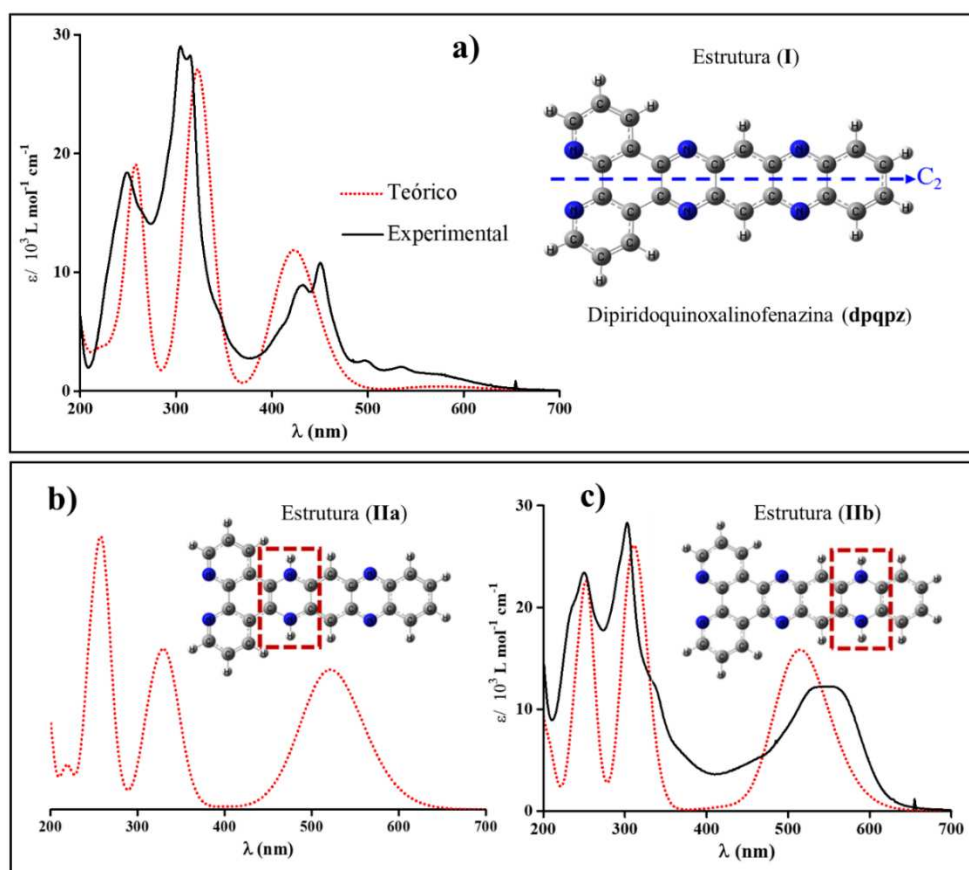
Fonte: Adaptada pelo autor com base na referência ⁹²

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Cálculos Teóricos

Como discutido anteriormente, uma das características marcantes dessa classe de compostos a qual pertence a molécula de dpqpz é a ocorrência de eventos redox reversíveis estimulados por luz ou aplicação de potencial elétrico. Dessa maneira, os cálculos teóricos foram necessários não só para o entendimento e atribuição das bandas do composto sintetizado, mas da sua forma reduzida de dois elétrons que, neste capítulo, foi obtido por vias química e eletroquímica. A Figura 23 mostra os espectros eletrônicos teóricos e experimentais nas regiões do UV-Vis do composto dpqpz antes e após a redução de 2 elétrons, juntamente com as estruturas moleculares otimizadas. A obtenção do espectro da espécie reduzida ocorreu mediante conversão química com ditionito de sódio e será mais bem detalhada na seção 4.2.

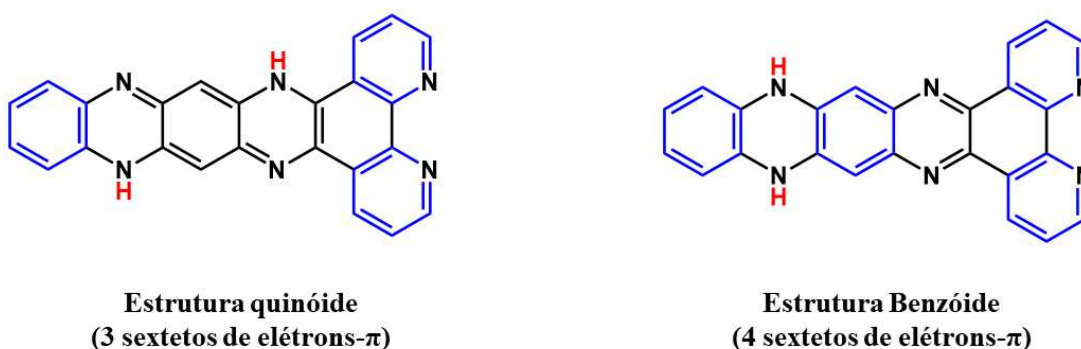
Figura 23 – a) Espectros de absorção eletrônica nas regiões do UV-Vis teórico (linha vermelha pontilhada) e experimental (linha preta sólida) obtidos para as estruturas otimizadas I (a), IIa (b) e IIb (c) do composto dpqpz em etanol. O anel que experimenta redução encontra-se destacado com um quadrado tracejado em vermelho



Fonte: O autor

As estruturas reduzidas utilizadas se baseiam na redução de 2 elétrons acoplada com 2 prótons que é comumente observada para ligantes azapentacenos.^{93,94} Os prótons foram adicionados ao mesmo anel mantendo a estrutura, portanto, em uma configuração benzóide que é mais estável que a configuração quinóide, representada na Figura 24 (b), formada pela entrada de hidrogênios em anéis alternados.⁹⁵

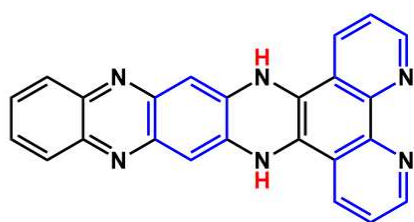
Figura 24 – Comparação entre as formas quinóide e benzóide para o produto da redução de 2 elétrons/2prótons do composto dpqpz. As cores vermelha e azul destacam, respectivamente, os hidrogênios adicionados e os sextetos aromáticos, segundo a regra de Clar



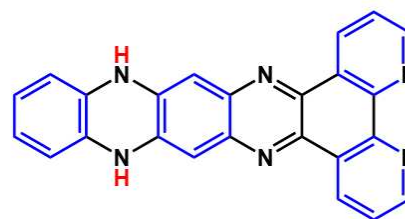
Fonte: O autor

Dentre as estruturas otimizadas ilustradas na Figura 23, (b) e (c), a que apresentou maior concordância com o espectro experimental foi a estrutura IIb, onde a hidrogenação ocorre no penúltimo anel. Além disso, essa estrutura apresentou energia total levemente menor que a IIa sendo, portanto, mais estável. Uma explicação possível, considerando a regra de Clar, é que a estrutura IIb possui quatro sextetos de elétrons- π enquanto a IIa apresenta apenas três. O número de sextetos, como mencionado anteriormente, é um critério de estabilização, sendo tanto mais estável quanto maior o número de sextetos. As representações estruturais destacando os sextetos de elétrons- π podem ser consultadas na Figura 25.

Figura 25 – Comparação entre as estruturas IIa e IIb propostas para o produto de redução do composto dpqpz e utilizadas no cálculo teórico de TD-DFT. Em vermelho, estão destacados os hidrogênios adicionados e em azul os sextetos aromáticos, segundo a regra de Clar



Estrutura IIa
(3 sextetos de elétrons- π)



Estrutura IIb
(4 sextetos de elétrons- π)

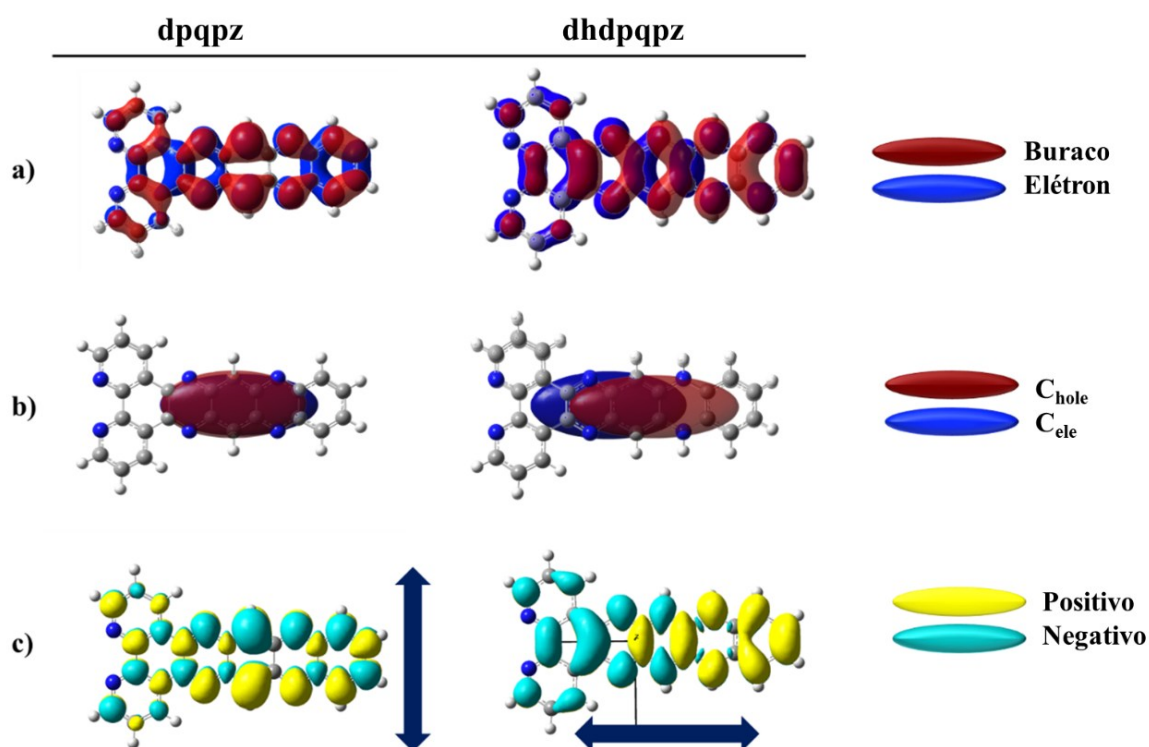
Fonte: O autor

O espectro experimental de absorção eletrônica nas regiões do UV-Vis do composto dpqpz, representado na Figura 23 (a), linha sólida preta, exibe bandas de 200 a 650 nm mostrando, assim, uma janela de absorção mais ampla em relação a outros compostos de estruturas semelhantes, como dipiridoquinoxalina (dpq) e dipiridofenazina (dppz), cujas absorções vão até 400 nm.^{96,97} Essa ampliação na faixa de absorção pode ser atribuída à extensão da conjugação de elétrons- π que é maior para o composto dpqpz. As bandas de energias mais altas estão associadas às transições de estado localmente excitado (LE) com contribuições de transições de transferência de carga intramolecular, aqui representado pela sigla ICT (sigla em inglês para *Intramolecular Charge Transfer*) entre os fragmentos de fenazina e fenantrolina. Essa e outras atribuições encontram-se discriminadas na Tabela 6. As bandas observadas em comprimentos de onda superiores a 480 nm, no entanto, são de baixa intensidade ($\epsilon \sim 2000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) devido, provavelmente, a transições proibidas.

As análises dos NTOs foram realizadas para algumas transições do composto dpqpz (simetria C_{2v} , Figura 23, (a)) e dos derivados reduzidos para suportar as atribuições eletrônicas. A Tabela 6 resume os dados teóricos e as contribuições orbitais dominantes para suportar as atribuições eletrônicas das moléculas obtidas experimentalmente para as estruturas I (composto dpqpz) e IIb que será daqui em diante chamada de dhdpqpz como abreviação para 11,16-dihidrodipirido[3,2-a:2',3'-c]quinoxalino[2,3-i]fenazina. Para a classificação das transições, foi considerada a distribuição espacial dos NTOs sobre a molécula. Na Tabela 6, encontram-se indicadas, ainda, as regiões correspondentes aos fragmentos fenantrolina (phen) e fenazina (phz). A Figura 26 mostra as distribuições elétron-buraco para as transições de menor energia dos compostos dpqpz e dhdpqpz, bem como a distribuição de momento de dipolo de transição que ajuda a entender a mudança na distribuição de carga durante uma transição eletrônica.

Baseado na análise dos NTOs da Tabela 6 e nos diagramas de distribuição elétron-buraco da Figura 26, nota-se que o buraco (elétron removido do estado fundamental) e o elétron (agora, estado excitado) ocupam regiões muito similares no espaço indicando que as bandas observadas em comprimento de onda maiores que 480 nm para o composto dpqpz são do tipo LE centradas no fragmento fenazina (estrutura I, 100% HOMO (A_2) \rightarrow LUMO (B_1), Tabela 6). Considerando o produto direto dos orbitais envolvidos nesta transição, o estado excitado possui simetria B_2 , o que implica que a variação do momento de dipolo está orientada ao longo do eixo curto, perpendicular ao eixo C_2 (ver Figura 26, (c)). Esse resultado indica que a transição é proibida, sendo a força do oscilador calculada de $f = 0,03$, o que corrobora com essa atribuição.

Figura 26 – a) Isosuperfícies de distribuição de elétron-buraco, b) representação das funções C_{hole} e C_{ele} e c) densidade de momento de dipolo de transição para os compostos dpqpz e dhdpqpz



Fonte: O autor

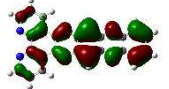
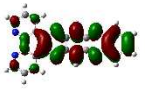

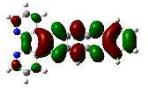
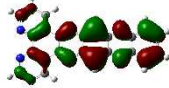
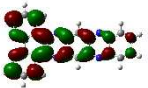
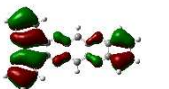
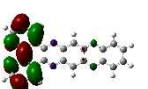

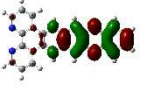
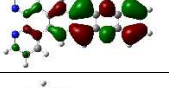
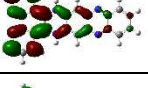



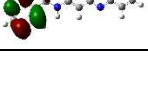
As bandas de intensidade média com máximos em 430 e 452 nm no espectro experimental do composto dpqpz (Figura 23, a) está associada à transição em 423 nm no espectro teórico, sendo atribuída a uma transição LE centrada no fragmento fenazina (estrutura


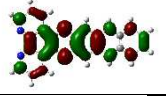
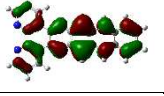
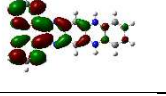
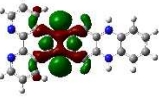


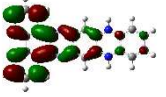
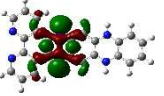
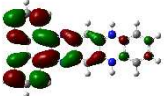
I, 91% H-1 (B_1) \rightarrow LUMO (B_1), Tabela 6) com contribuição de transições ICT. A simetria A_1 resultante do produto direto dessas funções indica uma transição permitida com um valor de $f = 0,81$, o que é coerente com a intensidade dessa banda no espectro experimental.

As bandas mais intensas do espectro experimental do composto dpqpz (Figura 23, a) são observadas em 305 e 317 nm sendo associadas, majoritariamente, a uma transição de transferência de carga intramolecular (ICT) da fenazina para o fragmento fenantrolina. Essas bandas estão bem correlacionadas com aquelas calculadas em 323 nm no espectro teórico, cujo produto direto das funções de onda envolvidas (85% HOMO (A_2) \rightarrow L+3 (A_2), Tabela 6) tem simetria A_1 resultando, portanto, em uma transição permitida. A banda de maior energia no espectro experimental é atribuída às transições LE centradas no fragmento fenazina (41% HOMO-1 (A_2) \rightarrow L+3 (A_2); 31% HOMO (A_2) \rightarrow L+4 (B_1) e 48% HOMO-2 (A_2) \rightarrow L+2 (B_1); 39% HOMO-1 (B_1) \rightarrow L+3 (A_2)). Essas transições são parcialmente proibidas devido às diferentes propriedades nodais dos orbitais moleculares envolvidos.

Para o composto dhdpqpz (forma reduzida), a transição de menor energia observada no espectro teórico em 514 nm possui $f = 0,87$ (97% HOMO (B_1) \rightarrow LUMO (B_1)), sendo A_1 o resultado do produto direto dessa transição, o que quer dizer que a variação do momento de dipolo da transição está orientada no eixo longo (C_2) tal como representado na Figura 26, c). Por essa razão, a banda de menor energia na região de 500 a 600 nm no espectro experimental da estrutura IIb (Figura 23, c) tem intensidade média e atribuição parcial de ICT, uma vez que as funções elétron-buraco estão em regiões ligeiramente diferentes da molécula (Figura 26, a) e b)). A indicação é de que a transferência eletrônica ocorre do fragmento fenazina para a porção fenantrolina.

Tabela 6 - Comprimentos de onda (força do oscilador), contribuição majoritária, atribuição e orbitais de transição natural (NTOs) das transições selecionadas para as estruturas I, IIa e IIb

Estrutura	$\lambda_{\text{TD-DFT/nm}}$ (<i>f</i>)	$\lambda_{\text{experimental/nm}}$	Contribuição majoritária (%)	Atribuição	NTO	
					Doador	acceptor
(I)	576 (0,03)	553	HOMO → LUMO (100%)	LE (phz)		
	423 (0,81)	430; 450	H-1 → LUMO (91%)	LE (phz), ICT		
	323 (1,57)	310	HOMO → L+3 (85%)	LE (phz), ICT		
	258 (0,61)	250	H-2 → L+2 (48%) H-1 → L+3 (39%)	LE (phen)		
(IIa)	523 (0,82)		HOMO → LUMO (97%)	LE (phz)		
	336 (0,67)		H-1 → L+2 (88%)	ICT		
	316 (0,43)		HOMO → L+4 (84%)	ICT		
	262 (0,82)		H-4 → L+1 (36%), H-3 → L+2 (33%),	LE (phen), ICT		

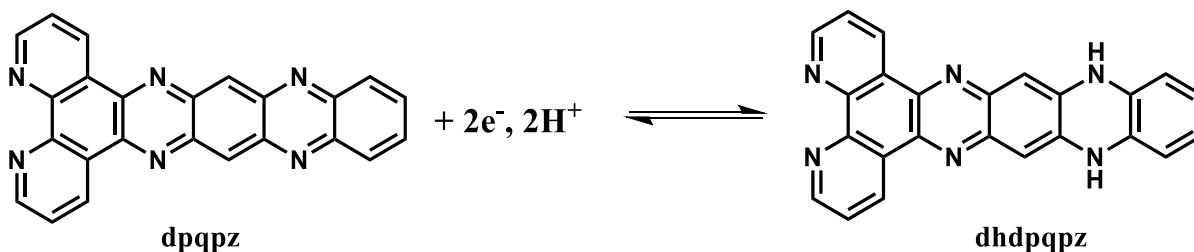
(IIb)	514 (0,87)	528; 553	HOMO→LUMO (97%)	LE (phz), ICT		
	322 (0,38)	335	H-1→L+2 (60%)	ICT		
	302 (0,64)	303	H-3→LUMO (56%)	LE (n-π*)		
	256 (0,37)	250	H-3→L+1 (24%) H-2→L+2 (53%)	LE (phen), ICT		
	254 (0,45)	250	H-3→L+2 (41%) HOMO→L+10 (32%)	LE (n-π*)		

Fonte: O autor

4.2 Redução química acompanhada por espectroscopia eletrônica nas regiões do UV-Vis

O espectro experimental apresentado na Figura 23, c), linha preta, foi obtido para o produto da reação ilustrada na Figura 27.

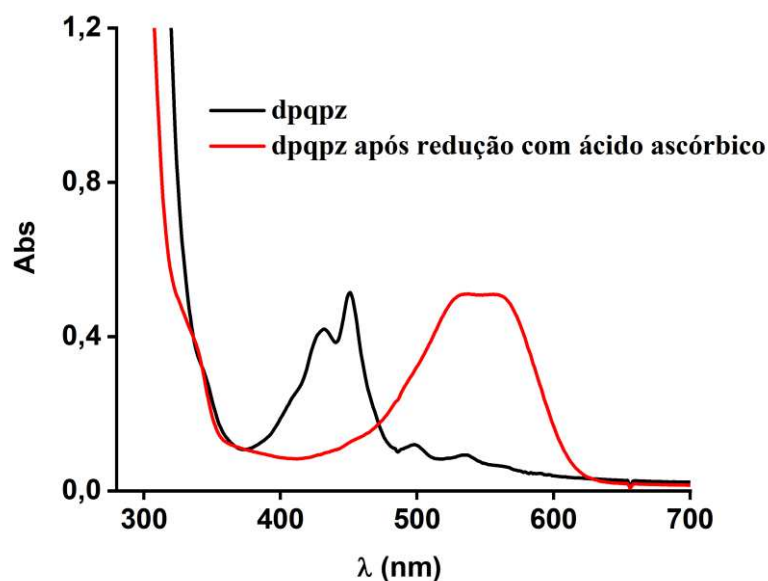
Figura 27 – Reação de redução de dois elétrons acoplada com dois prótons para o composto dpqpz



Fonte: O autor

A redução química para obtenção da espécie dhdpqpz foi realizada, inicialmente, com o agente redutor ditionito de sódio ($E_{\text{red}} = -0,66 \text{ V vs ENH}$) em etanol. Além do composto ditionito de sódio, foram usados ácido ascórbico ($E_{\text{red}} = -0,39 \text{ V vs ENH}$) e borohidreto de sódio ($E_{\text{red}} = 1,24 \text{ V vs ENH}$) como agentes redutores. O espectro obtido para o produto da redução com ácido ascórbico, apresentado na Figura 28, é muito similar ao da Figura 23, c) indicando se tratar da espécie dhdpqpz. A reversibilidade dessa reação pode ser observada mediante a adição do agente oxidante persulfato de sódio ($E_{\text{red}} = 2,01 \text{ V vs ENH}$), de modo que o espectro original do composto dpqpz é recuperado.

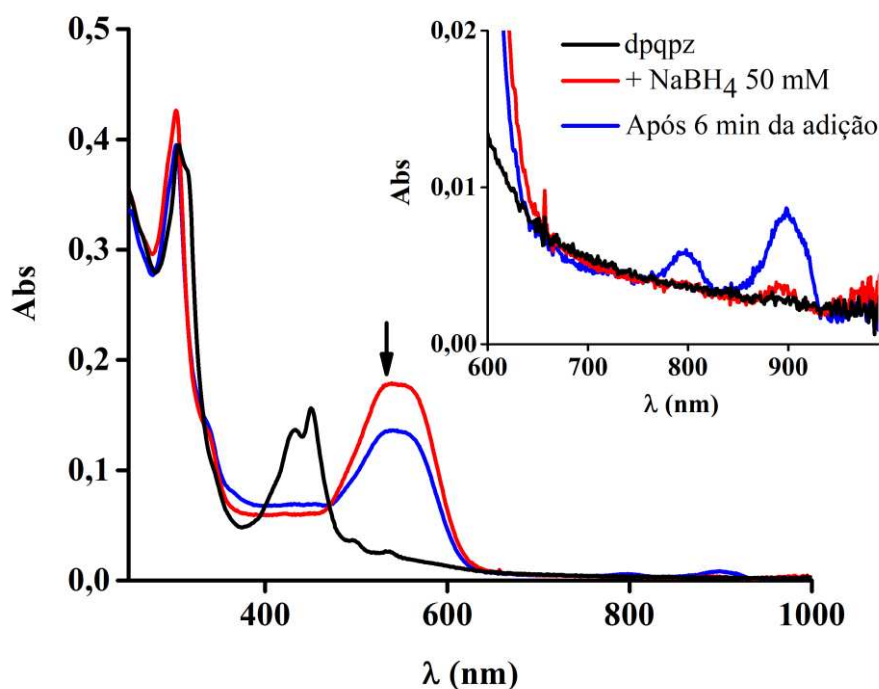
Figura 28 – Espectros de absorção eletrônica nas regiões do UV-Vis do composto dpqpz ($2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em etanol antes (linha preta) e após (linha vermelha) a adição de $10 \mu\text{L}$ de uma solução $3 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de ácido ascórbico.



Fonte: O autor

Durante a reação com borohidreto de sódio, um agente redutor bem mais forte, foi observado, inicialmente, um perfil espectral correspondente à espécie dhdpqpz (Figura 28, linha vermelha). Após alguns minutos, no entanto, observou-se uma diminuição de intensidade de todo o espectro concomitante com o aparecimento de bandas de baixíssima intensidade na região do infravermelho próximo, em 794 e 894 nm (Figura 29, linha azul). Esse comportamento sugere a ocorrência de uma nova etapa de redução. As bandas em 794 e 894 nm ocorrem em uma região muito similar àquelas observadas para espécies radiculares aniônicas reportadas por MacDonnell^{98,99} após a redução monoelétrica do ligante tetraazatetrapiridopentaceno (tatpp) em compostos de coordenação.

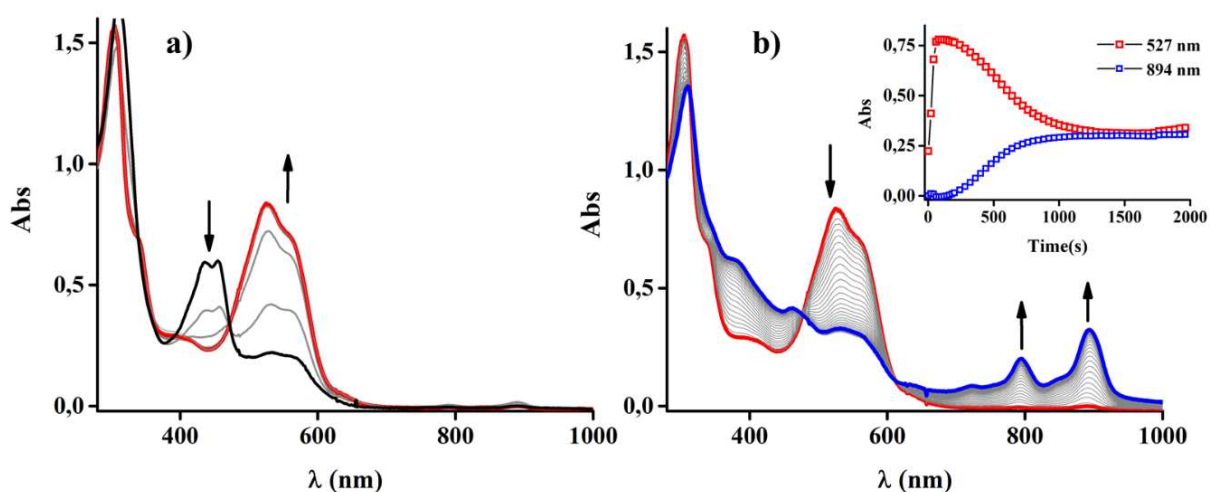
Figura 29 – Espectros de absorção eletrônica nas regiões do UV-Vis de uma solução de dpqpz $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em etanol antes (linha preta) e após (linhas vermelha e azul) a adição de uma solução 50 mmol L^{-1} de borohidreto de sódio com concentração. A inserção mostra uma ampliação da faixa de 600 a 1000 nm



Fonte: O autor

Considerando a possível natureza radicalar da espécie formada após 6 min da adição de borohidreto de sódio, um novo experimento foi realizado para que a redução ocorresse em um ambiente mais propício à sua detecção. Dessa forma, o experimento foi repetido em DMF, um solvente de caráter redutor e maior tendência de estabilização de radicais monoelétrônicos.¹⁰⁰ A solução foi saturada com argônio e vedada para evitar reações de oxidação com oxigênio. Nesse caso, foi possível notar, de fato, um aumento significativo da intensidade relativa das bandas na região do infravermelho próximo atribuídas à espécie radicalar resultante da redução eletrônica de um elétron da espécie dhdpqpz. Daqui por diante, a espécie gerada a partir da redução monoelétrica do composto dhdpqpz será mencionada como $[dhdpqz^{\cdot-}]$. A Figura 30 mostra o experimento de redução com borohidreto de sódio em solução desaeurada de DMF que foi realizado no modo cinético para melhor visualização dos diferentes eventos redox.

Figura 30 – Espectros de absorção eletrônica nas regiões do UV-Vis do composto dpqpz em solução desaerada de DMF obtidos durante os primeiros 80 s (a) e de 80 a 2000 s (b) após a adição de NaBH₄ (5x em excesso). Inserção: gráfico cinético de monitoramento da intensidade das bandas em 527 e 894 nm. Linhas preta e vermelha em (a) correspondem, respectivamente, ao primeiro e último espectro. Linhas vermelha e azul em (b) correspondem, respectivamente, ao primeiro e último espectro. As linhas cinzas em (a) e (b) referem-se a espectros obtidos em tempos intermediários



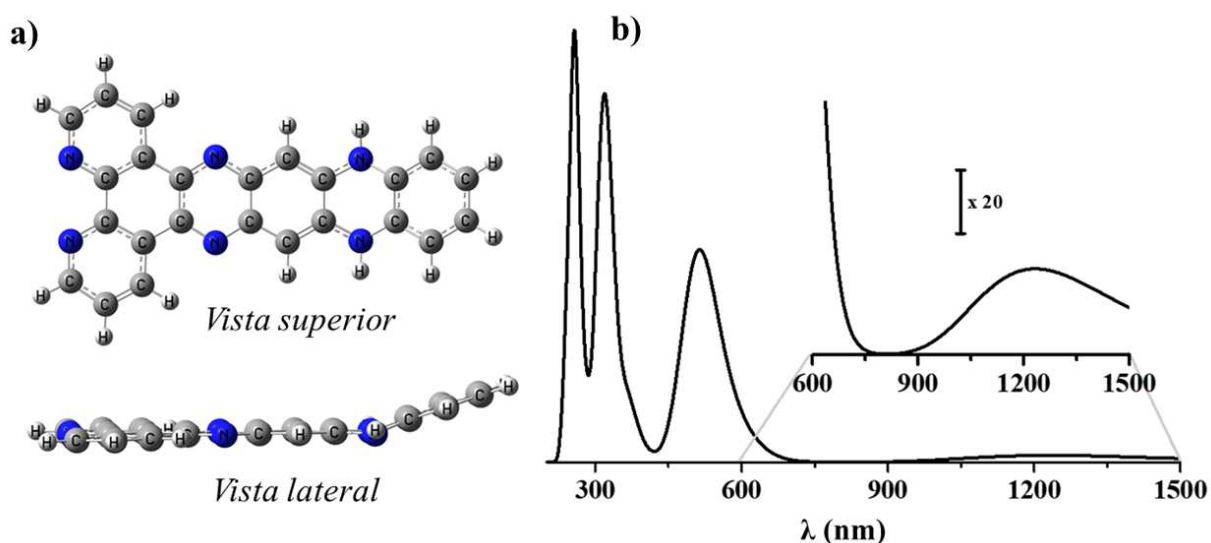
Fonte: O autor

Os espectros registrados durante os primeiros 80 s após a adição do agente redutor (Figura 30, a) linha preta) mostra uma banda com máximos em 436 e 455 nm, indicativa da espécie dpqpz. Essas bandas diminuem em intensidade enquanto surge uma banda assimétrica com máximo em 526 nm (linha vermelha). O perfil espectral representado pela linha vermelha é semelhante àquele apresentado na Figura 28 indicando se tratar da espécie reduzida de dois elétrons, dhdpqpz. Já o conjunto de espectros ilustrados na Figura 30, b) mostra uma diminuição lenta de intensidade da banda com máximo em 526 nm (linha vermelha) e o surgimento concomitante de novas bandas na região do infravermelho próximo, em 794 e 894 nm (linha azul). Esse resultado sugere que o composto dhdpqpz está sendo reduzido a outra espécie devido ao elevado potencial redutor do meio. Após a obtenção dos espectros, ao abrir a cubeta permitindo a difusão de oxigênio, foi observada uma rápida mudança de coloração. O espectro obtido após essa mudança de cor é idêntico àquele atribuído à espécie dhdpqpz (linha vermelha na Figura 30) indicando que o oxigênio do ar é capaz de regenerar a espécie dhdpqpz. Nas reações de redução com borohidreto de sódio, é comum a transferência do íon hidreto (H⁻), o que adicionaria um hidrogênio a mais na estrutura. A comparação com a literatura, no entanto,

indica que o produto de redução monoelétrica adicionado de um próton apresentaria um perfil espectral muito distinto daquele obtido neste estudo.^{98,99} Essa observação reforça a conclusão de que o agente redutor borohidreto de sódio é capaz de converter o composto dhdpqz a uma forma ainda mais reduzida chamada [dhdpqz]⁻, mediante a transferência de um elétron sem participação de prótons.

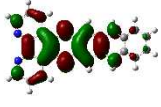
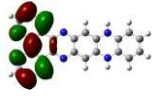

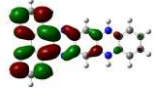
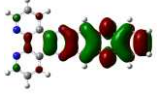

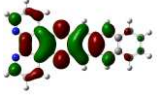
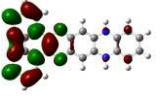
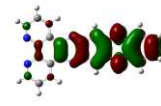
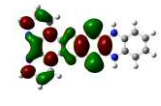
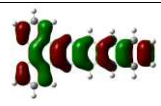
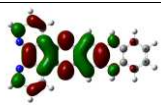
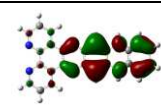
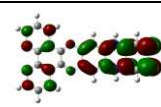


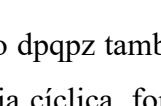
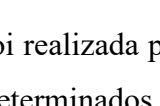
A etapa adicional de redução resulta na produção de uma espécie radicalar com estrutura do tipo “camada aberta”. Apesar dos estados eletrônicos de radicais não serem facilmente avaliados em termos teóricos, foram realizados cálculos DFT no nível de teoria b3lyp/6-311++g(d,p) partindo-se da estrutura otimizada da espécie [dhdpqz]⁻, representada na Figura 31, a). Os dados indicam que os níveis HOMO e LUMO do composto [dhdpqz]⁻ são bem próximos o que é consistente com o surgimento das bandas em região de baixa energia do espectro, tal como ilustrado no espectro teórico da Figura 31, b). De acordo com os dados teóricos que são exibidos na Tabela 7, as bandas em 794 e 894 nm são atribuídas às transições puras HOMO-LUMO. Além disso, as imagens NTO disponíveis na Tabela 7 sugerem que o elétron adicional se encontra deslocalizado por toda a molécula. Conclusão semelhante foi feita para o ânion radical da molécula de tetraazapentaceno duplamente alquinilada com base em estudos de DFT e ressonância paramagnética eletrônica (EPR).¹⁰¹

Figura 31 – a) Vistas superior e lateral para a estrutura reduzida de 3 elétrons derivada do composto dpqz; b) espectro teórico de absorção eletrônica nas regiões do UV-Vis do composto dpqz em etanol após redução de três elétrons. Inserção: ampliação da região de 600 a 1500 nm



Fonte: O autor

Tabela 7 – Comprimentos de onda (força do oscilador), caráter, contribuição majoritária, atribuição e orbitais de transição natural (NTOs) das transições selecionadas para a estrutura da molécula [dhdpqz^{•-}].

$\lambda_{TD-DFT}/nm, (f),$ caráter	Contribuição majoritária (%)	NTO Doador	NTO aceptor
1394 (0,002) ICT	HOMO(α) \rightarrow LUMO(α) (99%)		
1218 (0,017) ICT	HOMO(α) \rightarrow L+1(α) (97%)		
515 (0,448) ICT	HOMO(β) \rightarrow LUMO(β) (51%)		
	HOMO(α) \rightarrow L+4(α) (18%)		
323 (0,352) ICT	HOMO(β) \rightarrow L+6(β) (27%)		
	H-2(α) \rightarrow L+1(α) (26%)		
309 (0,398) LE	H-3(β) \rightarrow LUMO (β) (47%)		
	H-2(α) \rightarrow L+1(α) (19%)		
258 (0,596) LE	H-2(α) \rightarrow L+3(α) (33%)		

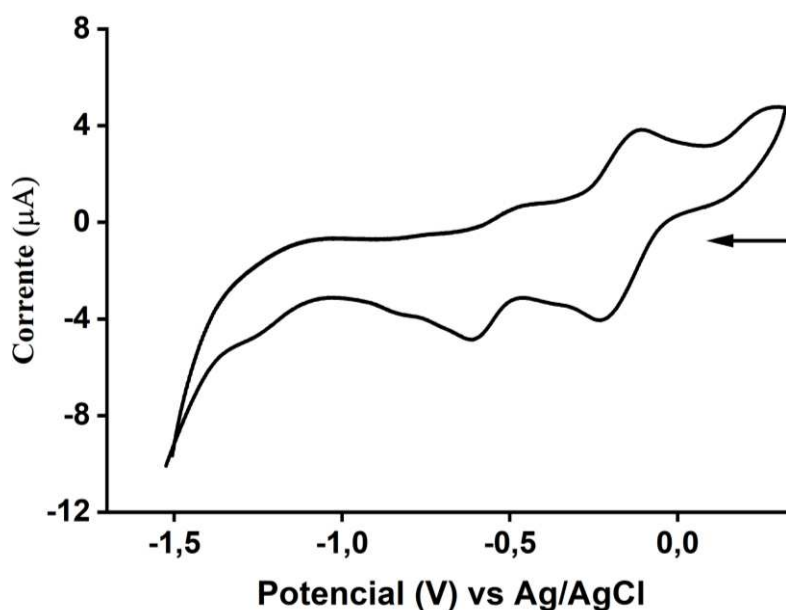
Fonte: O autor

4.3 Medidas eletroquímicas

A investigação dos processos redox do composto dpqpz também foi realizada por eletroquímica. Inicialmente, através da técnica de voltametria cíclica, foram determinados os potenciais eletroquímicos para cada processo do composto em solução de DMF, onde o mesmo apresenta boa solubilidade. O voltamograma obtido está apresentado na Figura 32 onde pode-se observar um primeiro processo centrado em -0,17 V com as ondas anódica (oxidação) e catódica (redução) bem definidas. Esse processo foi atribuído à redução de dois elétrons do composto dpqpz que origina a forma dihidrogenada dhdpqz. Um outro processo centrado em -0,54 V aparece com menor definição da onda anódica sendo associado à redução monoelétrica do composto dhdpqz produzindo a espécie [dhdpqz^{•-}]. A espécie radicalar é instável e tende a ser oxidada quimicamente justificando o perfil irreversível do processo

centrado em -0,54 V. Além dos processos citados, é possível notar um outro evento de redução indicado por uma onda catódica de baixa intensidade em -1,24 V associada, possivelmente, ao fragmento fenantrolina.¹⁰²

Figura 32 – Voltamograma cíclico do eletrodo de carbono vítreo a $0,1 \text{ V s}^{-1}$ em DMF seco contendo PTBA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e dpqpz. A seta indica o sentido da varredura

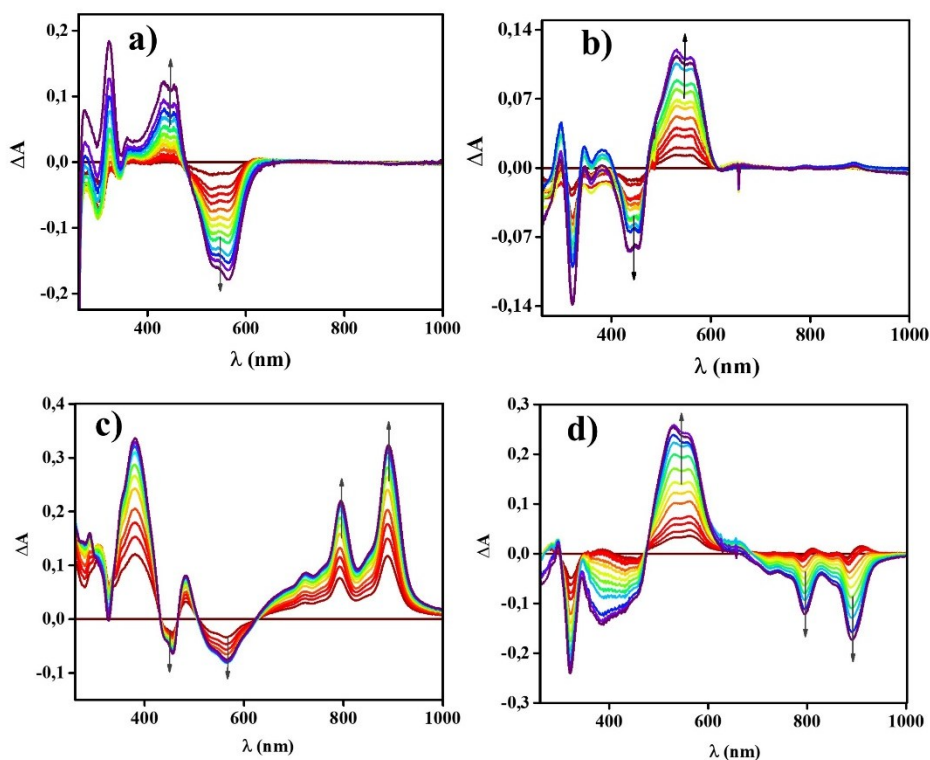


Fonte: O autor

Os potenciais de redução observados podem ser relacionados à energia do orbital LUMO, uma vez que este é o orbital vazio que acomoda a densidade eletrônica advinda de um processo de redução. Em outras palavras, quanto mais baixa a energia do LUMO, mais facilmente a molécula pode aceitar elétrons. Durante o experimento de voltametria cíclica, a energia dos elétrons do metal é variada de acordo com a aplicação de diferentes valores de potenciais que ocorre em modo de varredura. A partir do momento em que a energia dos elétrons do metal ultrapassa a energia do LUMO da espécie eletroativa em solução, a transferência de elétrons se torna possível, ocasionando um aumento de corrente que evidencia a redução da espécie. Dessa forma, podemos estimar a energia do LUMO em elétron-volt (eV) de acordo com a relação $E \text{ (eV)} = -E \text{ (V)} + 4,44$.¹⁰³ Os valores obtidos foram -4,19 eV para a molécula dpqpz e -3,71 eV para a espécie dhdpqpz, indicando que esta última apresenta um LUMO mais alto em energia e que terá menor afinidade eletrônica que o composto dpqpz. Essa observação é consistente com o fato de que a molécula dhdpqpz só pode ser reduzida em um ambiente redutor mais forte, com a presença de borohidreto de sódio, por exemplo.

Uma vez que os processos eletroquímicos são conhecidos, é possível controlar com certa precisão as espécies geradas durante a aplicação de potencial e monitorá-las em tempo real com auxílio da espectroscopia eletrônica nas regiões do UV-Vis (espectroeletroquímica). Dessa forma, é possível confirmar as atribuições feitas das espécies geradas eletroquimicamente, a partir dos respectivos perfis espectrais. A Figura 33 mostra os espectros de absorção diferencial coletados durante a aplicação de diferentes potenciais. Os espectros diferenciais são o resultado da subtração dos espectros lidos em tempo real por um espectro inicial de referência (neste caso, o espectro obtido antes da aplicação de potencial). A vantagem aqui é que as mudanças são intensificadas e podemos ver com clareza as bandas que surgem ou aumentam de intensidade como uma variação positiva enquanto as bandas que diminuem de intensidade aparecem como uma variação negativa. Os experimentos foram realizados a partir da molécula de dhdppz que foi gerada *in situ* como resultado da reação com o agente redutor ditionito de sódio.

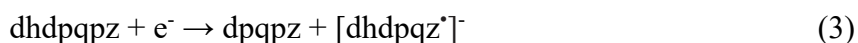
Figura 33 - Espectros diferenciais de absorção eletrônica nas regiões do UV-Vis coletados durante aplicação de potencial em a) +0,4 V, b) -0,3 V, c) -0,6 V e d) circuito aberto medido imediatamente após a aplicação de -0,6 V. Solução: DMF contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de PTBA e $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de dhdppz



Sob aplicação de +0,4 V (Figura 33, a)), observa-se uma variação negativa para a banda em 550 nm indicando o consumo da forma dhdpqz enquanto a variação positiva da banda em 450 nm indica que a espécie dpqz está sendo formada pelo processo de oxidação. Comportamento oposto é observado na Figura 33, b) sob eletrólise a -0,3 V. Nessa condição, a banda em 450 nm apresenta variação negativa indicando o consumo do composto dpqz e a banda em 550 nm apresenta variação positiva indicando a formação da molécula de dhdpqz. Essas observações denotam, ainda, a reversibilidade eletroquímica da redução de dois elétrons do composto dpqz, como segue na representação da Equação 1:

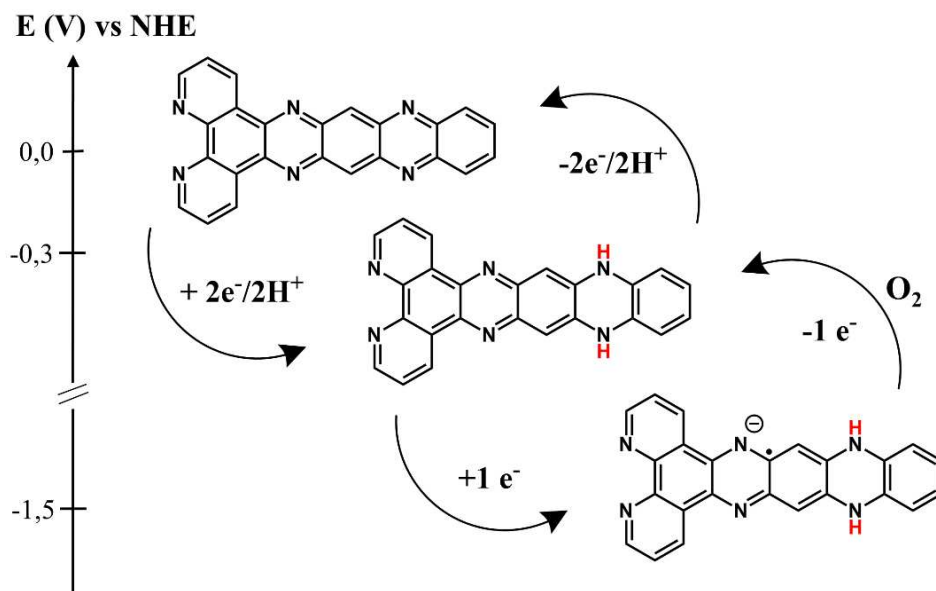


Para os espectros obtidos com potencial aplicado em -0,6 V (Figura 33, c)), as bandas em 450 e 550 nm apresentam variação negativa sugerindo que ambas as espécies dhdpqz e dpqz estão sendo consumidas. Simultaneamente, novas bandas surgem na região do infravermelho próximo com o mesmo perfil observado após 1000 segundos de reação com borohidreto de sódio (espectro azul na Figura 33, b)). Esse resultado indica, portanto, que no potencial de -0,6 V ocorre a formação da espécie radicalar $[\text{dhdpqz}]^-$ em consequência da redução monoelétrica do composto dhdpqz. De acordo com o voltamograma (Figura 32), há ainda um processo de redução com baixa corrente em -1,24 V. Nesse caso, no entanto, não foi observada formação de uma nova espécie com aplicação de potencial abaixo dessa onda (em -1,52 V), já que o comportamento é idêntico àquele mostrado na Figura 33, c). Isso ocorre, provavelmente, porque a suposta espécie produzida deve ser reoxidada quimicamente de maneira muito rápida, de modo que não é possível acumulá-la suficientemente na cubeta para o registro de seu espectro. Esses processos são resumidos pelas Equações 2 e 3.



A Figura 33, d) apresenta o que acontece espontaneamente quando se interrompe a aplicação de potencial e a cubeta é aberta para difusão do oxigênio atmosférico. As bandas em 794 e 894 nm referentes à espécie $[\text{dhdpqz}]^-$ experimentam variação negativa enquanto a banda em 550 nm experimenta variação positiva indicando a oxidação à forma dhdpqz, tal como observado na redução química com borohidreto de sódio. Os processos aqui discutidos encontram-se ilustrados esquematicamente na Figura 34 onde os valores de potencial, fora de escala, são dispostos em um eixo vertical.

Figura 34 – Esquema de interconversão entre as estruturas dos produtos das reações de redução química/eletroquímica do composto dpqpz. Os prótons adicionados em cada etapa estão destacados em vermelho



Fonte: O autor

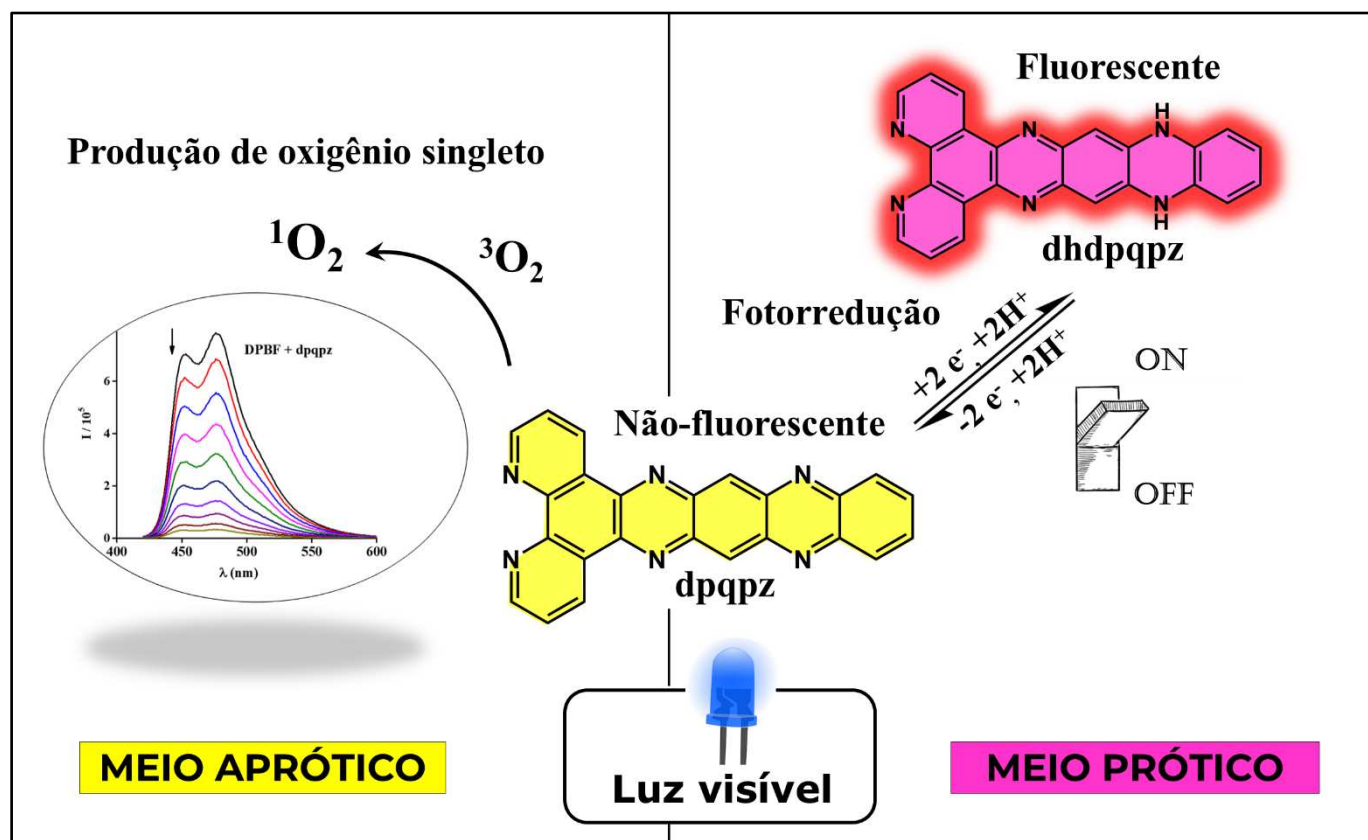
Através da utilização de agentes redox, foi possível elucidar a formação das espécies reduzidas originadas do composto dpqpz. Os dados teóricos obtidos por TD-DFT suportaram as discussões em relação as bandas de absorção apresentadas por essas espécies que puderam ser observadas, ainda, sob condições controladas nas medidas espectroeletróquímicas. Dessa forma, foi possível elucidar os processos reversíveis representados na Figura 34 através da observação do perfil espectral das espécies geradas em cada condição. A primeira redução, que ocorre acoplada à transferência de prótons, se mostrou acessível a reagentes redutores brandos e aplicação de potencial da ordem de -0,3 V vs ENH. Esse potencial é notadamente mais elevado que aqueles empregados na redução dos derivados de fenazina usados como ânodos em baterias de fluxo redox.⁸³ Essa discrepância pode ser explicada, em parte, pelos solventes usados neste estudo e, em parte, pelo fato do composto dpqpz ser constituído por unidades de fenazina e fenantrolina que, por sua vez, têm caráter retirador de elétrons. Por consequência, o composto dpqpz apresentou maior tendência em ganhar elétrons o que refletiu em um potencial de redução mais positivo.

O segundo processo de redução, além de exigir condições redutoras mais fortes, requer um meio adequado para que a espécie radicalar gerada tenha estabilidade suficiente para ser observada. Nesse estudo, a espécie $[dhdqpz]^-$ foi produzida a partir da aplicação de

potencial de -0,6 V ou com a adição de borohidreto de sódio. Sua reoxidação para a forma dhdpqz acontece rapidamente quando a solução é exposta ao oxigênio atmosférico. Uma vez conhecidas as propriedades redox do composto dpqz, o estudo irá se concentrar na fotofísica e fotoquímica dessa molécula. No próximo capítulo, a reação de redução de dois elétrons do composto dpqz será estudada por irradiação de luz visível podendo ampliar as possibilidades de aplicação.

CAPÍTULO III

ESTUDO FOTOQUÍMICO E FOTOFÍSICO



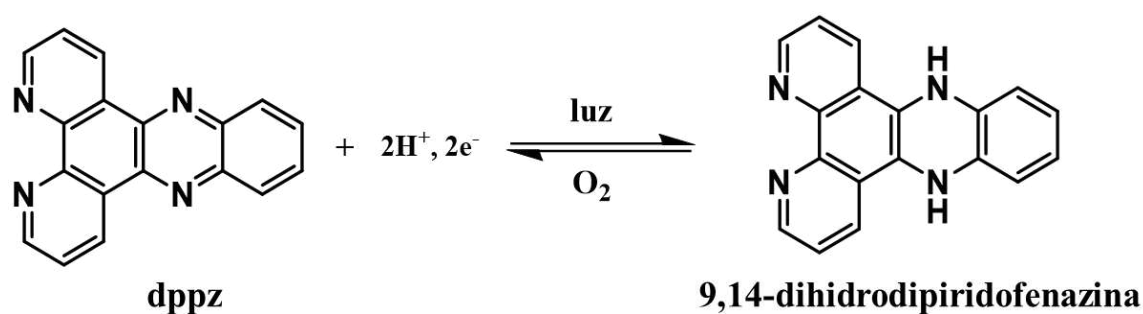
CAPÍTULO III

1. Fundamentação Teórica

A interconversão entre azaacenos e suas formas dihidrogenadas, como a demonstrada para as espécies dpqpz e dhdpqpz, tem notória importância para a concepção de novas formas de armazenamento de energia. Além disso, quando reações desse tipo se dão mediante a irradiação de luz, as potencialidades de aplicação se multiplicam e, por esta razão, esse fenômeno já é estudado há algum tempo. A fotorredução da fenazina em solventes próticos, levando à formação da dihidrofenazina, por exemplo, foi reportada há várias décadas.¹⁰⁴ Essa reatividade foi atribuída ao seu estado excitado singleto de baixa energia que tem alta afinidade por elétrons.

Posteriormente, de maneira análoga, foi observada a reação de fotorredução de dois elétrons para o composto dppz (dipiridofenazina) em etanol deaerado sob irradiação de luz UV gerando, também, um produto dihidrogenado, chamado 9,14-dihidrodipiridofenazina, como esquematizado na Figura 35. A mesma reação foi observada para o ligante dppz coordenado a um complexo de rênio a partir da irradiação de luz UV.¹⁰⁵ Em ambos os casos (ligante livre e coordenado) observa-se uma certa reversibilidade quando a solução é exposta a oxigênio em resposta à reação de oxidação que regenera os compostos iniciais. Essa reação inversa se mostrou mais rápida para o ligante livre do que quando coordenado a um metal.¹⁰⁵

Figura 35 – Esquema da reação de fotorredução do composto dppz

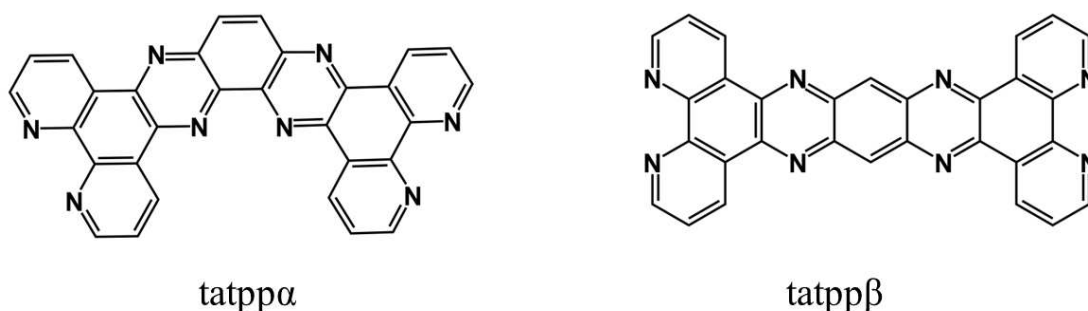


Fonte: O autor

A capacidade de redução eletrônica reversível sob irradiação de luz visível é crucial para o desenvolvimento de sistemas de armazenamento de energia. Compostos como os azaacenos podem ser utilizados em baterias foto-recarregáveis, onde a luz é usada para carregar o dispositivo, oferecendo uma alternativa limpa e renovável para o armazenamento de energia.¹⁰⁶ Devido à grande importância de reações reversíveis de transferência de elétrons em

compostos orgânicos, outros estudos foram realizados se apoiando na premissa de aumento do número de anéis para obtenção de compostos com bandas de absorção de menor energia, de modo a viabilizar a fotorredução mediada por luz visível. Dentre esses trabalhos, destacam-se aqueles reportados para os ligantes tetraazatetrapiridopentacenos $\text{tatpp}\alpha$ e $\text{tatpp}\beta$, empregados por MacDonnel e colaboradores no estudo de potencialidades associadas com reações redox reversíveis.^{93,94,107} As estruturas desses compostos estão representadas na Figura 36. É interessante notar que, apesar de serem isômeros e experimentarem redução de dois elétrons quando coordenados a rutênio, a disposição diferenciada dos anéis no composto $\text{tatpp}\alpha$ possibilita reações paralelas de dimerização radicalar que impossibilita a plena reversibilidade do processo e limita sua utilidade para os fins citados anteriormente.^{94,99}

Figura 36 – Representação estrutural dos compostos $\text{tatpp}\alpha$ e $\text{tatpp}\beta$



Fonte: O autor

O composto $\text{tatpp}\alpha$ exibe um processo redox reversível por via fotoquímica, mas apenas na presença de um doador de sacrifício.⁹⁴ Os doadores de sacrifício, tais como a trietilamina (TEA), atuam principalmente como doadores de elétrons. A função principal desses compostos é fornecer elétrons para o processo de redução facilitando, assim, a redução do azaaceno excitado. Os doadores de sacrifício são oxidados no processo e, muitas vezes, geram produtos secundários que, apesar de não interferirem significativamente na reação principal, podem se acumular caso sejam utilizados durante vários ciclos em dispositivos reais, como baterias foto-recarregáveis.^{94,108} O estudo de compostos como o $\text{tatpp}\alpha$ e similares, porém, é limitado por sua insolubilidade, característica decorrente do seu tamanho e elevada simetria. Sendo assim, os estudos e aplicações existentes estão restritos aos compostos coordenados a um ou mais íons metálicos, como Zn^{2+} , que aumentam a solubilidade dessas espécies.⁹⁹ Além disso, a coordenação a Zn^{2+} não provoca alterações substanciais nas propriedades espectroscópicas do ligante pois, por se tratar de um metal d^{10} , não há transições de

transferência de carga do tipo LMCT (sigla em inglês para *Ligand to Metal Charge Transfer*) ou MLCT (sigla em inglês para *Metal to Ligand Charge Transfer*).

Por ser menos simétrico e possuir menos anéis em relação às moléculas $\text{tatpp}\alpha$ e $\text{tatpp}\beta$, o composto dpqz , estudado nesse trabalho, apresentou solubilidade razoável nos solventes DMSO e DMF, além de baixa solubilidade em diversos outros solventes o que permitiu um estudo espectroscópico completo em diversos meios. Além disso, a diferença entre os compostos dpqz e $\text{tatpp}\beta$ reside, apenas, na ausência dos dois anéis piridínicos condensados em uma das extremidades. A disposição desses anéis no composto $\text{tatpp}\beta$ é responsável por acrescentar dois sextetos de elétrons- π na estrutura, deixando-a mais estável e, potencialmente, aumentando o gap de energia HOMO-LUMO em relação à espécie dpqz . Por essa razão, espera-se que o composto dpqz seja mais reativo e possua um menor gap de energia HOMO-LUMO o que é vantajoso para as aplicações que exigem absorções em menores comprimentos de onda. Desse modo, este capítulo é dedicado ao estudo fotoquímico do composto dpqz e à caracterização fotofísica de seu estado excitado usando, principalmente, as técnicas espectroscópicas de absorção nas regiões do UV-Vis e fluorescência em estado estacionário a temperatura ambiente.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste capítulo é investigar a fotorreatividade dos compostos dpqpz e dhdpqpz em solução e estudar os aspectos fotofísicos envolvidos. Os objetivos específicos seguem listados a seguir:

- I. Estudar a fotorreatividade do composto dpqpz em solução através das técnicas espectroscópicas de absorção nas regiões do UV-Vis e de fluorescência;
- II. Investigar a dependência do estado redox do composto para ocorrência de fluorescência;
- III. Estudar a geração fotoquímica de oxigênio singleto ($^1\text{O}_2$) para a forma oxidada (dpqpz) como uma evidência de seu estado tripleto;
- IV. Estudar a influência do solvente sobre a fluorescência do composto dhdpqpz (solvatocromismo).

3 SEÇÃO EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes utilizados

A Tabela 8 apresenta as informações relevantes de reagentes utilizados nesta etapa do estudo, além dos respectivos valores.

Tabela 8 – Reagentes e solventes utilizados nos experimentos fotofísicos e fotoquímicos e suas respectivas cotações comerciais

Reagente	Procedência	Cotação em R\$ (06/2024)
Difenilisobenzofurano (DPBF)	Santa Cruz Biotechnology	230,00 (1 g)
Rodamina B	Sigma-Aldrich	276,00 (25 g)
cloreto de tris(bipiridina)ruthênio(II)	Synth	1235,00 (1 g)
Ditionito de sódio	Sigma-Aldrich	245,00 (5 g)

Fonte: O Autor

3.2 Estudo de fotorreatividade acompanhado por espectroscopia eletrônica nas regiões do UV-Vis

A fotorreatividade do composto dpqpz foi avaliada em solução partindo-se de 2,5 mL de uma solução etanólica com concentração de $4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em uma cubeta de quartzo. Essa cubeta foi irradiada com uma luz de LED azul (460 nm) e a solução foi borbulhada com argônio durante o experimento. Os espectros de absorção nas regiões do UV-Vis foram obtidos em diferentes tempos de irradiação. A iluminância medida na cubeta foi de 57.800 lux que foi convertida usando a área de exposição para uma potência aplicada de 0,16 W. Para fins de comparação e um melhor entendimento da influência do meio, foram obtidos espectros, para o mesmo experimento, em etanol com adição de HCl (50 μL de uma solução $0,24 \text{ mol L}^{-1}$) e NaOH (100 μL de uma solução $0,50 \text{ mol L}^{-1}$).

3.3 Estudo de fotorreatividade acompanhado por espectroscopia de fluorescência

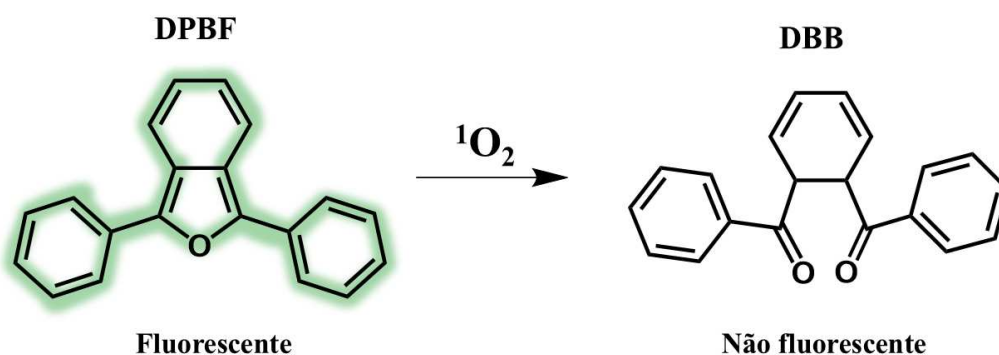
Para avaliação da fotorreatividade acompanhada por fluorescência, foram adotadas as mesmas condições reacionais dos experimentos descritos no item anterior. Nesse experimento, todavia, o monitoramento se deu pela fluorescência exibida pelo produto da reação, uma vez que o composto dpqpz não exibe emissão significativa. A irradiação da cubeta (assim como no acompanhamento por absorção eletrônica nas regiões do UV-Vis) foi realizada

fora do equipamento, em uma caixa escura contendo uma fonte de LED. As medidas de fluorescência foram realizadas em intervalos específicos de tempo com excitação em 510 nm. Os espectros foram registrados até que não houvesse mais variações significativas entre as leituras.

3.4 Detecção e quantificação de oxigênio singleto ($^1\text{O}_2$) produzido fotoquimicamente

Os ensaios para detecção de oxigênio singleto, assim como os cálculos dos rendimentos quânticos, foram realizados utilizando uma abordagem fotoquímica na qual uma molécula sensora reage de maneira seletiva com a espécie $^1\text{O}_2$. Neste estudo, o composto 1,3-difenilisobenzofurano (DPBF), que exibe luminescência intensa com máximo em 475 nm foi empregado como sensor. Quando o composto DPBF reage com $^1\text{O}_2$ produz a molécula 1,2-dibenzoilbenzeno (DBB) que não fluoresce, conforme ilustrado na reação apresentada na Figura 37. Assim, a eficácia na geração de oxigênio singleto pode ser avaliada pela diminuição do sinal de emissão do composto DPBF.

Figura 37 – Reação de oxidação do composto DPBF por oxigênio singleto



Fonte: O autor

O composto de referência utilizado para o cálculo de rendimento quântico (Φ_Δ) de geração de oxigênio singleto foi o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$, cujo valor de Φ_Δ é de 0,77 em solução de acetonitrila a pressão atmosférica de 1 atm.¹⁰⁹ Os espectros de emissão foram coletados em intervalos específicos de tempo e sob irradiação com LED de luz azul ($\lambda = 460$ nm). A quantificação do rendimento de geração de $^1\text{O}_2$ foi feita através da Equação 4 que relaciona o valor de Φ_Δ do composto em análise com o do composto de referência.¹¹⁰

$$\frac{k_a}{k_r} = \frac{r\Phi_\Delta}{a\Phi_\Delta} \quad (4)$$

onde k_a e k_r são os coeficientes angulares das curvas cinéticas de consumo de DPBF para as soluções dos compostos em análise e de referência, respectivamente, enquanto ${}^a\Phi_\Delta$ e ${}^r\Phi_\Delta$ são os respectivos valores de rendimento quântico.

3.5 Estudo fotofísico

Os espectros de emissão e excitação em estado estacionário foram registrados a temperatura ambiente usando um espectrofotômetro de fluorescência PTI Quanta-Master QM-40. As amostras em solução foram lidas em uma cubeta de quartzo para fluorescência com caminho óptico de 1,0 cm.

O estudo detalhado das propriedades luminescentes do composto dhdpqpz em solução incluiu a determinação do seu rendimento quântico de emissão (Φ_f). Essa grandeza representa a taxa de fótons emitida por cada fóton absorvido. Para exemplificar, uma substância que apresenta $\Phi_f = 1,0$ emite um fóton de luz para cada fóton que absorve. Já uma substância com $\Phi_f = 0,5$ emite um fóton de luz para cada dois fótons absorvidos (uma conversão de 50 % em termos de pacotes de energia). A determinação direta do número de fótons absorvidos e emitidos por uma amostra requer um aparato experimental indisponível para boa parte dos laboratórios que trabalham com a técnica de fluorescência, de maneira que a determinação do rendimento quântico absoluto não é possível em muitos casos. Felizmente, no entanto, é possível determinar Φ_f para uma substância usando medidas relativas de absorção e fluorescência a partir de uma substância padrão de rendimento quântico conhecido. Esse procedimento consiste em um método relativo,¹¹¹ onde a absorção e emissão do composto são lidas nas mesmas condições da espécie padrão. Neste trabalho, o composto padrão utilizado foi a Rodamina B, cujo rendimento quântico de emissão (Φ_f) é 0,5 em etanol.¹¹² Esse composto foi escolhido por apresentar bandas de absorção e emissão na mesma faixa de comprimento de onda do composto estudado, além de possuir boa solubilidade e estabilidade nos diversos solventes utilizados. As soluções do composto dhdpqpz foram preparadas a partir da sua conversão estequiométrica utilizando o reagente ditionito de sódio no próprio solvente de trabalho. Essas soluções foram preparadas inicialmente em *ependorfs* com ajuda de banho ultrassônico quando necessário e, em seguida, centrifugadas e diluídas até terem suas absorvâncias abaixo de 0,1. Dessa forma, foi feita a leitura de absorção e emissão utilizando a mesma cubeta. Para o cálculo de Φ_f , foi utilizada a Equação 5 que relaciona o fator de absorvância (F) e a integral da emissão observada (I) com o rendimento quântico de fluorescência. O fator de absorvância é uma função da absorvância, de modo que $F = 1 - 10^{-abs}$.

Essa grandeza é utilizada ao invés da absorvância devido a sua dependência linear com o número de fótons absorvidos. Já a integral da fluorescência é obtida pela área abaixo do espectro de emissão da banda observada. A determinação pode ocorrer, ainda, com a amostra e o padrão dissolvidos em solventes diferentes, uma vez que a equação considera a correção pelo índice de refração dos solventes (η). Os parâmetros a e r que aparecem como subscritos ou entre parênteses na Equação 5, se referem ao composto em análise e de referência, respectivamente.

$$\Phi_f(a) = \frac{I_a}{I_r} \frac{F_r}{F_a} \left(\frac{\eta_a}{\eta_r} \right)^2 \Phi_f(r) \quad (5)$$

As medidas foram realizadas em diversos solventes, onde a água residual presente pode ter um impacto significativo no processo de emissão do fluoróforo estudado. Dessa forma, os solventes utilizados neste trabalho, listados na Tabela 9, passaram por tratamento prévio de secagem. Para isso, fez-se uma busca na literatura acerca dos métodos e agentes secantes mais adequados^{113–115} objetivando selecionar os tratamentos mais convenientes tendo em vista o custo de aquisição e facilidade de execução. Os tratamentos empregados foram: destilação simples, destilação a vácuo; destilação com pentóxido de fósforo (P_2O_5); além de adição de peneira molecular de 4 Å ou hidróxido de potássio (KOH).

Tabela 9 – Relação de solventes e siglas adotadas neste trabalho com informações de procedência e tratamento prévio.

Solvente	Sigla	Procedência	Tratamento prévio
Dioxano	DXN	Tedia	
Éter etílico	Et ₂ O	Synth	Destilação
Acetona	ACE	Synth	
<i>t</i> -Butanol	<i>t</i> -BuOH	Vectec	
Isopropanol	IPA	Tedia	Armazenamento em peneira molecular de 4 Å por, no mínimo, 48 h
Etanol	EtOH	Biograde	
Metanol	MeOH	J. T. Baker	
Acetonitrila	ACN	Tedia	
Dimetilsulfóxido	DMSO	Synth	
<i>N,N</i> -Dimetilformamida	DMF	Tedia	Destilação sob vácuo a 45 °C
Acetato de etila	EtOAc	Synth	Destilação com P ₂ O ₅
Tetraidrofurano	THF	Tedia	Armazenamento em KOH por 24 h

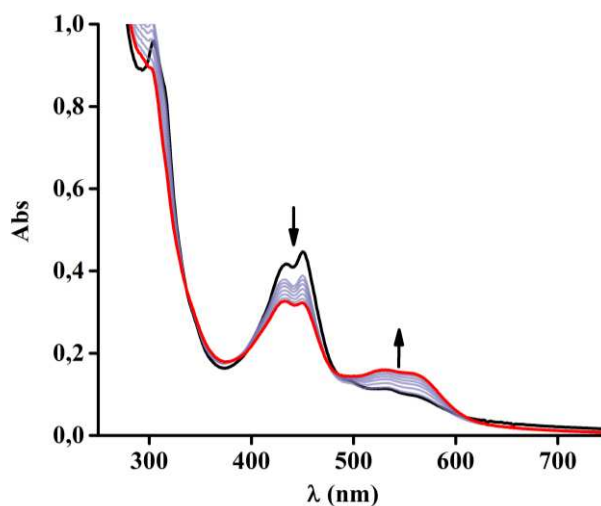
Fonte: O autor

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Redução fotoquímica acompanhada por espectroscopia eletrônica nas regiões do UV-Vis

Nos estudos de fotorredução de compostos derivados de fenazina encontrados na literatura, é comum o uso de uma espécie de sacrifício (como a trietilamina, TEA) no meio para atuar como doadora de elétrons/prótons.^{93,116} Para o composto estudado nesse trabalho, foi feito um teste inicial com adição de TEA no escuro, que serviria como controle para a reação com luz. No entanto, foi observado que a própria trietilamina já é suficientemente redutora para causar a redução da molécula de dpqpz, sem a necessidade do estímulo luminoso como evidenciado pelos espectros de absorção nas regiões do UV-Vis mostrados na Figura 38. É possível notar uma diminuição da banda em 450 nm e um aumento de intensidade da banda em 550 nm referente ao composto dhdpqpz (tal como acontece na Figura 30, a)). Esse resultado demonstrou a facilidade com que o composto dpqpz experimenta redução em condições brandas e motivou o estudo de fotorredução sem a adição de um doador de sacrifício. Felizmente, essa reação foi observada mediante a irradiação de luz azul em etanol puro, que é um solvente prático. Dessa forma, o estudo de fotorredução foi realizado nesse meio com ausência de qualquer espécie de sacrifício.

Figura 38 - Espectros de absorção eletrônica nas regiões do UV-Vis de uma solução $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de dpqpz em etanol após a adição de TEA no escuro. As linhas preta e vermelha indicam os espectros inicial e final (após 7 min de adição de TEA), respectivamente.

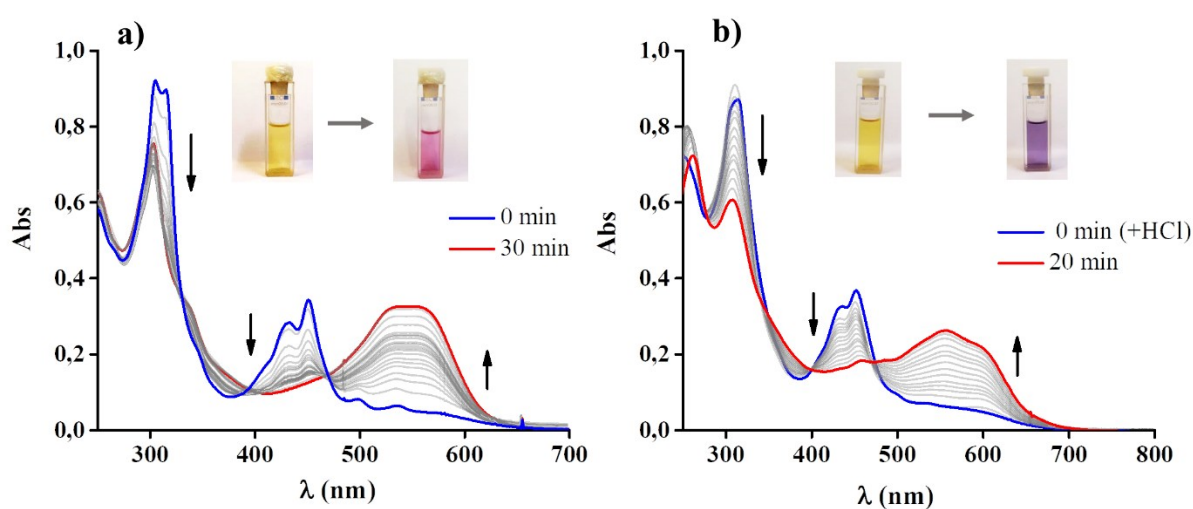


Fonte: O autor

Os espectros de absorção nas regiões do UV-Vis durante a irradiação de soluções do composto dpqz em etanol desaeerado com luz azul estão apresentados na Figura 39. Durante a irradiação (em meios acidificado e neutro), a banda estruturada com máximo em torno de 450 nm dos espectros iniciais, em azul, desaparece enquanto surge uma banda larga centrada em região de menor energia (linha vermelha). O centro dessa banda é observado em 550 e 570 nm nos espectros apresentados nas Figuras 39 a) e b), respectivamente, obtidos em etanol antes e após a adição de HCl.

As curvas em vermelho em cada conjunto de espectros representam a última medida após a irradiação com luz e apresentam o mesmo perfil dos espectros obtidos após redução química e eletroquímica. Portanto, depreende-se que a irradiação de luz em meio de etanol está convertendo dpqz em dhdpqz. Comportamento semelhante já havia sido relatado anteriormente para a molécula de fenazina em metanol, etanol e isopropanol.¹⁰⁴ De fato, a capacidade de abstrair um próton de álcoois primários e secundários indica um estado excitado do tipo $n-\pi^{117}$ que pode ser o responsável pela fotoreação, como já sugerido em estudos de fotorredução de fenazina.¹⁰⁴

Figura 39 – Espectros de absorção nas regiões do UV-Vis obtidos durante a irradiação com luz azul ($\lambda = 460 \text{ nm}$) de uma solução $4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de dpqz saturada com argônio em a) etanol puro e b) solução acidificada com 50 μL de uma solução $0,24 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl. Inserções: fotografias das cubetas mostrando as mudanças de cor antes e após a fotorredução do composto dpqz

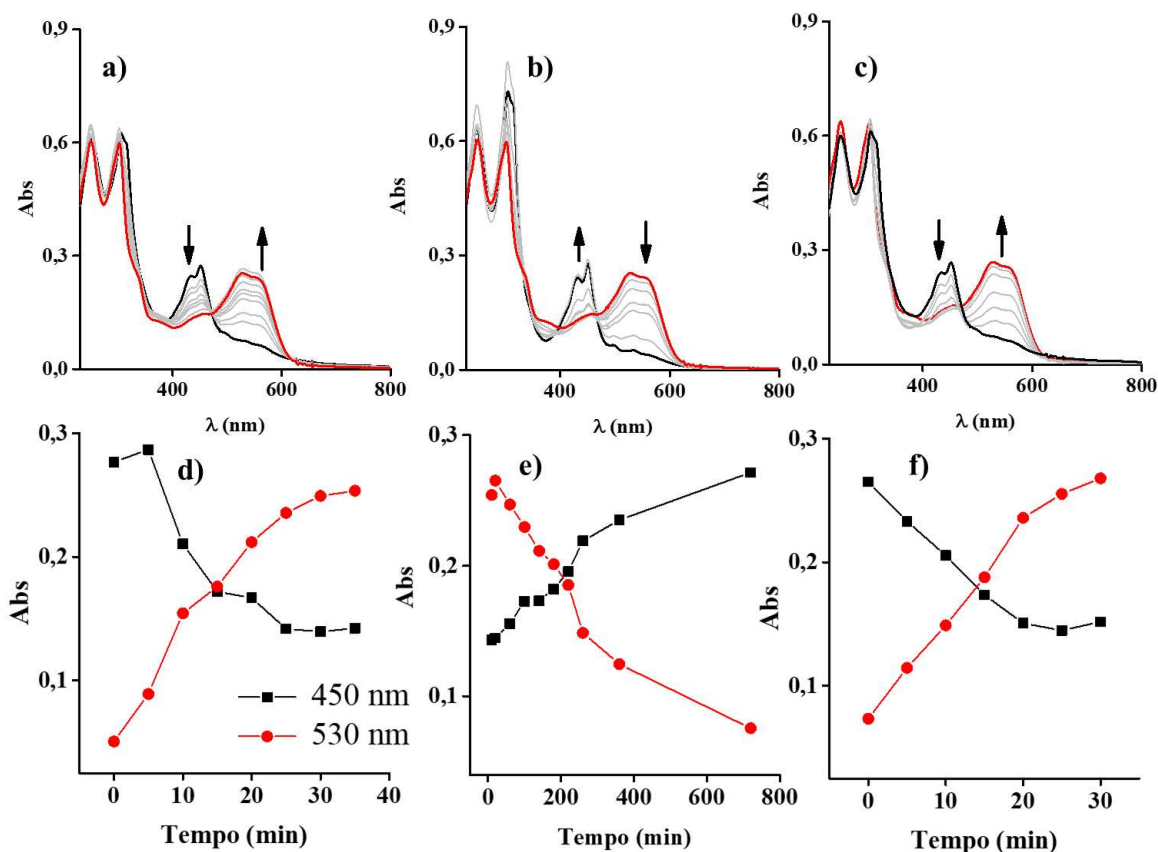


Fonte: O autor

Foi observado, entretanto, que as fotorreduções realizadas em etanol com e sem adição de ácido geram o mesmo produto que, por sua vez, apresenta um equilíbrio ácido-base com sua coloração sendo dependente do pH do meio. De fato, ao neutralizar a mistura reacional obtida em b), obtém-se o mesmo espectro e coloração da solução em a). Fenômeno similar foi descrito por Obare *et al.*¹¹⁶ quando estudaram a influência de ácidos e bases na fotorredução da molécula tetraazatetrapiridopentaceno (TATPP). Além disso, foi possível notar que a espécie dhdpqpz é sensível à presença de oxigênio, uma vez que, deixando o ar atmosférico difundir na cubeta, os espectros tendem a recuperar o perfil inicial depois de algumas horas.

Para demonstrar a reversibilidade do processo fotoquímico, foram feitos acompanhamentos com uma solução inicialmente irradiada. Após a fotorredução total do composto em solvente desaerado, a cubeta foi aberta para difusão de oxigênio e novos espectros foram lidos em função do tempo de exposição até que a forma oxidada fosse recuperada. Essa mesma solução passou por uma segunda irradiação para demonstrar que o composto reoxidado ainda pode ser reduzido fotoquimicamente sem interferência significativa de reações paralelas. A Figura 40 mostra os resultados obtidos, onde em a) estão mostrados os espectros da primeira irradiação e d) as curvas cinéticas respectivas mostrando as tendências de cada banda (em 450 nm para dpqpz e em 550 nm ara dhdpqpz). Já as Figuras 40, b) e e) são os espectros e as curvas cinéticas obtidas com a solução no escuro mediante exposição ao ar atmosférico. Nota-se que a oxidação nessas condições é um processo lento, levando em torno de 12 horas para ser completada. Após isso, uma nova irradiação com a mesma solução foi realizada, originando os espectros e as curvas cinéticas em c) e f), respectivamente.

Figura 40 – Espectros de absorção nas regiões do UV-Vis obtidos para uma solução 3×10^{-5} mol L⁻¹ de dpqpz em etanol na seguinte sequência: (a) sob irradiação, (b) exposição a oxigênio atmosférico (sem irradiação) e (c) sob irradiação. Os gráficos de (e) a (f) apresentam a tendência temporal das intensidades das bandas em 450 (■) e 530 (●) nm observadas, respectivamente, nos espectros de (a) a (c). As irradiações foram feitas com luz azul ($\lambda = 460$ nm)



Fonte: O autor

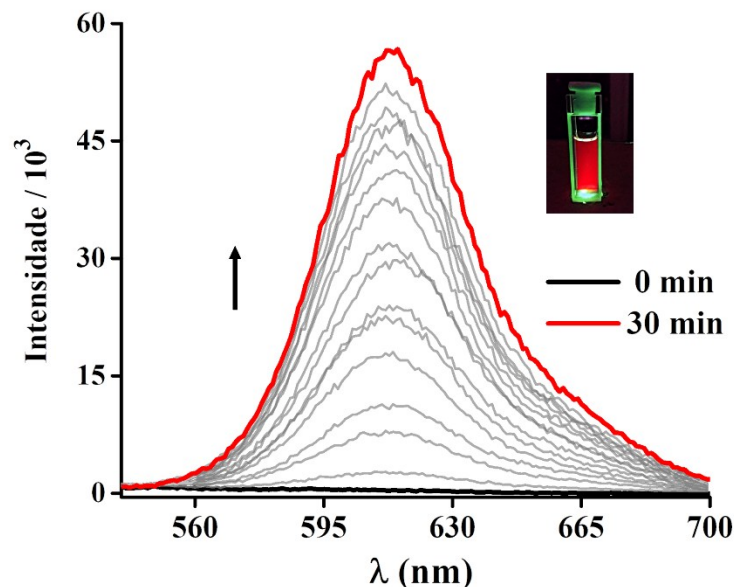
A irradiação do composto dpqpz em solução básica (adição de hidróxido de sódio) ou em solventes apróticos, como acetonitrila e clorofórmio, não resultou em formação de produto. Esse resultado indica que o composto dhdpqpz é produzido através de um mecanismo de redução eletrônica acoplada com prótons.

4.2 Redução fotoquímica acompanhada por Fluorescência

A reação de fotorredução do composto dhdpqpz foi estudada, também, por espectroscopia de fluorescência. Enquanto o composto dpqpz praticamente não apresenta fotoluminescência, o produto de redução de 2 elétrons, dhdpqpz, exibe emissão na região do vermelho com máximo em 610 nm sob excitação (λ_{exc}) a 530 nm. Dessa forma, o experimento de fotorredução foi repetido nas mesmas condições do item anterior, mudando apenas a técnica de acompanhamento.

Os espectros apresentados na Figura 41 foram coletados em intervalos de tempo durante a irradiação de uma solução etanólica desaerada com excitação em 530 nm.

Figura 41 - Espectros de emissão ($\lambda_{exc} = 530 \text{ nm}$) de uma solução de etanol saturada com argônio contendo $4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de dpqpz em temperatura ambiente durante a fotorredução. Inserção: cubeta contendo a solução de trabalho sob excitação a 530 nm



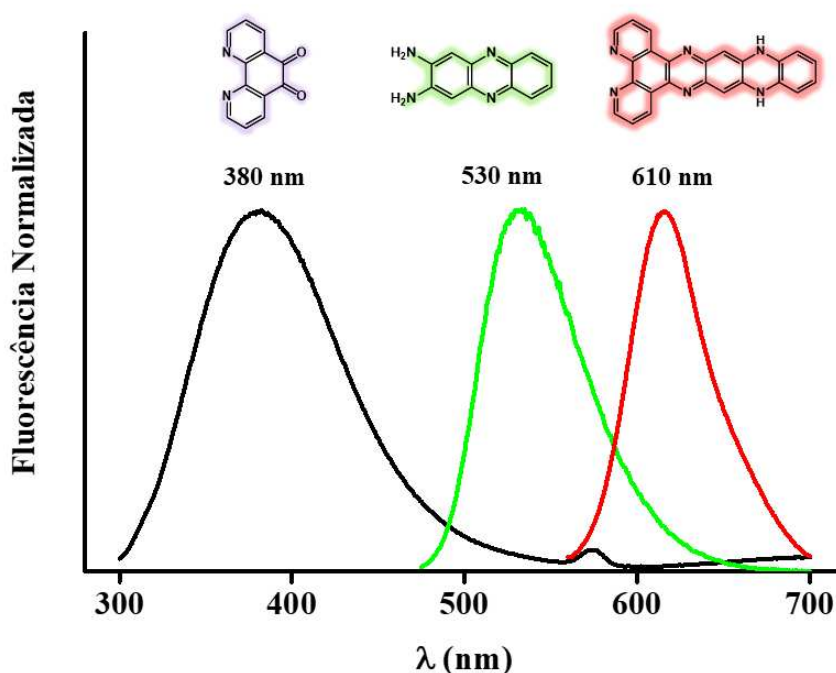
Fonte: O autor

Na Figura 41, a curva em preto é referente ao composto dpqpz antes da irradiação, onde nota-se que virtualmente não há emissão. Após o início da irradiação, o sinal de fluorescência é fortemente intensificado dando origem a uma banda pronunciada com máximo em 610 nm referente à emissão do composto dhdpqz gerado fotoquimicamente. Nesse ponto, é relevante destacar que a propriedade de fotoluminescência ativada por reação redox do composto dpqpz, por si só, chama atenção devido à possibilidade de utilizar este composto em aplicações envolvendo detecção e/ou bioimagem.¹¹⁸ Adicionalmente, a emissão observada ocorre com excitação de baixa energia o que é pouco usual para compostos orgânicos. Considerando, assim, uma possível aplicação como sensor em um sistema real, a excitação com luz verde deverá ser bem seletiva, diminuindo a possibilidade de que substâncias apresentem fotoluminescência e interfiram no sinal de detecção.

O comprimento de onda de emissão reflete uma diminuição da energia do estado excitado singleto (S_1) em comparação com os compostos de partida, uma vez que o composto formado apresenta uma maior extensão da conjugação de elétrons π . Esse efeito pode ser apreciado nos espectros de emissão normalizados da Figura 42, onde é apresentado um comparativo dos perfis de emissão da espécie dhdpqz e dos reagentes de partida. A molécula 1,10-fenantrolina-5,6-diona, cuja estrutura possui apenas três anéis aromáticos condensados,

apresenta fraca emissão na região do ultravioleta com máximo em 380 nm. Já a molécula 2,3-diaminofenazina apresenta forte emissão na região do verde com máximo em 530 nm. O composto dhdpqpz (produto da redução do dpqpz), por sua vez, apresenta emissão na região do vermelho com máximo em 610 nm.

Figura 42 – Espectros de emissão do composto dhdpqpz (curva em vermelho) e dos compostos de partida usados na síntese da molécula de dpqpz (curva em preto para 1,10-fenantrolina-5,6-diona e em verde para 2,3-diaminofenazina) em etanol com concentrações de $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Espectros com intensidades normalizadas pelos próprios máximos de emissão



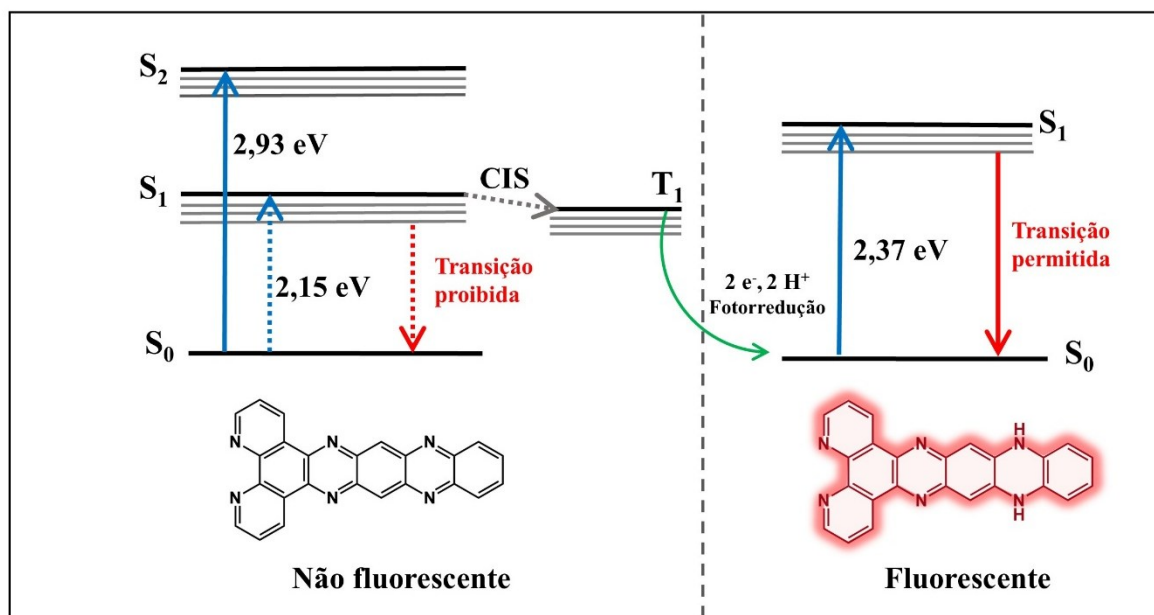
Fonte: O autor

Uma vez que a fluorescência só é observada para o composto dhdpqpz (forma reduzida da molécula dpqpz), recorre-se à discussão sobre os espectros de absorção, apoiada por dados teóricos, para elaborar uma explicação para este fenômeno. O estado excitado de mais baixa energia do composto dpqpz é constituído por uma transição LE proibida (Tabela 6, estrutura I; 100% HOMO \rightarrow LUMO a 576 nm; $f = 0,03$) resultando em uma baixa probabilidade de ocorrência da transição radiativa $S_1 \rightarrow S_0$ que, por sua vez, seria responsável pela fluorescência. Quando ocorre a fotorredução de 2 elétrons produzindo o composto dhdpqpz, surge uma nova transição eletrônica permitida (Tabela 6 estrutura IIb; HOMO \rightarrow LUMO; $f = 0,82$) explicando, assim, a fotoluminescência. No entanto, de acordo com El-Sayed que estudou a supressão de fluorescência em compostos aromáticos nitrogenados, essa explicação sozinha

não é suficiente para justificar uma supressão total, uma vez que compostos análogos não-nitrogenados podem possuir baixa força do oscilador para a transição $S_1 \rightarrow S_0$ e, mesmo assim, apresentarem emissão via fluorescência.¹¹⁹ Dessa maneira, foi demonstrada a ocorrência de um cruzamento intersistema $S_1 \rightarrow T_1$ eficiente nesses compostos, capaz de justificar não só a supressão da fluorescência, mas a ocorrência típica de fosforescência.¹¹⁹ Infelizmente, a observação de fosforescência geralmente requer condições de baixa temperatura e ausência de oxigênio, de modo que não foi possível sua observação com o aparato experimental disponível. A proposta de ocorrência de um cruzamento intersistema durante a excitação óptica, no entanto, parece coerente para o composto dpqpz, dado que o próprio processo de fotorredução pode envolver um estado excitado tripleto. Processo similar já foi demonstrado para a redução fotoquímica de fenazina em álcoois.¹⁰⁴

A Figura 43 ilustra dois diagramas de Jablonski onde são mostradas as excitações eletrônicas e o possível cruzamento intersistema que leva à fotorredução do composto dpqpz. No lado esquerdo da Figura 43, são mostradas as duas excitações eletrônicas de menor energia calculadas para o composto dpqpz: $S_0 \rightarrow S_1$ (2,93 eV) e $S_0 \rightarrow S_2$ (2,15 eV). A rota de retorno para o estado fundamental após a excitação do composto é a chave para entender tanto a ausência de fluorescência como a fotorredução observada em solventes próticos. Dado que a conversão interna entre níveis eletrônicos de mesma multiplicidade se dá muito rapidamente,¹²⁰ espera-se que o estado S_2 seja convertido ao S_1 de tal modo que um retorno ao estado fundamental, $S_2 \rightarrow S_0$, com emissão de luz não acontece. Já a transição $S_1 \rightarrow S_0$ possui baixa probabilidade de ocorrer, o que faz com que a molécula permaneça mais tempo no estado excitado possibilitando um CIS, ilustrado na Figura 43 como a transição $S_1 \rightarrow T_1$.

Figura 43 - Diagramas de Jablonski propostos para os compostos dpqpz (esquerda) e dhdpqpz (direita). As setas azuis, vermelhas e verdes indicam, respectivamente, excitação eletrônica, decaimento radiativo e processo fotoquímico. A seta cinza indica o Cruzamento Intersistema (CIS) e as linhas sólidas e tracejadas se referem às transições permitidas e proibidas, respectivamente



Fonte: O autor

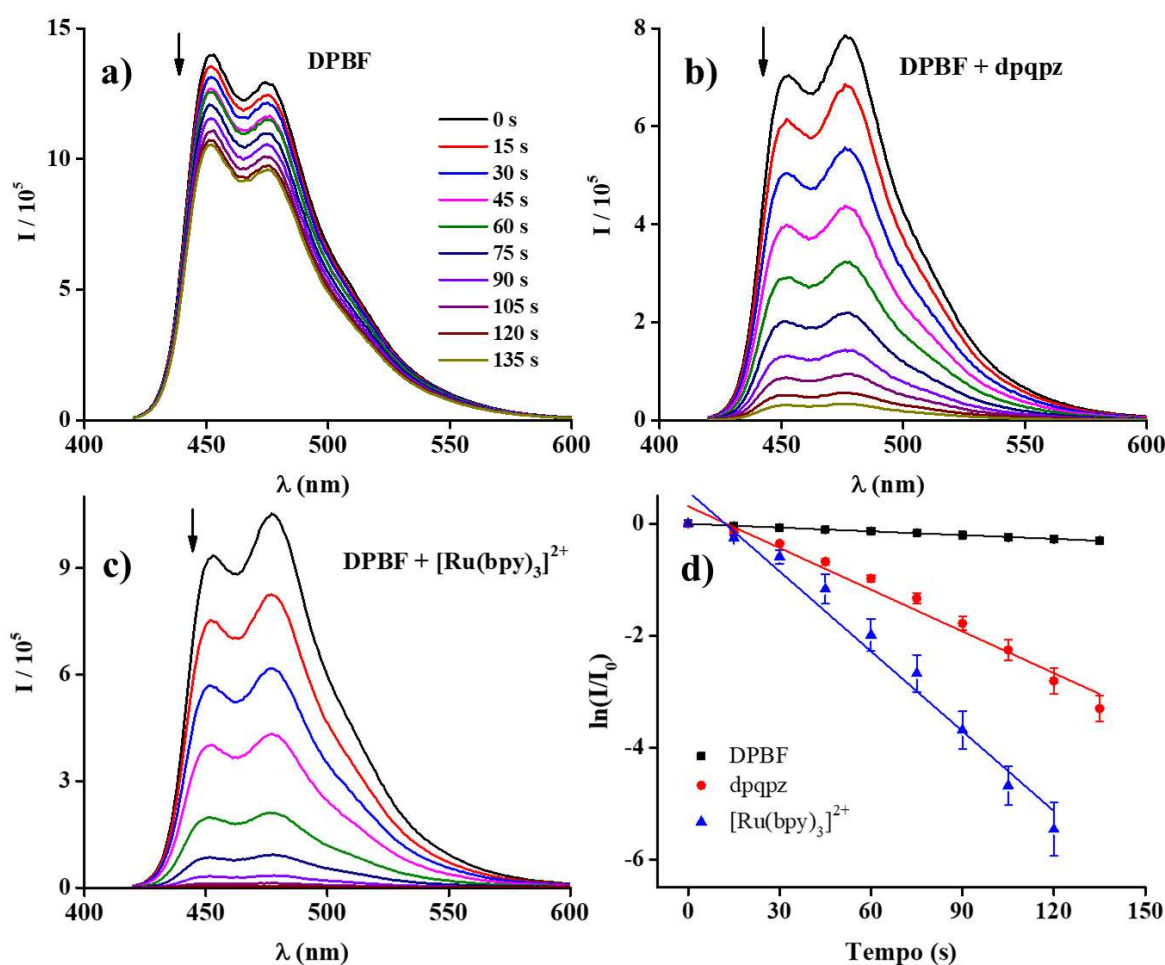
Sugere-se que T_1 seja o estado reativo responsável pela fotorredução e que, mediante abstração de dois prótons e dois elétrons, produz o composto dhdpqpz, ilustrado no diagrama da direita. Para essa espécie, a transição $S_1 \rightarrow S_0$ possui $f = 0,84$ e é permitida (Tabela 6, HOMO \rightarrow LUMO (97%)) justificando a excitação eletrônica e o decaimento com emissão de luz.

4.3 Estudo de geração de oxigênio singlete

Um fato interessante sobre a proposta de formação do cruzamento intersistema na excitação do composto dpqpz é que a reação de fotorredução só foi observada em meio prótico. Dessa forma, especulou-se que, na ausência dessa condição, a dissipação de energia do estado tripleto ocorreria por outros mecanismos. Havendo oxigênio no meio, um dos possíveis mecanismos de dissipação de energia pode gerar oxigênio singlete (1O_2) via transferência de energia tripleto-tripletto. A espécie 1O_2 produzida pela excitação eletrônica do seu estado fundamental, m tripleto (3O_2), tem sido o foco de diversos estudos por suas aplicações de síntese em química fina,¹²¹ desinfecção de águas¹²² e, mais notadamente, em TFD.¹²³ A geração fotoquímica de 1O_2 envolve a transferência de energia de um cromóforo excitado, geralmente através do estado tripleto.¹²⁴ Seguindo esse raciocínio, foi feito um estudo de geração fotoquímica de 1O_2 com a detecção indireta usando o composto DPBF como sonda fluorescente. A Figura 44 mostra os espectros de emissão obtidos em acetonitrila contendo DPBF sob

irradiação com luz azul em três condições distintas, sendo uma delas na presença do padrão $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, cujo valor de Φ_{Δ} neste solvente é 0,77.¹⁰⁹

Figura 44 – Espectros de emissão de soluções $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de DPBF em acetonitrila em diferentes tempos de irradiação com luz azul a temperatura ambiente nas seguintes condições: a) na ausência de fotossensibilizador (experimento controle), b) presença de dpqpz e c) presença do padrão $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Em d) curvas cinéticas construídas a partir das leituras em triplicata, onde cada ponto apresenta uma barra de desvio padrão



Fonte: O autor

É importante notar que mesmo na ausência de fotossensibilizador, o composto DPBF apresenta um certo decaimento em função da sua sensibilidade à irradiação de luz azul. No entanto, quando se traça o perfil cinético em termos de $\ln(I/I_0)$ no gráfico em d), esse decaimento passa a ser irrelevante frente às demais curvas na presença dos fotossensibilizadores.

O ajuste linear ($y = a + bx$) dos valores da Figura 44 d) encontram-se resumidos na Tabela 10, onde o coeficiente linear b equivale à constante cinética utilizada na Equação 4 para

o cálculo do rendimento quântico de oxigênio singleto (Φ_{Δ}). Os dados de R^2 indicam, no geral, uma boa correlação entre a variância dos pontos experimentais com a curva de ajuste calculada. No caso das curvas na presença dos fotossensibilizadores, observou-se um desvio maior que foi atribuído à baixa precisão das leituras, devido à baixa intensidade de emissão. O cálculo de Φ_{Δ} para o composto dpqpz apresentou um valor de 0,38, o que representa uma taxa de conversão modesta, mas surpreendente, de certa forma, uma vez que esse valor se equipara a de alguns compostos de coordenação reportados na literatura^{125,126} como propostas para aplicação em terapia fotodinâmica.

Tabela 10 – Valores dos coeficientes angular e de determinação obtidos para as curvas de decaimento da intensidade do composto DPBF durante as irradiações com luz azul em acetonitrila contendo diferentes compostos (dados obtidos a partir do gráfico ilustrado na Figura 44, d)

Composto	Coefficiente angular (b)	Coefficiente de determinação (R^2)
DPBF	$-2,24 \times 10^{-3}$	0,997
dpqpz	$-2,48 \times 10^{-2}$	0,972
[Ru(bpy) ₃]Cl ₂	$-4,76 \times 10^{-2}$	0,970

Fonte: O autor

Apesar da geração de oxigênio singleto pelo composto dpqpz ocorrer apenas em meio aprótico, restringindo seu uso em meio biológico, outras aplicações, como a fotocatalise em síntese de química fina, são possíveis. Além disso, a geração fotoquímica de oxigênio singleto confirma a hipótese de ocorrência de cruzamento intersistema na excitação eletrônica do composto dpqpz e demonstra que esta espécie pode desempenhar duas atividades distintas com a excitação de luz azul – fotorredução e geração de oxigênio singleto – as quais podem ser convenientemente selecionadas de acordo com o meio a ser utilizado.

4.4 Espectroscopia de emissão em diferentes solventes

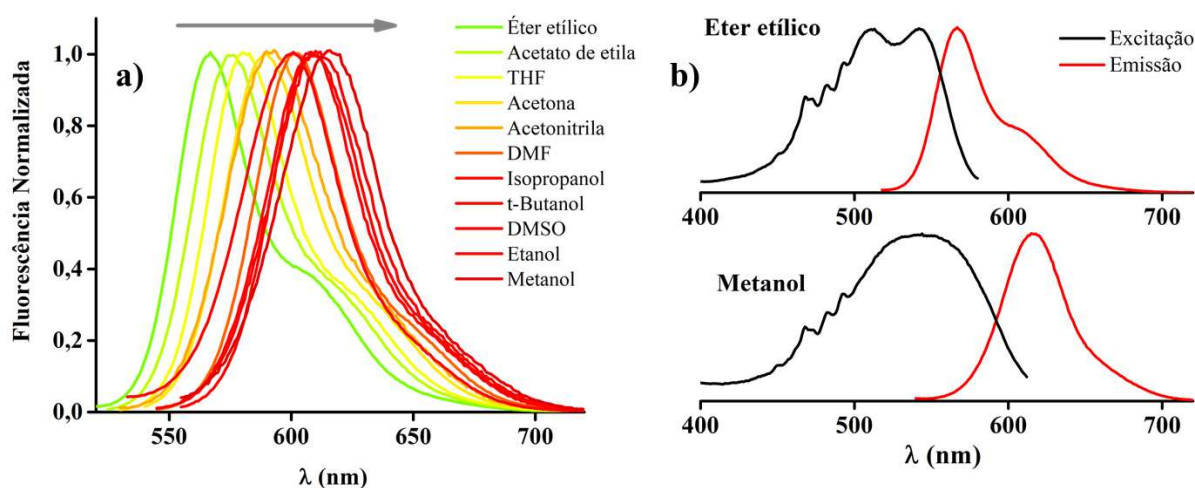
Um entendimento mais profundo das propriedades fotofísicas do composto dhdpqz pode ser obtido a partir de medidas de fluorescência em diferentes solventes com o cálculo do rendimento quântico de emissão (Φ_f). Alterações significativas na intensidade e na cor da fluorescência podem ocorrer com a mudança de ambiente, dado que interações específicas com o solvente podem facilitar ou não a desativação do estado excitado e alterar a sua energia

mediante a reorientação das moléculas de solvente em função da nova distribuição de carga gerada após a excitação eletrônica da molécula.

O composto brometo de etídio (EB), por exemplo, é amplamente usado em estudos biológicos de intercalação com DNA porque apresenta fluorescência dependente do meio.¹²⁷ Quando livre e em meio aquoso, esse composto possui baixa fluorescência devido a uma forte supressão causada por um mecanismo de transferência de próton da água para o seu estado excitado. Ao intercalar com DNA, o composto EB emite fortemente graças ao ambiente hidrofóbico e espacialmente restrito que evita a supressão promovida pela água.¹²⁸

Portanto, entender as propriedades de emissão do composto dhdpqpz em diferentes meios pode fornecer um entendimento valioso para guiar estudos posteriores de aplicação. Para tanto, o efeito do solvente sobre o comprimento de onda de emissão do composto dhdpqpz pode ser avaliado através dos espectros de fluorescência ilustrados na Figura 45.

Figura 45 – a) Espectros de emissão com intensidade normalizada do composto dhdpqpz em diversos solventes a temperatura ambiente. b) Espectros de excitação (linha preta) e emissão (linha vermelha) em éter etílico e metanol



Fonte: O autor

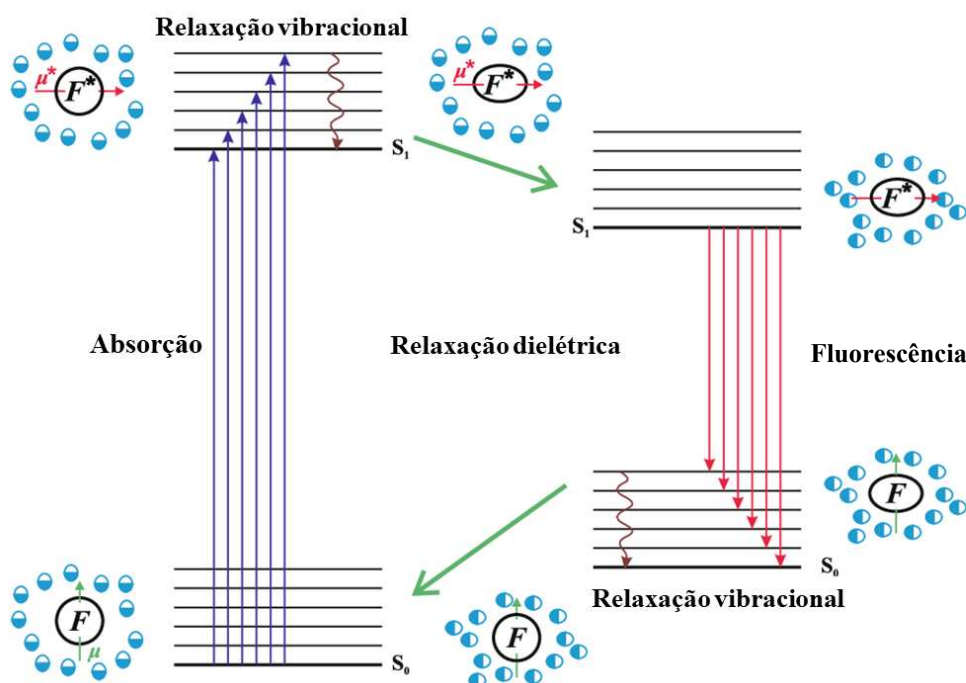
A ordem de listagem dos solventes na legenda da Figura 45 a) reflete a diminuição de energia (da esquerda para a direita) dos máximos de emissão observados. Assim, em solventes como éter, acetato de etila e THF, a emissão fica entre 566 e 580 nm (transição da região verde para amarela na região do visível); em acetona, acetonitrila e DMF as emissões ficam entre 588 e 600 nm (transição do laranja para o vermelho) e, para os demais solventes, – todos álcoois, exceto DMSO – o comprimento de onda se situa entre 600 e 615 nm (região do vermelho). Uma análise prévia desses valores já indica que, de maneira geral, solventes com

maiores valores de constante dielétrica fornecem um ambiente onde a emissão assume maior comprimento de onda. Esse comportamento se deve ao fato de que a excitação eletrônica do composto dhdpqz possui um caráter significativo de transferência de carga, como já mencionado na seção de resultados e discussão do Capítulo II. Dessa forma, o solvente com maior constante dielétrica (metanol, $\epsilon = 32,6$)¹²⁹ é capaz de reduzir a energia desse estado excitado por possuir uma maior capacidade de solvatação de espécies carregadas.

Na Figura 45 b) são mostrados os espectros de excitação e emissão obtidos nos solventes que apresentaram os valores limites (maior e menor) de comprimentos de onda de emissão. É notório que o espectro de emissão apresenta uma alteração substancial no comprimento de onda máximo quando muda o solvente. O espectro de excitação, no entanto, apresenta um deslocamento sutil acompanhado de uma mudança na estruturação da banda. Dois máximos de excitação são observados em éter etílico, enquanto em metanol, devido ao alargamento espectral, ocorre uma sobreposição dessas bandas. Outro aspecto a ser pontuado, é que os espectros de excitação e emissão não possuem uma relação espelhada. O fato do espectro de emissão não reproduzir a imagem exata do espectro de excitação indica que há uma reorganização da estrutura eletrônica ainda no estado excitado, antes da molécula emitir luz para voltar ao estado fundamental. Isso pode ser causado por processos não radiativos de conversão interna ou interações com o solvente.

Uma análise mais acurada do efeito do solvente na emissão do composto precisa levar em consideração o deslocamento de Stokes,¹³⁰ que é uma medida da diferença entre os comprimentos de onda de absorção e emissão. Essa diferença representa perdas de energia que acontecem após a excitação eletrônica (por conversão interna ou interação com o solvente) e a energia desprendida para reorientação dos dipolos do solvente após a emissão.¹³¹ A Figura 46 ilustra um diagrama de Jablonski que explicita a contribuição das moléculas de solvente nesse processo mediante sua reorientação em função das alterações de distribuição de carga no soluto. Esse processo é chamado de relaxação dielétrica. Inicialmente, no estado fundamental, a camada de solvatação que envolve o composto tem seus dipolos alinhados para minimizar a energia livre do soluto. O processo de absorção de fótons ocorre em uma escala de tempo da ordem de 10^{-15} s ou menos, provocando uma mudança no dipolo elétrico da molécula (requisito para a absorção acontecer).¹³¹ Uma vez que esse processo se dá de maneira muito rápida, nem a própria molécula, através do ajuste de comprimentos e ângulos de ligação, nem o solvente têm tempo para se reorganizar em relação ao novo momento de dipolo do estado excitado.¹³¹

Figura 46 – Diagrama de Jablonski indicando a contribuição da relaxação dielétrica do solvente para a diminuição do comprimento de onda de emissão por fluorescência em relação ao de absorção



Fonte: Adaptado pelo autor com base na referência ¹³¹

Dessa forma, dois processos de relaxação ocorrem antes da molécula emitir: a relaxação vibracional, causada pela diminuição da energia vibracional da molécula, e a relaxação dielétrica, induzida pela reorganização da camada de solvatação em torno da molécula. Na Figura 46, o processo de relaxação vibracional está representado como uma seta ondulada marrom saindo dos subníveis vibracionais elevados até o menor estado de energia vibracional dentro do estado eletrônico S_1 , enquanto as setas verdes indicam a relaxação dielétrica. O primeiro processo ocorre em todos os sistemas independentemente de interações dipolo-dipolo entre o soluto e o solvente causando o típico deslocamento de Stokes para o vermelho. Já a relaxação dielétrica depende da interação dipolar entre o fluoróforo e as moléculas de solvente sendo, geralmente, responsável por diminuir mais ainda o comprimento de onda de emissão.¹³¹

A abordagem empírica de Lippert-Mataga¹³² relaciona o deslocamento de Stokes com o parâmetro polarizabilidade de orientação (Δf), que é uma função da constante dielétrica (ϵ) e do índice de refração (η) do solvente, como mostrado na Equação 6.

$$\Delta f(\varepsilon, \eta) = \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \frac{\eta^2 - 1}{2\eta^2 + 1} \quad (6)$$

A relação que Δf possui com o deslocamento de Stokes, daqui em diante representado por $\Delta\tilde{\nu}$ e dado em cm^{-1} , é descrita pela Equação 7. Dessa forma, ao correlacionar os valores de Δf disponíveis para cada solvente na Tabela 11 com os respectivos valores de $\Delta\tilde{\nu}$ observados experimentalmente, espera-se um comportamento linear onde o coeficiente angular da reta será proporcional a $(\mu_e - \mu_g)^2$, que é o quadrado da diferença entre os momentos de dipolo dos estados excitado (μ_e) e fundamental (μ_g).¹³³ Na Equação 7, ε_0 é a permissividade elétrica no vácuo, h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz e a é o raio da cavidade de Onsager que foi calculado previamente pelo volume de Van de Waals¹³⁴ como sendo 4,2 Å.

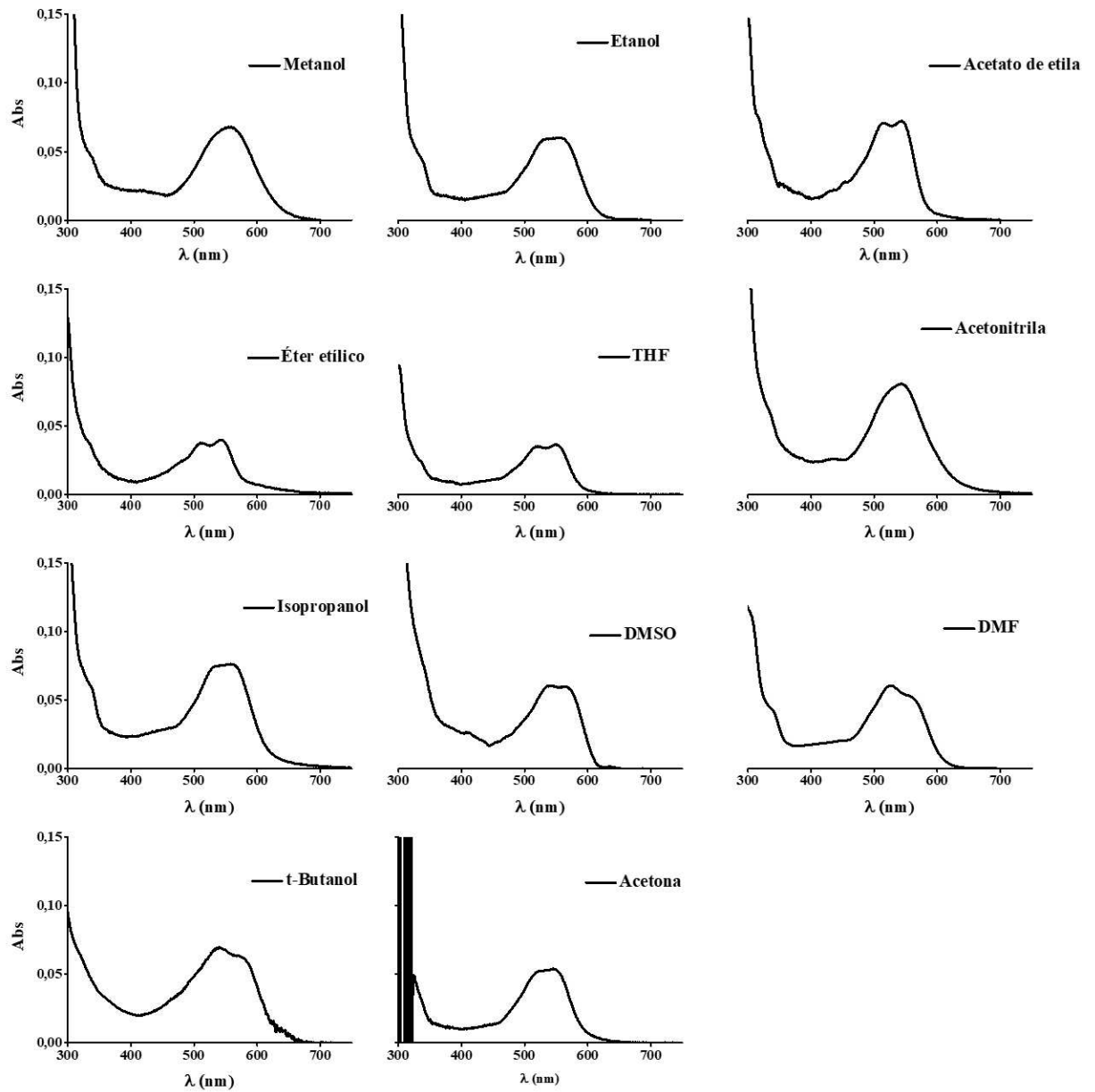
$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{(\mu_e - \mu_g)^2}{2\pi\varepsilon_0 h c a^3} \Delta f \quad (7)$$

Tabela 11 – Valores de polarizabilidade de orientação (Δf), parâmetro de polaridade (E_T^N), deslocamento de Stokes ($\Delta\tilde{\nu}$) e rendimento quântico de emissão (Φ_f). Os dados para o cálculo de Φ_f estão disponíveis na Figura 47 e Tabela 12

Solvente	Δf	E_T^N	$\Delta\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	Φ_f
Et ₂ O	0,167	0,117	782	0,31
EtOAc	0,200	0,228	1025	0,21
THF	0,210	0,207	970	0,19
ACE	0,285	0,355	1371	0,14
DMF	0,277	0,404	1246	-
DMSO	0,265	0,444	1283	0,05
ACN	0,305	0,460	1496	0,15
t-BuOH	0,252	0,389	1159	0,10
IPA	0,276	0,546	1437	0,04
EtOH	0,290	0,654	1619	0,03
MeOH	0,309	0,762	1784	0,02

Fonte: Elaborado pelo autor com dados de E_T^N da Referência ¹³⁵

Figura 47 – Espectros de absorção nas regiões do UV-Vis do composto dhdpqpz em diferentes solventes. As soluções foram preparadas a partir da redução *in situ* de uma solução 1×10^{-6} mol L⁻¹ do composto dpqpz contendo ácido ascórbico em excesso de 5x



Fonte: O autor

Tabela 12 – Dados espectroscópicos utilizados no cálculo de rendimento quântico de emissão (Φ_f) do composto dhdpqpz. Na primeira linha são apresentados os dados do padrão rodamina obtidos em etanol enquanto os demais dados são referentes às medidas do composto dhdpqpz em diferentes solventes

Solvente	Índice de refração (η)	Abs	Fator de absorvância (F)	Integral da emissão (I)	Φ_f
EtOH (Rodamina B)	1,3614	0,0205	0,0461	31,13	
Et ₂ O	0,167	0,117	782		0,31
EtOAc	1,3724	0,0688	0,1465	41,87	0,21
THF	1,4072	0,0349	0,0774	10,29	0,19
ACE	1,3586	0,0468	0,1021	10,10	0,14
DMSO	1,4793	0,1182	0,2383	9,739	0,05
ACN	1,3441	0,0867	0,1809	10,85	0,15
t-BuOH	1,3870	0,0585	0,1260	8,982	0,10
IPA	1,3772	0,0750	0,1587	4,612	0,04
EtOH	1,3614	0,0708	0,1504	5,904	0,03
MeOH	1,3284	0,0647	0,1384	3,473	0,02

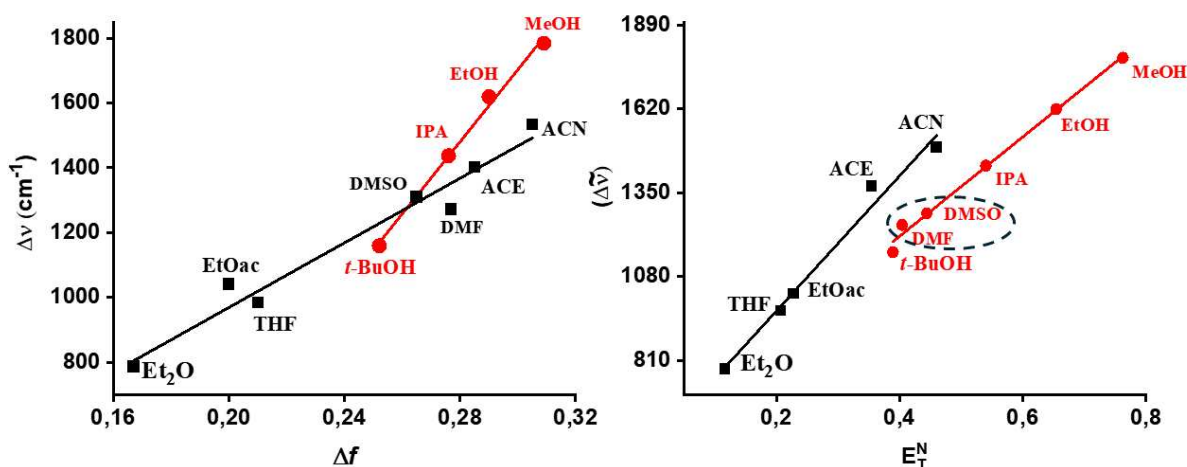
Fonte: O autor

Outra abordagem útil é a escala de polaridade de Reichardt¹³⁶ que introduz o parâmetro E_T^N , o qual se baseia nos solventes água e tetrametilsilano (TMS) como extremos polar e apolar, respectivamente. Essa escala apresenta a vantagem de levar em consideração, além da interação dipolo-dipolo, a capacidade do solvente de fazer ligações de hidrogênio com o soluto além de ser capaz de fornecer a variação de momento de dipolo ($\mu_e - \mu_g$), que será simplificado como $\Delta\mu$, através da correlação com o deslocamento de Stokes tal como indicado pela Equação 8. Nessa equação, $\Delta\mu$ e a são, respectivamente, a variação de dipolo e o raio de Onsager. Os termos com subscrito “b” referem-se ao corante betaína utilizado como referência na escala de Reichardt, sendo 9,0 D e 6,2 Å, respectivamente.¹³⁶ O último termo da equação, k , é uma constante que ajusta a equação para um valor de base, incluindo outros fatores que podem influenciar o deslocamento de Stokes, como interações específicas soluto-solvente ou efeitos não relacionados diretamente à polaridade.

$$\Delta\tilde{\nu} = 11308 \left[\left(\frac{\Delta\mu}{\Delta\mu_B} \right)^2 \left(\frac{a_B}{a} \right)^2 \right] E_T^N + k \quad (8)$$

A Figura 48 apresenta os gráficos onde os dois modelos são aplicados. É possível visualizar uma boa relação entre os dados experimentais e os modelos, que preveem uma linearidade entre $\Delta\tilde{\nu}$ e os parâmetros E_T^N e Δf .

Figura 48 – Gráficos do deslocamento de Stokes versus polarizabilidade de orientação Δf em a) e parâmetro E_T^N em b) com os respectivos ajustes lineares separando solventes próticos (●) e apróticos (■). No gráfico ilustrado em b), DMF e DMSO foram incluídos no ajuste linear com os demais solventes próticos



Fonte: O autor

Uma primeira análise dos pontos que constituem os gráficos da Figura 48 mostra que os álcoois (curvas vermelhas) seguem um comportamento particular em relação aos outros solventes. Isso acontece mesmo utilizando Δf como parâmetro que, a princípio, considera apenas a interação dipolo-dipolo entre soluto e solvente. No gráfico apresentado em b), nota-se que os solventes DMSO e DMF (destacados com a elipse tracejada em preto) estão muito mais próximos da curva dos solventes próticos do que dos demais. Isso se deve ao fato do parâmetro E_T^N considerar, além das interações dipolares, a capacidade do solvente fazer ligações de hidrogênio e, DMSO e DMF, apesar de não serem apróticos, possuem razoável capacidade de atuar como aceptores de prótons.¹³⁷ Dessa forma, para o cálculo de regressão linear, esses pontos foram considerados dentro da curva dos solventes próticos. Os coeficientes angulares extraídos das curvas do modelo de Lippert-Mataga para os solventes próticos e apróticos resultaram nos valores de 11120 e 4770 m⁻¹, respectivamente. Aplicando esses valores na Equação 4, determina-se a variação do momento de dipolo $\Delta\mu$ ($\mu_e - \mu_g$) de $3,02 \times 10^{-30}$ C·m ou 0,90 D para os solventes próticos e $1,97 \times 10^{-30}$ C·m ou 0,59 D para os solventes apróticos. A

maior variação do momento de dipolo em solventes próticos pode ser atribuída à capacidade de formar uma "cápsula" de solvatação mais estruturada ao redor do soluto, influenciando significativamente a polaridade e o ambiente eletrônico da molécula fluorescente. Esse efeito é particularmente pronunciado quando o estado excitado da molécula tem uma configuração eletrônica que favorece ou desfavorece a formação de ligações de hidrogênio de maneira diferente do estado fundamental, o que ocasiona um maior valor de $\Delta\mu$. De maneira análoga, com as curvas da Figura 48 b), foram calculados os valores de $\Delta\mu$ com a Equação 7. Para facilitar a interpretação dos dados, a Tabela 13 sintetiza os dados obtidos nos dois modelos.

Tabela 13 – Dados de variação do momento de dipolo ($\Delta\mu$) obtidos pelos modelos solvatocrômicos de Liepert-Mataga e Reichardt nos diferentes meios

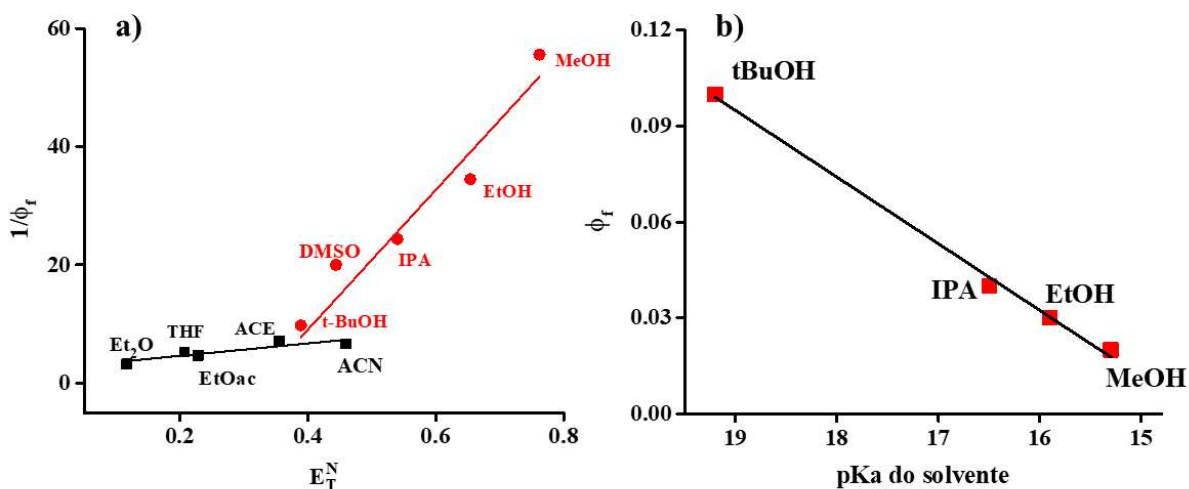
Tipo de solvente	Modelo solvatocrômico	
	$\Delta\mu$ por Liepert-Mataga/ D	$\Delta\mu$ por Reichardt/ D
Próticos	0,90	2,67
Apróticos	0,59	2,29

Fonte: O autor

Com o modelo de Reichardt, os valores para os solventes próticos (considerando DMF e DMSO) e apróticos foram de 2,67 e 2,29 D, respectivamente. Esses valores são maiores que aqueles determinados a partir do modelo de Lippert-Mataga devido à consideração das ligações de hidrogênio através do parâmetro E_T^N . Ainda assim, observa-se a mesma tendência para a interação soluto-solvente, ou seja, é mais forte para os solventes que conseguem formar ligações de hidrogênio.

Essa discussão pode ajudar a explicar a variação entre os rendimentos quânticos de emissão listados na Tabela 12, onde são observados valores desde 0,30 para o éter etílico, um solvente apolar, a 0,02 para metanol, um solvente polar e prótico. Nesse último caso, são solventes capazes de interagir com o composto através de ligação de hidrogênio, que é mais forte do que a interação dipolo-dipolo, induzindo a desativação do estado excitado. A Figura 49 a) mostra esse efeito de maneira sistemática como uma tentativa de relacionar o parâmetro E_T^N com o inverso do rendimento quântico de emissão, já que é esperado uma relação inversamente proporcional entre essas grandezas.

Figura 49 – a) Gráfico da relação entre $1/\Phi_f$ com o parâmetro de polaridade de Reichardt, E_T^N , para cada solvente. b) Relação entre os valores de Φ_f e pK_a dos solventes alcoólicos



Fonte: O autor

O gráfico apresentado na Figura 49 a) mostra, de fato, uma tendência de diminuição de Φ_f conforme E_T^N aumenta. Esse efeito, no entanto, se torna muito mais pronunciado para os solventes próticos (símbolo ●) e é interessante notar que, aqui também, o DMSO aparenta seguir melhor a tendência destes solventes. A supressão intensificada da fluorescência do composto dhdpqpz no grupo dos álcoois pode ser explicada por um mecanismo de transferência de prótons do solvente para o soluto no estado excitado, uma vez que existe uma correlação direta entre a constante de acidez do solvente e a supressão da fluorescência, como evidencia o gráfico da Figura 49 b). Com o aumento da constante de acidez (menores valores de pK_a), o rendimento quântico assume valores cada vez menores. Outra observação que suporta essa análise é a de que o composto não apresentou sinal de fluorescência significativo em água que tem uma capacidade de transferência de prótons bem maior do que os álcoois estudados neste trabalho.

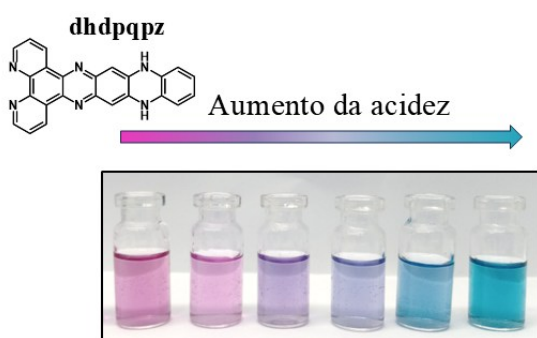
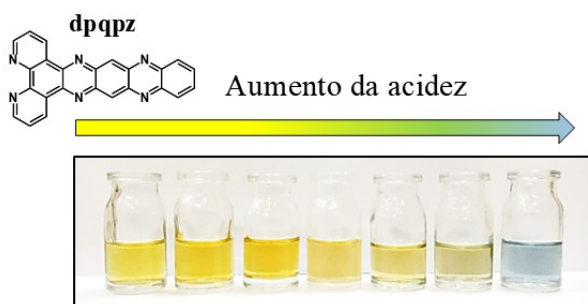
Com base nos dados mostrados neste capítulo, percebe-se que o par dpqpz/dhdpqpz constitui um bom sistema para sensoriamento fluorescente baseado na ativação por reação redox, uma vez que apenas sua forma reduzida apresenta emissão. Tal emissão se mostrou fortemente dependente da polaridade do meio que afeta tanto o comprimento onda máximo quanto o rendimento quântico de emissão. Além disso, o caráter ácido do solvente exerce um efeito acentuado de desativação da fluorescência. Dessa forma, o composto dhdpqpz se assemelha bastante ao brometo de etídio citado na fundamentação teórica deste capítulo. Ambos

dispõem de uma estrutura aromática planar desejável para estudos de intercalação com DNA e experimentam processos de supressão de fluorescência quando dissolvidos em solventes próticos, tais como a água. Essas informações podem guiar pesquisas futuras na aplicação desse composto como sensor fluorescente.

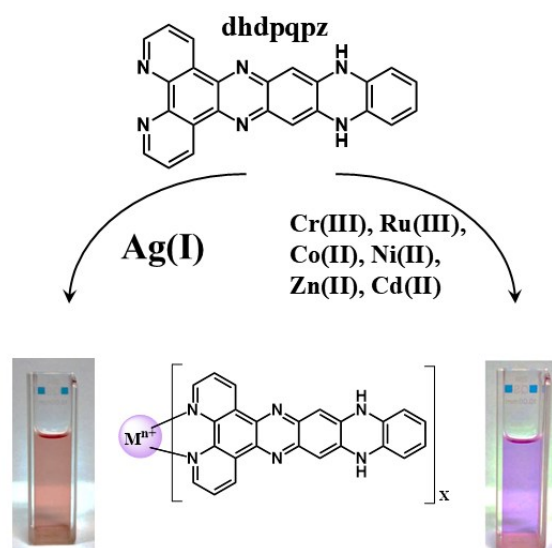
CAPÍTULO IV

HALOCROMISMO E METALOCROMISMO

HALOCROMISMO



METALOCROMISMO



CAPÍTULO IV

1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Apesar dos azaacenos já serem conhecidos há bastante tempo, essa classe de moléculas só recebeu grande atenção após Miao e Nuckolls demonstrarem que dihidrodiazapentacenos possuem propriedades muito promissoras para o desenvolvimento de Transistores de Efeito de Campo Orgânicos.¹³⁸ Desde então, um considerável volume de trabalhos vem explorando e revisando procedimentos de síntese e as propriedades químicas e fotofísicas desses materiais e outros tipos de aplicação puderam ser estudadas. Nesse cenário, estudos vêm apontando a potencial aplicação dessa classe de compostos na detecção de ânions, cátions e moléculas biológicas.¹³⁹

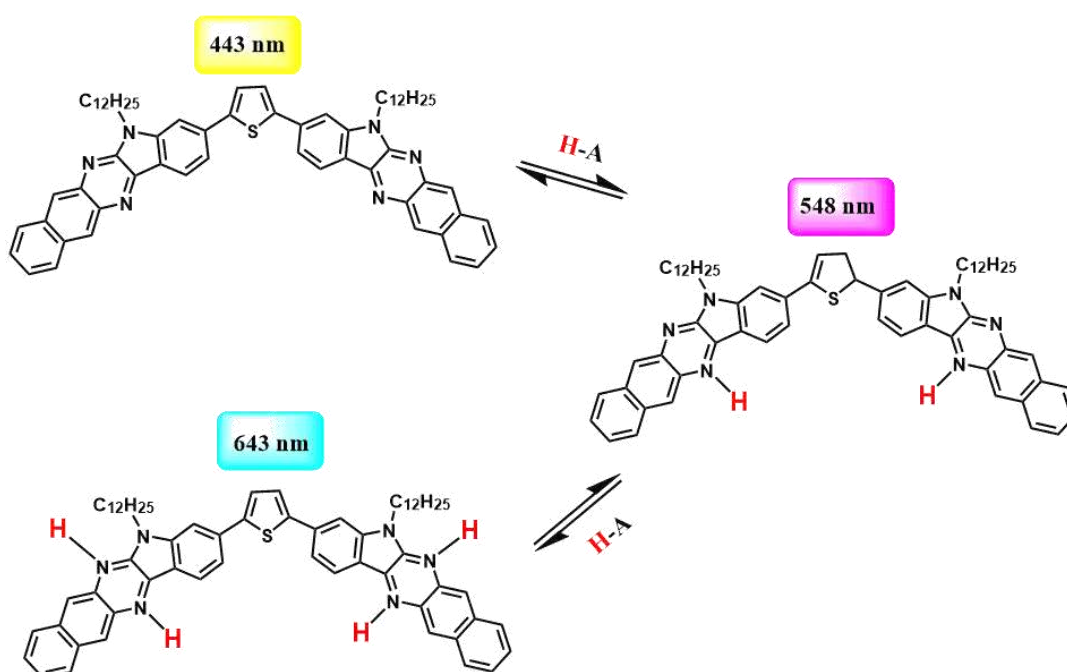
Como os azaacenos possuem elétrons livres nos átomos de nitrogênio, estas espécies podem detectar alvos por meio de ligações coordenadas e formação de agregados em solução, por exemplo.¹⁴⁰ Outra possibilidade reside no fato desses compostos possuírem sistemas π deficientes em elétrons, o que possibilita a ocorrência de interações tipo ânion- π para detecção de ânions.¹³⁹ A aplicação desse tipo de interação só foi demonstrada em 2010 e constitui um campo com muitas lacunas a serem exploradas.¹⁴¹ Por outro lado, os azaacenos podem ser reduzidos em suas formas dihidrogenadas. Assim, suas estruturas podem ser convenientemente manipuladas por meio de reações com íons ou pequenas moléculas para exibirem mudanças visuais de cor (como é o caso do composto dpqpz).¹⁴² Além disso, os azaacenos podem ser modificados com ligantes funcionais ou coordenados com metais para aumentar a sensibilidade e a seletividade. Essas propriedades tornam os azaacenos muito versáteis para diversos tipos de sondas que podem ser posteriormente utilizadas no campo da biologia, por exemplo.¹³⁹

De maneira geral, os trabalhos que abordam o emprego de compostos heteroaromáticos para fins de detecção e sensoriamento fazem uso de suas propriedades espectroscópicas que se caracterizam por absorções intensas de luz na região do visível e/ou infravermelho próximo e que experimentam significativas alterações mediante interação com espécies alvo.¹⁴³ A mudança nas bandas de absorção geram uma alteração de coloração no material (cromismo) e, a depender do agente causador dessa alteração, classifica-se o fenômeno como: termocromismo (quando ocasionado pela mudança de temperatura);¹⁴⁴ solvatocromismo (quando ocasionado pela mudança de solvente);¹³⁶ halocromismo (quando ocasionado pela mudança de pH); metalocromismo (quando ocasionado pela ligação com metais)¹⁴⁵, dentre

outros. Este capítulo é dedicado a exploração das propriedades de halocromismo (frequentemente chamado de acidocromismo) e metalocromismo dos compostos dpqpz e dhdpqpz.

O exemplo mais comum de halocromismo é o dos corantes indicadores de pH que mudam de coloração graças às alterações nas bandas de absorção eletrônica na região do visível. Um exemplo desse fenômeno foi observado para um derivado de benzo[g]indolo[2,3-b]quinoxalina (BBIQ-T) cuja protonação dos anéis dentro do sistema aromático leva a mudanças de cores muito pronunciadas em meio de diclorometano.¹⁴⁶ A esquematização desses processos está representada na Figura 50 onde, em um primeiro estágio, o composto BBIQ-T experimenta protonação de dois hidrogênios e muda sua coloração de amarelo para magenta, tal como representado pelos retângulos acima das estruturas, com o máximo de absorção variando de 443 para 548 nm. No segundo estágio, os outros dois nitrogênios do mesmo anel são protonados levando a alteração de magenta para azul com o máximo de absorção mudando de 548 para 643 nm.¹⁴⁶

Figura 50 - Esquema dos eventos de protonação do composto BBIQ-T e suas alterações de coloração simbolizadas pelos retângulos coloridos acima de cada estrutura contendo o comprimento de onda máximo de absorção no espectro de absorção eletrônico nas regiões do UV-Vis

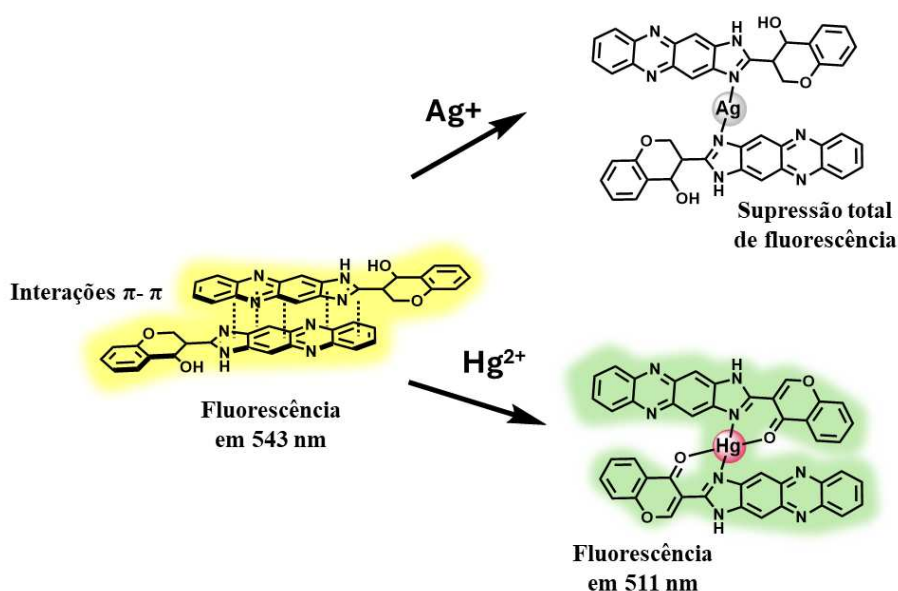


Fonte: Produzido pelo autor com base na referência¹⁴⁶

O halocromismo, entretanto, pode acontecer ainda na fluorescência de uma molécula e ter aplicações no monitoramento de processos biológicos. A exemplo disso, os corantes pirazinacenos, reportados por Gary J. Richards e colaboradores,¹⁴⁷ apresentaram emissões de fluorescência variando numa faixa de 550 a 850 nm mediante protonação e desprotonação da molécula. É importante destacar que essa faixa espectral se sobrepõe à janela de transparência de tecidos biológicos (650 a 900 nm),¹⁴⁸ o que desperta mais interesse do ponto de vista de aplicação.

O metalocromismo, por sua vez, depende, na maior parte das vezes, da ligação do metal com o corante via coordenação. A coordenação pode ser responsável pelo aparecimento de novas transições eletrônicas intensas de transferência de carga, por exemplo. Há exemplos, no entanto, onde o metal causa mudanças espectrais apenas promovendo (ou desfazendo) interações supramoleculares.^{149,150} Nessa última linha de ação, foi estudada a interação de um composto derivado de imidazofenazina com os íons Ag^+ e Hg^{2+} .¹⁵⁰ Os dados obtidos indicaram que em solução e na ausência de metais, essa espécie forma um arranjo supramolecular via interações π - π apresentando um máximo de emissão em 543 nm, tal como ilustrado pela Figura 51.

Figura 51 – Ilustração simplificada do esquema de detecção dos íons metálicos Ag^+ e Hg^{2+} por uma sonda fluorescente derivada de imidazofenazina



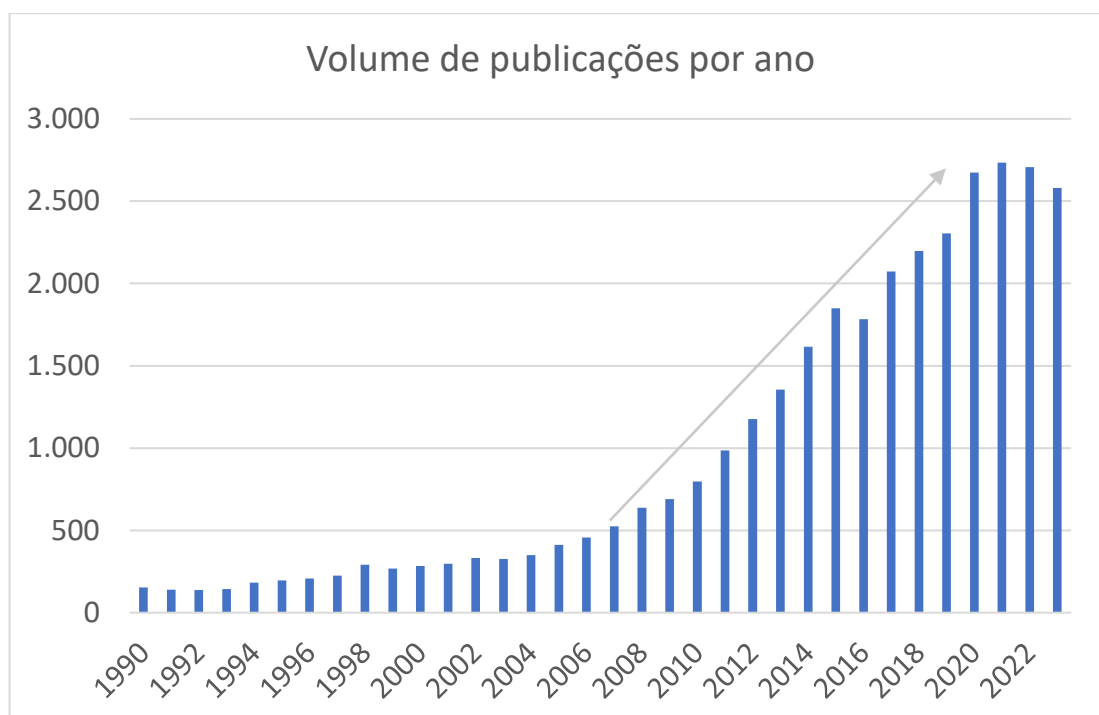
Fonte: Produzido pelo autor com base na referência¹⁵⁰

Ao entrar em contato com íons Ag^+ , ocorre a coordenação e, conseqüentemente, a quebra das interações π - π resultando no desaparecimento da fluorescência. Para a interação com

íons Hg^{2+} , os autores¹⁵⁰ observaram que menores concentrações levam ao desaparecimento da banda em 543 nm enquanto o excesso de íons dá origem a uma nova banda em 511 nm. Além disso, esse trabalho demonstra que, analogamente ao halocromismo, as variações de cor podem acontecer tanto no espectro de absorção eletrônica nas regiões do UV-Vis como no espectro de fluorescência, indicando que tais compostos conseguem atuar na detecção em modo dual.^{150,151}

Dentre alguns metais pesados que são frequentemente estudados, nota-se um crescente interesse dos trabalhos em reportar sensores para detecção de íons Ag^+ . Uma pesquisa utilizando a plataforma de busca *SciFinder*®, com o termo “*Colorimetric detection of Silver ions*”, que em português significa “detecção colorimétrica de íons de prata” demonstrou um volume crescente de publicações. Esse aumento ocorre especialmente após o ano 2007, como evidenciado pelo gráfico da Figura 52. Naquele ano o volume de publicações foi de 527 contra uma média de 2700 nos anos de 2020 a 2022; um aumento superior a 5 vezes.

Figura 52 – Volume de publicações por ano associadas à pesquisa do termo “*Colorimetric detection of Silver ions*”. A pesquisa não considerou o ano de 2024 ainda em curso na data de escrita deste documento



Fonte: Elaborada pelo Autor com base nos dados da pesquisa pela plataforma *SciFinder*®

A prata é um metal com ampla utilização nas indústrias de eletrônicos e farmacêutica. Na primeira, esse uso é atribuído à alta condutividade elétrica da prata enquanto

na segunda, atividade antibacteriana é a justificativa.¹⁵² Um exemplo de uso farmacêutico é a adição de nanopartículas de prata a tecidos para produção de roupas tecnológicas antiodor.¹⁵³ Essas aplicações podem gerar efluentes contendo íons Ag^+ , cuja concentração máxima indicada pela Organização Mundial da Saúde em água potável é de $5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$.¹⁵⁴ Concentrações dessa ordem de grandeza demandam métodos de análise muito sensíveis e que muitas vezes são caros ou inconvenientes para uma análise em tempo real, como a espectrometria de massa e de absorção atômica, por exemplo. Nesse cenário, os estudos com moléculas heteroaromáticas têm se mostrado promissores na proposição de mecanismos para detecção de prata em baixa concentração e com a possibilidade de construção de dispositivos de campo que tornem as análises práticas e baratas.^{150,154,155}

Dado esse contexto, os próximos dados apresentados constituem uma descrição fundamental acerca da influência do pH e da presença de metais em baixa concentração nas propriedades espectroscópicas das espécies dpqpz e dhdpqpz. Com esses dados será possível avaliar a viabilidade do uso desse composto como sensor colorimétrico para as aplicações mencionadas.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral desse capítulo é estudar as variações espectroscópicas dos compostos dpqpz e dhdpqpz em relação ao pH e à presença de metais pesados para verificar sua viabilidade como sensor colorimétrico. Os objetivos específicos seguem listados a seguir

- I. Realizar titulações ácido-base acompanhadas por espectroscopia de absorção nas regiões do UV-Vis para verificação das protonações dos compostos dpqpz e dhdpqpz e suas alterações de cor (halocromismo);
- II. Verificar possíveis alterações espectrais do par dpqpz/dhdpqpz em função da presença de haletos, nitrato e sulfato que configurariam interferências nos testes com metais;
- III. Estudar por meio de espectroscopia de absorção eletrônica a possível interação com metais pesados em solução e suas alterações de cor (metalocromismo);
- IV. Verificar a ocorrência de interações específicas com a prata e discutir a viabilidade do uso do composto dhdpqpz como um sensor colorimétrico seletivo a este metal.

3 SEÇÃO EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes e solventes utilizados

As informações de reagentes e solventes utilizados nessa etapa do estudo estão descritas na Tabela 14.

Tabela 14 – Reagentes e solventes utilizados nos experimentos de halocromismo e metalocromismo e suas respectivas cotações comerciais

Reagente	Procedência	Cotação em 06/2024
Fluoreto de potássio - KF	Vetec	292,00 (100 g)
Cloreto de potássio - KCl	Vetec	60,00 (1000g)
Iodeto de potássio - KI	Sigma-Aldrich	233,00 (100g)
Brometo de potássio - KBr	Vetec	700,00 (250 g)
Nitrato de potássio - KNO ₃	Sigma-Aldrich	557 (500 g)
Sulfato de potássio – K ₂ SO ₄	Synth	48,00 (250 g)
Cloreto de cobalto II OSO (6H ₂ O) – CoCl ₂	Dinâmica	110,00 (100 g)
Nitrato de prata - AgNO ₃	Vetec	1300,00 (100 g)
Cloreto de Níquel OSO (6H ₂ O) – NiCl ₂	Synth	176,00 (100 g)
Cloreto de cromo III ICO (6H ₂ O) – CrCl ₃	Vetec	174 (250 g)
Tricloreto de rutênio - RuCl ₃	Sigma-Aldrich	489,00 (1 g)
Cloreto de Ouro III em HCl 30%	Sigma-Aldrich	4395,00 (10 g)
Ácido clorídrico P.A	Synth	50,00 (1 L)
Hidróxido de sódio P.A	Synth	38,00 (1 Kg)
DMF	Tedia	511,00 (1L)

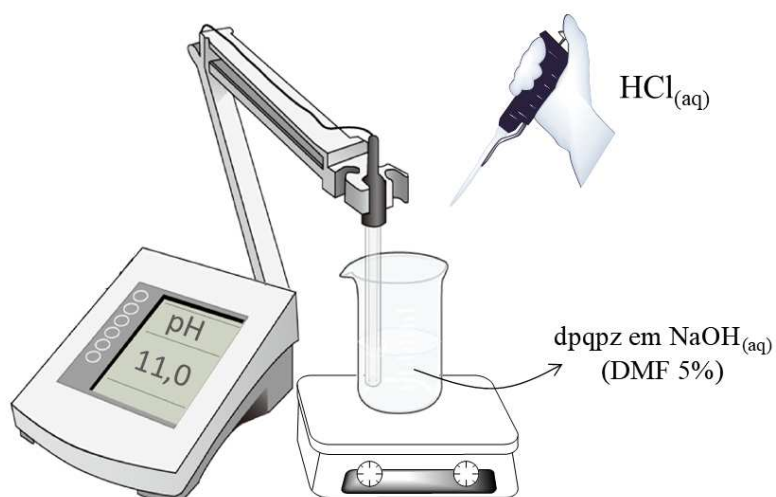
Font: O autor

3.2 Estudo de halocromismo

A solução de trabalho para a titulação do composto dpqz foi preparada pela solubilização prévia do material em DMF seguida da adição de uma solução aquosa 0,027 mol L⁻¹ de NaOH até uma razão de DMF/H₂O de 5:95, o que resultou em uma solução com o pH final de 11. Essa solução foi transferida para um béquer de 250 mL e mantida sob agitação magnética durante o experimento para garantir a homogeneização contínua durante a titulação.

Ao béquer contendo a solução de trabalho, foi inserido o eletrodo medidor de pH, pHmetro Metrohm 827, que permaneceu durante todo o experimento para acompanhamento dos valores de pH, como ilustrado na Figura 53. Dessa forma, as variações no espectro de absorção do composto foram monitoradas mediante a adição sucessiva de alíquotas de HCl, iniciando com uma solução $6,0 \text{ mol L}^{-1}$. Foram adicionadas apenas gotas da solução ácida para minimizar a diluição do volume total da solução titulada. Conforme o pH foi diminuindo, soluções de HCl $1,0$ e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foram usadas como titulantes para prevenir variações bruscas de pH próximo da região de neutralidade.

Figura 53 – Aparato experimental para titulação ácida do composto dpqpz



Fonte: O autor

Assim sendo, um número razoável de espectros utilizando um espectrofotômetro de arranjo de diodo Hewlett-Packard, 8453 foi obtido para diferentes valores de pH determinados em tempo real. Os dados obtidos aqui foram tratados com um ajuste sigmoidal para a obtenção das constantes de protonação do composto dpqpz. Analogamente, foram realizadas algumas titulações com a forma reduzida, dhdpqpz, que foi produzida *in situ* a partir da redução do composto dpqpz com ácido ascórbico. Nesses experimentos, a proporção de DMF/H₂O foi mantida em 10:90 para evitar a precipitação do composto dhdpqpz, principalmente ao serem atingidos valores de pH próximos a 7. Nesse caso, os espectros coletados apresentaram uma variação muito sutil nas bandas de absorção (exceto para concentrações de ácido superiores a $2,5 \text{ mol L}^{-1}$) de modo que a curva com os dados obtidos não pôde ser tratada com ajuste sigmoidal e as constantes de protonação não foram determinadas. Apesar disso, o

comportamento colorimétrico qualitativo pode ser avaliado e será mostrado na seção de resultados.

3.3 Estudo de metalocromismo

Esse estudo consistiu em uma análise exploratória inicial sobre a interação de cátions metálicos com as espécies dpqpz e dhdpqpz, o qual foi produzido *in situ* mediante titulação com pequenas alíquotas (10 μL) de ácido ascórbico $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ acompanhada por espectroscopia de absorção nas regiões do UV-Vis. Devido à insolubilidade dos compostos em meio aquoso puro, os testes foram conduzidos partindo-se das soluções do ligante em meio de etanol de modo que, em cada teste, a solução inicial do ligante teve seu espectro de absorção lido com auxílio do espectrofotômetro (o mesmo do estudo de halocromismo) e as soluções de sais (em meio aquoso) foram adicionadas em proporções cuja diluição era desprezível. A concentração final dos sais na cubeta em todos os experimentos foi da ordem de $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; suficientemente baixa para evitar a ocorrência de precipitação. Em todos as leituras foi utilizada uma cubeta de quartzo de caminho óptico de 1,0 cm.

Inicialmente, foram medidos espectros de controle utilizando sais de potássio. O íon K^+ não se coordena às moléculas de dpqpz ou dhdpqpz e não provoca alterações no espectro de absorção por meio de outros tipos de interação. Dessa forma, os sais KF, KCl, KBr, KI, K_2SO_4 e KNO_3 foram usados nesta etapa com o intuito de verificar se algum dos ânions presentes nesses sais é capaz de, por alguma espécie de interação, atuar como interferente causando algumas alterações espectroscópicas. Em seguida, foram utilizados os sais de nove metais, a saber: CoCl_2 , NiSO_4 , ZnCl_2 , CrCl_3 , CdI_2 , AgNO_3 , HgCl_2 , RuCl_3 e AuCl_3 . A procedência dos reagentes utilizados nessa etapa foi listada na Tabela 14. Os espectros obtidos foram analisados em busca de se verificar se alguns desses metais induziria alterações espectrais e de coloração específicas que pudessem indicar a possibilidade de utilização do composto dpqpz ou de sua forma reduzida como um sensor colorimétrico.

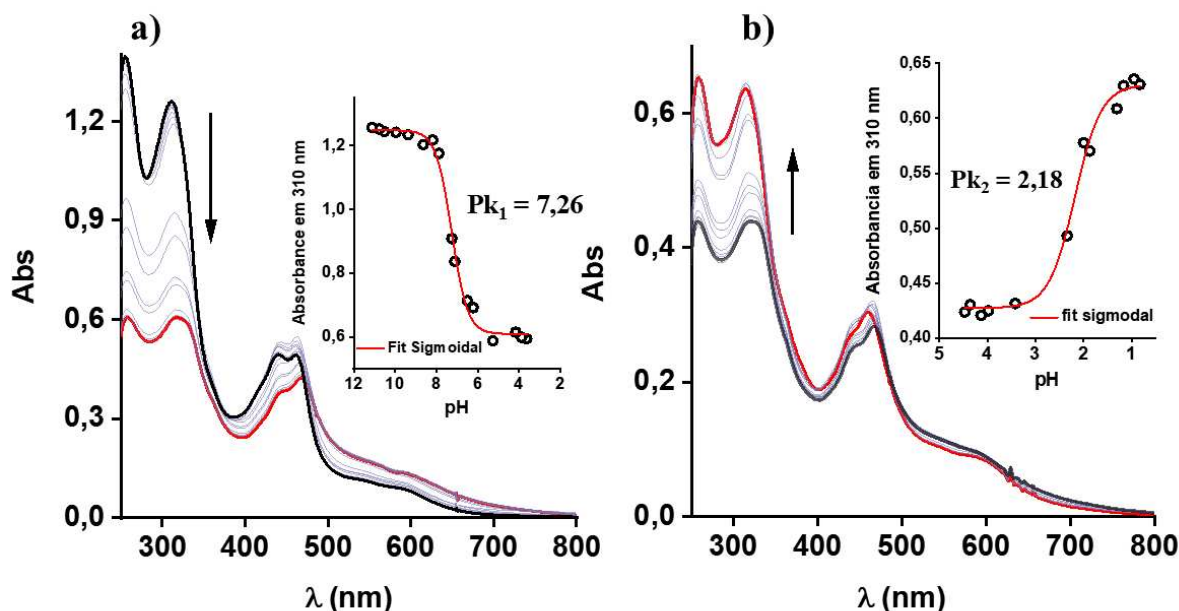
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Halocromismo do composto dpqpz

A estrutura do composto dpqpz contém vários nitrogênios sp^2 que, potencialmente, podem atuar como aceitadores de prótons. Dessa forma, a titulação ácido-base foi iniciada com o ligante dissolvido em solução aquosa $0,027 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH, $\text{pH} = 11,11$. Desse valor até pH próximo de 4,0 (após adições sucessivas de HCl), os espectros (Figura 54) apresentaram mudanças significativas de intensidade na região do ultravioleta (hipocromismo). Na região do visível, observou-se uma inversão de intensidade entre as absorções com máximos em 440 e 461 nm com a última se tornando relativamente mais intensa com a acidificação do meio.

Essas variações espectrais foram atribuídas à primeira protonação do composto dpqpz, aqui representada por H-dpqpz, e não constituíram mudança de coloração na solução, uma vez que a alteração se deu majoritariamente na região do ultravioleta, como ilustrado na Figura 54 a).

Figura 54 – Titulação espectrofotométrica de uma solução $8,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de dpqpz em DMF:H₂O (5:95) na faixa de pH de 11 a 4 em a) e na faixa de pH de 4 a 1 em b). As inserções mostram as curvas de pH vs absorbância em 310 nm



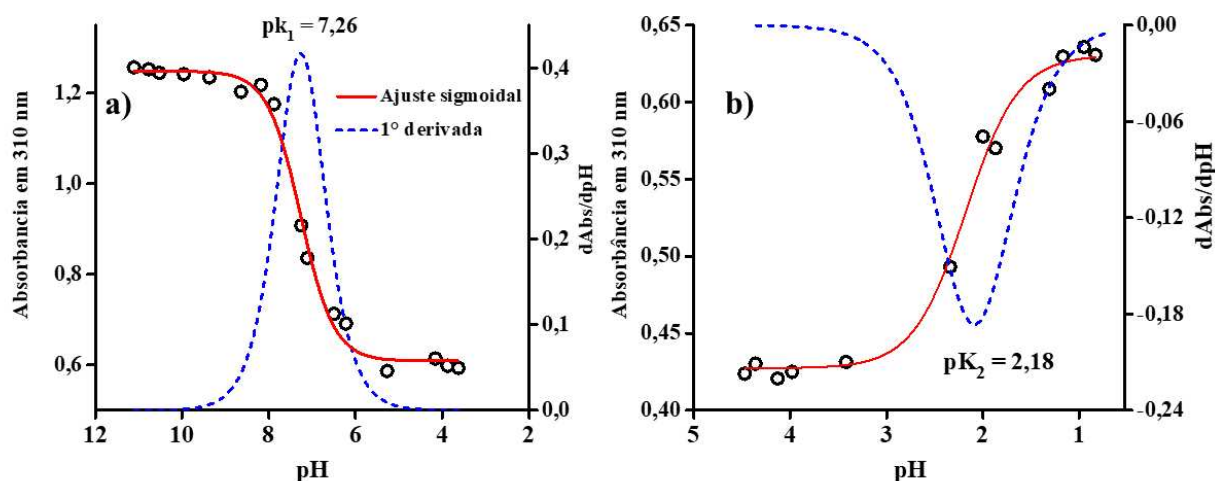
Fonte: O autor

Os valores de absorção obtidos nesse experimento para a banda com máximo em 310 nm foram tratados com o ajuste sigmoidal conforme a Equação 9 de modo que, através da

aplicação da primeira derivada, obteve-se uma nova curva correspondente à taxa de variação da absorvância por pH (Figura 55, a)). A determinação do ponto de equivalência (ponto onde a quantidade de dpqpz é igual a de H-dpqpz e $\text{pH} = \text{pK}_1$) foi feita pela leitura do máximo dessa curva resultando em um valor de 7,26 para a primeira protonação (pK_1).

$$\text{Abs} = \frac{0,6088}{1 + e^{\frac{(\text{pH} - 7,2628)}{0,3834}}} \quad (9)$$

Figura 55 – Curvas de titulação obtidas para o composto dpqpz em meio de solução de NaOH em água/DMF (5%) com adições de HCl. Região da primeira protonação em a) e da segunda protonação em b). Os respectivos ajustes sigmoidais estão representados pela curva sólida em vermelho e a primeira derivada, pela curva pontilhada em azul



Fonte: O autor

Nota-se que o valor de pK_1 é razoavelmente alto, principalmente se comparado com os fragmentos isolados que compõem o esqueleto da molécula. O valor de pK_1 para a primeira protonação da molécula de fenazina é 1,23,¹⁵⁶ ao passo que o composto 1,10-fenantrolina possui $\text{pK}_1 = 4,86$.¹⁵⁷ Essa maior facilidade de aceitação de íons H^+ pelo composto dpqpz pode ser atribuída a uma maior estabilização da carga positiva na estrutura resultante em função da extensão da conjugação, ou seja, o maior número de estruturas de ressonância permite uma maior deslocalização da carga sobre a molécula.

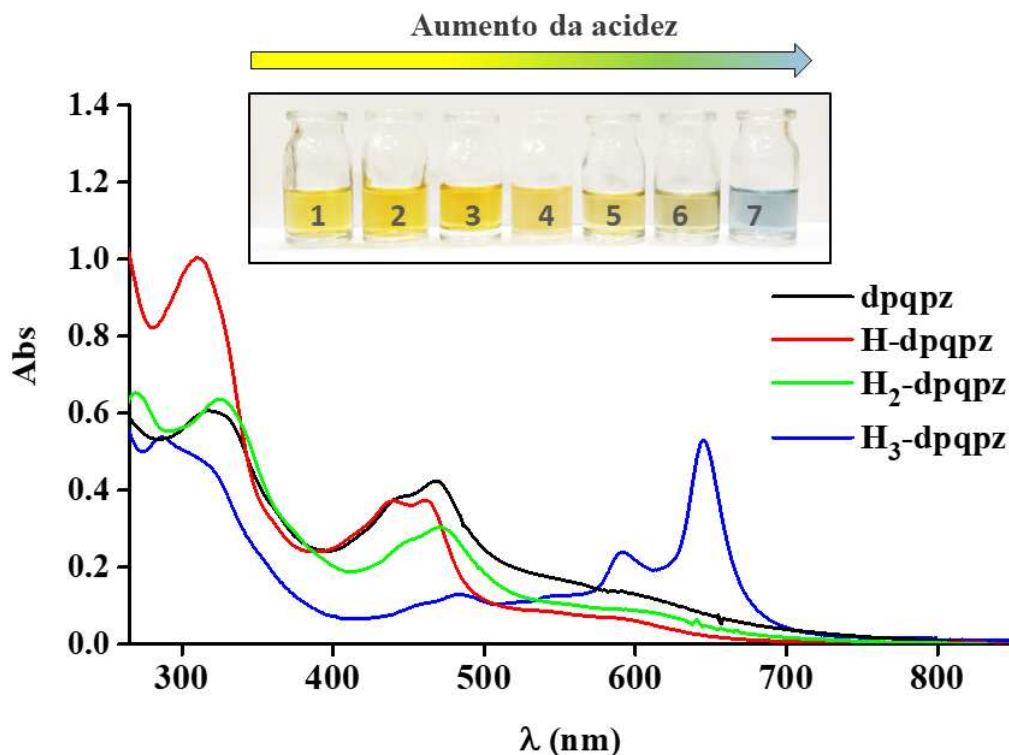
A mesma solução continuou a ser titulada com HCl para que fossem alcançados valores de pH de 0,80 com a aquisição simultânea dos espectros de absorção. Essas alterações foram atribuídas a segunda protonação, gerando a espécie aqui nomeada de H_2 -dpqpz. Nesse

intervalo de pH, a banda em 310 nm teve sua intensidade aumentada (hipercromismo) enquanto a banda na região do visível não experimentou alteração (Figura 54, b)). Mais uma vez, não houve alteração visual na coloração da solução, uma vez que só houve mudanças na região do ultravioleta. As absorvâncias em 310 nm foram plotadas versus pH, o que gerou o gráfico mostrado na Figura 55, b). O ajuste sigmoidal desse gráfico segue a Equação 10 e o mesmo procedimento gráfico em função da primeira derivada foi realizado, de modo que o valor de $pK_2 = 2,18$ foi determinado.

$$\text{Abs} = \frac{0,6307}{1 + e^{\frac{(\text{pH}-2,1775)}{0,2724}}} \quad (10)$$

Além das faixas de pH mencionadas, condições mais ácidas foram exploradas mediante a dissolução do composto em soluções de HCl com concentração superior a 1 mol L^{-1} . Nessa faixa de concentração de um ácido forte, a leitura dos pHmetros convencionais não é confiável e, por essa razão, não foram realizadas titulações nessas condições. Foi possível notar, no entanto, a ocorrência de halocromismo (passagem da solução de amarelo para azul) para concentrações de ácido a partir de $1,7 \text{ mol L}^{-1}$ como mostra a fotografia inserida no gráfico da Figura 56. Os espectros apresentados na Figura 56 para as espécies dpqpz, H-dpqpz e H₂-dpqpz foram obtidos durante as curvas de titulação para cada estágio de protonação e o espectro da espécie H₃-dpqpz foi obtido dissolvendo-se o composto em HCl $2,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 56 – Espectros de absorção nas regiões do UV-Vis de uma solução $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de dpqpz em NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (linha preta) durante dos diferentes estágios de protonação com geração dos compostos H-dpqpz (linha vermelha) e H₂-dpqpz (linha verde). O espectro da espécie H₃-dpqpz (linha azul) foi obtido dissolvendo-se o composto em HCl $2,0 \text{ mol L}^{-1}$. Inserção: fotografias de uma solução $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de dpqpz em (1) NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, (2) água, (3) HCl $0,24 \text{ mol L}^{-1}$, (4) HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, (5) HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, (6) HCl $1,5 \text{ mol L}^{-1}$, e (7) HCl $2,0 \text{ mol L}^{-1}$



Fonte: O autor

A mudança de cor observada na fotografia da Figura 56 é decorrente de um forte deslocamento batocrômico da banda no visível e foi atribuída a uma terceira protonação do composto, H₃-dpqpz. O espectro registrado para essa espécie (curva em azul na Figura 56) apresenta novas bandas com máximos em 590 e 645 nm. Para ter certeza de que essa mudança de cor era advinda simplesmente de protonação, a solução foi, então, parcialmente neutralizada com algumas gotas de NaOH diluído (0,1 mol L⁻¹) e o espectro obtido foi semelhante àqueles atribuídos às espécies H-dpqpz e H₂-dpqpz.

Devido a existência de vários sítios de protonação e a ausência de dados teóricos que suportem as atribuições, não serão feitas especulações sobre os sítios específicos e qual a ordem em que são protonados até chegar à espécie de coloração azul (frasco N° 7 na Figura 56). É possível afirmar, porém, que a terceira protonação ocasionou uma mudança significativa na estrutura eletrônica, de modo que a transição HOMO→LUMO do composto, antes observada na faixa de 500 a 600 nm com baixa intensidade, passou a ocorrer com maior intensidade no intervalo de 600 a 700 nm. Esse resultado indica uma aproximação dos níveis de energia dos orbitais de fronteira e que a variação do momento de dipolo da transição não está mais orientada no eixo curto da molécula (Figura 23) tornando permitida, portanto, a transição HOMO-LUMO. Essa observação está em linha com um estudo feito para benzofenazinas substituídas, onde em

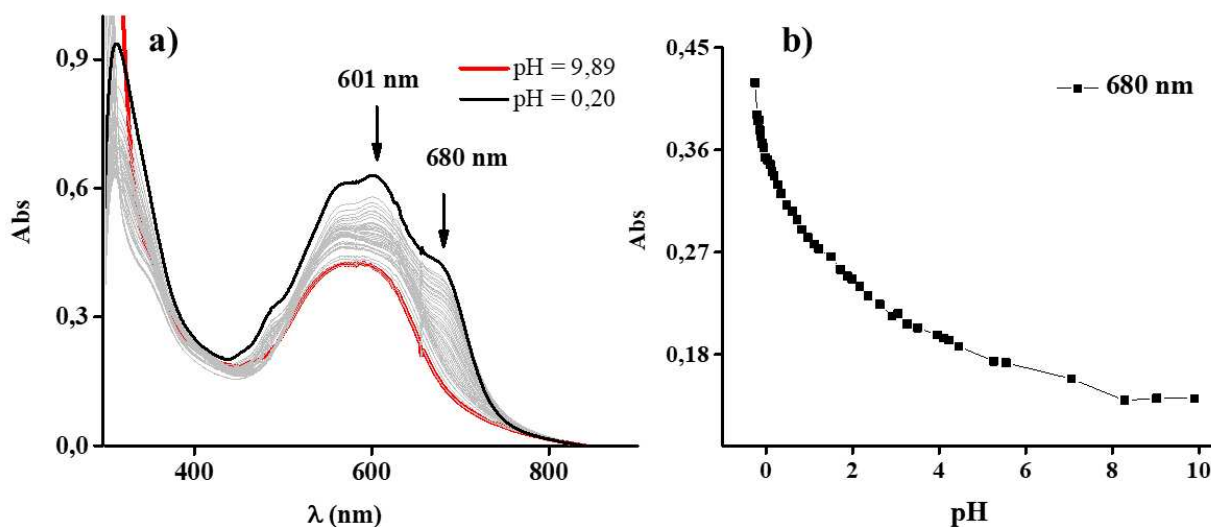
altas concentrações de ácido trifluoroacético, os compostos exibiram deslocamento batocrômico e um modesto hipercromismo.¹⁵⁸

4.2 Halocromismo do composto dhdpqpz

Comparativamente ao composto dpqpz, a espécie reduzida dhdpqpz possui dois sítios de protonação a menos, uma vez que dois nitrogênios da estrutura já se encontram protonados e a inserção de mais um hidrogênio seria muito desfavorável. Nada impede, no entanto, que os outros átomos de nitrogênio experimentem protonação resultando em variações espectrais interessantes. Por essa razão, foi feita uma titulação ácido-base acompanhada por espectroscopia de absorção nas regiões do UV-Vis da espécie dhdpqpz. Nesse caso, a titulação foi iniciada em meio ácido (pH = 0,20), que é mais conveniente para a redução química *in situ* do composto dpqpz que envolve prótons. Tal condição foi atingida com o composto dissolvido em HCl 0,5 mol L⁻¹. A solução foi, então, titulada com adições sucessivas de soluções de NaOH. Tais adições iniciaram gota a gota com uma solução de 4 mol L⁻¹, porém, ao longo da titulação, algumas diluições foram feitas, a fim de não se gerar variações bruscas de pH, uma vez que quanto mais próximo da faixa neutra, mais sensível será o pH da solução à adição da base.

A titulação então se encerrou em pH = 9,89 e os dados obtidos seguem representados na Figura 57. No espectro inicial (linha preta na Figura 57, a)), foi observado um máximo em 680 nm que não existe em condições próximas à neutralidade. Inicialmente, entendeu-se que esse máximo era devido a uma protonação e que a partir da neutralização da solução, seria possível a construção da curva de Abs versus pH para determinação do valor correspondente de pK. Ao neutralizar a solução, de fato, o ombro em 680 nm desaparece, mas a curva de Abs versus pH (Figura 57, b)) não apresentou a inflexão característica para um ajuste sigmoidal válido. Esse resultado se deve, provavelmente, ao fato dessa banda estar sobreposta à absorção da espécie desprotonada que, por si só, apresenta hipocromismo (diminuição da intensidade). Desse modo, a constante de protonação não foi obtida, uma vez que as duas variações simultâneas não permitiram a aquisição de um gráfico bem-comportado.

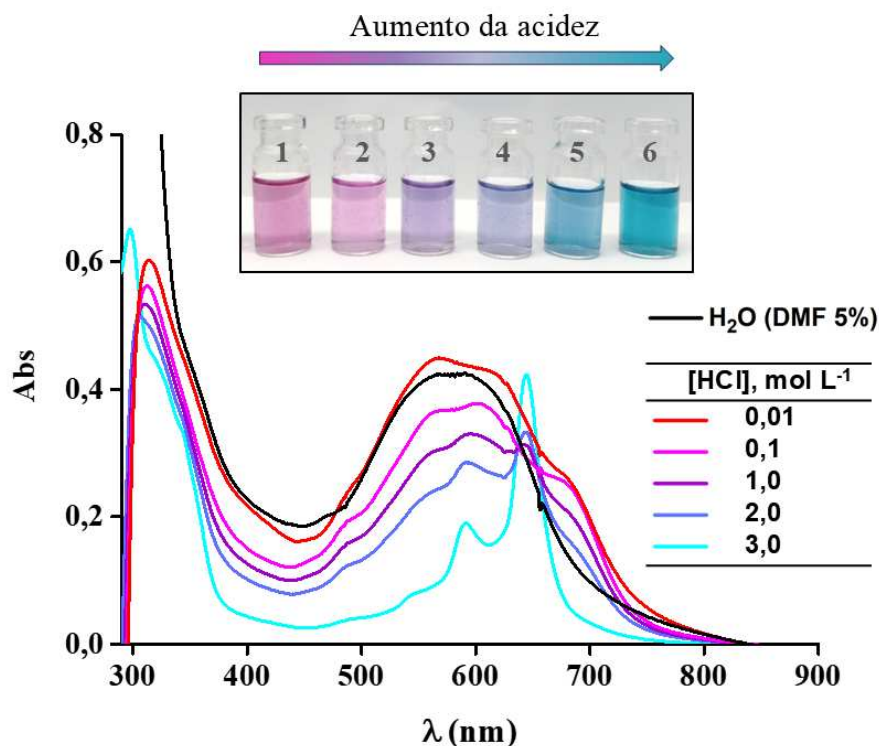
Figura 57 – a) Titulação espectrofotométrica de uma solução $8,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de dhdpqpz em DMF:H₂O (5:95) (gerado a partir da redução *in situ* com ácido ascórbico) na faixa de pH de 0,20 a 9,89. b) Curva de pH versus absorvância em 680 nm. As linhas em preto e vermelho indicam os espectros inicial e final, respectivamente, enquanto aquelas de cor cinza representam espectros obtidos em valores intermediários de pH



Fonte: O autor

Apesar da impossibilidade de determinação da constante de equilíbrio para a possível protonação observada com o surgimento da banda em 680 nm, o comportamento espectroscópico da espécie também foi avaliado em condições de elevada acidez mediante a leitura dos espectros de absorção em soluções de HCl com concentrações elevadas. Foi observado que, semelhante ao composto dpqpz, a espécie reduzida também experimenta mudança de cor para o azul em solução 2 mol L^{-1} de HCl. A apreciação qualitativa desse halocromismo pode ser feita a partir da imagem inserida na Figura 58, onde são mostradas as soluções de dhdpqpz em diferentes condições e seus espectros de absorção. Curiosamente, o espectro da solução azul (HCl 3 mol L^{-1}) é igual aquele obtido para a espécie dpqpz em solução 2 mol L^{-1} de HCl, onde são observadas duas bandas com máximos em 590 e 645 nm. Essa observação indica que, em condições de acidez elevada, o composto produz a mesma espécie, independentemente do estado de oxidação. A neutralização parcial da solução com adição de gotas de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ induz o retorno da coloração ao tom rosáceo característico da condição na ausência de ácido.

Figura 58 – Espectros de absorção nas regiões do UV-Vis de uma solução $8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do composto dhdpqpz em diferentes meios. A inserção mostra a fotografia das soluções (1) $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ 5%, (2) HCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, (3) HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, (4) HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, (5) HCl $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ e (6) HCl $3,0 \text{ mol L}^{-1}$



Fonte: O autor

Os dados aqui apresentados indicam que, de fato, o par redox dpqpz/dhdpqpz apresenta variações de coloração que o classificam como corante halocrômico e demonstram sua viabilidade como sensor colorimétrico para condições de acidez elevadas. O halocromismo também pode ser estudado do ponto de vista da fluorescência,¹⁵⁹ quando há mudanças significativas no comprimento de onda de emissão do composto em função da concentração de H^+ no meio. No entanto, apesar do composto dhdpqpz ser um composto fluorescente, esse aspecto não foi avaliado, uma vez que sua fluorescência é fortemente suprimida em meio aquoso em função da transferência de prótons, já discutida no capítulo anterior.

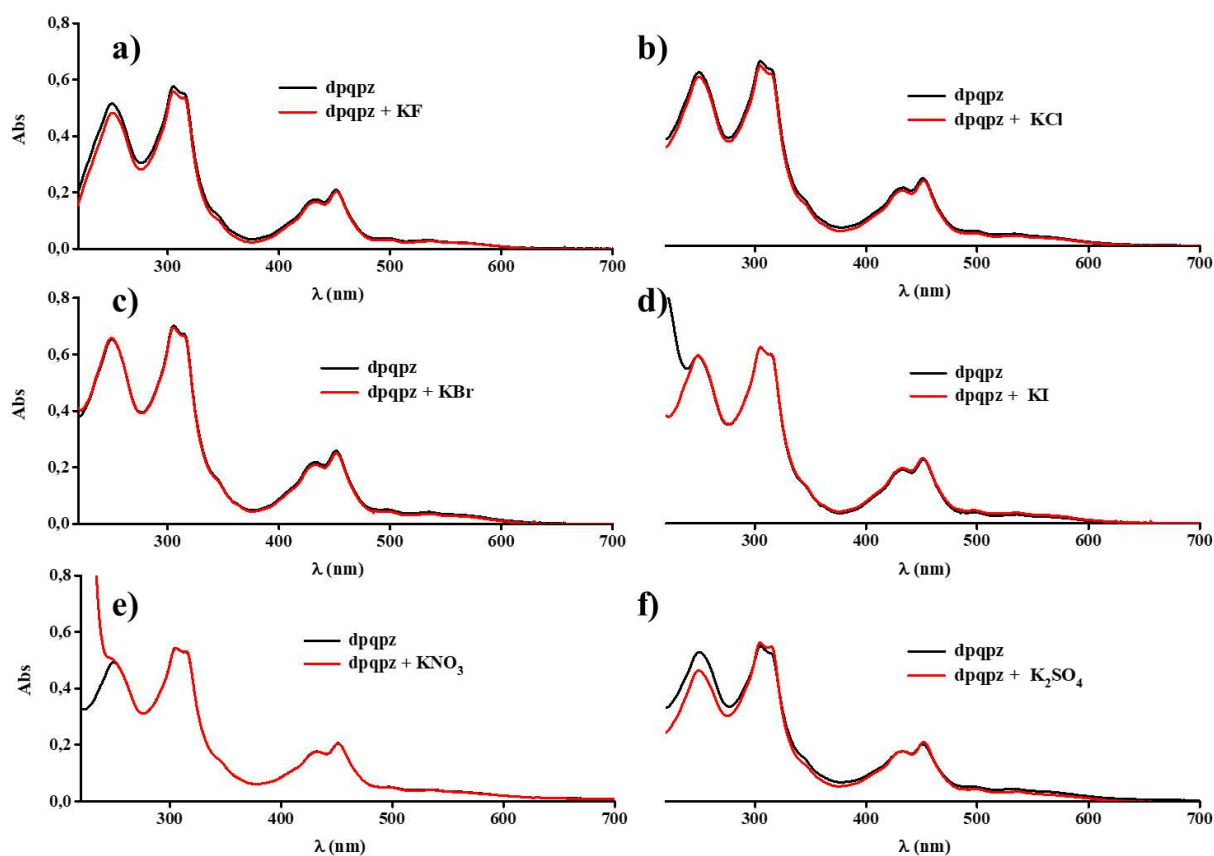
4.3 Metalocromismo

Testes com ânions

O objetivo do estudo de metalocromismo foi investigar como o composto dpqpz e sua forma reduzida interagem com metais pesados em solução, observando mudanças no espectro de absorção nas regiões do UV-Vis. Procurou-se identificar situações em que o metal provoque alterações notáveis, as quais podem resultar em mudanças de cor na solução. Essas variações podem ser exploradas futuramente para o desenvolvimento de um sensor colorimétrico.

Inicialmente, foi avaliada a influência de alguns ânions comuns para verificar a ocorrência de interferência, no caso de estarem presentes nos sais utilizados. Apesar de não se esperar uma ligação química entre os ânions e o ligante, é importante ter esse controle, uma vez que a literatura é farta em exemplos de compostos heteroaromáticos que, seja por interação química ou supramolecular, exibem variações espectroscópicas significativas.¹³⁹ Dessa forma, os espectros obtidos nos testes de interação com ânions encontram-se ilustrados na Figura 59.

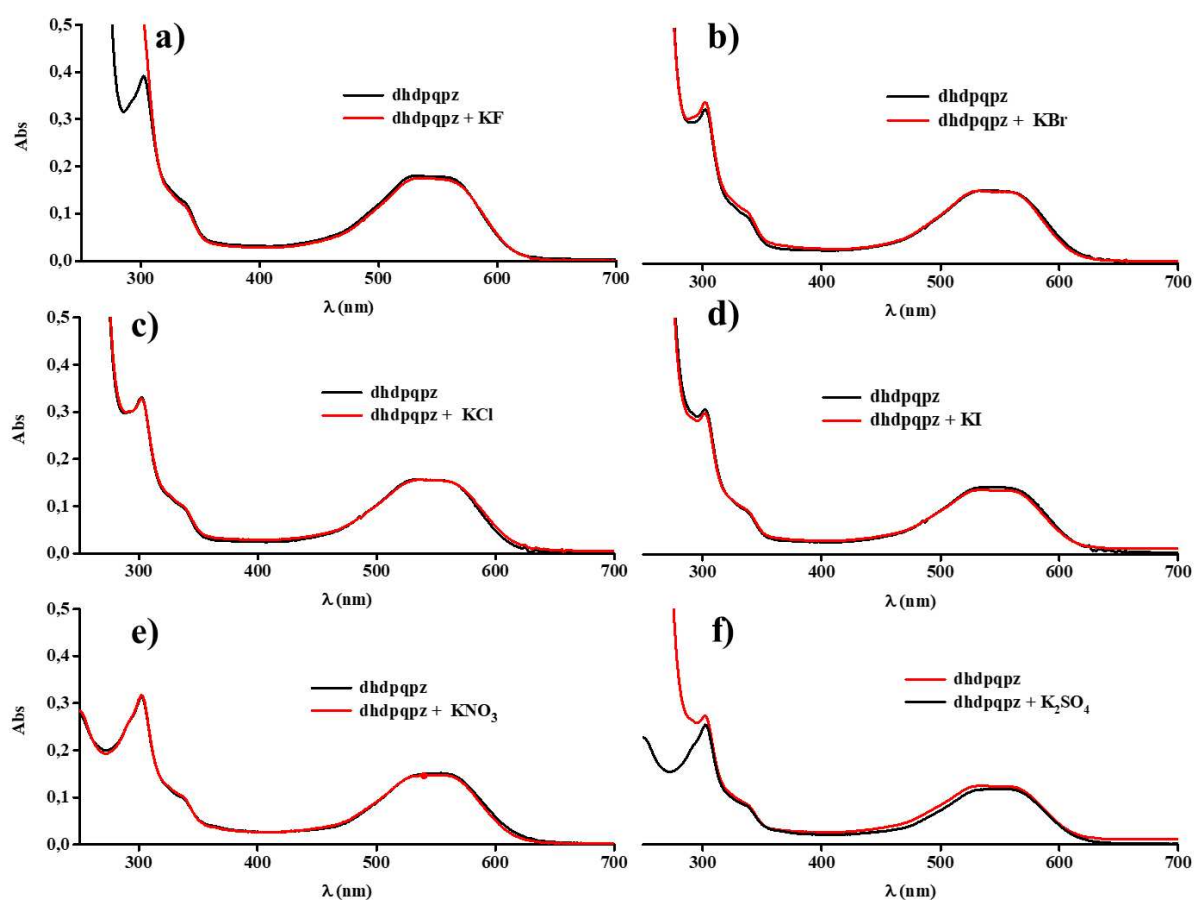
Figura 59 – Espectros de absorção nas regiões do UV-Vis de soluções de dpqpz ($\sim 2 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) antes (curvas em preto) e após a adição de 50 μ L de soluções 2×10^{-2} mol L⁻¹ dos seguintes sais (curvas em vermelho): a) KF, b) KCl, c) KBr, d) KI, e) KNO₃ e f) K₂SO₄



Fonte: O autor

Os espectros foram obtido a partir de soluções do composto dpqpz em etanol com concentração aproximada de $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e adição de $50 \mu\text{L}$ das soluções salinas de potássio com concentração em torno de $2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, de modo que a concentração final dos ânions na cubeta foi de $4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (20 vezes maior que a do ligante). Acrescente-se, ainda, que o efeito de diluição após a adição das soluções salinas é desprezível, uma vez que a alíquota adicionada tinha volume equivalente a apenas 2% do volume total da cubeta. Os espectros apresentados na Figura 59 demonstram que não há alterações no perfil de absorção do composto dpqpz quando diferentes sais de potássio são adicionados. O mesmo procedimento foi realizado para a forma reduzida e os espectros obtidos encontram-se ilustrados na Figura 60, onde também não foram observadas alterações relevantes após a adição dos sais. Dessa forma, constata-se que é possível utilizar sais de metais pesados com qualquer dos ânions estudados sem o risco de interferências.

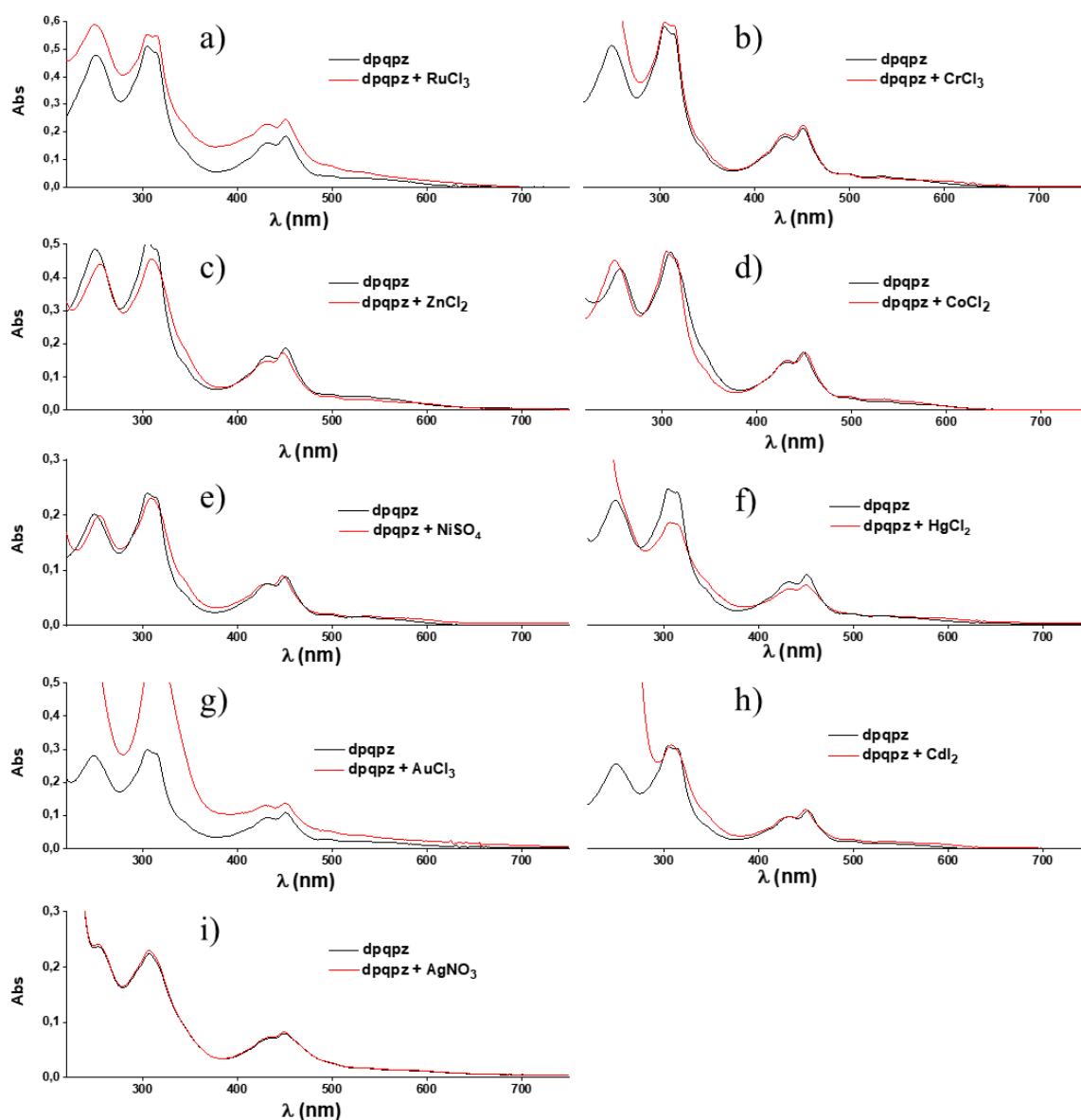
Figura 60 - Espectros de absorção nas regiões do UV-Vis das soluções de dhdpqpz ($\sim 2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) antes (curvas em preto) e após a adição de $50 \mu\text{L}$ de soluções $2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ dos seguintes sais (curvas em vermelho): a) KF, b) KCl, c) KBr, d) KI, e) KNO_3 e f) K_2SO_4



Testes com íons metálicos

Os espectros obtidos para as soluções do composto dpqpz na presença de íons metálicos (Figura 61) procederam mediante adição de 50 μL de solução aquosa dos sais com concentração aproximada de $3 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, resultando em uma concentração final na cubeta de $5,8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 61- Espectros de absorção nas regiões do UV-Vis de soluções de dpqpz ($\sim 2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) antes (curvas em preto) e após a adição de 50 μL de soluções $3 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ dos seguintes sais de metais pesados (curvas em vermelho): a) RuCl_3 , b) CrCl_3 , c) ZnCl_2 , d) CoCl_2 , e) NiSO_4 , f) HgCl_2 , g) $\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl}$, h) CdI_2 e i) AgNO_3



Os ensaios não resultaram em mudança de coloração da solução em nenhuma das situações testadas. Com a análise detalhada dos espectros da Figura 61 ampliados, no entanto, nota-se, na maioria dos casos, pequenas alterações que serão discutidas a seguir. No espectro obtido após adição do sal de RuCl_3 , em a), apesar de não ser observado deslocamento de bandas, nota-se um aumento de intensidade e perda de definição que não é acompanhado por elevação da linha de base (o que indicaria aumento da turbidez da solução). Nesse caso, é provável que esteja havendo formação de agregados de RuCl_3 . Nos espectros apresentados em c), d) e e), após adição dos íons álicos Zn(II) , Co(II) e Ni(II) , respectivamente, foi observado deslocamentos hipsocrômicos da banda em 451 nm (para 438 nm) e batocrômico das bandas em 250 nm (para 255 nm) e em 305 (para 310 nm), além de leve alteração no formato da cauda de absorção que se estende até 600 nm. Tais evidências são muito sutis e não indicam, por si só, a formação de complexos metálicos, mas denotam a existência de interações de outra natureza, como a eletrostática.

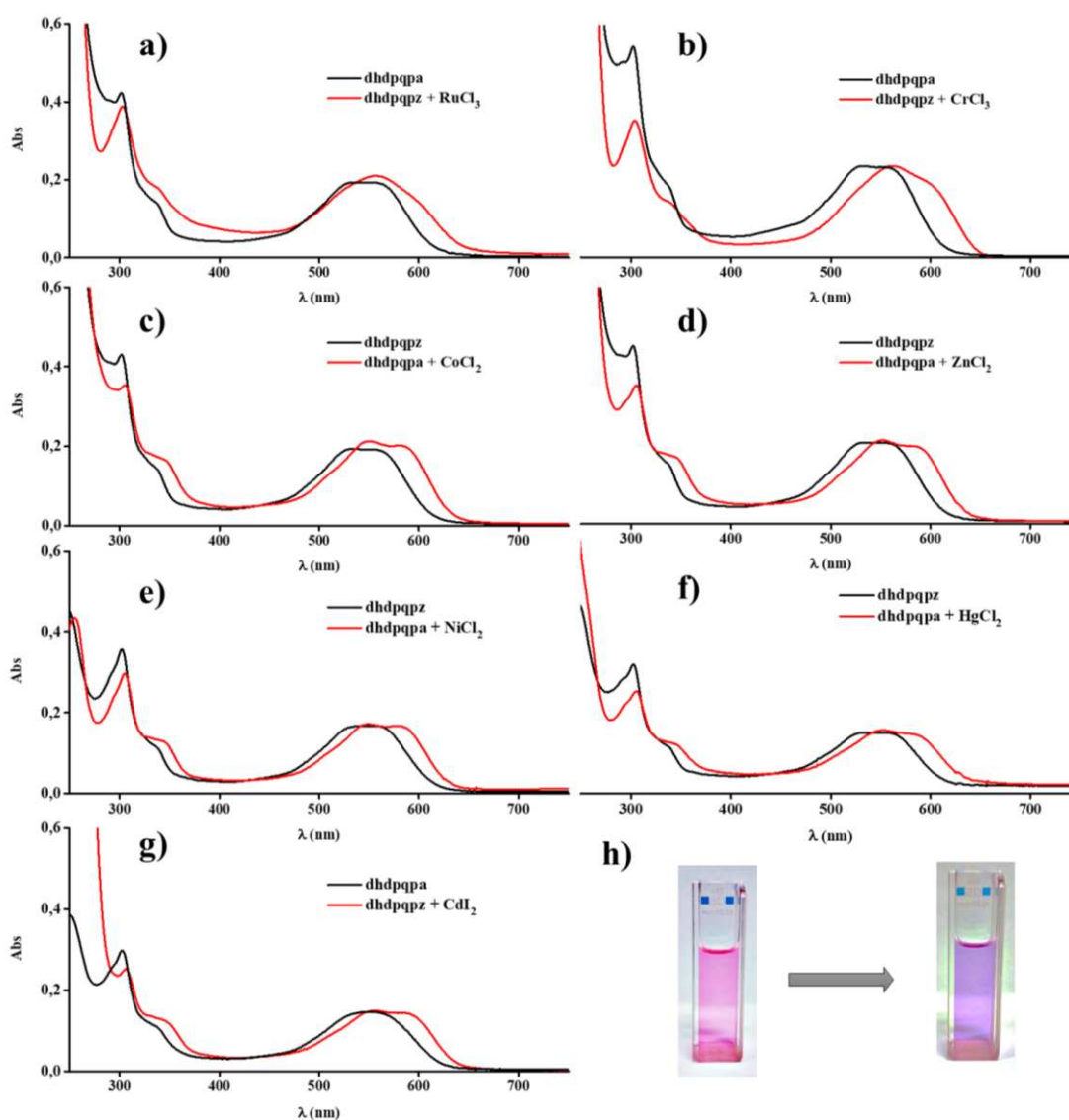
No espectro obtido após adição do sal de HgCl_2 , em f), há uma diminuição da intensidade da banda em 305 nm, além da alteração na cauda de absorção que se estende até 600 nm onde nota-se um leve aumento de intensidade. O espectro obtido após adição de AuCl_3 , em g), não apresenta variações relevantes além do aumento expressivo de absorção na região de 310 nm, indicativo da absorção de $\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl}$.¹⁶⁰ Em h), após a adição de CdI_2 , nota-se um aumento brusco de intensidade na região do ultravioleta devido à absorção do iodeto. Em i) não são observadas alterações.

De maneira geral, dadas as pequenas variações espectrais observadas, é possível inferir que a interação dos íons metálicos Zn(II) , Co(II) , Ni(II) , Cd(II) e Hg(II) com a molécula dpqpz, se existir, não resulta alterações espectrais significativas. Para os metais Ru(III) , Cr(III) , Au(III) e Ag(I) não há evidências suficiente para especular sobre algum tipo de ligação. Nota-se que todos os metais divalentes apresentaram alguma variação no perfil espectral. Essa observação sugere que a forma dpqpz tem mais afinidade por metais divalentes do que por metais trivalentes. De toda forma, os experimentos demonstraram que, para os metais testados, não há fenômeno de metalocromismo que possibilite uma detecção colorimétrica desses metais com o composto dpqpz.

Para a forma reduzida, dhdpqpz, os testes resultaram em mudanças espectrais mais interessantes para todos os metais testados. Os espectros encontram-se apresentados em duas figuras para melhor apreciação dos resultados. Na Figura 62 encontram-se os espectros obtidos

para os metais Co(II), Cr(III), Ru(III), Zn(II), Ni(II) e Hg(II) cujas soluções apresentaram uma mudança da tonalidade do rosa para o roxo (Figura 62, h)).

Figura 62 - Espectros de absorção nas regiões do UV-Vis de soluções de dhdpqpz em etanol ($\sim 4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) antes (curvas em preto) e após adição de 50 μL de soluções $3 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ dos seguintes sais de íons metálicos (curvas em vermelho): a) RuCl_3 , b) CrCl_3 , c) CoCl_2 , c) ZnCl_2 , e) NiSO_4 , f) HgCl_2 e g) CdI_2 . Fotografias, em h), das cubetas antes e após adição de CoCl_2



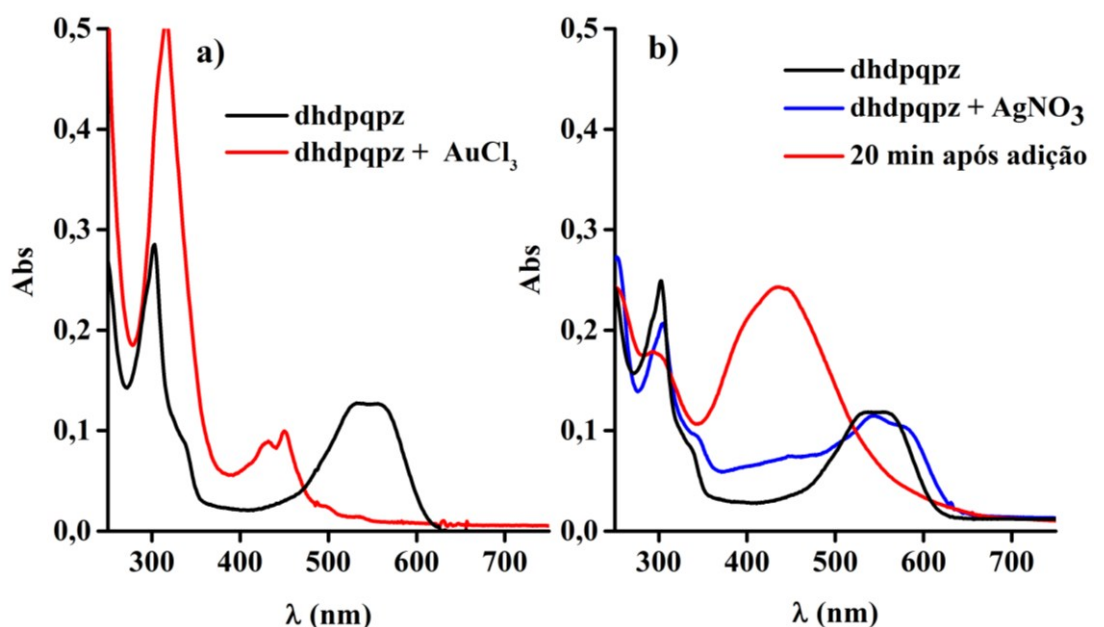
Fonte: O autor

Essa alteração de cor é atribuída ao deslocamento batocrômico observado para a banda de absorção centrada em 550 nm, acompanhado, em alguns casos, de mudança no seu formato. No caso dos metais trivalentes Ru(III) e Cr(III), apresentados em a) e b), esse

deslocamento foi moderado, sendo de 12 e 16 nm, respectivamente. Além do deslocamento, esses espectros apresentaram uma mudança no formato da banda que inicialmente é composta por dois máximos de mesma intensidade e, após interação com os metais, o máximo de menor comprimento de onda ficou mais pronunciado. Já para os metais divalentes, apresentados em c), d), e), f) e g), os deslocamentos foram entre 22 e 25 nm, sem alteração no formato da banda.

Para os metais Au(III) e Ag(I), os espectros obtidos (Figura 63) mostraram um comportamento bem diferente dos demais. Na Figura 63, a), após a adição da solução de Au(III), o espectro apresenta o mesmo perfil da forma oxidada (dpqpz), com a coloração da solução mudando instantaneamente de rosa para amarelo devido à formação da banda com dois máximos centrados em torno de 450 nm. Alterações ainda mais significativas foram observadas nos espectros obtidos após adição de íons Ag(I). Esses resultados sugerem que os íons Au(III) e Ag(I) oxidam a espécie dhdpqpz a dpqpz.

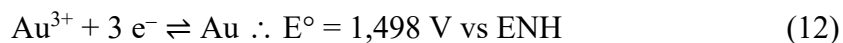
Figura 63 – Espectros de absorção nas regiões do UV-Vis de uma solução de dhdpqpz em etanol ($\sim 4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) antes (linha preta) e após (linha vermelha) a adição de 50 μL de soluções $3 \times 10^{-2} \text{ mol}$ dos seguintes sais: a) $\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl}$ e b) AgNO_3



Fonte: O autor

De fato, os potenciais de redução dos íons Au^{3+} e Ag^+ aos respectivos metais são suficientemente elevados para oxidar o composto dhdpqpz.

As Equações 11 e 12 representam as reações de redução do íon Au^{3+} a Au^+ e Au^0 , respectivamente.¹⁶¹



Deve-se ressaltar, todavia, que o espectro em vermelho na Figura 63, a) não apresenta diferenças em relação àquele obtido para a molécula dpqpz livre de interação. Esse resultado sugere que a interação entre o íon Au(III) e dhdpqpz envolve, apenas, transferência de elétrons.

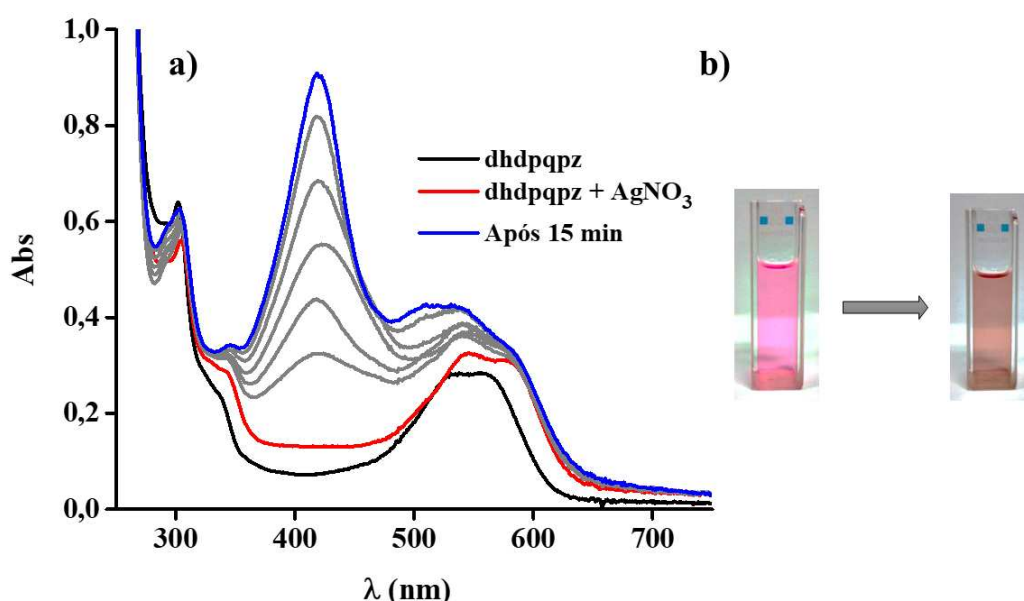
Para o experimento com íons Ag(I) , o primeiro espectro registrado após a adição do sal AgNO_3 (linha azul na Figura 63 b)) apresentou um deslocamento batocrômico de 10 nm na banda em 550 nm, semelhante àqueles observados para os demais metais. Desse resultado sugere-se que, em um primeiro momento, ocorre a formação do complexo $[\text{dhdpqpz-Ag}]^+$. As alterações, contudo, continuaram a ocorrer por algum tempo e foram monitoradas até que o espectro estabilizasse. Após 20 min da adição de AgNO_3 , o espectro obtido, curva em vermelho na Figura 63 b, apresenta uma banda larga com máximo em 438 nm justificando a variação substancial da coloração da solução de rosa para marrom. O comportamento observado para a interação com íons Ag(I) é muito diferente daqueles apresentados pelos outros metais e sugere que, além da formação de um complexo, ocorre uma reação redox, uma vez que a banda em 550 nm (referente ao ligante dhdpqpz) desaparece. Nesse caso, sugere-se a ocorrência de um processo de transferência de elétrons intramolecular com a prata experimentando redução ($\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$, $E^\circ = 0,799 \text{ V vs ENH}$)¹⁶¹ e oxidando o ligante dhdpqpz a dpqpz.¹⁶¹ Admitindo-se a oxidação do ligante, é razoável pensar que a ligação com o metal é desfeita, uma vez que o experimento anterior mostrou que a prata não se liga ao composto dpqpz (forma oxidada).

Outra consideração importante a ser feita é que, diferentemente do experimento com íons Au(III) , onde o espectro do ligante dpqpz é claramente recuperado, o maior tempo de reação com os íons Ag(I) resultou em uma banda larga centrada em 438 nm. Essa absorção, provavelmente, é formada por uma sobreposição da banda em 450 nm do ligante oxidado (Figura 63, a)) com a banda em 418 nm atribuída¹⁶² ao plásmon de prata coloidal, Ag^0 . O fenômeno de plásmon de superfície ocorre quando a frequência da luz incidente sobre nanopartículas metálicas coincide com a frequência de oscilação dos elétrons na superfície da nanopartícula, fazendo com que os elétrons oscilem coletivamente e produzam picos de

absorção de luz.¹⁶² Neste trabalho, as nanopartículas seriam resultado da agregação de Ag(0) resultante do processo redox com o ligante e consequente rompimento da ligação química.

Para verificar a hipótese acima, foi realizado outro ensaio com íons Ag(I). Nesse experimento, foi utilizada uma solução 5 vezes mais diluída ($6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e com a metade da alíquota usada anteriormente ($25 \mu\text{L}$), fazendo com que a concentração final de Ag(I) na cubeta seja 10 vezes menor em relação ao experimento anterior a fim de diminuir o efeito de agregação das nanopartículas formadas. Além disso, foi adicionado um excesso de 10 vezes de ácido ascórbico no meio objetivando manter o ligante na sua forma reduzida e, assim, ressaltar a banda atribuída às nanopartículas de prata pois a sobreposição com a banda da forma oxidada não deve ocorrer nesta condição. Os espectros obtidos encontram-se ilustrados na Figura 64.

Figura 64 – a) Espectros de absorção nas regiões do UV-Vis de soluções de dhdpqpz $4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e ácido ascórbico $4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em etanol antes e após a adição de AgNO_3 e b) fotografias da cubeta antes e após adição de AgNO_3



Fonte: O autor

Nas condições experimentais contendo agente redutor no meio, observa-se através dos espectros da Figura 64, que a alteração inicial evidencia a coordenação da prata (espectro em vermelho) e, posteriormente, tem-se a definição de uma banda intensa com máximo em 418 nm. Esse valor coincide com aquele reportado para a banda de ressonância plasmônica de superfície em nanopartículas de prata (419 nm) reforçando a hipótese de formação de prata

coloidal.^{163,164} As bandas observadas na região de 500 a 600 nm do espectro indicam que a adição de ácido ascórbico ao meio manteve o ligante na sua forma reduzida. No entanto, aqui surge um questionamento natural: como houve a redução de Ag(I) a Ag(0) se o ligante aparentemente não foi oxidado? Uma resposta possível seria considerar a ocorrência de um processo redox intramolecular que deve ter uma cinética muito rápida. Dessa forma, seria plausível admitir que todo o ligante oxidado é prontamente reduzido pelo ácido ascórbico do meio, de modo a não se detectar experimentalmente a sua formação. Apesar disso, a banda de plásmon da Ag(0) indica a ocorrência do processo redox. É importante destacar que em ambos os experimentos, com excesso ou não de ácido ascórbico para manter o ligante na sua forma reduzida, foi possível observar alteração de coloração da solução que justifica o uso do composto aqui estudado como sensor colorimétrico de Ag(I).

Diante de todos os dados apresentados neste capítulo, ficou demonstrado que os compostos dpqpz e dhdpqpz apresentam halocromismo em soluções de ácido com concentrações superiores a $1,7 \text{ mol L}^{-1}$. As alterações observadas foram de amarelo para azul e de rosa para azul nas soluções de dpqpz e dhdpqpz, respectivamente. Nos ensaios de halocromismo, não foram observadas alterações de coloração para a espécie dpqpz, enquanto para sua forma reduzida, dhdpqpz, houve mudança de cor de rosa para roxo com a maior parte dos metais testados. Uma interação específica, no entanto, foi observada com a prata que provocou fortes mudanças espectrais. As mudanças nos perfis espectrais após adição de íons Ag(I) foram atribuídas à ocorrência de um processo redox intramolecular, onde o ligante é oxidado e os íons Ag(I) reduzidos em solução, o que levou a observação de uma banda indicativa de nanopartículas de Ag(0). Tais dados demonstram a viabilidade de estudos posteriores para construção de sensores colorimétricos específicos a esse metal.

CONCLUSÃO

Este trabalho reportou um novo ligante da família dos azaacenos e derivado da 2,3-diaminofenazina. O composto gerado dessa reação foi purificado e caracterizado por diversas técnicas de análise instrumental. Os resultados de Ressonância Magnética Nuclear mono e bidimensional foram consistentes com a estrutura proposta, assim como os dados obtidos por Espectrometria de Massas, que mostrou o pico do íon molecular com $m/z = 385,089$ Da e a Análise Elementar CHN que resultou em percentuais muito próximos aos calculados. Além disso, dados de TGA indicam que o material apresentou estabilidade térmica até 170 °C, que é uma informação útil para o planejamento de aplicações futuras.

Os estudos de redução química e eletroquímica produziram resultados concordantes em afirmar que o composto dpqpz sofre redução reversível de dois elétrons e dois prótons em potenciais abaixo de -0,17 V vs ENH, formando a forma dihidrogenada dhdpqpz. Além disso, em condições mais fortemente redutoras, uma espécie radicalar resultante da aceitação de um elétron pela espécie dhdpqpz, representada aqui por [dhdpqz•]- foi observada por espectroscopia de absorção no UV Vis em DMF na ausência de oxigênio. Suas bandas na região do infravermelho próximo são consistentes com os cálculos de TD-DFT e relatos da literatura. Foi observado que o oxigênio atmosférico é capaz de reoxidar rapidamente a espécie [dhdpqz•] a dhdpqpz, sendo esta uma molécula também sensível a oxigênio e sendo reoxidada após várias horas de exposição.

O estudo fotoquímico revelou que a reação de redução pode ser induzida por luz em meio de etanol. Esta reação pode ser acompanhada tanto por espectroscopia de absorção no UV Vis quanto por Espectroscopia de fluorescência, uma vez que o dhdpqpz exibe fluorescência na região do vermelho. A ocorrência de fluorescência apenas no estado reduzido foi atribuída a formação do estado tripleto excitado, que tem seu decaimento radioativo proibido por spin. A geração fotoquímica de oxigênio singleto (1O_2) aqui relatada é um argumento que suporta essa tese, uma vez que a produção de 1O_2 se dá majoritariamente por uma transferência de energia do estado tripleto de um fotossensibilizador para o oxigênio tripleto (estado fundamental).

O estudo de halocromismo da espécie dpqpz inicialmente determinou as duas primeiras constantes de protonação ($pK_1 = 7,26$ e $pK_2 = 2,18$). O uso de condições ácidas mais fortes resultou na formação de uma espécie de coloração azul a partir da terceira protonação,

que ocorreu em meio de HCl com concentração superior a $1,7 \text{ mol L}^{-1}$. O mesmo espectro de absorção foi observado para a espécie dhdpqz em concentrações semelhantes de HCl, o que indica que a mesma espécie pode ser produzida de ambos os estágios de protonação. Esses dados indicam a possibilidade de uso do composto dpqz e sua forma reduzida como indicadores colorimétricos em ambientes de alta acidez.

O estudo de halocromismo revelou que a espécie dpqz tem afinidade por metais divalentes e monovalentes em detrimento de metais trivalentes. As variações espectrais, porém, não foram suficientes para alterações substanciais na coloração das soluções. Já a espécie reduzida, apresentou mudança de coloração: De rosa para roxo com os metais Cr(III), Ni(II), Co(II), Zn(II), Ru(III) e Cd(II) e Hg(II); De rosa para amarelo no caso do Au(II), onde concluiu-se que se trata apenas de um processo de oxidação do ligante; De rosa para marrom com Ag(I), resultado da formação de nanopartículas de prata com banda de plásmon observada em 418 nm.

De maneira geral, os dados aqui reportados sobre o composto dpqz e sua forma reduzida dhdpqz demonstram diversas propriedades interessantes em comum com a classe dos azaacenos. Os estudos aqui conduzidos constituem uma base fundamental química e físico-química de informações sobre a qual futuros estudos aplicados poderão ser produzidos para o aproveitamento tecnológico dos achados desse trabalho.

REFERÊNCIAS

1. CERUZZI, P. E. **A history of modern computing**. 2. ed. Cambridge, MA: The MIT Press, 2003.
2. KLAUK, H. **Organic electronics: materials, manufacturing and applications**. Weinheim: Wiley-VCH, 2006.
3. COMPUTER HISTORY MUSEUM. **Metal Oxide Semiconductor (MOS) transistor demonstrated**. [s. l.]:The Silicon Engine, 1960. Disponível em: <https://www.computerhistory.org/siliconengine/metal-oxide-semiconductor-mos-transistor-demonstrated/>. Acesso em: 08 nov. 2024.
4. LILIENFELD, Julius Edgar. **Method and apparatus for controlling electric currents**. Depositante: Julius Edgar Lilienfeld. US n. 1.745.175. Depósito: 8 out. 1926. Concessão: 28 jan. 1930. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/US1745175A/en>. Acesso em: 8 nov. 2024.
5. HOROWITZ, G.; PENG, X.; FICHO, D.; GARNIER, F. The oligothiophene-based field-effect transistor: how it works and how to improve it. **Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 67, n. 1, p. 528–532, 1990.
6. HOROWITZ, G.; FICHO, D.; PENG, X.; XU, Z.; GARNIER, F. A field-effect transistor based on conjugated α -sexithienyl. **Solid State Communications**, [s. l.], v. 72, n. 4, p. 381–384, 1989.
7. ZHANG, Q.; HU, W.; SIRRINGHAUS, H.; MÜLLEN, K. Recent progress in emerging organic semiconductors. **Advanced Materials**, [s. l.], v. 34, n. 22, art. 2108701, 2022.
8. NAIBI LAKSHMINARAYANA, A.; ONG, A.; CHI, C. Modification of acenes for n-channel OFET materials. **Journal of Materials Chemistry C**, [s. l.], v. 6, n. 14, p. 3551–3563, 2018.
9. COROPCEANU, V. *et al.* Charge transport in organic semiconductors. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 107, n. 8, p. 926–952, 2007.
10. BRÉDAS, J. L.; CALBERT, J. P.; DA SILVA FILHO, D. A.; CORNIL, J. Organic semiconductors: a theoretical characterization of the basic parameters governing charge transport. **Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.** v. 99, n. 9, p. 5804–5809, 2002.
11. RANI, V. *et al.* Carrier induced hopping to band conduction in pentacene. **Scientific Reports**, [s. l.] v. 9, art. 1914, 2019.
12. KRISHNA, B. G.; GHOSH, D. S.; TIWARI, S. Hole and electron transport materials: a review on recent progress in organic charge transport materials for efficient, stable and scalable perovskite solar cells. **Chemistry of Inorganic Materials**, [s. l.] v. 1, art. 100026, 2023.
13. CHIANG, C. K. *et al.* Electrical conductivity in doped polyacetylene. **Physical Review Letters**, [s. l.], v. 39, n. 17, p. 1098–1101, 1977.

14. HEEGER, A. J. Nobel Lecture: semiconducting and metallic polymers – the fourth generation of polymeric materials. **Reviews of Modern Physics**, [s. l.], v. 73, n.7, p. 681–700, 2001.
15. YAHOO FINANCE. **Organic semiconductor market to hit US\$ 712.76 billion by 2031**. New York, NY: Yahoo Finance, 13 out. 2023. Disponível em: <https://finance.yahoo.com/news/organic-semiconductor-market-hit-us-140000451.html>. Acesso em: 8 nov. 2024.
16. CLAR, E.; SCHOENTAL, R. **Polycyclic hydrocarbons**. London: Academic Press, 1964.
17. HAUPTMANN, S. **The aromatic sextet: von E. Clar**. *Zeitschrift für Chemie*, v. 13, p. 200–200, 1973.
18. RANDIĆ, M.; BALABAN, A. T. Local aromaticity and aromatic sextet theory beyond Clar. **International Journal of Quantum Chemistry**, [s. l.], v. 118, art. e25502, 2018.
19. PORTELLA, G.; POATER, J.; SOLÀ, M. Assessment of Clar's aromatic π -sextet rule by means of PDI, NICS and HOMA indicators of local aromaticity. [s. l.], **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 18, p. 785–791, 2005.
20. OKAMOTO, Hideki. Organic chemistry of π -conjugated polycyclic aromatic hydrocarbons: acenes and phenacenes. In: KUBOZONO, Yoshihiro (org.). **Physics and chemistry of carbon-based materials: basics and applications**. Singapore: Springer Singapore, 2019. p. 211-228.
21. MALLORY, F. B.; BUTLER, J. S.; GORDON, M. S.; NAVARRO, V. J. Phenacenes: A family of graphite ribbons. 2. Syntheses of some [7]phenacenes and an [11]phenacene by stilbene-like photocyclizations. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 119, n. 9, p. 2119–2124, 1997.
22. DONG, H.; FU, X.; LIU, J.; WANG, Z.; HU, W. Key points for high-mobility organic field-effect transistors. **Advanced Materials**, [s. l.], v. 25, n. 43, p. 6158–6183, 2013.
23. ANTHONY, J. E. The larger acenes: versatile organic semiconductors. **Angewandte Chemie International Edition**, [s. l.], v. 47, n. 3, p. 452–483, 2008.
24. ANTHONY, J. E. Functionalized acenes and heteroacenes for organic electronics. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 106, n. 12, p. 5028–5048, 2006.
25. PHAM, H. D. *et al.* Acene-based organic semiconductors for organic light-emitting diodes and perovskite solar cells. **Journal of Materials Chemistry C**, [s. l.], v. 6, n. 33, p. 9017–9029, 2018.
26. RIEGER, R.; MÜLLEN, K. Forever young: polycyclic aromatic hydrocarbons as model cases for structural and optical studies. **Journal of Physical Organic Chemistry**, [s. l.], v. 23, n. 4, p. 315–325, 2010.

27. PRUVIS, J. E. The absorption spectra of some naphthalene derivatives in vapour and solution. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A**, [s. l.], v. 111, p. 355–379, 1926.
28. GRIFFINI, G. *et al.* Anthracene/tetracene cocrystals as novel fluorophores in thin-film luminescent solar concentrators. **RSC Advances**, [s. l.], v. 4, n. 19, p. 9893–9897, 2014.
29. MORAB, S.; SUNDARAM, M. M.; PIVRIKAS, A. Review on charge carrier transport in inorganic and organic semiconductors. **Coatings**, [s. l.], v. 13, n. 9, art. 1657, 2023.
30. EINHOLZ, R. *et al.* Heptacene: characterization in solution, in the solid state and in films. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 139, n. 12, p. 4435–4442, 2017.
31. CLAR, E. Vorschläge zur Nomenklatur kondensierter Ringsysteme (Aromatische Kohlenwasserstoffe, XXVI. Mitteilung). **Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft**, [s. l.], v. 72, p. 2137–2139, 1939.
32. BAILEY, W. J.; LIAO, C. W. Cyclic dienes. XI. New syntheses of hexacene and heptacene. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 77, n. 4, p. 992–993, 1955.
33. MONDAI, R.; SHAH, B. K.; NECKERS, D. C. Photogeneration of heptacene in a polymer matrix. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 128, n. 30, p. 9612–9613, 2006.
34. DOREL, R.; ECHAVARREN, A. M. Strategies for the synthesis of higher acenes. **European Journal of Organic Chemistry**, [s. l.], v. 2017, n. 1, p. 14–24, 2017.
35. SHI, X.; CHI, C. Different strategies for the stabilization of acenes and acene analogues. **The Chemical Record**, [s. l.], v. 16, n. 3, p. 1690–1700, 2016.
36. WU, Y.; JIN, Y.; XU, J.; LV, Y.; YU, J. Recent progress in the synthesis and applications of azaacenes. **Current Organic Chemistry**, [s. l.], v. 24, n. 8, p. 885–899, 2020.
37. BUNZ, U. H. F.; ENGELHART, J. U.; LINDNER, B. D.; SCHAFFROTH, M. Large N-heteroacenes: new tricks for very old dogs? **Angewandte Chemie International Edition**, [s. l.], v. 52, n. 14, p. 3810–3821, 2013.
38. MALY, K. E. Acenes vs N-heteroacenes: the effect of N-substitution on the structural features of crystals of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Crystal Growth & Design**, [s. l.], v. 11, n. 12, p. 5628–5633, 2011.
39. KOTWICA, K.; WIELGUS, I.; PRÓN, A. Azaacenes based electroactive materials: preparation, structure, electrochemistry, spectroscopy and applications – a critical review. **Materials**, [s. l.], v. 14, n. 18, art. 571, 2021.
40. APPLETON, A. L. *et al.* Effects of electronegative substitution on the optical and electronic properties of acenes and diazaacenes. **Nature Communications**, [s. l.], v. 1, art. 7, 2010.

41. MIAO, Q. Ten years of N-heteropentacenes as semiconductors for organic thin-film transistors. **Advanced Materials**, [s. l.], v. 26, n. 31, p. 5541–5549, 2014.
42. LI, J. *et al.* Synthesis, physical properties and OLED performance of azatetracenes. **Dyes and Pigments**, [s. l.], v. 112, p. 93–98, 2015.
43. HONG, G. *et al.* Fluorinated dibenzo[a,c]phenazine-based green to red thermally activated delayed fluorescent OLED emitters. **Journal of Materials Chemistry C**, [s. l.], v. 10, n. 12, p. 4757–4766, 2022.
44. DAS, R.; LINSEIS, M.; SCHUPP, S. M.; SCHMIDT-MENDE, L.; WINTER, R. F. Electron-rich diruthenium complexes with π -extended alkenyl ligands and their F4TCNQ charge-transfer salts. **Chemistry – A European Journal**, [s. l.], v. 28, n. 23, art. art. 202104403, 2022.
45. LU, W. *et al.* Light-emitting tridentate cyclometalated platinum(II) complexes containing σ -alkynyl auxiliaries: tuning of photo- and electrophosphorescence. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 126, n. 15, p. 4958–4971, 2004.
46. LUONG, X. D.; NGUYEN, X. T. Metal complexes of π -expanded ligand (7): syntheses, structures and properties of Pt(II) complexes containing the isomeric 1- and 2-alkyliminomethyl pyrene ligands. **Crystals**, [s. l.], v. 10, art. 476, 2020.
47. BECKER, T. *et al.* Sensitization of NO-releasing ruthenium complexes to visible light. **Chemistry – A European Journal**, [s. l.], v. 21, n. 44, p. 15554–15563, 2015.
48. YOU, C. *et al.* Rigid phenanthro[4,5-abc]phenazine-cored iridium(III) complexes for high-performance near-infrared emission at about 800 nm in solution-processed OLEDs. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 452, art. 138956, 2023.
49. XIANG, H.; CHENG, J.; MA, X.; ZHOU, X.; CHRUMA, J. J. Near-infrared phosphorescence: materials and applications. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 42, n. 14, p. 6128–6185, 2013.
50. DI PIETRO, M. L.; LA GANGA, G.; NASTASI, F.; PUNTORIERO, F. Ru(II)-dppz derivatives and their interactions with DNA: thirty years and counting. **Applied Sciences**, [s. l.], v. 11, n. 7, art. 3038, 2021.
51. SAEED, H. K. *et al.* Making the right link to theranostics: the photophysical and biological properties of dinuclear Ru(II)-Re(I) dppz complexes depend on their tether. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 142, n. 2, p. 1101–1111, 2020.
52. BANASPATI, A.; DAS, D.; CHOUDHURY, C. J.; BHATTACHARYYA, A.; GOSWAMI, T. K. Photocytotoxic copper(II) complexes of N-salicylidene-L-tryptophan and phenanthroline bases. **Journal of Inorganic Biochemistry**, [s. l.], v. 191, p. 60–68, 2019.
53. MUKHERJEE, A.; SASIKALA, W. D. Drug-DNA intercalation: from discovery to the molecular mechanism. **Advances in Protein Chemistry and Structural Biology**, [s. l.], v. 92, p. 1–62, 2013.

54. ALBANI, B. A. *et al.* Marked improvement in photoinduced cell death by a new tris-heteroleptic complex with dual action: singlet oxygen sensitization and ligand dissociation. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 136, n. 49, p. 17095–17101, 2014.
55. MORE, M. S.; JOSHI, P. G.; MISHRA, Y. K.; KHANNA, P. K. Metal complexes derived from Schiff bases and semicarbazones for biomedical and allied applications: a review. **Materials Today Chemistry**, [s. l.], v. 14, art. 100195, 2019.
56. YUAN, Y.; LO, K. C.; SZETO, L.; CHAN, W. K. Synthesis of pyrazinopyrazine-fused azaacenes through direct condensation reactions between quinoxalinediamine and diketones. **Journal of Organic Chemistry**, [s. l.], v. 85, n. 10, p. 6372–6379, 2020.
57. KASSELOURI, S. *et al.* 1:1 metal complexes of 2-(2-pyridyl)quinoxaline, a ligand unexpectedly formed by the reaction between 2-acetylpyridine and 1,2-phenylenediamine. **Inorganica Chimica Acta**, [s. l.], v. 207, n. 2, p. 255–258, 1993.
58. MCMURRY, J. *Química orgânica: combo. 3. ed.* São Paulo: Cengage Learning, c2017.
59. SELVARAJ, B.; SHANMUGAM, G.; KAMARAJ, S.; GUNASEKERAN, A.; SAMBANDAM, A. Effect of 1-substituted 2-(pyridin-2-yl)-1H-benzo[d]imidazole ligand-coordinated copper and cobalt complex redox electrolytes on performance of Ru(II) dye-based dye-sensitized solar cells. **Inorganic Chemistry**, [s. l.], v. 60, n.3, p. 1937–1947, 2021.
60. SELVARAJ, B.; SHANMUGAM, G.; KAMARAJ, S.; MATHEW, V.; KIM, J. A versatile iron [1-(naphthalen-2-ylmethyl)-2-(pyridin-2-yl)-1H-benzo[d]imidazole]₃ metal complex redox active material for energy conversion and storage systems. **New Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 47, n.7, p. 3222–3233, 2023.
61. CHISWELL, B.; LIONS, F.; MORRIS, B. S. Bidentate chelate compounds. III. Metal complexes of some pyridyl-imidazole derivatives. **Inorganic Chemistry**, [s. l.], v. 3, n. 1, p. 110–114, 1964.
62. YAMADA, M.; TANAKA, Y.; YOSHIMOTO, Y.; KURODA, S.; SHIMAO, I. Synthesis and properties of diamino-substituted dipyrido[3,2-a:2,3-c]phenazine. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, [s. l.], v. 65, n. 4, p. 1006–1011, 1992.
63. BALOU, S. *et al.* Synthesis, DNA-binding, anticancer evaluation, and molecular docking studies of bishomoleptic and trisheteroleptic Ru-diimine complexes bearing 2-(2-pyridyl)quinoxaline. **Bioinorganic Chemistry and Applications**, [s. l.], v. 2021, art. 5599773, 2021.
64. LI, G.; SUN, L.; JI, L.; CHAO, H. Ruthenium(II) complexes with dppz: from molecular photoswitch to biological applications. **Dalton Transactions**, [s. l.], v. 45, n. 34, p. 13261–13276, 2016.
65. SAWYER, D. T.; KOMAI, R. Y. Electrochemistry of phenazine at a platinum electrode in aprotic solvents. **Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 44, n. 4, p. 715–721, 1972.

66. LAVIRON, E.; ROULLIER, L. Electrochemical reactions with protonations at equilibrium: Part IX. Comparison between the surface and heterogeneous electrochemical rate constants in the system phenazine/dihydrophenazine. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, [s. l.], v. 157, n. 1, p. 7–18, 1983.
67. WANG, C. *et al.* Molecular design of fused-ring phenazine derivatives for long-cycling alkaline redox flow batteries. **ACS Energy Letters**, [s. l.], v. 5, n. 2, p. 411–417, 2020.
68. METZLER-NOLTE, N.; SCHATZSCHNEIDER, U. **Bioinorganic chemistry: a practical course**. Berlin; New York: De Gruyter, 2009.
69. BUNZ, U. H. F. The larger linear N-heteroacenes. **Accounts of Chemical Research**, [s. l.], v. 48, n. 6, p. 1676–1686, 2015.
70. KUMAR, R.; MATHUR, P. Aerobic oxidation of 1,10-phenanthroline to phen-dione catalyzed by copper(II) complexes of a benzimidazolyl Schiff base. **RSC Advances**, [s. l.], v. 4, n. 62, p. 33190–33193, 2014.
71. PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia**. São Paulo: Cengage Learning, 2012.
72. WANG, Q. *et al.* Synthesis and characterization of phenazine-based redox center for high-performance polymer poly(aryl ether sulfone)-5,10-diphenyl-dihydrophenazine. **Molecules**, v. 29, n. 8, art. 1618, 2024.
73. UNGLAUBE, F. *et al.* Phenazine radical cations as efficient homogeneous and heterogeneous catalysts for the cross-dehydrogenative aza-Henry reaction. **Helvetica Chimica Acta**, [s. l.], v. 103, n. 8, art. 2000184, 2020.
74. KUMMER, F.; ZIMMERMANN, H. Über die Elektronenspektren linearer Diaza- und Tetraaza-Acene. **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, [s. l.], v. 71, n. 11, p. 1119–1126, 1967.
75. WU, J. I.; WANNERE, C. S.; MO, Y.; SCHLEYER, P. V. R.; BUNZ, U. H. F. $4n\pi$ electrons but stable: N,N-dihydrodiazapentacenes. **Journal of Organic Chemistry**, [s. l.], v. 74, n. 12, p. 4343–4349, 2009.
76. GOSSET, A. *et al.* Electron storage system based on a two-way inversion of redox potentials. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 142, n. 10, p. 5162–5176, 2020.
77. ZHANG, L. *et al.* Reversible redox chemistry in azobenzene-based organic molecules for high-capacity and long-life nonaqueous redox flow batteries. **Nature Communications**, [s. l.], v. 11, art. 1, 2020.
78. ROMADINA, E. I.; KOMAROV, D. S.; STEVENSON, K. J.; TROSHIN, P. A. New phenazine-based anolyte material for high-voltage organic redox flow batteries. **Chemical Communications**, [s. l.], v. 57, n. 21, p. 2986–2989, 2021.

79. AREVALO-CID, P.; DIAS, P.; MENDES, A.; AZEVEDO, J. Redox flow batteries: a new frontier on energy storage. **Sustainable Energy & Fuels**, [s. l.], v. 5, n. 20, p. 5366–5419, 2021.
80. M2N RESEARCH GROUP EINDHOVEN. *Organic flow batteries*. [s. l.], [s. d.]. Disponível em: <https://www.m2n.nl/>. Acesso em: 8 nov. 2024
81. WANG, C. *et al.* Molecular design of fused-ring phenazine derivatives for long-cycling alkaline redox flow batteries. **ACS Energy Letters**, [s. l.], v. 5, n. 2, p. 411–417, 2020.
82. WINSBERG, J. *et al.* TEMPO/phenazine combi-molecule: a redox-active material for symmetric aqueous redox-flow batteries. **ACS Energy Letters**, [s. l.], v. 1, n. 7, p. 976–980, 2016.
83. DE LA CRUZ, C. *et al.* New insights into phenazine-based organic redox flow batteries by using high-throughput DFT modelling. **Sustainable Energy & Fuels**, [s. l.], v. 4, n. 20, p. 5513–5521, 2020.
84. FRISCH, M. J. *et al.* **Gaussian 09**, Revision A.02. Wallingford, CT: Gaussian, Inc., 2009.
85. MENNUCCI, B. Polarizable continuum model. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, [s. l.], v. 2, n. 3, p. 386–404, 2012.
86. O'BOYLE, N. M.; TENDERHOLT, A. L.; LANGNER, K. M. cclib: a library for package-independent computational chemistry algorithms. **Journal of Computational Chemistry**, [s. l.], v. 29, n. 7, p. 839–845, 2008.
87. BENNY, A.; RAMAKRISHNAN, R.; HARIHARAN, M. Mutually exclusive hole and electron transfer coupling in cross-stacked acenes. **Chemical Science**, [s. l.], v. 12, n. 18, p. 5064–5072, 2021.
88. LIU, Z.; LU, T.; CHEN, Q. An sp-hybridized all-carboatomic ring, cyclo[18]carbon: electronic structure, electronic spectrum, and optical nonlinearity. [s. l.], **Carbon**, v. 165, p. 461–467, 2020.
89. LU, T.; CHEN, F. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer. **Journal of Computational Chemistry**, [s. l.], v. 33, n. 5, p. 580–592, 2012.
90. LE BAHERS, T.; ADAMO, C.; CIOFINI, I. A qualitative index of spatial extent in charge-transfer excitations. **Journal of Chemical Theory and Computation**, [s. l.], v. 7, n. 9, p. 2498–2506, 2011.
91. BARRETTE, W. C.; JOHNSON, H. W.; SAWYER, D. T. Voltammetric evaluation of the effective acidities (pKa) for Brønsted acids in aprotic solvents. **Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 56, n. 7, p. 1890–1898, 1984.
92. ALS, THE ELECTROCHEMICAL COMPANY. **Products: SEC/SECC**. Disponível em: <https://www.als-japan.com/1353.html>. Acesso em: 16 nov. 2024.

93. ASLAN, J. M.; YOUSUFUDDIN, M.; BOSTON, D. J.; MACDONNELL, F. M. Quadruple electron storage using visible light with nitrogen-heterocycles under metal-free conditions. **Inorganica Chimica Acta**, [s. l.], v. 454, p. 216–221, 2017.
94. SINGH, S. *et al.* Photochemical two-electron reduction of a dinuclear ruthenium complex containing a bent tetraazatetrapyridopentacene bridging ligand: pushing up the LUMO for storing more energy. **Inorganic Chemistry**, [s. l.], v. 50, n. 37, p. 9318–9328, 2011.
95. SAWTSCHENKO, L.; JOBST, K.; NEUDECK, A.; DUNSCH, L. Electrochemical and spectroelectrochemical studies of dihydro-tetraazapentacene as a model of polyazaacene. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 41, n. 1, p. 123–131, 1996.
96. PAGES, B. J. *et al.* Synthesis and analysis of the anticancer activity of platinum(II) complexes incorporating dipyridoquinoxaline variants. **Dalton Transactions**, [s. l.], v. 43, n. 43, p. 15566–15575, 2014.
97. FEES, J. *et al.* Electronic structure of the “molecular light switch [Ru(bpy)₂(dppz)]²⁺ (dppz= dipyrido[3,2-a:2,3-c]phenazine): cyclic voltammetric, UV–Vis, and EPR/ENDOR study of multiply reduced complexes and ligands. **Inorganic Chemistry**, [s. l.], v. 32, n.2, p. 166–174, 1993.
98. KONDURI, R.; TACCONI, N. R. de.; RAJESHWAR, K.; MACDONNELL, F. M. Multielectron photoreduction of a bridged ruthenium dimer, [(phen)₂Ru(tatpp)Ru(phen)₂][PF₆]₄: aqueous reactivity and chemical and spectroelectrochemical identification of the photoproducts. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 126, n. 2, p. 11621–11629, 2004.
99. DE TACCONI, N. R. *et al.* Influence of pH on the photochemical and electrochemical reduction of the dinuclear ruthenium complex [(phen)₂Ru(tatpp)Ru(phen)₂]Cl₄ in water: proton-coupled sequential and concerted multielectron reduction. **Chemistry – A European Journal**, [s. l.], v. 11, n. 17, p. 4327–4339, 2005.
100. CARAM, J. A. *et al.* Stability of the monoelectronic reduction product from 1,2,5-thiadiazole S,S-dioxides: electrochemical, chemical, and photoinduced doping. **ChemistrySelect**, [s. l.], v. 3, n. 32, p. 8729–8739, 2018.
101. JI, L. *et al.* The radical anion and dianion of tetraazapentacene. **Angewandte Chemie International Edition**, [s. l.], v. 55, n. 33, p. 10498–10501, 2016.
102. KRISHNAN, C. V.; CREUTZ, C.; SCHWARZ, H. A.; SUTIN, N. Reduction potentials for 2,2-bipyridine and 1,10-phenanthroline couples in aqueous solutions. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 105, n. 35, p. 5617–5623, 1983.
103. TRASATTI, S. The absolute electrode potential: an explanatory note (Recommendations 1986). **Pure and Applied Chemistry**, [s. l.], v. 58, n. 6, p. 955–966, 1986.
104. IWAOKA, T.; NIIZUMA, S.; KOIZUMI, M. Photoreduction of phenazine in alcohols and by EDTA in aqueous solution. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, [s. l.], v. 43, p. 2786–2795, 1970.

105. MCGOVERN, D. A.; SELMI, A.; O'BRIEN, J. E.; KELLY, J. M.; LONG, C. Reduction of dipyrido[3,2-a:2,3-c]phenazine (dppz) by photolysis in ethanol solution. **Chemical Communications**, [s. l.], p. 1402–1404, 2005.
106. KATO, K. *et al.* Light-assisted rechargeable lithium batteries: organic molecules for simultaneous energy harvesting and storage. **Nano Letters**, [s. l.], v. 21, n. 2, p. 907–913, 2021.
107. DE TACCONI, N. R.; CHITAKUNYE, R.; MACDONNELL, F. M.; LEZNA, R. O. The role of monomers and dimers in the reduction of ruthenium(II) complexes of redox-active tetraazatetrapyridopentacene ligand. **Journal of Physical Chemistry A**, [s. l.], v. 112, n. 2, p. 497–507, 2008.
108. PELLEGRIN, Y.; ODOBEL, F. Sacrificial electron donor reagents for solar fuel production. **Comptes Rendus Chimie**, [s. l.], v. 20, n. 3, p. 283–295, 2017.
109. TANIELIAN, C.; WOLFF, C.; ESCH, M. Singlet oxygen production in water: aggregation and charge-transfer effects. **Journal of Physical Chemistry**, [s. l.], v. 100, n. 18, p. 6555–6560, 1996.
110. ENTRADAS, T.; WALDRON, S.; VOLK, M. The detection sensitivity of commonly used singlet oxygen probes in aqueous environments. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, [s. l.], v. 204, art. 111800, 2020.
111. DEMAS, J. N.; CROSBY, G. A. The measurement of photoluminescence quantum yields: a review. **Journal of Physical Chemistry**, [s. l.], v. 75, n. 12, p. 991–1024, 1971.
112. BROUWER, A. M. Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC technical report). **Pure and Applied Chemistry**, [s. l.], v. 83, n. 12, p. 2213–2228, 2011.
113. BURFIELD, D. R.; LEE, K. H.; SMITHERS, R. H. Desiccant efficiency in solvent drying: a reappraisal by application of a novel method for solvent water assay. **Journal of Organic Chemistry**, [s. l.], v. 42, p. 3060–3065, 1977.
114. BURFIELD, D. R.; SMITHERS, R. H. Desiccant efficiency in solvent drying. III. Dipolar aprotic solvents. **Journal of Organic Chemistry**, [s. l.], v. 43, p. 3966–3968, 1978.
115. WILLIAMS, D. B. G.; LAWTON, M. Drying of organic solvents: quantitative evaluation of the efficiency of several desiccants. **Journal of Organic Chemistry**, [s. l.], v. 75, p. 8351–8354, 2010.
116. GUO, W.; OBARE, S. O. Tuning the reduction of 9,11,20,22-tetraaza-tetrapyridopentacene (TATPP). **Tetrahedron Letters**, [s. l.], v. 49, n. 31, p. 4933–4936, 2008.
117. RUIZ, G. T.; JULIARENA, M. P.; LEZNA, R. O.; FELIZ, M. R.; FERRAUDI, G. On the parallel formation of long-lived excited states of dipyrido[3,2-a:2,3-c]phenazine (dppz): a contrast between the electrochemically and photochemically induced reduction of dppz.

Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, [s. l.], v. 179, n. 3, p. 289–297, 2006.

118. LOU, Z.; LI, P.; HAN, K. Redox-responsive fluorescent probes with different design strategies. **Accounts of Chemical Research**, [s. l.], v. 48, n. 6, p. 1358–1368, 2015.

119. EL-SAYED, M. A. Spin–orbit coupling and the radiationless processes in nitrogen heterocyclics. **Journal of Chemical Physics**, [s. l.], v. 38, n. 12, p. 2834–2838, 1963.

120. DEL VALLE, J. C.; CATALÁN, J. Kasha's rule: a reappraisal. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s. l.], v. 21, n. 13, p. 10061–10069, 2019.

121. TANG, J. *et al.* Spontaneous generation of singlet oxygen on microemulsion-derived manganese oxides with rich oxygen vacancies for efficient aerobic oxidation. **Chemical Science**, [s. l.], v. 14, n. 45, p. 13402–13409, 2023.

122. GARCÍA-FRESNADILLO, D. Singlet oxygen photosensitizing materials for point-of-use water disinfection with solar reactors. **ChemPhotoChem**, [s. l.], v. 2, n. 7, p. 512–534, 2018.

123. TAVAKKOLI YARAKI, M.; LIU, B.; TAN, Y. N. Emerging strategies in enhancing singlet oxygen generation of nano-photosensitizers toward advanced phototherapy. **Nano-Micro Letters**, [s. l.], v. 14, art. 1, 2022.

124. OGILBY, P. R. Singlet oxygen: there is indeed something new under the sun. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 39, n. 20, p. 3181–3209, 2010.

125. LI, S. P. Y. *et al.* Mitochondria-targeting cyclometalated iridium(III)–PEG complexes with tunable photodynamic activity. [s. l.], **Biomaterials**, v. 34, n. 29, p. 7519–7532, 2013.

126. TAKIZAWA, S. Y.; ABOSHI, R.; MURATA, S. Photooxidation of 1,5-dihydroxynaphthalene with iridium complexes as singlet oxygen sensitizers. **Photochemical and Photobiological Sciences**, [s. l.], v. 10, n. 7, p. 895–903, 2011.

127. GALINDO-MURILLO, R.; CHEATHAM, T. E. Ethidium bromide interactions with DNA: an exploration of a classic DNA–ligand complex with unbiased molecular dynamics simulations. **Nucleic Acids Research**, v. 49, n. 7, p. 3735–3746, 2021.

128. HELLER, D. P.; GREENSTOCK, C. L. Fluorescence lifetime analysis of DNA-intercalated ethidium bromide and quenching by free dye. **Biophysical Chemistry**, [s. l.], v. 50, n. 4, p. 305–312, 1994.

129. ACS DIVISION OF ORGANIC CHEMISTRY. **Common solvents used in organic chemistry**: table of properties. [s. l.], [s. d.]. Disponível em: <https://organicchemistrydata.org/solvents/>. Acesso em: 8 nov. 2024.

130. LINDON, J. C.; TRANTER, G. E.; KOPPENAAL, D. W. **Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry**. 2. ed. Oxford: Elsevier, 2010.

131. LIMPOUCHOVÁ, Z.; PROCHÁZKA, K. Theoretical principles of fluorescence spectroscopy. *In*: LIMPOUCHOVÁ, Z.; PROCHÁZKA, K. (org.). **Fluorescence studies of polymer containing systems**. Cham: Springer, 2016. p. 91–149.
132. LIPPERT, E. Dipolmoment und Elektronenstruktur von angeregten Molekülen. **Zeitschrift für Naturforschung A**, [s. l.], v. 10, n. 7, p. 541–545, 1955.
133. PACZKOWSKI, I. M.; CAMPO, L. F. Solvatochromismo e as escalas empíricas de polaridade do solvente: uma revisão. **Química Nova**, [s. l.], v. 46, n. 7, p. 998–1004, 2023.
134. EDWARD, J. T. Molecular volumes and the Stokes–Einstein equation. **Journal of Chemical Education**, [s. l.], v. 47, n. 3, p. 261–270, 1970.
135. REICHARDT, C.; WELTON, T. **Solvents and solvent effects in organic chemistry**. 4. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2010.
136. REICHARDT, C. Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 94, n. 12, p. 2319–2358, 1994.
137. JELIŃSKI, T.; KUBSIK, M.; CYSEWSKI, P. Application of the solute–solvent intermolecular interactions as indicator of caffeine solubility in aqueous binary aprotic and proton acceptor solvents: measurements and quantum chemistry computations. **Materials**, v. 15, art. 1, 2022.
138. MIAO, Q.; NGUYEN, T.-Q.; SOMEYA, T.; BLANCHET, G. B.; NUCKOLLS, C. Synthesis, assembly, and thin film transistors of dihydrodiazapentacene: an isostructural motif for pentacene. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 125, n. 32, p. 10284–10287, 2003.
139. GU, P. Y.; WANG, Z.; ZHANG, Q. Azaacenes as active elements for sensing and bio applications. **Journal of Materials Chemistry B**, [s. l.], v. 4, n. 36, p. 7060–7074, 2016.
140. BARKALE, H. V.; DEY, N. Phenazine-based fluorescence probes for simultaneous sensing of silver and iodide ions. **Journal of Molecular Structure**, [s. l.], v. 1303, art. 137427, 2024.
141. DAWSON, R. E. *et al.* Experimental evidence for the functional relevance of anion– π interactions. **Nature Chemistry**, [s. l.], v. 2, n. 7, p. 533–538, 2010.
142. BEZERRA, L. F. *et al.* Redox-responsive fluorescence emission output of a synthetic phenazine derivative. **Dyes and Pigments**, [s. l.], v. 216, art. 111375, 2023.
143. XIAO-NI, Q. *et al.* Phenazine derivatives for optical sensing: a review. **Journal of Materials Chemistry C**, [s. l.], v. 8, n. 43, p. 11308–11339, 2020.
144. CRANO, J. C.; GUGLIELMETTI, R. J. **Organic photochromic and thermochromic compounds**. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2002.
145. BAMFIELD, P.; HUTCHINGS, M. Ionochromism: halochromism, acidochromism and metallochromism. *In*: BAMFIELD, P.; HUTCHINGS, M. (org.). **Chromic phenomena**:

technological applications of colour chemistry. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2018. p. 96–116.

146. BLACK, H. T.; PELSE, I.; WOLFE, R. M. W.; REYNOLDS, J. R. Halochromism and protonation-induced assembly of a benzo[g]indolo[2,3-b]quinoxaline derivative. **Chemical Communications**, [s. l.], v. 52, n. 48, p. 12877–12880, 2016.

147. HAMEED, F.; MAITY, A.; FRANCIS, V. S.; GAVVALAPALLI, N. Pyrazinacene conjugated polymers: a breakthrough in synthesis and unraveling the conjugation continuum. **Chemical Science**, [s. l.], v. 15, n.18, p. 4054–4067, 2024.

148. LANE, L. A.; XUE, R.; NIE, S. Emergence of two near-infrared windows for in vivo and intraoperative SERS. **Current Opinion in Chemical Biology**, [s. l.], v. 45, p. 95–102, 2018.

149. LI, J.; ZHANG, Q. Linearly fused azaacenes: novel approaches and new applications beyond field-effect transistors (FETs). **ACS Applied Materials & Interfaces**, [s. l.], v. 7, n. 47, p. 28049–28062, 2015.

150. QU, W. J. *et al.* Highly sensitive detection of mercury(II) and silver(I) ions in aqueous solution via a chromene-functionalized imidazophenazine derivative. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [s. l.], v. 402, art. 112814, 2020.

151. WEI, T. B. *et al.* A simple water-soluble phenazine dye for colorimetric/fluorogenic dual-mode detection and removal of Cu²⁺ in natural water and plant samples. **Dyes and Pigments**, [s. l.], v. 171, art. 107707, 2019.

152. ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY. Silver – element information, properties and uses. Periodic Table. [s. l.], [s. d.]. Disponível em: <https://www.rsc.org/periodictable/element/47/silver>. Acesso em: 8 nov. 2024.

153. XU, K.; PÉREZ-RÀFOLS, C.; CUARTERO, M.; CRESPO, G. A. Electrochemical detection of trace silver. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 374, art. 137929, 2021.

154. HU, M. *et al.* Enhanced fluorescent chemosensor for Ag⁺ in absolute aqueous solution and living cells: an experimental and theoretical study. **Analyst**, [s. l.], v. 137, n. 8, p. 2107–2111, 2012.

155. SHI, H. X. *et al.* A novel self-assembled supramolecular sensor based on thiophene-functionalized imidazophenazine for dual-channel detection of Ag⁺ in an aqueous solution. **RSC Advances**, [s. l.], v. 7, n. 84, p. 53439–53444, 2017.

156. ALBERT, A.; PHILLIPS, J. N. Ionization constants of heterocyclic substances. Part II. Hydroxy-derivatives of nitrogenous six-membered ring compounds. **Journal of the Chemical Society**, [s. l.], p. 1294–1304, 1956.

157. ADHIKAMSETTY, R. K.; GOLLAPALLI, N. R.; JONNALAGADDA, S. B. Complexation kinetics of Fe²⁺ with 1,10-phenanthroline forming ferroin in acidic solutions. **International Journal of Chemical Kinetics**, [s. l.], v. 40, n. 6, p. 515–523, 2008.

158. SINGH, P.; BAHETI, A.; THOMAS, K. R. J. Synthesis and optical properties of acidochromic amine-substituted benzo[a]phenazines. [*s. l.*], 76, p. 6134–6145, 2011.
159. PANAHI, F.; MAHMOODI, A.; GHODRATI, S.; ABDI, A. A.; ESHGHI, F. New white light-emitting halochromic stilbenes with remarkable quantum yields and aggregation-induced emission. **Scientific Reports**, [*s. l.*], v. 12, art. 1, 2022.
160. GU, Y.; LI, C.; BAI, J.; ZHANG, Y.; WANG, J. The construction of Au/carbon nanocomposite material: characterization and application in catalytic reaction of styrene epoxidation. **Journal of Cluster Science**, [*s. l.*], v. 27, n. 5, p. 1147–1158, 2016.
161. VANÝSEK, P. Tables of standard electrode potentials. *In*: **CRC handbook of chemistry and physics**. 89. ed. Boca Raton: CRC Press, 2008. p. 1–21.
162. DE MOL, N. J.; FISCHER, M. J. E. Surface plasmon resonance: a general introduction. **Methods in Molecular Biology**, [*s. l.*], v. 627, p. 1–14, 2010.
163. DHAYAGUDE, A. C.; MAITI, N.; DEBNATH, A. K.; JOSHI, S. S.; KAPOOR, S. Metal nanoparticle-catalyzed charge rearrangement in selenourea probed by surface-enhanced Raman scattering. **RSC Advances**, [*s. l.*], v. 6, n. 161, p. 17405–17414, 2016.
164. BLATCHFORD, C. G.; CAMPBELL, J. R.; CREIGHTON, J. A. Plasma resonance-enhanced Raman scattering by adsorbates on gold colloids: the effects of aggregation. **Surface Science**, [*s. l.*], v. 120, n. 1, p. 435–455, 1982.

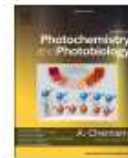
ANEXO A - ARTIGO PUBLICADOS COMO PRIMEIRO AUTOR DURANTE O PERÍODO DE DOUTORADO NA REVISTA JOURNAL OF PHOTOCHEMISTRY AND PHOTOBIOLOGY, A: CHEMISTRY



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jphotochem



Photophysical properties of push- π -pull type chromophores of aryl-substituted bipyridines in different solvents

Lucas F. Bezerra^a, Monilson P. Reis^a, Adolfo I.B. Romo^{a,b}, Dieric S. Abreu^{a,c}, Marcelo H. Gehlen^d, Elisane Longhinotti^e, Tércio F. Paulo^a, Idalina M.M. Carvalho^a, Izaura C. N. Diógenes^{a,*}

^a Laboratório de Biotecnologia, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará, Brazil

^b Department of Chemistry, University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, IL 61801, USA

^c Laboratório de Espectroscopia Molecular, Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes 748, São Paulo, São Paulo, Brazil

^d Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, São Paulo, Brazil

^e Departamento de Química Analítica e Física-Química, Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Aromatic hydrocarbons
Charge transfer
Solvent effects
Hybridized local and charge transfer state

ABSTRACT

Photophysical studies of 4'-methyl-2,2'-bipyridine derivatized with the polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) anthracene (mbpy-anth), naphthalene (mbpy-naph), and pyrene (mbpy-pyr) were acquired in different solvents. While the absorption spectra were not affected by the solvent nature, the emission ones showed red shifts with increase polarity consistent with an intramolecular charge-transfer (ICT) character. Theoretical calculations found a dominant "Hole" \rightarrow "Particle" contribution for the first five transitions involving local excited-state (LE) and ICT transitions, with the latter being dominant at higher wavelengths ($S_0 \rightarrow {}^1CT$). The fluorescence solvatochromic data suggested a hybridized local and charge transfer (HLCT) state for the mbpy-R compounds with the CT contribution prevailing in high polar solvents; a result that was corroborated by the monoexponential decay lifetimes. The Stokes shifts difference between heptane and dimethylsulphoxide, the most and least polar solvents used in this work, was calculated as 1315, 2969, and 808 cm^{-1} for mbpy-naph, mbpy-anth, and mbpy-pyr, respectively. The increase of the solvent polarity results in a red shift and a broadening of the emission and excitation bands for mbpy-anth and mbpy-naph with the spectra of the latter being the most affected. For mbpy-pyr, on the contrary, the emission spectra were narrower than the excitation ones indicating the L_n transitions lie at lower energy than the L_n . For this species, the results indicated an effective mixing of LE and CT states in the moderately polar solvents being in accordance with the observed single exponential decay which is likely related to one hybridized state.

1. Introduction

Catacondensed π -electron systems such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are widely studied due to their inherent and remarkable photophysical properties. This feature makes systems such as anthracene, naphthalene, and pyrene suitable for a broad range of applications as chemosensors in several fields including medicinal chemistry (e.g.: imaging and generation of reactive oxygen species) and molecular electronics (e.g.: field-effect transistors and solar cells). Chemical assembly of a myriad of moieties has been implemented in these systems to alter the energy of frontier orbitals (HOMO-LUMO),

band gaps, and packing in the solid state as well as to modulate the structure-related features in optoelectronic chromophores. In addition, PAHs derivatives containing electron donor (D) and acceptor (A) groups forming chromophores of the type push- π -pull may display photo-induced intramolecular charge transfer (ICT) processes. Systems that combine this process with local excited-state (LE) transitions producing intercrossed CT and LE states, usually give high fluorescence yield being suitable for light-emitting diode (LED) applications [1-4]. In fact, the intercrossing between CT and LE states gives rise to a new hybridized local and charge transfer (HLCT) state [5,6]. This class of compounds has been used as fluorescence probes, capable of providing information

* Corresponding author.

E-mail address: izaura@dqoi.ufc.br (I.C.N. Diógenes).

<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113687>

Received 2 June 2021; Received in revised form 21 October 2021; Accepted 20 November 2021

Available online 27 November 2021

1010-6030/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

ANEXO B - ARTIGO PUBLICADO COMO PRIMEIRO AUTOR DURANTE O PERÍODO DE DOUTORADO NA REVISTA DYES AND PIGMENTS

Dyes and Pigments 216 (2023) 111375



Contents lists available at ScienceDirect

Dyes and Pigments

journal homepage: www.elsevier.com/locate/dyepig



Redox-responsive fluorescence emission output of a synthetic phenazine derivative

Lucas F. Bezerra, Tércio F. Paulo, Idalina M.M. de Carvalho, Florêncio S. Gouveia Júnior, Luiz G.F. Lopes, Izaura C.N. Diógenes*

Laboratório de Biotecnologia, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal Do Ceará, CEP 60455-760, Fortaleza, Ceará, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:
Phenazine derivative
Reversible photoreduction
Switch material

ABSTRACT

Molecules presenting reversible photoreaction are highly interesting because, in principle, can be used as photocatalysts in electron transfer reactions for the designing of molecular switches. Herein we present the results obtained for dipyridoquinolinoxalino-phenazine (**dpqpz**), a non-photoluminescent product of a condensation reaction between 1,10-phenanthroline-5,6-dione and 2,3-diaminophenazine. After 2-electron/2-proton electrochemical or chemical reduction, the product **dihydro-dpqpz** exhibits red emission with maximum at 610 nm under excitation at 530 nm. Spectroelectrochemical studies showed this is a reversible process wherein the **dpqpz** molecule is recovered upon air contact. Theoretical calculations showed a new allowed electronic transition emerges after 2-electron reduction making the photoreduction possible. The emission efficiency of **dihydro-dpqpz** showed to be dependent on the solvent nature with the polarity being the dominant effect. The strong emission suppression in protic solvents (quantum yields of 0.02 and 0.15 in ethanol and acetonitrile, respectively) was ascribed to the influence of hydrogen bonds. The reversible redox-responsive fluorescence emission property of **dihydro-dpqpz** in the absence of a sacrificial donor and under visible light irradiation is an essential feature that qualifies its application as a feasible switch material.

1. Introduction

Azaacene derivatives have ultimately emerged as highly suitable for molecular electronic and optoelectronic devices due to their intrinsic electrical transport properties [1]. In respect to the acene congeners, azaacenes exhibit the advantages of being far more stable regarding oxidative degradation and of having relative lower LUMO (lower unoccupied molecular orbital) energies that facilitate the electron injection mechanism [2–4]. Theoretical calculations have predicted a stability enhancement of the closed-shell singlet ground state as a result of the addition of nitrogen atoms in large azaacenes justifying their relative inertness toward oxidation and dimerization reactions [5]. In fact, the replacement of carbon by nitrogen atoms affects the energies of both the LUMO and HOMO (highest occupied molecular orbital) levels altering the capability of these species to achieve electron or hole injection, or even both [1,6]. Assuming the LUMO energy is related to the electron affinity (EA), the comparison of the values of EA of anthracene (1.40 eV) with that of phenazine (2.67 eV) clearly demonstrates the effect of introducing nitrogen atoms in the rings of the acene parental skeleton

[1]. Electronic, optical and redox properties of azaacenes are indeed very sensitive to the nitrogen/carbon (N/C) ratio. Different synthetic approaches have been used to deliberately alter the N/C ratio and to attach functional groups thus tuning not only the band gap energies but also the distance between singlet and triplet excitons. The azaacene derivatives have been studied as electron storage devices due to the property of being reduced when irradiated by light in the presence of sacrificial donor species [7–9]. Once the photoreaction is reversible these compounds can be used as photocatalysts in electron transfer reactions for the designing of molecular switches [1,10,11]. Phenazine, for instance, undergoes photoreduction reaction in alcohols containing EDTA as sacrificial donor giving dihydrophenazine, a doubly-reduced, doubly-protonated product [12]. This process, however, is only observed under high energy irradiation (below 400 nm) since phenazine does not appreciably absorb visible light.

Aiming to produce a species containing low-lying triplet states prone to undergo redox reactions under visible-light external stimulus in the absence of a sacrificial electron donor, we have attached a modified phenanthroline to 2,3-diaminophenazine generating

* Corresponding author.
E-mail address: izaura@dqoi.ufc.br (I.C.N. Diógenes).

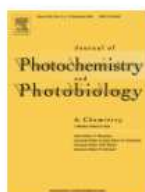
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2023.111375>

Received 25 January 2023; Received in revised form 1 May 2023; Accepted 2 May 2023

Available online 3 May 2023

0143-7208/© 2023 Elsevier Ltd. All rights reserved.

ANEXO C – COMPROVAÇÃO DE AUTORIZAÇÃO PARA USO DE MATERIAL COM DIREITOS AUTORAIS NESTA TESE


[Sign in/Register](#)


Photophysical properties of push- π -pull type chromophores of aryl-substituted bipyridines in different solvents

Author:

Lucas F. Bezerra, Monilson P. Reis, Adolfo I.B. Romo, Dieric S. Abreu, Marcelo H. Gehlen, Elisane Longhinotti, Tércio F. Paulo, Idalina M.M. Carvalho, Izaura C.N. Diógenes

Publication: Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry

Publisher: Elsevier

Date: 1 March 2022

© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

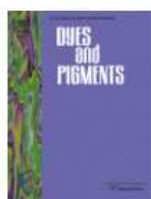
Journal Author Rights

Please note that, as the author of this Elsevier article, you retain the right to include it in a thesis or dissertation, provided it is not published commercially. Permission is not required, but please ensure that you reference the journal as the original source. For more information on this and on your other retained rights, please visit: <https://www.elsevier.com/about/our-business/policies/copyright#Author-rights>

[BACK](#)

[CLOSE WINDOW](#)

© 2024 Copyright - All Rights Reserved | [Copyright Clearance Center, Inc.](#) | [Privacy statement](#) | [Data Security and Privacy](#)
| [For California Residents](#) | [Terms and Conditions](#) Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customer@copyright.com


[Sign in/Register](#)


Redox-responsive fluorescence emission output of a synthetic phenazine derivative

Author:

Lucas F. Bezerra, Tércio F. Paulo, Idalina M.M. de Carvalho, Florêncio S. Gouveia Júnior, Luiz G.F. Lopes, Izaura C.N. Diógenes

Publication: Dyes and Pigments

Publisher: Elsevier

Date: August 2023

© 2023 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Journal Author Rights

Please note that, as the author of this Elsevier article, you retain the right to include it in a thesis or dissertation, provided it is not published commercially. Permission is not required, but please ensure that you reference the journal as the original source. For more information on this and on your other retained rights, please visit: <https://www.elsevier.com/about/our-business/policies/copyright#Author-rights>

[BACK](#)

[CLOSE WINDOW](#)

© 2024 Copyright - All Rights Reserved | [Copyright Clearance Center, Inc.](#) | [Privacy statement](#) | [Data Security and Privacy](#)
| [For California Residents](#) | [Terms and Conditions](#) Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customer@copyright.com

ANEXO D – PUBLICAÇÃO DE ARTIGO EM COLABORAÇÃO DURANTE O PERÍODO DE DOUTORADO NA REVISTA DALTON TRANSACTIONS

Dalton
Transactions



PAPER

View Article Online
View Journal | View Issue



Cite this: *Dalton Trans.*, 2021, **50**, 11931

Synergy of DNA intercalation and catalytic activity of a copper complex towards improved polymerase inhibition and cancer cell cytotoxicity

Adolfo I. B. Romo,^a Marta P. Carepo,^c Pedro Levín,^b Otaciro R. Nascimento,^e Daniel E. Díaz,^d Joaquín Rodríguez-López,^b Ignacio E. León,^f Lucas F. Bezerra,^g Luis Lemus^h and Izaura C. N. Diógenes^h

Improving the binding of metal complexes to DNA to boost cancer cell cytotoxicity requires fine tuning of their structural and chemical properties. Copper has been used as a metal center in compounds containing intercalating ligands due to its ability to catalytically generate reactive oxygen species (ROS), such as hydroxyl radicals (OH[•]). We envision the synergy of DNA binding and ROS generation in proximity to target DNA as a powerful chemotherapy treatment. Here, we explore the use of [Cu(2CP-Bz-SMe)]²⁺ (2CP-Bz-SMe = 1,3-bis(1,10-phenanthroline-2-yl)oxyl-*N*-(4-(methylthio)benzylidene)propan-2-amine) for this purpose by characterizing its cytotoxicity, DNA binding, and ability to affect DNA replication through the polymerase chain reaction – PCR and nuclease assays. We determined the binding (K_b) and Stern–Volmer constants (K_{SV}) for complex–DNA association of $5.8 \pm 0.14 \times 10^4$ and $1.64 (\pm 0.08)$, respectively, through absorption titration and competitive fluorescence experiments. These values were superior to those of other Cu–complex intercalators. We hypothesize that the distorted trigonal bipyramidal geometry of [Cu(2CP-Bz-SMe)]²⁺ allows the phenanthroline fragments to be better accommodated into the DNA double helix. Moreover, the aromaticity of these fragments increases the local hydrophobicity thus increasing the affinity for the hydrophobic domains of DNA. Nuclease assays in the presence of common reducing agents ascorbic acid, nicotinamide adenine dinucleotide, and glutathione showed the effective degradation of DNA due to the *in situ* generation of OH[•]. The [Cu(2CP-Bz-SMe)]²⁺ complex showed cytotoxicity against the following human cancer cells lines A549, MCF-7, MDA-MB-231 and MG-63 with half maximal inhibitory concentration (IC₅₀) values of 4.62 ± 0.48 , 5.20 ± 0.76 , 5.70 ± 0.42 and 2.88 ± 0.66 μM, respectively. These low values of IC₅₀, which are promising if compared to that of cisplatin, are ascribed to the synergistic effect of ROS generation with the intercalation ability into the DNA minor grooves and blocking DNA replication. This study introduces new principles for synergizing the chemical and structural properties of intercalation compounds for improved drug–DNA interactions targeting cancer.

Received 23rd April 2021
Accepted 22nd July 2021
DOI: 10.1039/d1dt01358k
rsc.li/dalton

Introduction

Research on cancer treatments has exhaustively focused on the search of compounds able to specifically interact with cancer cells without (or with minimum) side effects. Synthetic molecules have been developed to interrupt or modify the double-stranded replication of DNA *via* recognition and subsequent drug–DNA interactions, which constitute the basis of current chemotherapy treatments that can occur in the major and/or minor grooves^{1,2} through electrostatic and covalent bonds.³ Such interactions may interrupt the DNA replication and/or induce degradation if the drug constituents produce, for example, reactive oxygen species (ROS).^{4–7} Copper has been used as a metal center in compounds containing intercalating ligands aiming to produce ROS in proximity to the target. Pitié *et al.*^{8,9} reported the nuclease activity of a series of copper com-

^aDepartamento de Química Orgânica e Inorgânica, Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Cx. Postal 6021, Fortaleza, CE, 60451-970, Brasil. E-mail: izaura@dqoi.ufc.br

^bDepartment of Chemistry and Beckman Institute for Advanced Science and Technology, University of Illinois at Urbana – Champaign, Urbana, Illinois 61801, USA. E-mail: adolfo@illinois.edu

^cLAQU, REQUIMTE, Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2829-Caparica, Portugal

^dFacultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile, Alameda 3363, Estación Central, Santiago, Chile

^eDepartamento de Física Interdisciplinar, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 369, CEP, 13560-970 São Carlos, SP, Brazil

^fCentro de Química Inorgánica, (CONICET-UNLP) Bv. 120 e/60 y 64 No1465, La Plata, Argentina

ANEXO E – CERTIFICADOS DE TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSO




CERTIFICADO

CERTIFICA-SE QUE

LUCAS F. BEZERRA

APRESENTOU O TRABALHO INTITULADO **FOTORREDUÇÃO ELETRÔNICA DE UM LIGANTE BASEADO EM FENAZINA** ORIENTADO POR **PROFA. IZAURA C. N. DIÓGENES** DURANTE A XI SEMANA DA QUÍMICA E IV WORKSHOP DA PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA QUE OCORREU DE FORMA REMOTA DURANTE OS DIAS 22 A 26 DE SETEMBRO DE 2020



Prof. Dra. Cristiane Pinto Oliveira
Chefe do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica
Coordenadora da Ação de Extensão



SEPTEMBER 12 -16, 2022
DALL'ONDER GRANDE HOTEL
BENTO GONÇALVES - RS - BRAZIL

XXBMAIC

BRAZILIAN MEETING ON INORGANIC CHEMISTRY

IX BRAZILIAN MEETING ON RARE EARTHS

WORKSHOP ON THEORETICAL BIOINORGANIC CHEMISTRY



We hereby certify that

LUCAS FONSECA BEZERRA

presented the poster entitled **Photochemical investigation of a redox-driven fluorescence molecular switch** authored by Lucas Fonseca Bezerra, Tércio de Freitas Paulo, Idalina Maria Moreira de Carvalho, Gabriel Alencar Julião Cabral, Izaura Cirino Nogueira Diógenes at the **XX Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry (XX BMIC) & IX Brazilian Meeting on Rare Earths (TR 2022)**

Bento Gonçalves, 16 de setembro de 2022.



Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang
Universidade Federal de Santa Maria
XX BMIC & TR 2022 Chair



Prof. Dr. Shirley Nakagaki Bastos
Universidade Federal do Paraná
XX BMIC & TR 2022 Co-Chair

Autenticação: CD8D.BBF4.508C.6589.0CDB.D779.C2B7.EDD9 consulte em <http://www.ufsm.br/autenticacao>

ANEXO F – CERTIFICADO DE TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSO



XXI Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry

Belo Horizonte
September 12 - 15th
2024



CERTIFICATE

The Organizing Committee certifies that the work titled "COLORIMETRIC ABILITY OF A PHENAZINE DERIVATIVE TOWARDS AG(I)", authored by "LUCAS F. BEZERRA; MÁRIO O. SANCHES; SUESLLEY G. G. RODRIGUES; DIERIC S. ABREU; IZAURA C. N. DIÓGENES", was presented during the XXI Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry and the X Brazilian Meeting on Rare Earths, held at UFMG, Belo Horizonte, MG, Brazil.

Belo Horizonte, September 15th, 2024.




Maria Helena Araujo & Luiz Antônio S. Costa
Chair & co-chair



Workshop on Theoretical Bioinorganic Chemistry



X Brazilian Meeting on Rare Earths

