FULERENOS COMO SENSORES FLUORESCENTES DE TEMPERATURA E DE OXIGÉNIO*

MÁRIO N. BERBERAN E SANTOS¹ E CARLOS BALEIZÃO²

Os fulerenos, em especial o C_{70} e derivados, possuem um tipo raro e invulgarmente intenso de fluorescência, a fluorescência retardada por activação térmica (FRAT). Descrevem-se neste texto alguns dos aspectos fundamentais da FRAT e das suas aplicações em sensores de temperatura e de oxigénio baseados em fulerenos. Quase três décadas após o seu descobrimento, estas moléculas de carbono continuam a proporcionar surpresas.

INTRODUÇÃO

A descoberta dos fulerenos, em 1985, por Kroto, Smalley e colaboradores [1], quando procuravam obter cadeias lineares de carbono por vaporização de grafite com um laser, seguida da invenção de um método para a sua produção à escala macroscópica em 1990, por Krätschmer e Huffman [2], deu início a um novo e fértil campo de investigação, que suscitou desde logo grande interesse e expectativa na comunidade científica. Uma década depois, em 1996, Kroto, Curl e Smalley receberam o Prémio Nobel de Química pela preparação e identificação da terceira forma alotrópica do carbono, entretanto estudada exaustivamente. Seguiram-se a esta os nanotubos e o grafeno (que levou a outro Nobel, desta feita de Física, em 2010). Os fulerenos têm sido aplicados em conversão de energia solar, em materiais, em óptica e na electrónica [3]. O mais comum, de longe, é o C_{60} , no qual se apoia quase toda a química dos fulerenos, vindo depois o C_{70} e o C_{76} (Figura 1). Estes três fulerenos podem ser vistos, quer como grandes moléculas de carbono esferoidais, quer como nanopartículas (o seu diâmetro hidrodinâmico é de aproximadamente 1 nm) com composição e forma bem definidas.

A reactividade dos fulerenos levou ao desenvolvimento de diversas re-

acções de funcionalização, com produção de derivados que aliam às propriedades intrínsecas dos fulerenos as propriedades das moléculas e grupos funcionais adicionados [4-5]. De entre as diversas reacções utilizadas para este fim, destacam-se as reacções de Prato [6] e de Bingel [7]. É interessante referir que a síntese química dos fulerenos em condições suaves não foi conseguida até hoje, sendo estes obtidos comercialmente, quer pelo método de Krätschmer e Huffman (aperfeiçoado por Smalley), que consiste numa descarga eléctrica entre eléctrodos de grafite, em atmosfera inerte, que produz uma mistura de fulerenos (dominada pelo C_{60}) e outros produtos sob a forma de fuligem, quer por reacções de combustão incompleta de hidrocarbonetos que, em condições apropriadas, dão origem a uma fuligem rica (até 20 %)

em fulerenos. Em ambos os casos estes são depois separados por cromatografia. Embora os fulerenos sejam raríssimos no ambiente terrestre, descobriram-se há pouco tempo grandes quantidades dos mesmos em vários pontos da nossa galáxia, em particular numa nebulosa planetária a 6000 anos-luz da Terra (totalizando aí cerca de 1,5 massas lunares) [8].

As propriedades fotofísicas e fotoquímicas dos fulerenos [9-10] resultam do elevado número de electrões π deslocalizados, bem como da grande simetria e da curvatura das estruturas. Note-se que, embora haja deslocalização dos electrões π no estado fundamental, as ligações não são todas equivalentes, mantendo quase um carácter duplo e simples alternado, como se observou por difracção de raios-X e, muito recentemente, de for-

Figura 1 – Da esquerda para a direita: soluções em tolueno dos fulerenos C_{60} , C_{70} e C_{76} . O primeiro, e mais abundante de todos os fulerenos (por razões cinéticas), produz soluções violáceas. Quanto à cor das soluções de C_{70} , primeiramente obtidas por Roger Taylor e colaboradores em 1990, foi por este britânico designada “port-wine red”. Finalmente, o C_{76} , primeiro fulereno quiral, e o único não fluorescente dos três, produz soluções acastanhadas

* Por decisão dos autores, e concordância da equipa editorial do QUÍMICA, este artigo não segue o novo Acordo Ortográfico

^{1,2} Centro de Química-Física Molecular e Instituto de Nanociências e Nanotecnologia, Instituto Superior Técnico, 1049-001 Lisboa, Portugal

¹ E-mail: berberan@ist.utl.pt

² E-mail: carlos.baleizao@ist.utl.pt

ma ainda mais directa, por microscopia de força atómica [11]. Os fulerenos comportam-se como políenos, e não como moléculas aromáticas, no que diz respeito à sua reactividade.

Uma das propriedades fotofísicas mais característica e interessante (para nós) dos fulerenos C_{60} , C_{70} e derivados, é a existência de um segundo mecanismo de fluorescência, a fluorescência retardada por activação térmica (FRAT, em inglês TADF, thermally activated delayed fluorescence) [12,13]. A FRAT é observada em muito poucas moléculas (Figura 2) e normalmente tem uma intensidade muito fraca, mas é extremamente intensa nos fulerenos, especialmente no C_{70} .

Neste artigo iremos precisamente tratar da FRAT dos fulerenos e da sua aplicação em sensores fluorescentes de temperatura e oxigénio.

A FLUORESCÊNCIA RETARDADA NOS FULERENOS E A APLICAÇÃO DESTES COMO SENSORES FLUORESCENTES

A fluorescência molecular pode ocorrer por dois mecanismos unimoleculares diferentes: fluorescência imediata (FI, ou PF, do inglês prompt fluorescence) ou fluorescência retardada por activação térmica, FRAT [12]. No mecanismo de FI, a emissão ocorre após absorção $S_0 \leftarrow S_1$ e relaxação do estado excitado para S_1 . Já o mecanismo FRAT ocorre via estado tripleto. Após excitação e atingido o estado S_1 , ocorre um cruzamento inter-sistemas para o estado tripleto (T_1 ou superior), seguido de um segundo cruzamento inter-sistemas de T_1 para S_1 , e finalmente emissão de fluorescência (Figura 3). O ciclo $S_1 \rightarrow T_1 \rightarrow S_1$ pode mesmo repetir-se muitas vezes antes de emissão de fluorescência, como veremos. Mas a FRAT só tem expres-

são quando o rendimento quântico de formação de tripleto (Φ_T) e o rendimento quântico de formação de singuleto (Φ_S) são ambos elevados [13]. Isto implica que a diferença energética entre os estados S_1 e T_1 (ΔE_{ST}) seja pequena e que o tempo de vida do T_1 seja longo. Para a generalidade dos fluoróforos, a FRAT é muito mais fraca que a FI e, embora já se conheça este fenómeno há muitos anos, continua a ser bastante raro [14]. A FRAT foi de facto apenas observada em alguns derivados do xanteno [15-17], cetonas [18-19] e tionas [20-21] aromáticas, numa porfina de zinco [22], num derivado do imidazole [23], em alguns hidrocarbonetos aromáticos [24-25], em fulerenos [13, 26-30] e num complexo de cobre [31] (Figura 2).

O fulereno C_{70} tem um conjunto de propriedades fotofísicas quase único, e que é extremamente favorável

Figura 2 – Estruturas de moléculas com FRAT

à FRAT: Φ_T muito próximo de 1 [32], ΔE_{ST} reduzida [33], e tempo de vida de fosforescência elevado, na escala das dezenas de milissegundos [34]. Por esta razão se observa no C_{70} uma FRAT invulgarmente forte [13]. Outros fulerenos, como o C_{60} [26] e alguns dos seus derivados [27-28], bem como derivados do C_{70} [29-30], também têm FRAT, mas menos intensa do que a do C_{70} . Por exemplo, o rendimento quântico de fluorescência (Φ_F) global (FRAT + FI) do fulereno C_{60} pode ser até 10 vezes superior quando comparado com o rendimento quântico contabilizando exclusivamente a FI, Φ_F^0 [24], mas para o fulereno C_{70} (quando enriquecido no isótopo C-13, ver adiante) este quociente pode atingir 170 [35]. Demonstra-se [30] que $\frac{\Phi_F}{\Phi_F^0} - 1$ é precisamente igual ao número médio de ciclos $S_1 \rightarrow T_1 \rightarrow S_1$, isto é, no caso do C_{70} podem ocorrer, em média, até cerca de 170 ciclos completos, antes que se dê a emissão de fluorescência. Demonstra-se, ainda, que a intensificação máxima possível devida à FRAT é dada por [35] $\frac{\Phi_F^{\max}}{\Phi_F^0} = \frac{1}{1 - \Phi_T}$, isto é, devido ao retor-

no frequente a S_1 , a FRAT anula completamente o canal de desativação de S_1 representado pelo cruzamento intersistemas (processo $S_1 \rightarrow T_1$).

A FRAT só é significativa na ausência de oxigénio ou, quando muito, na presença de concentrações residuais de O_2 , caso contrário o estado tripleto sofre extinção e a FRAT deixa de ocorrer. Outro parâmetro chave da FRAT é a temperatura, pois o número de ciclos $S_1 \rightarrow T_1 \rightarrow S_1$ aumenta com o aumento de temperatura.

A FRAT que se observa nos fulerenos, e em especial no C_{70} , em conjunto com a estabilidade térmica e fotoquímica destas moléculas [3], permitiu-nos antever o desenvolvimento de sensores fluorescentes com base em fulerenos, em especial para concentrações residuais de oxigénio ou temperaturas relativamente elevadas (acima dos 70 °C) (Figura 4).

Os sensores ópticos usando moléculas fluorescentes são obtidos pela incorporação destas em materiais sólidos (normalmente polímeros), que têm de cumprir várias condições [36]: (i) o suporte terá de ser um bom sol-

vente para a molécula fluorescente, evitando-se a sua agregação (e consequentes possíveis alterações nas propriedades fotofísicas); (ii) a permeabilidade ao oxigénio terá de ser controlada. Dependendo da aplicação, será desejável uma permeabilidade elevada ou reduzida.

Os fulerenos não modificados (C_{60} , C_{70} , etc.) têm uma baixa solubilidade na maioria dos solventes orgânicos, sendo solúveis em hidrocarbonetos alifáticos e, principalmente, em hidrocarbonetos aromáticos [37]. Este comportamento limita a escolha de possíveis polímeros que podem ser compatibilizados com fulerenos. A escolha recairá em polímeros com elevada permeabilidade ao oxigénio se a aplicação for a medição de oxigénio residual, ou em polímeros com reduzida permeabilidade ao oxigénio se a aplicação for a medição de temperatura (Figura 4).

De entre os diversos tipos de sensores ópticos, os fluorescentes estão entre os mais sensíveis e versáteis [38]. Esta classe de sensores pode ser excitada e a emissão medida opticamente, não sendo necessário qualquer contacto físico, com óbvia vantagem em aplicações onde o ruído electromagnético é forte ou em que um contacto eléctrico seja indesejável. Os sensores fluorescentes têm ainda um tempo de resposta muito curto, são reversíveis, e a resolução espacial pode ir da macroescala (tintas fluorescentes) à nanoescala (microscopia de fluorescência).

FULERENOS EM SENSORES FLUORESCENTES DE TEMPERATURA

Os sensores fluorescentes de temperatura mais comuns têm como fluoróforos complexos inorgânicos ou moléculas orgânicas [39-40], cuja intensidade de fluorescência decresce com o aumento de temperatura devido a um processo de extinção activado termicamente [41], com um limite superior de temperatura de trabalho da ordem dos 70 °C. A sua utilização para temperaturas superiores é normalmente inviável, sendo necessárias novas estratégias para ultrapassar esta lacuna. Existem ainda alguns sólidos inorgânicos luminescentes que permitem medir temperaturas elevadas, mas os

Figura 3 – Esquema cinético simplificado para a FRAT: I_{exc} é a intensidade de excitação, k_f e k_p são as constantes cinéticas radiativas para a fluorescência e a fosforescência, k_G^S e k_G^T são as constantes cinéticas não radiativas para a relaxação para o estado fundamental (conversão interna a partir de S_1 e cruzamento inter-sistemas para T_1 , respectivamente) e k_{ISC}^S e k_{ISC}^T são as constantes cinéticas de cruzamento inter-sistemas para a conversão singuleto-triplete e tripleto-singuleto, respectivamente

Figura 4 – Requisitos para o desenvolvimento de sensores fluorescentes com base em fulerenos

seus tempos de vida são relativamente curtos e as sensibilidades e intensidades raramente são satisfatórias. Em [42] discutem-se alguns destes aspectos, bem como sistemas com potencial para medição da temperatura à escala dos micrómetros.

A estabilidade térmica e as propriedades fotofísicas (especialmente a FRAT) dos fulerenos sugerem que estas moléculas possam ser usadas em sensores fluorescentes de temperatura, mesmo para valores superiores a 70 °C.

A descoberta da FRAT no fulereno C_{70} foi o primeiro passo para o desenvolvimento de sensores fluorescentes de temperatura com base em fulerenos [13]. O estudo foi realizado numa solução de parafina líquida, e a remoção do oxigénio levou a um aumento de 20 vezes da intensidade de fluorescência, à temperatura ambiente. Ao subir a temperatura a intensidade de fluorescência também cresceu, e a 70 °C o aumento foi de 50 vezes relativamente à temperatura ambiente na presença de oxigénio (Figura 5).

Figura 5 – Variação da intensidade de fluorescência com a temperatura para uma solução de C_{70} em parafina. A emissão da solução na presença de oxigénio é independente da temperatura, enquanto que na ausência de oxigénio se observa um aumento progressivo com a temperatura. Adaptado de [13] e reproduzido com a permissão da American Chemical Society

Figura 6 – Fotografias da fluorescência (visível a olho nu) do C_{70} num filme de PtBMA, na ausência de oxigénio. Reproduzido de [43] com a permissão da Wiley-VCH

O efeito foi reversível até 70 °C, mas acima dessa temperatura a reversibilidade desapareceu (degradação da parafina). Outro problema deste sistema era a sua natureza líquida, o que limitava as aplicações.

O passo óbvio foi incorporar o fulereno C_{70} numa matriz sólida, aumentando desta forma a gama de temperaturas e o leque de possíveis aplicações. A chave para dispersar de forma eficiente o fulereno C_{70} está na escolha de um material que possa ser dissolvido no mesmo solvente que o fulereno. Existem vários polímeros nessas condições. Foram seleccionados os seguintes polímeros solúveis em tolueno (bom solvente para o fulereno C_{70}): poliestireno (PS), poli(metacrilato de *tert*-butilo) (PtBMA) e poli(1-vinilo naftaleno) (P1VN) [43]. Os filmes foram estudados em vácuo e observou-se o mesmo efeito já descrito para a solução de parafina (Figura 6). O aumento de temperatura, até mais de 100 °C, levou a um aumento da intensidade de fluorescência, sendo o sistema reversível. Adicionou-se um padrão interno (perileno) para calibrar o sistema devi-

do às possíveis variações da composição do filme. O desempenho do sistema C_{70} -PtBMA foi comparado com um sensor de fluorescência comercial, o complexo de ruténio com fenantrolina ($Ru(phen)_3$) disperso em poliácridonitrilo (PAN) (Figura 7). Para temperaturas acima de 70 °C, o C_{70} -PtBMA é preferível ao $Ru(phen)_3$ -PAN, pois a FRAT leva a um aumento da intensidade com a temperatura. O sistema obtido é assim uma opção válida para temperaturas acima dos 70 °C, sendo o limite superior essencialmente condicionado pela resistência térmica da matriz.

A utilização do sistema anterior está no entanto limitada pelo facto de ser necessário trabalhar sob vácuo (ou em atmosfera inerte), de forma a eliminar o efeito do oxigénio sobre o estado tripleto. A incorporação do fulereno C_{70} num material impermeável ao oxigénio tornaria o novo sensor mais versátil, mas a fraca solubilidade dos fulerenos dificulta este procedimento. Uma possibilidade é a encapsulação em nanopartículas de polímero, que posteriormente podem ser incorporadas em outros materiais, com a possibilidade de modificar a superfície das nanopartículas para melhorar a compatibilização. Utilizou-se para este fim polimerização por miniemulsão, permitindo o encapsulamento do fulereno C_{70} em nanopartículas de poliestireno reticulado (com diâmetros de 60 nm e 190 nm) [44]. As nanopartículas foram posteriormente misturadas com PAN, um polímero virtualmente impermeável ao oxigénio [45] e, após compressão e aquecimento numa prensa hidráulica, foi possível obter filmes macroscopicamente homogêneos. As propriedades de fluorescência destes filmes foram estudadas na presença e na ausência de oxigénio. Verificou-se que o tempo de vida não sofre qualquer alteração

Figura 7 – Variação do rendimento quântico de luminescência (Φ_L) com a temperatura para $Ru(phen)_3$ -PAN e C_{70} -PtBMA. Adaptado de [43] e reproduzido com a permissão da Wiley-VCH

quando o filme é exposto ao ar, ou seja, a dispersão das nanopartículas em PAN impede a extinção da fluorescência retardada do C_{70} pelo oxigénio. Os tempos de vida medidos são idênticos aos observados para o C_{70} em PS na ausência de oxigénio (Figura 8). Uma das grandes vantagens do sensor de C_{70} é a escala temporal dos seus tempos de vida (milissegundos), muito superiores aos do sensor comercial, Ru(phen)₃-PAN (microsegundos), o que simplifica a aparelhagem de medição necessária. A outra vantagem, já mencionada, é a maior intensidade do sinal a temperaturas elevadas, visto que a intensidade de fluorescência aumenta com a temperatura.

FULERENOS EM SENSORES FLUORESCENTES DE OXIGÉNIO

A determinação de concentrações residuais de oxigénio pode ser realizada, quer por um método electroquímico, quer por um método óptico. O método electroquímico tem como base os eléctrodos de Clark [46] e é muito sensível, mas tem alguns problemas operacionais: é invasivo, é impraticável em medições simultâneas em muitos pontos de um sistema, e é de miniaturização difícil. Os sensores ópticos de oxigénio baseados nas propriedades fotofísicas de moléculas orgânicas ou complexos inorgânicos [47-48] ultrapassam as dificuldades operacionais dos sensores electroquímicos, e têm limites de detecção da ordem das partes-por-milhão em volume (ppmv). Para este fim, as moléculas orgânicas e os complexos inorgânicos são dispersos em polímeros com elevada permeabilidade ao oxigénio e com boa estabilidade fotoquímica e térmica.

A elevada sensibilidade conferida pela FRAT ao fulereno C_{70} levou-nos a explorar a possibilidade de utilizar o C_{70} como sensor fluorescente de oxigénio para concentrações residuais em fase gasosa. Para os materiais utilizados como suporte, a escolha recaiu numa sílica modificada com grupos fenilo (Ormocil, OS) e numa celulose funcionalizada com grupos etilo (EC) [49]. Ambos os polímeros são solúveis em tolueno, são estáveis termicamente e têm permeabilidades ao oxigénio muito elevadas [45]. A variação do tempo de vida de fluorescência com a concentração de oxigénio é extrema, observando-se uma redução de aproximadamente 50-60% do tempo de vida para 50 ppmv de O_2 (Figura 9). Os valores de sensibilidade determinados para estes sensores variaram entre 160 e 540 partes-por-bilião em volume (ppbv), uma ordem de grandeza inferior aos valores de sensibilidade para os melhores sensores fluorescentes de oxigénio anteriormente conhecidos [47-49]. No entanto, todos os sensores fluorescentes de oxigénio têm uma resposta que depende da temperatura. Na Figura 9 vê-se que, mesmo na ausência de oxigénio, o tempo de vida diminui com o aumento de temperatura. Esta dependência pode ser tida em conta com a introdução de um sensor de temperatura. O desenvolvimento de sensores múltiplos tem crescido nos últimos anos, pois permite a partir de um ponto único obter informação sobre vários parâmetros químicos ou físicos [50]. Os sensores de oxigénio atrás descritos (C_{70} em OS e EC) foram incorporados em sensores duplos contendo um sensor de temperatura (Ru(phen)₃-PAN) [51]. Este tem de ser insensível ao oxigénio, e após calibração dos dois

sensores, é possível chegar a uma expressão empírica que permite o cálculo da concentração de oxigénio, tendo em linha de conta a temperatura de trabalho. A gama de temperaturas (0-120 °C) destes sensores é a mais alta até agora descrita, sendo as concentrações de oxigénio (0-0.005%) as mais baixas da literatura.

Recentemente, descrevemos a influência da substituição isotópica (^{12}C por ^{13}C) nas propriedades fotofísicas do fulereno C_{70} , especialmente na FRAT e na fosforescência [35]. Trata-se da primeira observação de um efeito isotópico de carbono na fluorescência (e fosforescência) de uma molécula. O efeito, ainda em estudo, e que é não só de massa, mas também de spin nuclear (acoplamento hiperfino), faz com que o $^{13}C_{70}$ seja o mais fluorescente de todos os fulerenos (rendimento quântico de fluorescência máximo estimado de 9%), com propriedades de FRAT bastante diferentes do seu isotópico $^{12}C_{70}$ [35]. De facto, o fulereno $^{13}C_{70}$ tem tempos de vida de FRAT e de fosforescência duplos dos do $^{12}C_{70}$, o que o torna extremamente sensível a concentrações residuais de oxigénio. A incorporação do fulereno $^{13}C_{70}$ em filmes poliméricos de OS, EC e PS permitiu modular a sensibilidade do sensor (na ordem dos ppbv) devido às diferentes permeabilidades dos polímeros, tornando possível a escolha do suporte de acordo com os requisitos da aplicação [52].

CONCLUSÕES

Neste artigo discutiu-se a fluorescência retardada por activação térmica (FRAT) observada nos fulerenos, bem como a sua aplicação em sensores fluorescentes de temperatura e oxigénio. Estes sensores têm desempenhos adequados para aplicações com condições de temperatura elevada (> 70 °C) e baixas concentrações de oxigénio (< 1 ppmv). Não obstante o trabalho já realizado, existem ainda possibilidades de inovação. Um exemplo é o desenvolvimento de materiais mais versáteis em termos de manuseamento e processamento, com permeabilidades ao oxigénio ultra-reduzidas. Por outro lado, os sistemas descritos neste artigo têm características adequadas a uma eventual aplicação como sensores de gases raros (por exemplo kriptón e xénón), devido à

Figura 8 – Variação do tempo de vida de fluorescência (τ_{FRAT}) com a temperatura do filme PS- C_{70} em vácuo (●) e do filme PS- C_{70} /PAN exposto ao ar (○). Adaptado de [44] e reproduzido com a permissão da Royal Society of Chemistry

Figura 9 – Variação do tempo de vida de fluorescência (FL) com a concentração de oxigênio a diferentes temperaturas de um filme de EC-C₆₀. As imagens de tempo de vida de fluorescência estão em códigos de cores. Adaptado de [49] e reproduzido com a permissão da Wiley-VCH

sensibilidade dos fulerenos ao efeito de átomo pesado.

AGRADECIMENTOS

À Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT-Portugal) pelo financiamento dos projectos de investigação PTDC/CTM/101627/2008, PTDC/CTM-CER/111590/2009 e PTDC/QUI-QUI/123162/2010, e pelas bolsas SFRH/BPD/14561/2003 e SFRH/BPD/28438/2006. Ao Eng. João Garcia e à Dra. Filipa Salazar, com quem se iniciaram os estudos de FRAT, e a todos os outros *socii laborum* nesta linha de investigação. Ao Prof. José Paulo Farinha e à Mestre Vera Augusto (CQFM-IST) pela colaboração no desenvolvimento das nanopartículas poliméricas. Um agradecimento especial ao Prof. Otto S. Wolfbeis e ao seu grupo (Institute of Analytical Chemistry, Chemo- and Biosensors/Universidade de Regensburg/Alemanha), pela profícua colaboração ao longo dos últimos cinco anos.

REFERÊNCIAS

- [1] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, *Nature* **318** (1985) 162-163.
- [2] W. Krätschmer, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, *Nature* **347** (1990) 354-358.
- [3] "Fullerenes: Principles and Applications", F. Langa, J.-F. Nierengarten (ed.), RSC, Cambridge, 2007.
- [4] C. Thilgen, F. Diederich, *Chem. Rev.* **106** (2006) 5049-5135.
- [5] J.L. Delgado, N. Martin, P. de la Cruz, F. Langa, *Chem. Soc. Rev.* **40** (2011) 5232-5241.
- [6] M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 9798-9799.
- [7] C. Bingel, *Chem. Ber.* **126** (1993) 1957-1959.
- [8] J. Cami, J. Bernard-Salas, E. Peeters, S. E. Malek *Science* **329** (2010) 1180-1182.
- [9] D.M. Guldi, M. Prato, *Acc. Chem. Res.* **33** (2000) 695-703.
- [10] Y.P. Sun, J.E. Riggs, Z. Guo, H.W. Rollins, 'Photoexcited state and electron transfer properties of fullerenes and related materials', in J. Shinar, Z.V. Vardeny, Z.H. Kafafi (ed.), *Optical and Electronic Properties of Fullerenes and Fullerene-Based Materials*, New York: Marcel Dekker (2000) 43-82.
- [11] L. Gross, F. Mohn, N. Moll, B. Schuler, A. Criado, E. Guitián, D. Peña, A. Gourdon, G. Meyer, *Science* **337** (2012) 1326-1329.
- [12] B. Valeur, M.N. Berberan-Santos, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2012.
- [13] M.N. Berberan-Santos, J.M.M. Garcia, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 9391-9394.
- [14] C. Baleizão, M.N. Berberan-Santos, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1130** (2008) 224-234.
- [15] C.A. Parker, *Photoluminescence of Solutions*, Elsevier, Amsterdam, 1968.
- [16] S.K. Lam, D. Lo, *Chem. Phys. Lett.* **281** (1997) 35-43.
- [17] R. Duchowicz, M.L. Ferrer, A.U. Acuña, *Photochem. Photobiol.* **68** (1998) 494-501.
- [18] M.W. Wolf, K.D. Legg, R.E. Brown, L.A. Singer, J.H. Parks, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 4490-4497.
- [19] A.M. Turek, G. Krishnamoorthy, K. Phipps, J. Saltiel, *J. Phys. Chem. A* **106** (2002), 6044-6052.
- [20] A. Maciejewski, M. Szymanski, R.P. Steer, *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 6314-6318.
- [21] H. Eisenberger, B. Nickel, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **92** (1996), 733-740.
- [22] S. Yusa, M. Kamachi, Y. Morishima, *Photochem. Photobiol.* **67** (1986) 519-525.
- [23] S. Park, O.H. Kwon, Y.S. Lee, D.J. Jang, S.Y. Park, *J. Phys. Chem. A* **111** (2007) 9649-9653.
- [24] J.L. Kropp, W.R. Dawson, *J. Phys. Chem.* **71** (1967) 4499-4506.
- [25] B. Nickel, D. Klemp, *Chem. Phys.* **174** (1993) 297-318. B. Nickel, D. Klemp, *Chem. Phys.* **174** (1993) 319-330.
- [26] F.A. Salazar, A. Fedorov, M.N. Berberan-Santos, *Chem. Phys. Lett.* **271** (1997) 361-366.
- [27] B. Gigante, C. Santos, T. Fonseca, M.J.M. Curto, H. Luftmann, K. Bergander, M.N. Berberan-Santos, *Tetrahedron* **55** (1997), 6175-6182.
- [28] S.M. Anthony, S.M. Bachilo, R.B. Weisman, *J. Phys. Chem. A* **107** (2003) 10674-10679.
- [29] S.M. Bachilo, A.F. Benedetto, R.B. Weisman, J.R. Nossal, W.E. Billups, *J. Phys. Chem. A* **104** (2000) 11265-11269.
- [30] C. Baleizão, M.N. Berberan-Santos, *J. Chem. Phys.* **126** (2007), 204510.
- [31] J.C. Deaton, S.C. Switalski, D.Y. Kondakov, R.H. Young, T.D. Pawlik, D.J. Giesen, S.B. Harkins, A.J.M. Miller, S.F. Mickenberg, J.C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 9499-9508.
- [32] J.W. Arbogast, C.S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 8886-8889.
- [33] S.M. Argentine, K.T. Kotz, A.H. Francis, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 11762-11767.
- [34] M.R. Wasielewski, M.P. O'Neil, K.R. Lykke, M.J. Pellin, D.M. Gruen, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 2774-2776.
- [35] C. Baleizão, M.N. Berberan-Santos, *ChemPhysChem* **12** (2011) 1247-1250.
- [36] O.S. Wolfbeis, *J. Mater. Chem.* **15** (2005) 2657-2669.
- [37] K.N. Semenov, N.A. Charykov, V.A. Keskinov, A.K. Piartman, A.A. Blokhin, A.A.J. Kopyrin, *Chem. Eng. Data* **55** (2010) 13-36.
- [38] "Optical Sensors for Industrial, Environmental and Clinical Applications", R. Narayanaswamy, O.S. Wolfbeis (eds), Springer, Berlin, 2004.
- [39] J.F. Lou, T.M. Finegan, P. Mohsen, T.A. Hatton, P.E. Laibinis, *Rev. Anal. Chem.* **18** (1999) 235-284.
- [40] S. Uchiyama, A.P. de Silva, K.J. Iwau, *J. Chem. Educ.* **83** (2006) 720-727.
- [41] J.N. Demas, B.A. DeGraff, *Coord. Chem. Rev.* **211** (2001) 317-351.
- [42] C.D.S. Brites, P.P. Lima, N.J.O. Silva, A. Millán, V.S. Amaral, F. Palacio, L.D. Carlos, *Nanoscale* **4** (2012) 4799-4829.
- [43] C. Baleizão, S. Nagl, S.M. Borisov, M. Shaeferling, O.S. Wolfbeis, M.N. Berberan-Santos, *Chem. Eur. J.* **13** (2007) 3643-3651.
- [44] V. Augusto, C. Baleizão, M.N. Berberan-Santos, J.P.S. Farinha, *J. Mater. Chem.* **20** (2010) 1192-1197.
- [45] J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, "Polymer Handbook", Wiley-VCH Verlag GmbH, New York, 1999.
- [46] R. Ramamoorthy, P.K. Dutta, S.A. Akbar, *J. Mater. Sci.* **38** (2003) 4271-4282.
- [47] X. Wang, H. Chen, Y. Zhao, Y. Chen, X. Wang, *Trends Anal. Chem.* **29** (2010) 319-338.
- [48] X. Wang, O.S. Wolfbeis, *Anal. Chem.* **85** (2013) 487-508.
- [49] S. Nagl, C. Baleizão, S. Borisov, M. Schäferling, O.S. Wolfbeis, M.N. Berberan-Santos, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** (2007) 2317-2319.
- [50] M.I.J. Stich, L.H. Fischer, O.S. Wolfbeis, *Chem. Soc. Rev.* **39** (2010) 3102-3114.
- [51] C. Baleizão, S. Nagl, M. Schäferling, M.N. Berberan-Santos, O.S. Wolfbeis, *Anal. Chem.* **80** (2008) 6449-6457.
- [52] S. Kochmann, C. Baleizão, M.N. Berberan-Santos, O.S. Wolfbeis, *Anal. Chem.* **85** (2013) 1300-1304.