



LILIANA JORGE GOMES

Licenciada em Química Aplicada

LUMINESCENT COMPOUNDS WITH DELAYED FLUORESCENCE IN AGGREGATE STATE FOR IMAGING APPLICATIONS

QUÍMICA BIOORGÂNICA

Universidade NOVA de Lisboa
Novembro, 2021



LUMINESCENT COMPOUNDS WITH DELAYED FLUORESCENCE IN AGGREGATE STATE FOR IMAGING APPLICATIONS

LILIANA JORGE GOMES

Licenciada em Química Aplicada

Orientador: Dr. Artur Moro
Investigador, Universidade Nova de Lisboa

Coorientador: Dr. João Avó
Investigador, Universidade de Lisboa

Luminescent compounds with Delayed Fluorescence in Aggregate State for Imaging Applications

Copyright © Liliana Jorge Gomes, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade NOVA de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade NOVA de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Às minhas avós,

Júlia e Irene

*Pois vós tendes-me inspirado toda a vida na busca pelo
conhecimento e pela independência.
Aos poucos eu vou-vos retribuindo!*

AGRADECIMENTOS

E porque nada se faz sozinha...

Em primeiro lugar gostaria de agradecer ao meu orientador Dr. Artur Moro e ao meu coorientador João Avó por me darem a oportunidade de desenvolver e elaborar toda esta dissertação. Em particular ao Dr. João Avó por partilhar da sua sapiência comigo e direcionar para um caminho exemplar na ciência, sei que estou no início e ainda tenho muito que percorrer, mas lá chegarei. Ao Dr. Artur Moro por não ser só orientador, mas também, mentor, pelos seus ideais não só em relação à ciência como à vida no geral. Para além disto foi sempre incansável no esclarecimento de qualquer dúvida, mostrou-me o quão maravilhoso é poder discutir ciência sem sentir pressões de "hierarquias académicas" fazendo-me sempre sentir motivada, não só por fazer mais e melhor, como também a querer permanecer no meio académico. E por isto e muito mais, gratidão.

Ao grupo de fotoquímica e química supra-molecular o meu grande obrigado pela maneira calorosa que me receberam, destacando alguns desses membros: à Maria Spirache e ao Alberto por me fazerem investir no meu inglês para que desfrutássemos de boas conversas; ao Ambrósio por ser um "colega de carteira" que sempre me transmitiu calma e boa disposição; à Joana por me dar todos os abraços e carinho necessário para terminar esta tese (sim, caso não saibas fizeram a diferença); à Miriam por todas as teorias criadas para ultrapassar os obstáculos experimentais ao longo da tese, ao Tiago pela sua boa disposição e a cima de tudo, por me aturar nos meus pedidos incessantes de solventes. Ao Dr. Nuno Basílio pela sua acessibilidade, e por em momentos onde a força me faltava, me conseguir as garrafas de solventes.

Quero agradecer ao Professor Jorge Parola pelos momentos de descontração, pelas piadas e a cima de tudo pelo conhecimento que partilhou comigo científico e não só (a arte de fazer café é de facto excepcional); ao Professor João Carlos Lima por ser uma inspiração, desde a maneira como divulga a Química à sua capacidade de resolver e descomplicar problemas, é de facto, um exemplo a seguir. À Vanessa por toda a segurança, força e confiança que me tem transmitido, se por vezes me surgem dúvidas sobre o meu futuro enquanto mulher na ciência é em ti que encontro um exemplo e um conforto (espero continuar cá enquanto farolito).

Ao laboratório de orgânica, em especial à Gabriela pelas trocas de materiais, que atenção, sempre foram devolvidas. Ao Dr. Vítor e à Dr. Clara por me ajudarem na incessante busca por cristais ainda que quase sem sucesso e por muito mais...

Ao apoio financeiro no âmbito do projeto “DEFENSE – Nanomateriais com Fluorescência Atrasada para Sistemas de Imagiologia e Detecção” PTDC/QUI-QFI/32007/2017.

Para quem palavras não chegam...

Às minhas Afilhadas Académicas (Catarina, Bruna e Helena) por me darem a oportunidade de contribuir não só no percurso académico como na vida pessoal, não sabem o gosto que tenho em vos acompanhar. À minha Madrinha Académica Carolina Veneno por me apoiar e ter sempre uma palavra sabia quando necessário deste percurso. ‘À Inês que para além de ser me dar o gosto de ser a primeira pessoa que segui e aconselhei em laboratório, por confiar em mim (a foto com a mensagem segue comigo, nunca pensei que um ato tão simples fizesse tanta diferença em dias menos bons).

À minha Catarina Sofia (a melhor colega de casa) e à minha Rita Anastácio (a melhor colega de laboratório) que tornaram este percurso mais leve, animado, cheio de apoio e muita loucura - *DVRA PRAXIS SED PRAXIS* - adoro-vos. Aos meus Velhotes, aqueles que nunca me faltam quando preciso. Ao Sarrato pela sua racionalidade em ver a vida (e por me fazer sempre rir com os seus ataques de *rage*); ao Micael por todos os abraços calorosos e por lembrar vezes sem conta que vida é muito mais que trabalho. À minha Mãe na faculdade, Maria Viana e, ao meu Padrinho Académico, André Seco, para vós palavras de gratidão não chegam, desde que inicie este percurso sempre foram os meus exemplos, hoje continuam a ser os meus pilares para continuar firme e forte, espero que saibam o quanto vos estimo pela vossa maneira de ser (especialmente pela paciência que têm para me aturar).

Aos meus grandes amigos da terrinha em especial ao Nuno e à Mariana por todos os momentos, memórias e cafés e à minha melhor amiga Daniela por estar sempre cá desde sempre com uma palavra amiga, humilde e de ajuda - vocês são o meu desligar da Química que às vezes é tão importante.

E, se ao longo deste ano descobri a importância da cor na química e pude fazer elaborar esta dissertação, foi graças a ti, ao meu namorado André Marrucho, porque és tu quem colore o meu ser e o meu mundo. Em ti, encontrei todos os significados da palavra Sentido. Amo-te infinitos, infinitos.

Quero agradecer à minha família, porque esta não se escolhe, mas eu fui abençoada com uma cheia de amor, união e felicidade, nada me faz mais feliz.

Resta-me agradecer aos meu pais e à minha irmã. Pais, obrigado pelo vosso sacrifício ao longo destes 5 anos para que eu pudesse percorrer o meu sonho. Pai, obrigado por todas as lições dadas ao longo desta vida, de facto sempre tiveste razão no que dizes, agora que passo pelas situações sei que sou um peixinho num mar com tubarões, mas tal como tu dizes - "olha sempre para o sol"; e assim o faço, tal como tu o dizes, assim sei que nunca me vou perder. Mãe, tu que és o meu porto seguro, o meu refugio e o meu colo de amor, obrigado por me levatares, obrigado por me dares todo o conforto até nas coisas mais simples como por exemplo um almocinho preparado com amor. À luz da minha vida, mas também que me tira do sério, à minha pequena irmã Leonor cuja energia, espontaneidade

e inocência me levam à um estado de despreocupação total. Porque contigo relembro a infância na sua simplicidade e por isso contigo o ser feliz é a coisa mais fácil do mundo (Podes voltar a emprestar-me o teu livro de ciências para as próximas dúvidas que tiver na química, segundo consta nesse livro está tudo explicado).

Se me esquecer de alguém, peço perdão. Hoje sinto-me realizada e feliz. Vocês contribuíram para tudo isto, sou uma sortuda por vos ter e por ser amada incondicionalmente.

“It always seems impossible until it’s done.” (Nelson Mandela)

RESUMO

A estimulação visual através da cor é uma das ferramentas mais poderosas para obter e processar informação com facilidade. Na área da química, esse tipo de conhecimento pode ser alcançado por meio da fluorescência. No entanto, uma grande desvantagem deste processo, quando aplicado em bioimagem, é o seu curto tempo de vida que pode reduzir a resolução e sensibilidade. Para superar esse problema, os compostos com fluorescência retardada ativada por temperatura (TADF - *Thermally Activated Delayed Fluorescence*) são uma solução possível, uma vez que o seu tempo de vida útil pode chegar até aos milissegundos, possibilitando a utilização de técnicas resolvidas no tempo. As principais limitações do uso de compostos TADF em sistemas biológicos são sua baixa solubilidade, baixa biocompatibilidade, baixa eficiência em meios polares e alta suscetibilidade ao oxigênio. Deste modo, projetámos uma série de compostos que podem apresentar TADF no estado agregado - Aggregation Induced Delayed Fluorescence (AIDF) -, como uma possível solução para contornar essas limitações. Para atingir os objetivos deste trabalho, utilizaram-se as unidades aceitadoras de difenil sulfóxido e quinoxalina para fazer novas famílias de compostos, recorrendo às unidades doadoras carbazole, acetamidaindole e fenoxazina. Confirmou-se que os compostos derivados da unidade aceitadora difenil sulfóxido se degradavam quando expostos a uma irradiação UV. No entanto, foi observada a presença de estados agregados - fenómeno de Aggregation Enhanced emission. Um derivado da quinoxalina, contendo duas unidades de carbazole como doador, também foi estudado. Neste composto foi possível verificar a presença de fluorescência retardada, bem como a presença de estados agregados através das técnicas de espectroscopia de absorção UV-Vis e de fluorescência (em estado estacionário e resolvida no tempo), e também utilizando fotólise flash induzida por laser.

Palavras-chave: Fluorescência, TRLI, TADF, AIE, AIDF, bioimagem, Difenil sulfoxido, Quinoxalina.

ABSTRACT

Visual stimulation through colour is one of the most powerful tools to get and process information easily. In the world of chemical compounds, this type of knowledge could be reached using fluorescence. However, a major disadvantage of this process is its small lifetime that can limit, for example, the local cell-imaging information using conventional fluorescent probes.

To overcome this problem, TADF (Thermally Activated Delayed Fluorescence) compounds are a possible solution since their lifetime range could reach micro- or even milliseconds. TADF compounds were firstly recognized for their ability to maximize internal quantum efficiency of OLEDs but now they are also known for their capacity of bioluminescent probing. The major concerns of using TADF compounds in biologic systems are their low solubility, low biocompatibility, poor efficiency in polar media and high susceptibility to oxygen in triplet state. Therefore, we designed a series of compounds which can exhibit TADF in the aggregate state - Aggregation Induced Delayed Fluorescence (AIDF), as a possible solution to overcome these limitations. For the aim of this work, Diphenyl sulfoxide-based and Quinoxaline-based units acceptors and its relatives were synthesised with success.

Diphenyl sulfoxide derivatives were confirmed unstable towards fluorescence irradiation. As a consequence of that, TADF was not able to be confirmed. However, diphenyl sulfoxide derivatives have shown signs of AEE (Aggregation enhanced emission).

Nonetheless, the presence of aggregate states has been observed. A quinoxaline derivative was also studied. In this case, the TADF and aggregate states phenomenons have been experimentally verified. And, instead of AIE-TADF, AEE-TADF was confirmed.

Keywords: Fluorescence, TRLI, TADF, AIE, AIDF, Cell-Imaging, Diphenyl Sulfoxide, Quinoxaline.

ÍNDICE

Índice de Figuras	xv
Índice de Tabelas	xxii
Siglas	xxiii
Símbolos	xxv
1 Introdução	1
1.1 Da cor à luz, da experiência à sabedoria, da evolução à Química	2
1.2 <i>Time-Resolved Luminescence Imaging</i> (TRLI)	3
1.3 Fluorescência	4
1.3.1 Dinâmicas entre estados eletrônicos	5
1.3.2 Fluorescência Retardada	6
1.4 Compostos com TADF [18]	7
1.4.1 <i>Aggregation Induced Emission</i> (AIE) (<i>Aggregation Induced Emission</i>)	9
1.4.2 Desenho de moléculas com AIDF	10
1.4.3 Aceitador bisfenil sulfóxido	11
1.4.4 Aceitador quinoxalina	12
1.5 Objetivos	13
1.6 Estrutura da tese	13
2 Procedimento Experimental	14
2.1 Procedimentos gerais	15
2.1.1 Reagentes e controlo de reações	15
2.1.2 Controlo de atmosferas e vácuo	15
2.2 Síntese de compostos com grupo aceitador difenil sulfóxido	17
2.2.1 1-(4-((4-fluorofenil)sulfonil)fenil)-5-nitro-1H-indole (1)	17
2.2.2 9-(4-((4-(5-nitro-1H-indol-1-il)fenil)sulfonil)fenil)-9H-carbazole (2)	18
2.2.3 1-(4-((4-(9H-carbazol-9-il)fenil)sulfonil)phenil)-1H-indol-5-amina(3)	18
2.2.4 N-(1-(4-((4-(9H-carbazol-9-il)fenil)sulfonil)fenil)-1H-indol-5-il)acetamida(4)	19
2.2.5 9-9'(sulfonil)bis(4,2-fenileno))bis(9H-carbazole) (6)	20
2.2.6 1,1'-(sulfonilbis(4,1-fenileno))bis(5-nitro-1H-indole) (7)	21

2.2.7	<i>1,1'-(sulfonilbis(4,1-fenileno))bis(1H-indol-5-amina) (8)</i>	22
2.2.8	<i>N,N'-((sulfonilbis(4,1-fenileno))bis(1H-indole-1,5-diil))diacetamida (9)</i>	22
2.3	Síntese de compostos com grupo aceitador quinoxalina	23
2.3.1	Procedimento Geral	23
2.4	Preparação de filmes de Zeonex®	24
2.4.1	Preparação da solução de Zeonex®	24
2.4.2	Preparação do filme de Zeonex®	25
2.5	Caracterização	25
2.5.1	Solvatocromismo - absorção e emissão	25
2.5.2	Estabilidade dos compostos em solução e em estado sólido	25
2.5.3	Rendimento quântico de fluorescência imediata	25
2.5.4	Sensibilidade à presença de oxigênio	26
2.5.5	Estudos de agregação	27
2.5.6	Rendimento quântico de formação de Tripletos	27
3	Discussão de Síntese	29
3.1	Preâmbulo	30
3.1.1	Primeira parte	30
3.1.2	Segunda parte	31
3.2	Síntese dos compostos com grupo aceitador difenil sulfóxido	32
3.2.1	<i>Síntese de N-(1-(4-((4-(9H-carbazol-9-il)fenil)sulfonil)fenil)-1H-indol-5-il)acetamida(4)</i>	32
3.2.2	<i>N,N'-((sulfonilbis(4,1-fenileno))bis(1H-indole-1,5-diil))diacetamida (9)</i>	39
3.3	Síntese dos compostos com grupo aceitador Quinoxalina	39
3.3.1	<i>2,3-di(9H-carbazol-9-il)quinoxalina (11)</i>	40
3.3.2	<i>2,3-di(10H-fenoxazin-10-il)quinoxalina (12)</i>	41
3.3.3	Sumário da síntese da família de derivados de quinoxalina	41
3.4	Preparação de filmes em Zeonex®	42
3.5	Ressonância Magnética Nuclear de Protão, Carbono e Bidimensionais	43
3.5.1	<i>1-(4-((4-fluorofenil)sulfonil)fenil)-5-nitro-1H-indole (1)</i>	43
3.5.2	<i>9-(4-((4-(5-nitro-1H-indol-1-il)fenil)sulfonil)fenil)-9H-carbazole (2)</i>	44
3.5.3	<i>N-(1-(4-((4-(9H-carbazol-9-il)fenil)sulfonil)fenil)-1H-indol-5-il)acetamida(4)</i>	45
4	Discussão Fotoquímica e Fotofísica	46
4.1	Preâmbulo	47
4.2	<i>N-(1-(4-((4-(9H-carbazol-9-il)fenil)sulfonil)fenil)-1H-indol-5-il)acetamida(4)</i>	48
4.2.1	Solvatocromismo	48
4.2.2	Estabilidade fotoquímica	50
4.2.3	Tempos de vida, rendimento quântico e determinação de ΔE_{ST} em filme	51
4.2.4	Sensibilidade ao oxigênio	53

4.2.5	Estudos de agregação	54
4.3	9-9'(sulfonil)bis(4,2-fenileno))bis(9H-carbazole) (6)	57
4.3.1	Estudos de solvatocromismo	57
4.3.2	Estabilidade fotoquímica	58
4.3.3	Tempos de vida, rendimento quântico e determinação de ΔE_{ST}	60
4.3.4	Sensibilidade ao oxigénio	61
4.3.5	Estudos de agregação	61
4.4	1,3-di(9H-carbazol-9-il)quinoxalina (11)	65
4.4.1	Estudos de solvatocromismo	65
4.4.2	Estabilidade fotoquímica	66
4.4.3	Sensibilidade ao oxigénio	67
4.4.4	Tempos de vida de fluorescência, rendimentos quânticos e determinação de ΔE_{ST}	68
4.4.5	Determinação da concentração da formação de tripletos	69
4.4.6	Estudos de agregação - Absorção e Emissão	71
5	Conclusão	74
6	Perspetivas futuras	77
	Bibliografia	79
	Apêndices	
A	Apêndice 1	84
A.1	Síntese dos compostos com grupo aceitador difenilsulfóxido	85
A.1.1	9-(4-((4-fluorofenil)sulfonil)fenil)-9H-carbazole (5) e 9-9'(sulfonil)bis(4,2-fenileno))bis(9H-carbazole) (6)	85
A.1.2	1-(4-((4-fluorofenil)sulfonil)fenil)-5-nitro-1H-indole (1)	86
A.1.3	9-(4-((4-(5-nitro-1H-indole-1-il)fenil)sulfonil)fenil)-9H-carbazole (2)	90
A.1.4	1-(4-((4-(9H-carbazol-9-il)fenil)sulfonil)phenil)-1H-indol-5-amina (3)	94
A.1.5	N-(1-(4-((4-(9H-carbazol-9-il)fenil)sulfonil)fenil)-1H-indol-5-il)acetamida (4)	98
A.1.6	9-(4-((4-fluorofenil)sulfonil)fenil)-9H-carbazole (5)	102
A.1.7	9-9'(sulfonil)bis(4,2-fenileno))bis(9H-carbazole) (6)	105
A.1.8	1,1'-(sulfonilbis(4,1-fenileno))bis(5-nitro-1H-indole) (7)	109
A.1.9	1,1'-(sulfonilbis(4,1-fenileno))bis(1H-indol-5-amina) (8)	112
A.1.10	N,N'-((sulfonilbis(4,1-fenileno))bis(1H-indole-1,5-diil))diacetamida (9)	115
A.2	Síntese dos compostos com grupo aceitador quinoxalina	119
A.2.1	2,3-di(9H-carbazol-9-il)quinoxalina (11)	119
A.2.2	2,3-di(10H-fenoxazin-10-il)quinoxalina (12)	122
A.3	Fotoquímica e Fotofísica de (4)	124
A.3.1	Decaimentos de tempos de Vida	124

A.4 Fotoquímica e Fotofísica de (11)	124
A.4.1 Absorção	124
A.4.2 Decaimentos de tempos de Vida	124
A.4.3 Determinação de ΔE_{ST}	127
A.4.4 <i>Flash</i> -fotólise	127

Anexos

ÍNDICE DE FIGURAS

1.1	Contraste entre a ausência e a presença de cor: A) Anfíbio da espécie <i>Dendrobates azureus</i> , natural do Brasil: a cor azul é indicativa de que possui uma poderosa neurotoxina na sua pele; B) Semáforo verde indicando que é seguro avançar; C) Imagem celular através da qual é possível verificar a presença de compostos com AIE-TADF.	3
1.2	Simplificação e ilustração da aquisição de dados através da técnica de TRLI. PF- Fluorescência imediata e DF- Fluorescência retardada.	4
1.3	Exemplo de corpo não fluorescente - A) planeta Terra; e de corpo luminescente - B) um dos compostos sintetizados durante a tese.	5
1.4	Diagrama de <i>Jablonski</i>	6
1.5	Diagrama de <i>Jablonski</i> aplicado à fluorescência retardada: A) Tipo E - Compostos com TADF e B)	7
1.6	Relação entre os valores de ΔE_{ST} e as orbitais dos grupos aceitadores e doadores.	9
1.7	Sem efeito AIE - as moléculas de composto e o oxigénio no estado tripleto interagem impossibilitando a fluorescência retardada; Com efeito AIE - as moléculas do composto interagem entre si deixando de contactar com o oxigénio, possibilitando a fluorescência retardada.	9
1.8	Exemplificação dos diferentes fenómenos possíveis na fluorescência através da agregação: A) AIE (<i>Aggregation induced emission</i>); B) ACQ (<i>Aggregation Caused Quenching</i>) e C) AEE (<i>Aggregation Enhanced Emission</i>).	10
3.1	Resumo com a estruturas de literatura ((6), (9),(16), (17) e (18))	30
3.2	Resumo com as estruturas de literatura importantes derivadas de quinoxalina ((19), (20),(21) e (22)).	32
3.3	Compostos propostos a sintetizar na segunda parte da tese.	32
3.4	Esquema geral sintético dos compostos derivados da família do grupo difenil sulfóxido.	33
3.5	Via sintética A – Via do intermediário 9-(4-((4-fluorofenil)sulfonyl)fenil)-9H-carbazole (5)	34

3.6	TLC efetuada como o melhor sistema de solventes 9:1 DCM:PE. Legenda: C- carbazole; + - mistura entre pontos de aplicação à direita e à esquerda de +; MR- Mistura reacional; F- 4,4'-sulfonilbis(fluorobenzeno). Rf = 0.88 (composto mono-substituído) e Rf= 0.83 (composto di-substituído).	35
3.7	Via sintética B – Via do <i>intermediário 1-(4-((4-fluorofenil)sulfonil)fenil)-5-nitro-1H-indole(1)</i>	36
3.8	Via para a obtenção de <i>N,N'-((sulfonilbis(4,1-fenileno))bis(1H-indole-1,5-diil))diacetamida(9)</i>	39
3.9	Esquema da família de derivados de quinoxalina.	40
3.10	Exemplos de filmes de matriz polimérica de Zeonex® com os compostos adsorvidos submetidos a luz UV com um comprimento de onda de excitação de 366 nm.	42
3.11	Comparação entre espectros ¹ H RMN dos compostos (1), (2) e (4).	44
3.12	Comparação entre espectros ¹³ C RMN dos compostos (1), (2) e (4).	45
4.1	Conjunto de requisitos que apoiam a presença de um fenómeno de AIDF num composto.	47
4.2	Solavaticromismo de (4) - espectros de emissão nos solventes ciclohexano (Cx), tolueno (Tol), diclorometano (DCM), tetrahidrofurano (THF) e acetonitrilo (ACN) normalizados.	48
4.3	Relação entre o desvio de Stokes determinado em eV com os valores E _T (30) no composto (4) para os solventes ciclohexano (Cx), tolueno (Tol), diclorometano (DCM), tetrahidrofurano (THF) e acetonitrilo (ACN).	49
4.4	A) Solução de THF - célula de referência (esquerda); e célula com o composto (4) (direita); B) Espectro de absorção do composto (4) em THF antes e depois da irradiação a 445 nm; C) Máximo de emissão ao longo do tempo sob irradiação de 445 nm.	50
4.5	A) Filme de THF do composto (4) antes e depois de ser irradiada a um comprimento de onda de 338 nm; B) Máximo de emissão ao longo do tempo sob irradiação de 420 nm.	51
4.6	Espectros de fluorescência e fosforescência* adquiridos a 77 K com respetivas retas tangentes. A interseção das retas tangentes com o eixo xx permitiu a de determinação de ΔE _{ST} experimental de 0,37 eV. * - Delay de 0,30 ms; janela de 10; c.d.o de excitação de 338 nm.	52
4.7	Espectros de emissão do filme de (4) adsorvido numa matriz polimérica de Zeonex® - comparação entre a emissão do filme com e sem vácuo ao longo do tempo.	53
4.8	Espectros de absorção do composto (4) nas diferentes proporções de H ₂ O:THF (0:100, 50:50, 75:25 e 90:10). A) Comparação entre espectros adquiridos aos 0 min e e após 10 horas; B) Máximos de absorção do composto (4) nas diferentes proporções de H ₂ O:THF em função do tempo, em minutos.	54

4.9	Espetros de emissão (A) e emissão sob luz UV _{338nm} (B) do composto (4) nas diferentes proporções de H ₂ O:THF (0:100, 25:75, 50:50, 75:25, 90:10 e 95:5) - resultados indicativos da presença de AEE;	55
4.10	Estudos de solvatocromismo de (6) - espectros de emissão nos solventes ciclohexano (Cx), tolueno (Tol), diclorometano (DCM), tetrahidrofurano (THF) e acetonitrilo (ACN) normalizados para o máximo de intensidades.	57
4.11	Molécula (6) - Sistema com dois doadores idênticos (D-A-D); Molécula (4) - Sistema com dois doadores distintos (D-A-D')	58
4.12	Relação entre o desvio de <i>Stokes</i> determinado em eV e os valores ET(30) no composto (6) para os solventes ciclohexano (Ciclohexano (Cx)), tolueno (Tolueno (Tol)), diclorometano (Diclorometano (DCM)), tetrahidrofurano (THF) e acetonitrilo (Acetonitrilo (ACN)).	59
4.13	A) Espectro de absorção do composto (4) em THF antes e depois da irradiação; B) Máximo de emissão ao longo do tempo sob irradiação de 420 nm.	59
4.14	A) Espectro de emissão do composto (4) em THF antes e depois da irradiação; B) Máximo de emissão ao longo do tempo sob irradiação de 420 nm.	60
4.15	Espetros de fluorescência e fosforescência adquiridos a 77 K com respectivas retas tangentes. A interseção das retas tangentes com eixo o <i>xx</i> permitiu a determinação de ΔE_{ST} experimental de 0,4 eV. * - <i>Delay</i> de 0,05 ms; janela de 0,2; c.d.o de excitação de 338 nm.	61
4.16	Espetros de emissão do filme de (6) adsorvido numa matriz polimérica de Zeonex® - comparação entre a emissão do filme com e sem vácuo ao longo do tempo.	62
4.17	Espetros de absorção do composto (6) nas diferentes proporções de H ₂ O:THF (0:100, 50:50, 75:25 e 90:10). A) Comparação entre espectros adquiridos aos 0 min e após 10 horas; B) Máximos de absorção do composto (6) nas diferentes proporções de H ₂ O:THF em função do tempo em minutos.	62
4.18	Espetros de emissão (A) e emissão sob luz UV _{338nm} (B) do composto (6) nas diferentes proporções de H ₂ O:THF (0:100, 25:75, 50:50, 75:25, 90:10 e 95:5) - resultados indicativos da presença de AEE (cor Púrpura) e de ACQ (cor Azul-escuro);	64
4.19	Estudos de solvatocromismo de (11) - espectros de emissão nos solventes ciclohexano (Cx), tolueno (Tol), diclorometano (DCM), tetrahidrofurano (THF) e acetonitrilo (ACN) normalizados para o máximo de intensidades.	65
4.20	Estudos de solvatocromismo de (11) - espectros de emissão nos solventes ciclohexano (Cx), tolueno (Tol), diclorometano (DCM), tetrahidrofurano (THF) e acetonitrilo (ACN) normalizados para o máximo de intensidades.	66
4.21	A) Máximo emissão de (11) ao longo do tempo sob irradiação de 385 nm em THF; B) Máximo emissão de (11) ao longo do tempo sob irradiação de 385 nm em filme.	67

4.22	Espetros de emissão do filme de (11) adsorvido numa matriz polimérica de Zeonex® - comparação entre a emissão do filme com e sem vácuo ao longo do tempo - diminuição de luminescência indica a preseça de TADF.	67
4.23	Espetros de fluorescência e fosforescência adquiridos a 77 K com respectivas retas tangentes. A interseção das retas tangentes (linhas a tracejado vermelho e verde) com eixo <i>xx</i> permitiu a determinação de ΔE_{ST} experimental de 0,31 eV.	69
4.24	Espetros de transientes de (11) em acetonitrilo.	70
4.25	Sobreposição dos espetros do composto (11) de absorção ($S_0 \rightarrow S_1$) invertido no eixo <i>yy</i> e do espetro de transientes - região de ΔOD negativo.	71
4.26	Espetros de emissão (A) e emissão sob luz UV _{338nm} (B) do composto (4) nas diferentes proporções de H ₂ O:THF (0:100, 25:75, 50:50, 75:25, 90:10 e 95:5) - resultados indicativos da presença de AEE e ACQ;	72
6.1	Proposta de substituição do composto (4) e do composto (9) por análogos com o grupoacetamida metilado (assinalado a vermelho).	78
A.1	Comparação entre os espetros de ¹ H RMN de (6) e (5) puros com a o espetro que tem uma mistura de (5) e (6)	85
A.2	Espetro de ¹ H RMN da mistura entre (5) e (6) - frações molares de 0,86 de (6) e 0,14 de (5)	86
A.3	Mecanismo proposto para uma substituição eletrofilica aromática para obtenção do produto 1-(4-((4-fluorofenil)sulfonyl)fenil)-5-nitro-1H-indole (1)	86
A.4	Espetro de ¹ H RMN de 1-(4-((4-fluorofenil)sulfonyl)fenil)-5-nitro-1H-indole (1)	87
A.5	Espetro de ¹³ C RMN de 1-(4-((4-fluorofenil)sulfonyl)fenil)-5-nitro-1H-indole (1)	87
A.6	Espetro de COSY de 1-(4-((4-fluorofenil)sulfonyl)fenil)-5-nitro-1H-indole (1)	88
A.7	Espetro de HSQC de 1-(4-((4-fluorofenil)sulfonyl)fenil)-5-nitro-1H-indole (1)	88
A.8	Espetro de HMBC de 1-(4-((4-fluorofenil)sulfonyl)fenil)-5-nitro-1H-indole (1)	89
A.9	Espetro de ATR de 1-(4-((4-fluorofenil)sulfonyl)fenil)-5-nitro-1H-indole (1)	89
A.10	Mecanismo proposto para uma substituição eletrofilica aromática para obtenção do produto 9-(4-((4-(5-nitro-1H-indole-1-il)fenil)sulfonyl)fenil)-9H-carbazole (2)	90
A.11	Espetro de ¹ H RMN de 9-(4-((4-(5-nitro-1H-indole-1-il)fenil)sulfonyl)fenil)-9H-carbazole (2)	90
A.12	Espetro de ¹³ C RMN de 9-(4-((4-(5-nitro-1H-indole-1-il)fenil)sulfonyl)fenil)-9H-carbazole (2)	91
A.13	Espetro de COSY de 9-(4-((4-(5-nitro-1H-indole-1-il)fenil)sulfonyl)fenil)-9H-carbazole (2)	91
A.14	Espetro de HSQC de 9-(4-((4-(5-nitro-1H-indole-1-il)fenil)sulfonyl)fenil)-9H-carbazole (2)	92

A.15	Espetro de HMBC de 9-(4-((4-(5-nitro-1H-indole-1-il)fenil)sulfonil)fenil)-9H-carbazole (2).	92
A.16	Espetro de ATR de 9-(4-((4-(5-nitro-1H-indole-1-il)fenil)sulfonil)fenil)-9H-carbazole (2).	93
A.17	Espetro de ¹ H RMN de 1-(4-((4-(9H-carbazol-9-il)fenil)sulfonil)phenil)-1H-indol-5-amina (3).	94
A.18	Espetro de ¹³ C RMN de 1-(4-((4-(9H-carbazol-9-il)fenil)sulfonil)phenil)-1H-indol-5-amina (3).	94
A.19	Espetro de COSY de 1-(4-((4-(9H-carbazol-9-il)fenil)sulfonil)phenil)-1H-indol-5-amina (3).	95
A.20	Espetro de HSQC de 1-(4-((4-(9H-carbazol-9-il)fenil)sulfonil)phenil)-1H-indol-5-amina (3).	95
A.21	Espetro de HMBC de 1-(4-((4-(9H-carbazol-9-il)fenil)sulfonil)phenil)-1H-indol-5-amina (3).	96
A.22	Espetro de ATR de 1-(4-((4-(9H-carbazol-9-il)fenil)sulfonil)phenil)-1H-indol-5-amina (3).	97
A.23	Mecanismo proposto para obtenção do com posto N-(1-(4-((4-(9H-carbazol-9-il)fenil)sulfonil)fenil)-1H-indol-5-il)acetamida(4).	98
A.24	Espetro de ¹ H RMN de N-(1-(4-((4-(9H-carbazol-9-il)fenil)sulfonil)fenil)-1H-indol-5-il)acetamida(4).	98
A.25	Espetro de ¹³ C RMN de textitN-(1-(4-((4-(9H-carbazol-9-il)fenil)sulfonil)fenil)-1H-indol-5-il)acetamida(4).	99
A.26	Espetro de COSY de textitN-(1-(4-((4-(9H-carbazol-9-il)fenil)sulfonil)fenil)-1H-indol-5-il)acetamida(4).	99
A.27	Espetro de HSQC de textitN-(1-(4-((4-(9H-carbazol-9-il)fenil)sulfonil)fenil)-1H-indol-5-il)acetamida(4).	100
A.28	Espetro de HMBC de textitN-(1-(4-((4-(9H-carbazol-9-il)fenil)sulfonil)fenil)-1H-indol-5-il)acetamida(4).	100
A.29	Espetro de ATR de N-(1-(4-((4-(9H-carbazol-9-il)fenil)sulfonil)fenil)-1H-indol-5-il)acetamida(4).	101
A.30	Espetro de ¹ H de 9-(4-((4-fluorofenil)sulfonil)fenil)-9H-carbazole (5).	102
A.31	Espetro de ¹³ C de 9-(4-((4-fluorofenil)sulfonil)fenil)-9H-carbazole (5).	103
A.32	Espetro de COSY de 9-(4-((4-fluorofenil)sulfonil)fenil)-9H-carbazole (5).	103
A.33	Espetro de HSQC de 9-(4-((4-fluorofenil)sulfonil)fenil)-9H-carbazole (5).	104
A.34	Espetro de HMBC 9-(4-((4-fluorofenil)sulfonil)fenil)-9H-carbazole (5).	104
A.35	Espetro de ¹ H de 9-9'(sulfonil)bis(4,2-fenileno))bis(9H-carbazole) (6).	105
A.36	Espetro de ¹³ C de 9-9'(sulfonil)bis(4,2-fenileno))bis(9H-carbazole) (6).	106
A.37	Espetro de COSY de 9-9'(sulfonil)bis(4,2-fenileno))bis(9H-carbazole) (6).	106
A.38	Espetro de HSQC de 9-9'(sulfonil)bis(4,2-fenileno))bis(9H-carbazole) (6).	107
A.39	Espetro de HMBC de 9-9'(sulfonil)bis(4,2-fenileno))bis(9H-carbazole) (6).	107
A.40	Espetro de ¹ H 9-9'(sulfonil)bis(4,2-fenileno))bis(9H-carbazole) (6).	108

A.41	Espetro de ¹ H RMN de 1,1'-(sulfonilbis(4,1-fenileno))bis(5-nitro-1H-indole) (7).	109
A.42	Espetro de ¹³ C RMN de 1,1'-(sulfonilbis(4,1-fenileno))bis(5-nitro-1H-indole) (7).	109
A.43	Espetro de COSY de 1,1'-(sulfonilbis(4,1-fenileno))bis(5-nitro-1H-indole) (7).	110
A.44	Espetro de HSQC de 1,1'-(sulfonilbis(4,1-fenileno))bis(5-nitro-1H-indole) (7).	110
A.45	Espetro de HMBC de 1,1'-(sulfonilbis(4,1-fenileno))bis(5-nitro-1H-indole) (7).	111
A.46	Espetro de ATR de 1,1'-(sulfonilbis(4,1-fenileno))bis(5-nitro-1H-indole) (7).	111
A.47	Espetro de ¹ H RMN de 1,1'-(sulfonilbis(4,1-fenileno))bis(1H-indol-5-amina) (8).	112
A.48	Espetro de ¹³ C RMN de 1,1'-(sulfonilbis(4,1-fenileno))bis(1H-indol-5-amina) (8).	113
A.49	Espetro de COSY de 1,1'-(sulfonilbis(4,1-fenileno))bis(1H-indol-5-amina) (8).	113
A.50	Espetro de HSQC de 1,1'-(sulfonilbis(4,1-fenileno))bis(1H-indol-5-amina) (8).	114
A.51	Espetro de HMBC de 1,1'-(sulfonilbis(4,1-fenileno))bis(1H-indol-5-amina) (8).	114
A.52	Espetro de ¹ H RMN de N,N'-((sulfonilbis(4,1-fenileno))bis(1H-indole-1,5-diil))diacetamida (9).	115
A.53	Espetro de ¹³ C RMN de N,N'-((sulfonilbis(4,1-fenileno))bis(1H-indole-1,5-diil))diacetamida (9).	116
A.54	Espetro de COSY de N,N'-((sulfonilbis(4,1-fenileno))bis(1H-indole-1,5-diil))diacetamida (9).	116
A.55	Espetro de HSQC de N,N'-((sulfonilbis(4,1-fenileno))bis(1H-indole-1,5-diil))diacetamida (9).	117
A.56	Espetro de HMBC de N,N'-((sulfonilbis(4,1-fenileno))bis(1H-indole-1,5-diil))diacetamida (9).	117
A.57	Espetro de ATR de N,N'-((sulfonilbis(4,1-fenileno))bis(1H-indole-1,5-diil))diacetamida (9).	118
A.58	Espetro de ¹ H RMN de 2,3-di(9H-carbazol-9-il)quinoxalina (11).	119
A.59	Espetro de ¹³ C RMN de 2,3-di(9H-carbazol-9-il)quinoxalina (11).	119
A.60	Espetro de COSY de 2,3-di(9H-carbazol-9-il)quinoxalina (11).	120
A.61	Espetro de HSQC de 2,3-di(9H-carbazol-9-il)quinoxalina (11).	121
A.62	Espetro de HMBC de 2,3-di(9H-carbazol-9-il)quinoxalina (11).	121
A.63	Espetro de ¹ H RMN de 2,3-di(10H-fenoxazin-10-il)quinoxalina	122
A.64	Espetro de ¹³ C RMN de 2,3-di(10H-fenoxazin-10-il)quinoxalina	122
A.65	Espetro de COSY de 2,3-di(10H-fenoxazin-10-il)quinoxalina	123
A.66	Espetro de HSQC de 2,3-di(10H-fenoxazin-10-il)quinoxalina	123
A.67	Espetro de HMBC de 2,3-di(10H-fenoxazin-10-il)quinoxalina	124
A.68	Decaimentos de tempo de vida para o composto (4) a 77 K.	124
A.69	Espetros de absorção do composto (11) em diferentes solventes.	125
A.70	Decaimentos dos solventes ciclohexano, tolueno, tetrahydrofurano, diclorometano e acetonitrilo adquiridos por SPC - Fluorescência imediata.	125
A.71	Dacaimentos da fluorescência imediata no filme de zeonex de (11) adquiridos no SPC.	126

A.72	Dacaimentos da retardada no filme de zeonex de (11) adquiridos no SPC. .	126
A.73	Sobreposição do espectro de emissão a temperatura ambiente e do espectro a 77 K - os espectros encontram-se normalizados para o máximo de 460 nm (c.d.o de excitação de 380 nm).	127
A.74	Decaimento do composto benzofenona como padrão (solução em etanol com ϵ_{350} de $6500 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$, ΔOD de 0,14 e Φ_T de 1).	128

ÍNDICE DE TABELAS

1.1	Resumo de valores de energias de orbitais HOMO e LUMO de compostos importantes ao longo desta tese.	12
3.1	Simplificação dos ensaios efetuados. * (parâmetros efetuados entre a adição de TEA e o Cloreto de Acilo);	38
4.1	Tabela resumo de comprimentos de onda máximos de absorção, emissão, desvios de <i>Stokes</i> e rendimentos quânticos de fluorescência imediata (PF).	49
4.2	Tempos de luminescência a temperatura ambiente e a 77 K - adquiridos com lâmpada pulsada.	52
4.3	Tabela resumo de comprimentos de onda máximos de absorção, emissão, desvios de <i>Stokes</i> e rendimentos quânticos fluorescência imediata (PF).	57
4.4	Tabela resumo de comprimentos de onda máximos de absorção, emissão e desvios de <i>Stokes</i> . Os espectros de absorção estão disponibilizados no anexo A.69.	65
4.5	Valores obtidos experimentalmente de (11) em que τ corresponde ao tempo de vida em nanossegundos, $\tau(\%)$ à amplitude, Φ_{PF} ao rendimento quântico determinado pelo método relativo. Os decaimentos estão apresentados no Anexo A.70.	68
4.6	Valores obtidos experimentalmente de (11) em que τ corresponde ao tempo de vida em nanossegundos, $\tau(\%)$ à amplitude, Φ_{PF} ao rendimento quântico determinado pelo método absoluto. Os decaimentos de Fluorescência imediata (PF) estão disponibilizados no Anexo A.71 e para Fluorescência retardada no Anexo A.72.	68
4.7	Valores obtidos experimentalmente de (11) em que ΔOD corresponde à amplitude do decaimento de (11) a 400 nm, ϵ_s ao coeficiente de extinção molar, [T] ao rendimento de formação de tripletos e Φ_{PF} ao rendimento quântico de tripletos.	72

SIGLAS

ACN	Acetonitrilo xvii , 59
AEE	<i>Aggregation Enhanced Emission</i> 75
AIDF	<i>Aggregation Induced Delayed Fluorescence</i> 4
AIE	<i>Aggregation Induced Emission</i> xi , 9
AIE-TADF	<i>Aggregation induced emission - Thermally activated delayed fluorescence</i> 2
COSY	<i>homonuclear CORrelation SpectroscopY</i> 43 , 45
Cx	Ciclohexano xvii , 59
DCM	Diclorometano xvii , 17 , 59
DF	<i>Delayed Fluorescence</i> 4
DFT	<i>Density-functional theory</i> 60
DMF	Dimetilformamida 17
HMBC	<i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i> 45
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> 8
HSQC	<i>Heteronuclear Single Quantum Coherence</i> 45
ISC	<i>InterSystem Crossing</i> 6
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> 6
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> 8
OLEDs	<i>Organic Light Emitting Diodes</i> 2
PE	Éter de petróleo 17
PF	<i>Prompt Fluorescence</i> 4
RISC	<i>Reverse Intersystem Crossing</i> 6
RMN	Ressonância Magnética Nuclear 16

SPC	<i>Single Photon Counting</i> 17
TADF	<i>Thermally Activated Delayed Fluorescence</i> 7
TEA	Trietilamina 19
THF	Tetrahidrofurano 27
Tol	Tolueno xvii, 59
TRLI	<i>Time-Resolved Luminescence Imaging</i> 3
TTA	<i>Triplet-triplet annihilation</i> 7

SÍMBOLOS

A	Absorção 26
d	Dupleto 17
dd	Dubleto de dupletos 17
δ	Desvio em ppm 17
ε_{T_A}	Coefficiente de extinção molar da amostra 27
ε_{T_p}	Coefficiente de extinção molar do padrão 27
ΔOD_{TP}	o valor de ΔOD negativo correspondente à formação de tripletos do padrão 27
ΔOD_{TA}	o valor de ΔOD positivo correspondente à formação de tripletos da amostra 27
ΔOD	variação da densidade óptica de absorção 27
ΔE_{ST}	Diferença de energias entre o estado T_1 e S_1 (eV) 7
E_b	Área do espectro de emissão da amostra a 90° 26
E_c	Área do espectro de emissão da amostra a 0° 26
ε_{S_A}	Coefficiente de extinção molar do padrão do estado singuleto 27
η	Rendimento (%) 17
I	Intensidade de Luminescência 26
J	Constante de acomplamento (Hz) 17
k_b	Constante de Boltzmann 8
k_r	Constante radiativa 11
k_{RISC}	Constante radiativa de RISC 8
L_a	Área do espectro de excitação com o porta amostras vazio 26
λ_{abs}	Comprimento de onda máximo de absorção (nm) 49
λ_{emi}	Comprimento de onda máximo de emissão (nm) 49
λ_{exc}	Comprimento de onda de excitação (nm) 16
L_b	Área do espectro de luz de excitação com a amostra a 90° 26
L_c	Área do espectro de luz de excitação com a amostra a 0° 26

SÍMBOLOS

m	Multipleteo 17
n	Índice de refração 26
Φ	Rendimento quântico 26
Φ_{DF}	Rendimento quântico de fluorescência retardada (%) 68
Φ_{PF}	Rendimento quântico de fluorescência imediata (%) 49
Φ_{TA}	Rendimento quântico de formação de tripleto da amostra 27
Φ_{Tp}	Rendimento quântico de formação de tripleto do padrão 27
Φ_{ref}	Rendimento quântico de referência 26
s	Singuleto 20
S_0	Estado fundamental 5
S_1	Primeiro estado excitado singuleto 5
t	Tripleto 24
T	Temperatura 8
T_1	Primeiro estado excitado tripleto 6
td	Tripleto de dupletos 18
Φ_{DF}	Rendimento quântico da fluorescência retardada 51
Φ_{PF}	Rendimento quântico da fluorescência imediata 51
τ	Tempo de vida xxii, 68
$\tau(\%)$	Amplitude do tempo de vida em porcentagem xxii, 68
$[T]$	Concentração de estados tripleto 27

CAPÍTULO



INTRODUÇÃO

"Information is not knowledge. The only source of knowledge is experience. You need experience to gain wisdom."

- Albert Einstein

1.1 Da cor à luz, da experiência à sabedoria, da evolução à Química ...

Desde os primórdios da sua existência que o Homem produz conhecimento e o transmite de geração em geração a fim de garantir a sua existência e a continuação da espécie.

Uma das maneiras que o Homem encontrou para associar o perigo ao desconhecido foi através da cor. Desta forma, a cor é importante na vida porque está associada a informação, que através da experiência, é convertida em conhecimento. Por exemplo, enquanto ser omnívoro, na busca por alimento, os frutos, bagas e plantas de cores vivas eram ignorados e, por outro lado, os anfíbios/répteis de cores vivas eram evitados por serem espécies potencialmente perigosas. Tudo isto porque, através da experiência, o Homem sabia que a cor estava relacionada com a existência de um veneno que poderia ser fatal (Figura 1.1 A)).

Na atualidade também é possível verificar a importância da cor. Um simples exemplo disso é a existência de semáforos que, através de um sistema de cores, promovem a segurança e o bem-estar quer de condutores quer de peões (Figura 1.1 B)).

Desta forma a cor tem, desde sempre, um papel fundamental na vida do homem. No entanto, com a evolução do conhecimento existe a evolução da civilização e, por isso, também foi possível estender a importância da cor a outros domínios, sendo um deles a química.

Na química a cor tem um papel fundamental desde o seu início. Um exemplo desta importância é o facto de a cor ter sido frequentemente utilizada para verificar o sucesso de uma reação química dado que os recursos tecnológicos eram escassos. Para além do controlo de reações, a cor também era utilizada para determinar, de uma forma qualitativa, o pH de um meio aquoso através de indicadores de pH, tais como a fenolftaleína e o azul de tornassol.

Em pleno século XXI, com o avanço da tecnologia, o fenómeno da existência da cor pode ser estudado de diversas maneiras. Desta forma, dar-se-á destaque aos compostos que têm a capacidade de emitir luz através de fluorescência.

Alguns exemplos dessas moléculas são os compostos orgânicos luminescentes que, para além da característica da cor, também revelam facilidade na manipulação da intensidade e do tempo de vida da emissão. Desta forma, têm atraído inúmeros cientistas para aplicações em eletroluminescência, lasers orgânicos, sensores e sondas luminescentes para bioimagem [1]. Com estas aplicações em mente, os cientistas visam estudar, por exemplo, no campo da saúde, os mecanismos de sistemas biológicos ainda desconhecidos e, no campo ambiental, a produção de *Organic Light Emitting Diodes* (OLEDs) mais eficientes com o intuito de melhorar a qualidade de vida do Homem e reduzir a pegada ecológica.

Pelas razões apresentadas, a motivação que me leva a desenvolver este tema ao longo da tese é a busca por mais conhecimento sobre compostos com *Aggregation induced emission - Thermally activated delayed fluorescence* (AIE-TADF) - como desenhar, sintetizar e

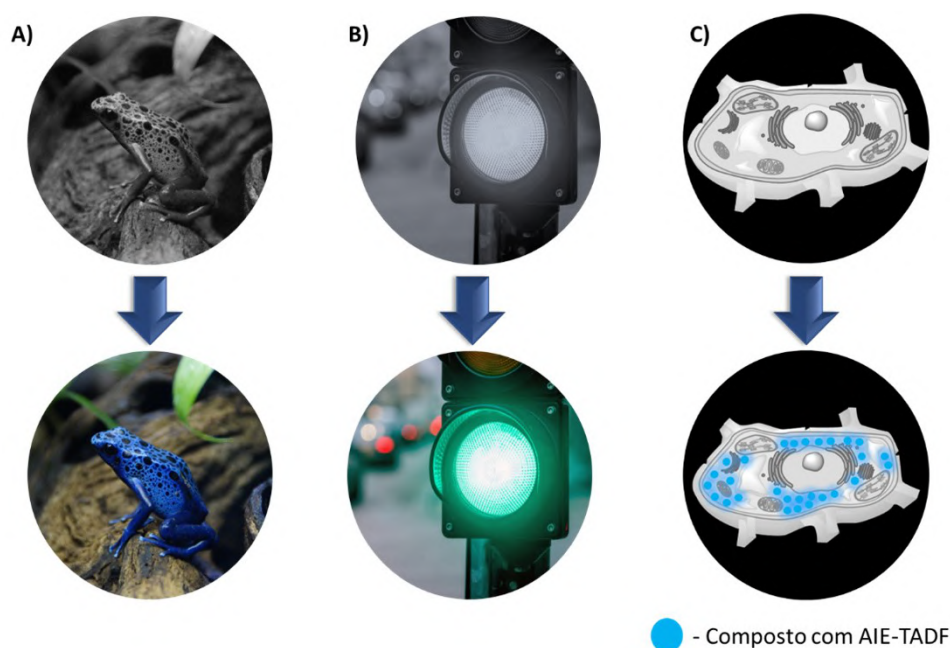


Figura 1.1: Contraste entre a ausência e a presença de cor: **A)** Anfíbio da espécie *Dendrobates azureus*, natural do Brasil: a cor azul é indicativa de que possui uma poderosa neurotoxina na sua pele; **B)** Semáforo verde indicando que é seguro avançar; **C)** Imagem celular através da qual é possível verificar a presença de compostos com AIE-TADF.

caracterizar moléculas - cuja principal aplicação seja bioimagem (Figura 1.1 C)) [1].

Desta forma, entre as demais aplicações destes compostos, destacam-se o mapeamento celular e o *target* a organelos. Esta informação é preponderante para a monitorização e quantificação do comportamento celular através da espectroscopia de *Time-Resolved Luminescence Imaging (Time-Resolved Luminescence Imaging (TRLI))* [1].

Ao longo desta introdução, todos os tópicos de espectroscopia e de desenho de estruturas moleculares serão abordados para que exista uma melhor compreensão destes compostos e das suas potencialidades.

1.2 *Time-Resolved Luminescence Imaging (TRLI)*

A microscopia de fluorescência convencional permite estudar compostos com tempos de vida na ordem dos nanossegundos. Atualmente é possível fazer uma extensão da microscopia de fluorescência aplicando um domínio de resolução temporal - *Time-Resolved Luminescence Imaging (TRLI)* [2].

A técnica de TRLI permite o registo de espectros de emissão com diferentes tempos de vida, após um pulso de excitação. Desta forma, não só é possível distinguir tempos de vida longos de curtos, como também é possível distingui-los do ruído de fundo (fluorescências imediatas não desejadas e o *scattering* de luz) [3] [4].(1.2)

Esta técnica tem um grande impacto positivo na área de bioimagem uma vez que permite efetuar/seguir imunoenaios, seguir atividades enzimáticas e, entre outros exemplos,

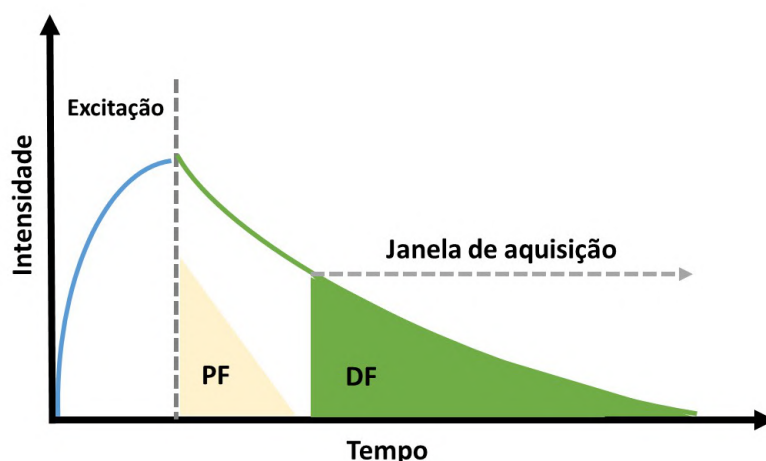


Figura 1.2: Simplificação e ilustração da aquisição de dados através da técnica de TRLI. PF- Fluorescência imediata e DF- Fluorescência retardada.

a imagem celular - à qual se dará destaque neste trabalho [1].

Atualmente ainda é um grande desafio aplicar compostos com fluorescência retardada (*Delayed Fluorescence* (DF)) em imagem celular, utilizando a técnica de TRLI devido à sua alta sensibilidade num meio celular (por exemplo *quenching* da luminescência na presença de oxigênio tripleto) [5].

Neste sentido, os compostos *Aggregation Induced Delayed Fluorescence* (AIDF) (*aggregation induced delayed fluorescence*) surgem como moléculas promissoras para aplicações em imagem celular, utilizando TRLI porque têm um tempo de vida longo e a agregação entre estas moléculas permite a não supressão do *quenching* da luminescência quando existe uma interação entre esta com oxigênio no estado tripleto [5]. Um exemplo notável da importância da interligação entre a técnica de TRLI e o uso de compostos com AIDF é a possibilidade de estudar células vivas [6] [7].

1.3 Fluorescência

A fluorescência é, de um modo geral, a luminescência que decorre da relaxação de um estado singuleto, após a irradiação eletromagnética de uma substância, para o estado fundamental [8] [9]. Na Figura 1.3 encontram-se representados exemplos de um corpo fluorescente e de um não fluorescente.

No âmbito deste trabalho, destacam-se dois tipos de fluorescência: a fluorescência imediata (*Prompt Fluorescence* (PF) - do inglês *Prompt Fluorescence*) e a fluorescência retardada (DF - do inglês *Delayed Fluorescence*). A fluorescência imediata é um processo de emissão espontânea indistinguível depois do término da radiação de excitação de um fóton [8]. É sabido que esta espectroscopia é frequentemente utilizada porque permite uma fácil deteção, com elevada resolução espacial e alta sensibilidade, não sendo evasiva ou destrutiva [10].

No entanto, uma das principais desvantagens da fluorescência imediata é o curto tempo de vida (na ordem dos nanossegundos) que leva a que haja uma limitação na detecção destas espécies devido à razão sinal/ruído em amostras com diversas fluorescências. Uma das maneiras para solucionar este problema é o aumento do tempo de vida da emissão através de fluorescência retardada (Ver secção 1.3.2) [11].

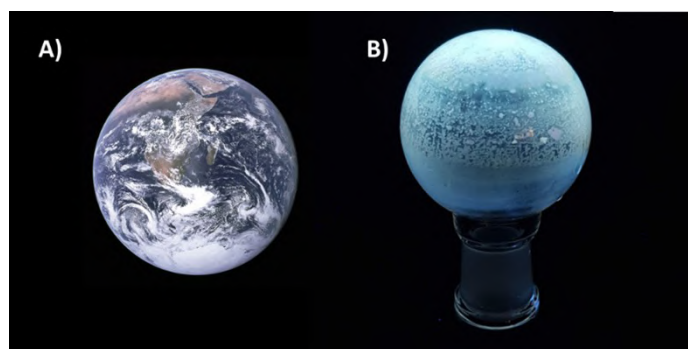


Figura 1.3: Exemplo de corpo não fluorescente - A) planeta Terra; e de corpo luminescente - B) um dos compostos sintetizados durante a tese.

1.3.1 Dinâmicas entre estados eletrônicos

As dinâmicas entre os diferentes estados eletrônicos podem ser representadas através de um diagrama de *Jablonski* (Figura 1.4). Os estados eletrônicos traduzem as várias energias que uma molécula pode adotar quando absorve e emite fotões, sendo que, cada estado eletrónico tem vários estados vibracionais de diferentes energias. Quando uma molécula absorve um fotão, passa de um estado fundamental S_0 para um estado excitado S_1 . No entanto, esta transição dá-se, segundo o princípio de *Franck-Condon* [12], na vertical; desta forma, o fotão pode ir primeiramente para um estado vibracional dentro do estado S_1 e por conversão interna decair até ao nível vibracional de menor energia do estado eletrónico S_1 .

Após a absorção, uma molécula pode libertar energia através de diversos mecanismos. Um desses mecanismos é o processo de decaimento não radiativo - a molécula perde energia através de conversão interna, relaxação vibracional e cruzamentos intersistemas - sem emissão de luz. Outro mecanismo é o decaimento radiativo que pode ser dividido em fluorescência e fosforescência, sendo a principal diferença o tempo de vida - com emissão de luz [8]. As transições entre estados apresentados no diagrama de *Jablonski* estão de acordo com a teoria de mecânica quântica. Desta forma, existem transições proibidas e permitidas que estão de acordo com regras de seleção consoante a multiplicidade de *Spin* do sistema (Princípio de exclusão de *Pauli*) e a paridade entre orbitais (regras de seleção de *La Porte*) [8].

Este factos estão diretamente interligados com o tempo de vida. A fluorescência é o processo cuja emissão de um fotão implica a passagem da molécula do estado S_1 para

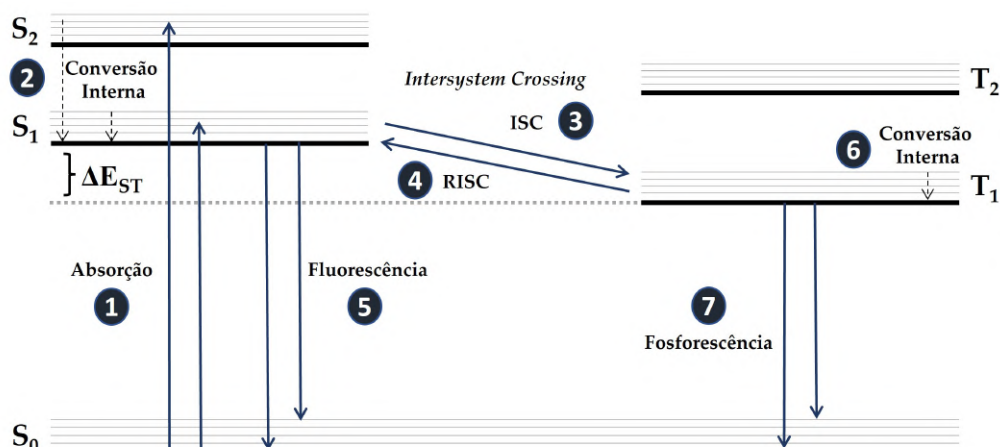


Figura 1.4: Diagrama de Jablonski.

S_0 . Sendo que estes estados eletrônicos têm a mesma multiplicidade de *Spin*, a transição é permitida transformando o processo num acontecimento rápido e favorável com um tempo de vida curto na ordem dos nanossegundos [8].

A fosforescência é o decaimento entre os estados T_1 e S_0 , sendo que T_1 é facilmente afetado pelo ambiente em que a molécula se encontra, já que os eletrões estão desemparelhados. Por isso, T_1 é suscetível a factores externos que promovem a recombinação dos *spins*. Dado que estes estados eletrônicos têm sistemas de *Spin* diferentes, e que tem de existir uma reconversão destes para que exista decaimento, o seu tempo de vida passa a ser longo podendo ir dos microssegundos aos milissegundos. É importante referir que nunca existe uma transição direta entre S_0 e T_1 , já que primeiramente é sempre formado um estado S_1 [8].

1.3.2 Fluorescência Retardada

Como mencionado anteriormente, uma das características da fluorescência é o seu tempo de vida curto. No entanto, em algumas moléculas em que as energias de S_1 e T_1 são próximas, poderá ocorrer um outro processo com um tempo de vida maior - fluorescência retardada.

Fluorescência retardada é, essencialmente, o processo no qual um fóton absorvido passa para o estado S_1 ; de seguida, passa para o estado T_1 através do processo *InterSystem Crossing* (ISC); através dum factor externo, o processo *Reverse Intersystem Crossing* (RISC) é ativado fazendo com que o estado S_1 volte a ser populado; por fim, dá-se o decaimento do fóton entre S_1 e S_0 resultando num aumento do tempo de vida da fluorescência. Desta forma, para que exista uma maior probabilidade de existir RISC (*Reverse InterSystem Crossing*), a energia entre T_1 e S_1 deve ser inferior a 0,5 eV [13].

De acordo com a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) existem três tipos de fluorescência retardada [9]. O primeiro tipo é a fluorescência retardada do tipo E [14]. Figura 1.4 A). Neste caso, o processo de RISC é favorecido através de uma

ativação térmica (compostos com *Thermally Activated Delayed Fluorescence* - *Thermally Activated Delayed Fluorescence* (TADF)). Ou seja, o fornecimento de temperatura permite compensar a barreira energética de ΔE_{ST} favorecendo a população do estado S_1 a partir de T_1 . A eficiência quântica interna de RISC é perto de 100% existindo pouca probabilidade da DF do tipo E ser contaminada com fosforescência [15].

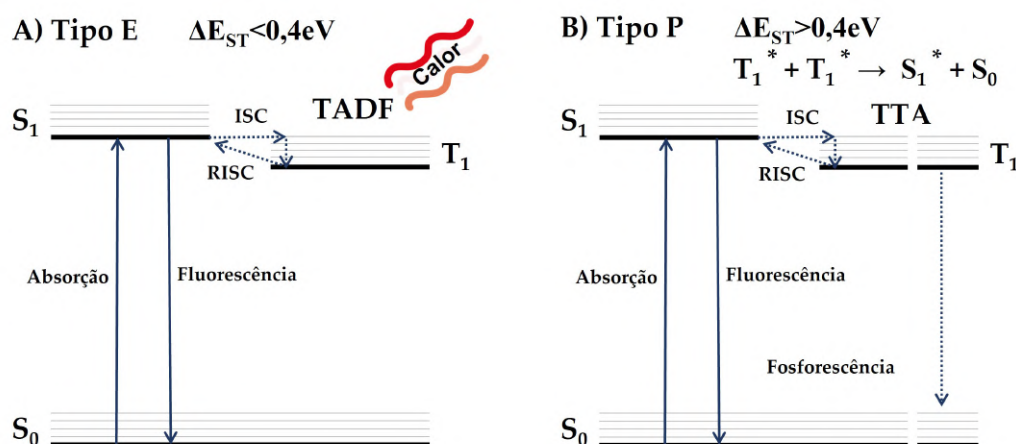


Figura 1.5: Diagrama de *Jablonski* aplicado à fluorescência retardada: A) Tipo E - Compostos com TADF e B)

Tipo P - Processo em que existe TTA [15].

O segundo tipo é a fluorescência retardada do tipo P (Figura 1.4 B))[16]. Ao contrário do tipo E, em que o processo ocorre em moléculas individualmente, neste caso é necessário uma colisão inter-molecular no estado tripleto (*triplet-triplet annihilation* - *Triplet-triplet annihilation* (TTA)) para originar uma molécula no estado S_1 . Este processo tem uma taxa eficiência quântica interna (RISC) entre 20% a 50%, existindo uma maior probabilidade de contaminação de fosforescência [15].

A terceira, e última fluorescência retardada apresentada, é a população do estado S_1 através de T_1 pela recombinação de iões radicalares e elétrons e/ou por recombinação de iões radicalares de cargas opostas [17].

1.4 Compostos com TADF [18]

O fenómeno de TADF em moléculas orgânicas, fulerenos e complexos organometálicos foi descoberto no início dos anos 60, sendo que a primeira molécula orgânica a ser reportada foi a eosina, em 1961 [14].

Desde que o processo foi descoberto, inúmeros mecanismos foram propostos para explicar o fenómeno de fluorescência retardada. No entanto, nenhum permitiu estabelecer uma regra quanto à estrutura química que uma molécula deve ter a fim de exibir TADF e/ou aumentar a sua eficiência nesse processo. Dado que nenhuma aplicação lhe era diretamente atribuída, o mecanismo de TADF foi visto simplesmente como um fenómeno

fotofísico interessante até que em 2009 Adachi *et al.* viriam a mudar todo esse conceito [19].

No mundo dos OLEDs (*organic light-emitting diodes*) a maior dificuldade apresentada é a obtenção de altos rendimentos de eficiência. Isto porque, através de uma excitação elétrica, apenas 25% dos fótons estão no estado singuleto e 75% no estado tripleto. Desta forma, apenas 25% dos fótons são emitidos sob forma de luz (fluorescência) enquanto os restantes 75% são convertidos sob a forma de calor. Com este problema em mente, Adachi *et al* [19], perceberam que compostos com TADF poderiam ser utilizados para aumentar a eficiência ao colher tanto os fótons do estado singuleto como os do estado tripleto (a recolha de fótons aumenta potencialmente de 25% para 100%).

Em 2012, Adachi *et al* [20] reportaram uma molécula orgânica com TADF para aplicação em OLEDs com 86,6% de RISC, aumentando a eficiência quântica externa para 5,6%, algo que seria impossível se só 25% dos fótons fossem emitidos sob forma de luz. Para além deste feito, referiram que, para se obter uma molécula eficiente no mecanismo TADF, é necessária uma redução da sobreposição das orbitais *Highest Occupied Molecular Orbital* (HOMO) e *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* (LUMO) e que o fornecimento de temperatura pode induzir uma diminuição de ΔE_{ST} . O desenho de moléculas com características para potenciar a TADF será abordado no capítulo 1.4.2.

É necessário referir que são vários os motivos apontados para o favorecimento de compostos orgânicos ao invés de compostos organometálicos. Alguns deles dizem respeito à sua síntese: facilidade de manipulação de estruturas, baixo custo e baixa toxicidade. Um outro motivo que tem bastante peso é o facto de os metais possuírem mais orbitais que os outros elementos, facilitando o aparecimento de fosforescência, processo que não é desejado para o âmbito desta tese [21].

Sumarizando, os aspetos mais importantes para se obter um composto com TADF são a existência de: um baixo valor de ΔE_{ST} (energia entre o estado S_1 e T_1) e um elevado valor de k_r (velocidade da constante radiativa) entre S_1 e S_0 . No entanto, como é impossível obter a coexistência de ambos, há que fazer um compromisso entre estes valores [20].

Relacionado com um baixo valor de ΔE_{ST} está um elevado RISC, sensível à temperatura. A relação entre a temperatura e a constante de velocidade de RISC [22] pode ser mostrada através da equação 1.1:

$$k_{RISC} \propto e^{\frac{\Delta E_{ST}}{k_B T}} \quad (1.1)$$

onde k_b é a constante de Boltzmann e T a temperatura. Uma abordagem para se obter um valor de ΔE_{ST} baixo é fazendo, numa estrutura molecular, uma separação entre densidades eletrónicas (orbitais de fronteira) através da torsão dos ângulos diédricos entre grupos doadores e aceitadores (Figura 1.6.)

Atualmente, e com a crescente investigação em compostos com TADF, algumas características, tais como a emissão dupla (*Dual emission*), emissão no estado agregado entre outros, têm vindo a destacar-se [23] [24].

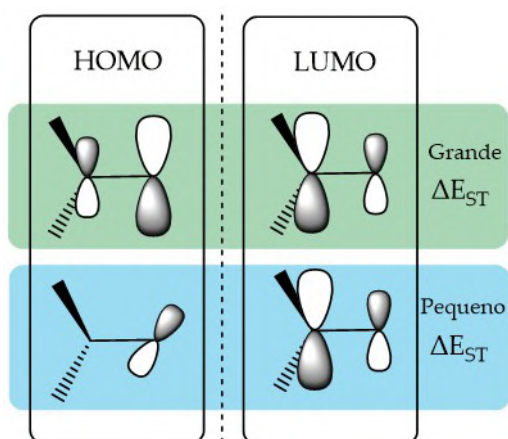


Figura 1.6: Relação entre os valores de ΔE_{ST} e as orbitais dos grupos aceitadores e doadores.

1.4.1 AIE (Aggregation Induced Emission)

Os compostos com TADF apresentam uma elevada sensibilidade ao meio em que se encontram e, portanto, são promissores para serem utilizados como sensores e sondas fluorescentes. No entanto, estes costumam ter uma baixa solubilidade em meio aquoso, baixa biocompatibilidade e uma pobre eficiência num meio polar, factores que têm de ser ultrapassados para atingir esse fim. Desta forma, com base no objetivo a que nos propomos para o trabalho em questão, é necessário escolher os requisitos a desenvolver. Neste caso, pretender-se-á utilizar a sensibilidade destes compostos ao meio envolvente para ter uma melhor resolução de imagem devido ao aumento do tempo de vida de luminescência num meio celular. O tempo de vida da luminescência é o ponto-chave porque permite reduzir a razão entre sinal/ruído favorecendo [4], desta forma, a resolução de imagem.

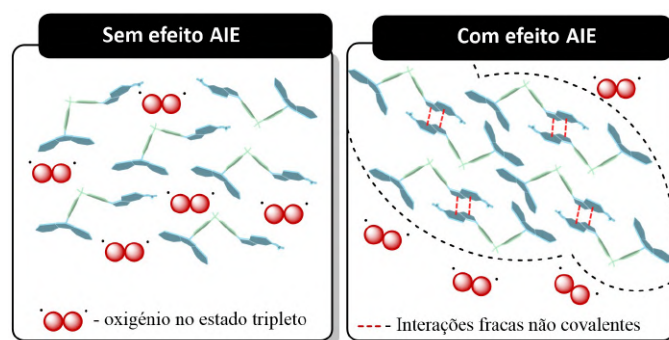


Figura 1.7: Sem efeito AIE - as moléculas de composto e o oxigénio no estado tripleto interagem impossibilitando a fluorescência retardada; Com efeito AIE - as moléculas do composto interagem entre si deixando de contactar com o oxigénio, possibilitando a fluorescência retardada.

No entanto, sabe-se que a sensibilidade ao oxigénio é um problema porque impede a obtenção de fluorescências com longos tempos de vida. Essencialmente, a sensibilidade

ao oxigênio nestes compostos deve-se à interação do oxigênio no estado tripleto com o estado tripleto da molécula com TADF, ocorrendo a supressão de RISC. Neste caso, a sensibilidade ao oxigênio é um problema que pode ser resolvido através de estados agregados, aliando o fenômeno de DF ao de AIE dando origem ao termo AIDF (Aggregation Induced Delayed Fluorescence) (Figura 1.7) [25].

AIE (emissão induzida pela agregação) é o fenômeno através do qual um agregado molecular produz uma emissão de luz que não existe no monómero molecular [26]. Neste processo de agregação, existem interações $\pi - \pi$ fracas e/ou pontes de hidrogênio que, para além de impedirem o processo de TTA, protegem as moléculas das interações com solventes que poderiam conduzir ao decaimento não radiativo do estado excitado [27].

O processo de ACQ (*Aggregation Caused Quenching*) [28] é causado pelo efeito de hidrofobicidade de uma molécula face ao meio onde se encontra. Muitas das vezes estas interações não covalentes induzem uma agregação que se pode traduzir na precipitação do composto. Neste fenômeno são ativados caminhos não radiativos, causando o desaparecimento da fluorescência.

Um outro fenômeno possível de ocorrer é o AEE (*Aggregation Enhanced Emission*) [29]. Neste caso, os agregados produzem uma emissão semelhante à do monómero molecular, mas com maior intensidade. A Figura 1.8 resume os três fenômenos.

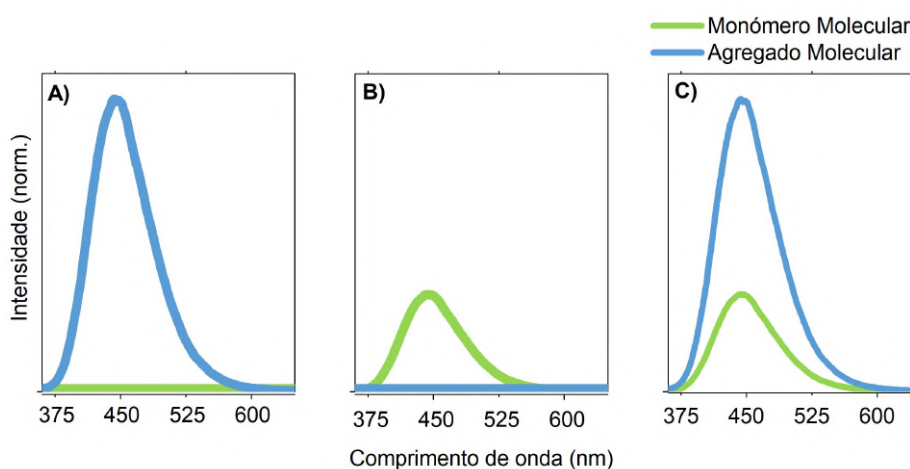


Figura 1.8: Exemplificação dos diferentes fenômenos possíveis na fluorescência através da agregação: **A)** AIE (*Aggregation induced emission*); **B)** ACQ (*Aggregation Caused Quenching*) e **C)** AEE (*Aggregation Enhanced Emission*).

1.4.2 Desenho de moléculas com AIDF

Atualmente não é possível desenhar uma molécula com a certeza de que exibirá AIDF. No entanto, é possível ter alguns aspetos em conta para este processo seja favorecido.

Tal como mencionado anteriormente, o principal fator a ter em conta é o compromisso entre k_r e ΔE_{ST} , que devem ter, respetivamente, o maior e menor valores possíveis.

Primeiramente, para existir fluorescência é necessário termos sistemas aromáticos na estrutura molecular. Uma típica molécula que apresenta fluorescência retardada (DF) pode estrutura do tipo doador-aceitador (D-A), doador-aceitador-doador (D-A-D) - simétrico e/ou doador'-aceitador-doador (D'-A-D) - assimétrico [30] [31]. Como referido anteriormente, um valor baixo de ΔE_{ST} traduz-se numa boa separação entre densidades eletrónicas das orbitais HOMO e LUMO.

Uma maneira para concretizar este aspeto é ter um ângulo entre os grupos aceptadores e doadores que favoreçam posições semiequatoriais através da escolha de grupos volumosos. Normalmente, a orbital LUMO é determinada pela unidade aceitadora e a HOMO pela unidade doadora, possibilitando um controlo sobre as estruturas D-A-D que pretendem sintetizar (Tabela 1.1) [32]. A separação entre orbitais HOMO e LUMO está relacionada com a probabilidade de se obter uma transição eletrónica. Desta forma, uma boa separação entre ambas as orbitais traduz-se numa redução da força do oscilador, diminuindo a probabilidade da transição, o que se reflete numa diminuição da constante radiativa (k_r). [33]

Para que k_r se torne um factor competitivo e se torne favorável, utilizam-se estratégias nas estruturas de moléculas tais como combinações de grupos doadores e aceptadores que permitam uma rigidificação da estrutura e/ou uma grande deslocalização eletrónica entre orbitais moleculares. [34]

Um outro aspeto a considerar para obter o fenómeno de agregação é, relativamente aos grupos doadores e aceptadores, a utilização de grupos funcionais que permitam interações fracas que possibilitem o *packing* entre moléculas [35]. Nestas interações estão incluídas pontes de hidrogénio e interações $\pi - \pi$. Por fim, uma estratégia para se obter AIDF é ter dois sistemas cromóforos diferentes, ou seja, ter dois doadores diferentes – sistema D-A-D' no qual um doador induz agregação e o outro é responsável pela parte de fluorescência.

1.4.3 Aceitador bisfenil sulfóxido

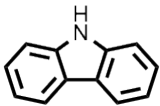
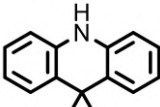
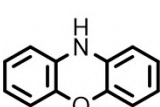
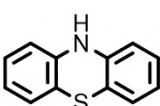
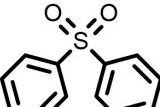
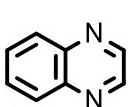
A molécula bisfenil sulfóxido (Tabela 1.1) é formada por dois anéis aromáticos ligados entre si através de um grupo sulfóxido. Este composto tem atraído uma especial atenção ao longo da última década e a sua principal utilização é em diodos e sondas emissores, especialmente em moléculas para serem posteriormente usadas em OLED's ou em *bioimaging*.

Deste modo, ainda não existe muita literatura a reportar sobre outras possíveis aplicações. No entanto, sabe-se que os testes biológicos efetuados têm vindo a mostrar baixas toxicidades em meios celulares.

O grupo bisfenil sulfóxido é frequentemente utilizado na construção de moléculas que exibem a propriedade de TADF. Entre os motivos que levam os químicos a proceder a essa escolha destacam-se [36]:

1) a presença de átomos de oxigénio no grupo sulfonil que conferem a eletronegatividade necessária para que este grupo seja considerado um eletroatrator;

Tabela 1.1: Resumo de valores de energias de orbitais HOMO e LUMO de compostos importantes ao longo desta tese [32].

Unidade Doadora			
Nome	Estrutura Química	HOMO [eV]	LUMO [eV]
9H-carbazole		-5,44	-0,64
9,9-dimetil-9,10-acridina		-4,88	-0,06
10H-fenoxazina		-4,68	-0,23
10H-fenotiazina		-4,67	-0,44
Unidade Aceitadora			
Nome	Estrutura Química	HOMO [eV]	LUMO [eV]
bisfenil sulfóxido		-7,11	-1,37
quinoxalina		-6,70	-1,93

2) a presença de sistemas aromáticos interrompidos devido à geometria tetraédrica do grupo bisfenil sulfóxido que facilitam a presença de *dual emission* em estruturas D-A-D'.

1.4.4 Aceitador quinoxalina

A quinoxalina (Tabela 1.1) é formada pela fusão de um anel de benzeno e um anel de pirazina - benzopirazina.

Note-se que a quinoxalina é um derivado de uma classe de heterociclos em que o azoto substitui um ou mais carbonos presentes na estrutura aromática e que a presença de azotos é importante porque estabiliza espécies de iões radicalares. [37]

No ramo da indústria, a quinoxalina impede a oxidação de metais [38]; já na área da biologia, este composto é considerado um bioisóster dos análogos naftaleno, benzotiofeno e quinolina [39] e tem-se destacado dos demais pelas suas aplicações na área da saúde.[37].

Salienta-se a sua importância na atividade biológica por ter um papel ativo em antibióticos antibacterianos, antimicrobianos, antiviral e antifúngica. A quinoxalina é também

importante no controlo de doenças tais como a diabetes, inflamações crónicas, cancro, glaucoma, aterosclerose e em distúrbios neurológicos [37].

A sua reatividade e possibilidade de substituições fazem com que seja uma molécula utilizada para formação de novos cromóforos com utilização no mundo da eletroluminescência (OLEDs) [40].

As primeiras moléculas derivadas de quinoxalina com TADF no estado agregado foram reportadas por Adachi *et al.* em 2013 [40]. Desde então, inúmeros compostos têm sido sintetizados e estudados.

1.5 Objetivos

O principal objetivo desta tese consistiu na síntese e caracterização de compostos que exibissem uma combinação entre as propriedades TADF e AIE (AIDF), de modo a obter sondas luminescentes com tempo de vida longo para aplicação em imagiologia de fluorescência resolvida no tempo.

Para que tal fosse possível, primeiramente existiu uma pesquisa de literatura para *design* e planeamento de sínteses. De seguida, procedeu-se à síntese dos compostos puros. Para os compostos puros será necessário verificar se cada um exhibe AIDF. Desta forma, será preciso determinar o valor de ΔE_{ST} (que deverá ser inferior a 0,4 eV), verificar a existência de fluorescência retardada (tempo de vida na ordem dos microssegundos), a obrigatoriedade da formação de estados tripleto e sensibilidade ao oxigénio e, por fim, confirmar a presença de estados agregados que permitam um aumento/existência da luminescência.

1.6 Estrutura da tese

De uma forma geral, esta tese está estruturada da seguinte forma: no Capítulo 2 estarão representados todos os materiais, métodos, procedimentos, técnicas e outras informações experimentais relacionadas com a síntese, caracterização e tratamento de dados; no Capítulo 3 serão discutidos o desenho das moléculas assim como as suas sínteses com vias alternativas; no Capítulo 4 serão discutidas as componentes de caracterização Fotofísica e Fotoquímica dos compostos previamente sintetizados; no Capítulo 5 e 6 serão abordadas as conclusões e perspetivas futuras, respetivamente; este documento contará com o Anexo A que terá o material extra necessário para o apoio da leitura da dissertação. No início de cada capítulo constará um preâmbulo com a estrutura e a descrição do mesmo.

CAPÍTULO



PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Procedimentos gerais

2.1.1 Reagentes e controlo de reações

Os reagentes e solventes utilizados foram adquiridos das marcas *Alfa Aesar*, *Carlo Erba*, e *LaborSpirit*, sem recorrer a qualquer purificação. Todos os solventes utilizados em reações foram secos de acordo com a literatura [41]. Previamente ativaram-se as *molecular sieves* 3Å através de ciclos de aquecimento de 1 minutos no microondas e posterior agitação por um intervalo de 10 minutos. De seguida, o solvente é adicionado e seco por um período mínimo de 48 horas. Controlou-se as reações através da técnica de cromatografia de camada fina (TLC – *Thin Layer Chromatography*), utilizando placas de sílica gel 60 F254 de suporte alumínio fase normal (*DC-Fertigfolien ALUGRAM® Xtra SIL G/UV 254 nm* - espessura de 0,20 mm). Para revelação das TLC, utilizaram-se as lâmpadas de luz UV de 254 nm e 366 nm de comprimento de onda, não sendo necessário o uso de qualquer revelador químico.

Quando efetuadas purificações através de cromatografia, utilizaram-se duas técnicas tendo em conta a massa a utilizar. Para massas superiores a 150 mg, fez-se sempre colunas do tipo *flash* de fase normal utilizando sílica *60A 40-63 3 Åμ* com fluxo de ar comprimido contínuo. A escolha da coluna (diâmetro), bem como a quantidade de sílica a utilizar, foi efetuada de acordo com a literatura [42]. Nos casos em que se obteve uma massa reduzida (<150 mg), efetuaram-se TLC preparativas (Placas de sílica gel de fase normal com espessura 1 mm de suporte em vidro - *DC-Fertigplatten Sil 100 UV 254*).

2.1.2 Controlo de atmosferas e vácuo

Quando utilizadas atmosferas inertes, efetuaram-se no mínimo 3 ciclos de vácuo-azoto, mantendo no fim a atmosfera rica em azoto. A secagem de sólidos e óleos obtida após filtrações foi efetuada sob um sistema de vácuo. Para obtenção de filmes de Zeonex desarejados, submeteram-se os filmes por um período de 30 minutos sob vácuo, ou alto-vácuo conforme a disponibilidade dos aparelhos. Para obtenção de soluções desarejadas, efetuou-se a técnica de *Freeze-Pump-Thaw* (alto vácuo). Esta técnica baseia-se em ciclos de congelação-vácuo-descongelação. Um ciclo consiste no congelamento de uma solução (através de azoto líquido); neste caso, numa célula para líquidos de fluorescência que, de seguida, é submetida a alto vácuo por um período mínimo de 15 minutos. De seguida, o vácuo é desligado e a solução descongelada. Neste caso foram efetuados 3 ciclos (uma vez que no final do terceiro ciclo já não se verificou um borbulhar da solução, ao descongelar).

2.1.2.1 Aquecimento, Agitação e Ultrassons

Quando utilizado aquecimento e agitação utilizaram-se placas *VWR C4 Adv*. Sempre que foi necessário o uso de ultrassons para homogeneização de soluções, utilizou-se o aparelho *Helma S-100*.

2.1.2.2 Medição de massas e volumes

Relativamente à medição de massas, utilizaram-se dois tipos de balanças analíticas. Para massas superiores a 0,2 g utilizou-se a balança *Sartorius Basic B610* e, para massas inferiores utilizou-se a balança *Sartorius Snaalytic A100S*. Quanto à medição de volumes, para valores superiores a 1 mL utilizaram-se pipetas graduadas/volumétricas de vidro. Para volumes inferiores a 1 mL utilizaram-se seringas de vidro. As soluções foram preparadas em balões volumétricos conforme as concentrações e os volumes desejados, e por fim aferidas com recurso a pipetas de *Pasteur*.

2.1.2.3 Análise e Caracterização

Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espetros ^1H RMN e ^{13}C RMN foram adquiridos no aparelho Bruker Avance III 400, respetivamente com as frequências 400 MHz e 101 MHz. Quando apresentados os espetros de ^1H RMN, estes encontram-se da seguinte forma: solvente deuterado; desvio químico (ppm); multiplicidade; constantes de acoplamento J (Hz); integração (número de protões) e respetiva atribuição. Relativamente aos espetros de ^{13}C RMN, estes são apresentados da seguinte maneira: solvente deuterado; desvio químico (ppm) e respetiva atribuição.

Absorção UV-Visível

Os espetros de absorção foram adquiridos em ambos os espectrofotómetros *Cary 100bio* e *Varian Carry5000*. Utilizaram-se sempre células de quartzo, com 1 cm de percurso ótico e janela de aquisição entre 200 e 805 nm de comprimento de onda.

Fluorescência e Emissão resolvida no tempo

Todos os espetros de emissão e excitação foram adquiridos num espectralfluorímetro *Horiba-Jobin-Yvon SPEX Fluorolog 3.22*. Quando as medições efetuadas foram em soluções, e sem necessidade de desarejamento, utilizaram-se células de quartzo de 1 cm de percurso ótico. Quando as medições foram efetuadas em filmes de Zeonex®, utilizaram-se placas de quartzo (com o filme depositado) que posteriormente foram colocadas em células de desarejamento de vidro. Para realizar medições a 77 K (no mesmo espectralfluorímetro), devidamente equipado com suporte criogénico com azoto líquido, em vez de células de quartzo, utilizaram-se tubos de vidro resistentes para medições de soluções ou de amostras de filmes de Zeonex®.

Flash Fotólise

Para adquirir medidas por laser *Flash-Fotólise*, utilizou-se o aparelho *Laser flash Photolysis* (Applied Photophysics) equipado com um espectrofotómetro de fotólise de laser LKS 60 ns, e um *laser Brilliant Q-Switch Nd:YAG da Quantel*, usando a terceira ou quarta harmónica : $\lambda_{exc} = 355 \text{ nm}$ e 266 nm , respetivamente.

Single Photon Counting (SPC)

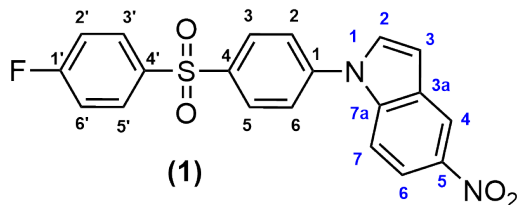
Para determinar decaimentos de um fóton único ao longo do tempo utilizou-se o laser Sys-tem 5000 Coaxial *flashlamp* de 370 nm de emissão. O monocromador utilizado é um *Jobin-Yvon* e o detector um fotomultiplicador *Hamamatsu 2809U-01*. Para referência utilizou-se uma célula com uma suspensão de partículas de sílica em água.

Fittings para ajuste de dados experimentais

Os dados foram ajustados de acordo com os modelos cinéticos (mono- ou bi- exponenciais) adequados, utilizando o suplemento *Solver* como implementado no *software Microsoft Office Excel* e/ou no *software Origin 9.0*.

2.2 Síntese de compostos com grupo aceitador difenil sulfóxido**2.2.1 1-(4-((4-fluorofenil)sulfonyl)fenil)-5-nitro-1H-indole (1)**

Num balão de fundo redondo de 2 tubuladuras de 100 mL, adicionaram-se 500 mg de 5-nitroindole (1eq, 3,04 mmol) e 81 mg de hidreto de sódio (1,1eq, 3,39 mmol) sob atmosfera inerte. De seguida, adicionou-se o *Dimetilformamida (DMF)* (quantidade necessária para dissolver os reagentes) sob agitação a 0° C. Retirou-se o banho de gelo após 30 minutos, deixou-se a reação chegar à temperatura ambiente e, de seguida, adicionou-se o reagente 4,4'-sulfonylbis(fluorobenzeno) (3 eq, 9,44 mmol, 2,35 g) (previamente dissolvido em DMF) gota a gota. A reação ficou sob agitação a 90° C por um período de 4 horas (verificou-se que a reação foi completa por TLC - (DCM:Éter de petróleo (PE) (8:2)). Após arrefecer, precipitou-se o crude reacional em 300 mL de água e gelo (mais gelo do que água - fator importante). O precipitado foi seco utilizando a linha de vácuo. Os 2,985 g de resíduo foram purificados por coluna cromatográfica sílica *flash* (DCM:PE (8:2)) para produzir 0,831 g ($\eta = 68\%$) de 1-(4-((4-fluorofenil)sulfonyl)fenil)-5-nitro-1H-indole (1) (Apêndice A.1.2).



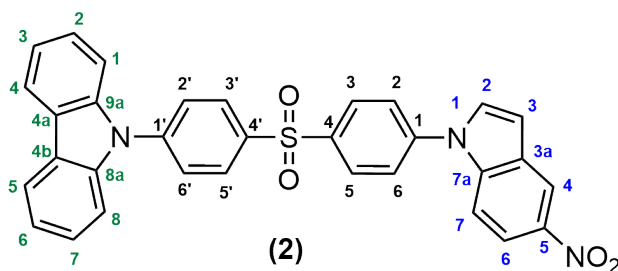
$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, $\text{CDCl}_3 - d$) δ 8,64(*d*, $J = 2,2$ Hz, 1H, H- 4), 8,16 – 8,12 (*m*, 3H, H- 6, 3, 5), 8,06 – 8,01 (*m*, 2H, H- 3', 5'), 7,68 – 7,64 (*m*, 2H, H - 2, 6), 7,56 (*d*, $J = 9,1, 2,2$ Hz, 1H, H- 7), 7,47 (*d*, $J = 3,4$ Hz, 1H, H- 2), 7,27 – 7,21 (*m*, 2H, 2', 6'), 6,91 (*dd*, $J = 3,4, 0,8$ Hz, 1H, H - 3).

$^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, $\text{CDCl}_3 - d$) δ 166,87 e 167,83 (C-1'), 142,95 e 142,92 (C- 1, 5), 140,44 (C-4), 138,29 (C-7a), 137,37 e 137,34 (C-4'), 130,85 e 130,78 (C-3', 5'), 130,62

(C-2), 129,83 (C-3, 5), 129,29 (C-3a), 124,90 (C-2, 6), 118,78 e 118,63 (C-6, 4), 117,13 e 116,95 (C-2', 6'), 110,54 (C-7), 107,36 (C-3).

2.2.2 9-(4-((4-(5-nitro-1H-indol-1-il)fenil)sulfonyl)fenil)-9H-carbazole (2)

Num balão de fundo redondo de 2 tubuladuras de 100 mL, adicionaram-se 139 mg de carbazole (1,1 eq, 832 mmol) e 37 mg de hidreto de sódio (1,2 eq, 908 mmol) sob atmosfera inerte. De seguida, 12 mL de DMF foram adicionados à mistura reacional sob agitação a 0° C. Retirou-se o banho de gelo após 30 minutos, deixou-se a reação chegar à temperatura ambiente e, adicionou-se o 1-(4-((4-fluorofenil)sulfonyl)fenil)-5-nitro-1H-indole (1 eq, 756 mmol, 300 mg) (previamente dissolvido em DMF) gota a gota. Ao fim de 2,5h a 100° C, a reação mostrou-se completa por TLC (DCM:PE (8:2)). Por fim, precipitou-se o composto em gelo e água, e filtrou-se. O crude foi seco através da linha de vácuo. Purificou-se 0,356 g de crude por coluna cromatográfica sílica *flash* (DCM:PE (8:2)) para produzir 0,341 g (η = 83%) de 9-(4-((4-(5-nitro-1H-indol-1-il)fenil)sulfonyl)fenil)-9H-carbazole (2) (Apêndice A.1.3).



$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, $\text{CDCl}_3 - d$) δ 8,85 (d, $J = 2,3$ Hz, 1H, H - 4), 8,29 – 8,21 (m, 4H, H- 3, 5, 3', 5'), 8,17 – 8,13 (m, 3H, H - 6, 4, 5), 7,84 – 7,81 (m, 2H, H- 2, 6), 7,74 – 7,81 (m, 2H, H- 2',6'), 7,62 (d, $J = 9,1$ Hz, 1H, H- 4), 7,51 (d, $J = 3,4$ Hz, 1H, H- 2), 7,47 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H, H- 1, 8), (td, $J = 7,5, 1,1$ Hz, 2H, H- 2, 7), 7,33 (td, $J = 7,5, 1,1$ Hz, 2H, H- 3, 6), 6,93 (d, $J = 3,4$ Hz, 1H, H- 3).

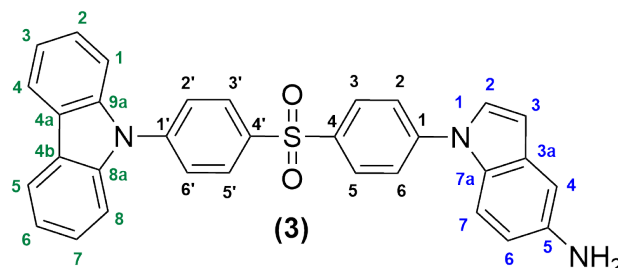
$^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, $\text{CDCl}_3 - d$) δ 143,23, 142,76 (C- 1, 1, e 5), 140,31 (C-4), 140,03 (C-8a, 9a), 139,23 (C-4'), 138,30 (C-7a), 130,64 (C-2), 130,08, 129,86 e 129,83 (C-3', 5', 3, 5), 129,33 (C-3a), 127,36 (C- 2', 6'), 126,52 (C-2, 7), 124,96 (C-2, 6), 124,20 (C-4a, 4b), 121,24 (C- 3, 6), 120,77 (C-4, 5), 118,81 (C-6), 118,65 (C-4), 110,60 (C-7), 109,68 (C-1, 8), 107,41 (C-3).

2.2.3 1-(4-((4-(9H-carbazol-9-il)fenil)sulfonyl)phenil)-1H-indol-5-amina(3)

Num balão de fundo redondo de 2 tubuladuras de 25 mL, adicionaram-se 200 mg de 9-(4-((4-(5-nitro-1H-indol-1-il)fenil)sulfonyl)fenil)-9H-carbazole (2) (1eq, 367 μmol) e 830 mg de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (10 eq, 3,68 mmol) sob atmosfera inerte. De seguida adicionou-se 5

2.2. SÍNTESE DE COMPOSTOS COM GRUPO ACEITADOR DIFENIL SULFÓXIDO

ml de DMF sob agitação. Após 5 horas a 80° C, a reação mostrou-se completa (eluente DCM:PE (8:2)). Por fim, precipitou-se o composto em gelo e água e secou-se o sólido amarelo na linha de vácuo. Obteve-se 452 mg (rendimento quantitativo) de 1-(4-((4-(9H-carbazol-9-il)fenil)sulfonil)fenil)-1H-indol-5-amina (**3**) (Apêndice A.1.4).



$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, DMSO-*d*6) δ 8,32 – 8,23 (m, 4H, H- 3, 5, 5, 4), 8,20 – 8,13 (m, 2H, H- 3',5'), 7,99 – 7,94 (m, 3H, H- 2, 6), 7,88 – 7,82 (m, 2H, H- 2', 6'), 7,61 (d, $J = 3,3$ Hz, 1H, H- 2), 7,53 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H, H- 1, 8), 7,49 – 7,40 (m, 3H, H- 7, 2, 7), 7,33 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H, H- 3, 6), 6,77 (d, $J = 2,2$ Hz, 1H, H- 4), 6,61 (dd, $J = 8,8, 2,2$ Hz, 1H, H- 6), 6,51 (d, $J = 3,4$ Hz, 1H, H- 3).

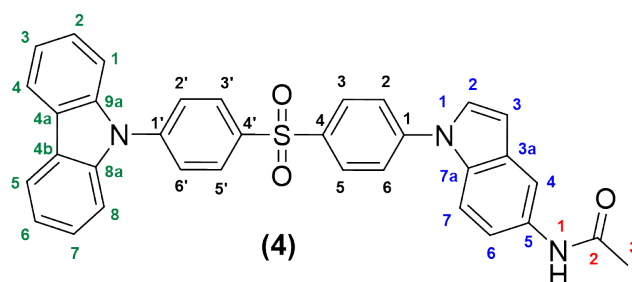
$^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, DMSO-*d*6) δ 143,95, (C-1'), 143,40 (C-5'), 141,55 (C-1), 139,33 2 139,32 (C-8a,9a, 4), 136,29 (C-4'), 131,12 (C-7a), 129,52 e 129,50 (C-3, 3', 5, 5'), 127,79 (C-3a), 127,53 (C-2), 127,26 (C- 2, 6), 126,56 (C-2, 7), 123,28 (C-4a, 4b), 122,73 (C-2', 6'), 120,91 (C- 3, 6), 120,66 (C-4, 5), 112,71 (C-6), 111,15 (C-4), 109,89 (C-8, 1), 104,76 (C-3), 104,00 (C-7).

2.2.4 N-(1-(4-((4-(9H-carbazol-9-il)fenil)sulfonil)fenil)-1H-indol-5-il)acetamida(4)

Num balão de 2 tubuladuras de 20 mL, adicionaram-se 426 mg de 1-(4-((4-(9H-carbazol-9-il)fenil)sulfonil)fenil)-1H-indol-5-amina(**3**) (0,890 mmol, 1 eq) sob atmosfera inerte. De seguida, adicionou-se DMF (6 mL) e Trietilamina (Trietilamina (TEA)) (0,61 mL). Após 20 minutos sob agitação intensa, adicionou-se cloreto de acilo (0,121 mL, 1,7 mmol, 2 eq) a 0° C. Após 3 horas, a reação mostrou-se completa por TLC (eluente diclorometano:acetona (7:3)). Precipitou-se o composto em gelo e água, obtendo-se 0,448 mg de N-(1-(4-((4-(9H-carbazol-9-il)fenil)sulfonil)fenil)-1H-indol-5-il)acetamida (**4**), o qual foi seco através da linha de vácuo.

Após a purificação do crude por coluna cromatográfica *flash* (eluente 7:3 DCM:Acetona), obteve-se 70 mg de (**4**) puro ($\eta = 27,95\%$) de uma fração pura. Precipitou-se o composto (**4**), provindo de frações impuras da coluna, em DCM gelado (Apêndice A.1.5).

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, $\text{CDCl}_3 - d$) δ 8,24 – 8,20 (m, 2H, H- 3', 5'), 8,20 – 8,16 (m, 2H, H- 3, 5), 8,13 (d, $J = 7,7$ Hz, 2H, H - 4, 7), 7,93 (d, $J = 2,1$ Hz, 1H, H - 7), 7,82 – 7,78 (m, 2H, H- 2', 6'), 7,72 – 7,68 (m, 2H, H- 2, 6), 7,57 (d, $J = 8,8$ Hz, 1H, H- 7), 7,46 (d, $J = 8,2$ Hz,



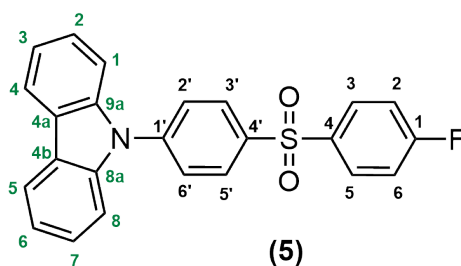
2H, H- **1**, **8**), 7,42 (d, $J = 1,2$ Hz, 1H, H- **2**, **7**), 7,36 (d, $J = 3,4$ Hz, 1H, H- **2**), 7,35 – 7,30 (m, 2H, H- **6**, **3**), 7,25 – 7,21 (m, 2H, H- **1**), 6,71 (d, $J = 3,4$ Hz, 1H, H- **1**), 2,21 (s, 3H, H-**1**).

^{13}C NMR (126 MHz, $\text{CDCl}_3 - d$) δ 168,45(C-**2**), 144,26(C- **1**), 142,81 C-(**1'**), 140,09 C-(**8a**, **9a**), 139,72(C-4), 138,43(C-4'), 132,68(C-**7a**), 131,98(C-**3a**), 130,47(C-**5**), 129,89 e 129,74(C-**3'**, **5'**, **3**, **5**), 128,13 (C-**2**), 127,33 (C- **2**, **6**), 126,50 (C-**2**, **7**), 124,15 (C-**4a**, **4b**), 123,91 (C-**2'**, **6'**), 121,14 (C- **3**, **6**), 120,72 (C-**4**, **5**), 117,23(C-**6**), 113,46(C-**4**), 110,82(C-**7**), 109,74(C-**1**, **8**), 106,09(C-**3**), 24,71(C-**3**).

2.2.5 9-9'(sulfonil)bis(4,2-fenileno))bis(9H-carbazole) (6)

Num balão de fundo redondo de 2 tubuladuras de 100 ml, adicionaram-se 0,657 g de carbazole (1 eq, 3,93 mmol) e 157 mg de hidreto de sódio (1,1eq, 4,323 mmol) sob atmosfera inerte e em banho de gelo. De seguida, adicionou-se o DMF seco (quantidade necessária para dissolver os reagentes) sob agitação. Após 30 minutos, retirou-se o banho de gelo e adicionou-se o reagente 4,4'-sulfonilbis(fluorobenzeno) (2 eq, 7,87 mmol, 2 g) (previamente dissolvido em DMF) gota a gota.

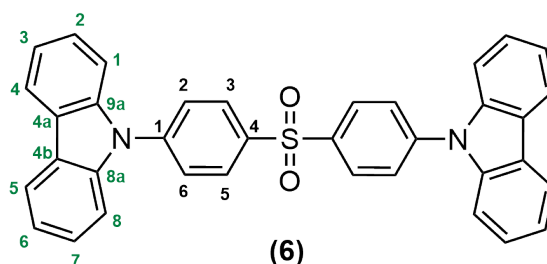
A reação ficou sob agitação a 90° C por um período de 4 horas (verificou-se que a reação foi completa por TLC - (DCM:PE (8:2))). Após arrefecer, precipitou-se o crude reacional em água e gelo. O precipitado foi filtrado através de um funil de *Hirsch* e seco através da linha de vácuo. A massa de 1,688 g de crude foi purificada por coluna cromatográfica sílica *flash* (DCM:PE (8:2)). Dada a impossibilidade de purificação de duas manchas com RF muito próximo, procedeu-se a uma purificação por TLC preparativa de 150 mg da qual se obteve 17 mg de 9-(4-((4-fluorofenil)sulfonil)fenil)-9H-carbazole (**5**) (Apêndice A.1.6) e 11 mg de 9-9'(sulfonil)bis(4,2-fenileno))bis(9H-carbazole) (**6**) (Apêndice A.1.7).



2.2. SÍNTESE DE COMPOSTOS COM GRUPO ACEITADOR DIFENIL SULFÓXIDO

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, $\text{CDCl}_3 - d$) δ 8.07 (dd, $J = 12,0, 8,0$ Hz, 4H, H- 3', 5', 4, 5), 8,00 (dd, $J = 8,6, 5,0$ Hz, 2H, H- 3, 5), 7,69 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H, H- 2', 6'), 7,35 (d, $J = 7,5$ Hz, 4H, H- 1, 2, 7, 8), 7,28 – 7,22 (m, 2H, H- 3,6), 7,22 – 7,15 (m, 2H, H- 2, 6).

$^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, $\text{CDCl}_3 - d$) δ 164,63 (d, $J=256,5$ Hz, C - 1), 141,59 (C - 4'), 138,92 (C - 1'), 138,54 (C - 8a, 9a), 136,45(d, $J= 3,3$ Hz, C- 4), 129,66 (d, $J= 9,6$ Hz, C - 3, 5), 128,46 (C - 3', 5'), 126,13 (C - 2', 6'), 125,32 (7, 2), 122,97 (C - 4a, 4b), 119,95 (C - 3, 6), 119,53(C - 4, 5), 115,93 (d, $J = 27,7$ Hz, C - 2, 6), 108,55 (C - 1, 8).

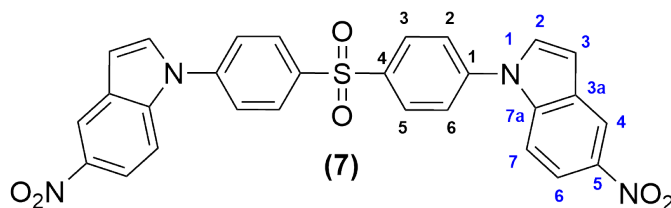


$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, $\text{CDCl}_3 - d$) δ 8.31 – 8.25 (m, 4H, H- 3 e 5), 8.15 (d, $J = 7.7$ Hz, 4H, H - 4 e 5), 7.87 – 7.81 (m, 4H, H-2 e 6), 7.50 (d, $J = 8.2$ Hz, 4H, H- 1 e 8), 7.47 – 7.40 (m, 4H, H- 2 e 7), 7.38 – 7.30 (m, 4H, H- 3 e 6).

$^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, $\text{CDCl}_3 - d$) δ 142.92 (C - 1), 140.09 (C- 8a e 9a), 139.53 (C- 4), 129.88 (C- 2 e 6), 127.36 (C - 3 e 5), 126.52 (C- 2 e 7), 124.17 (C- 4a e 4b), 121.17 (C- 6 e 3), 120.73 (C - 5 e 4), 109.76 (C- 1 e 8).

2.2.6 1,1'-(sulfonilbis(4,1-fenileno))bis(5-nitro-1H-indole) (7)

Adaptação do procedimento referido no subcapítulo 1.2.1 1-(4-((4-fluorofenil)sulfonil)fenil)-5-nitro-1H-indole (1). A alteração efetuada é na razão estequiométrica entre reagentes. Neste caso, utilizaram-se 2 equivalentes do reagente 5-nitroindole, 4 equivalentes de hidreto de sódio para 1 equivalente de 4,4'-sulfonilbis(fluorobenzeno). Para controlo da reação, utilizou-se o eluente (DCM:PE (8:2)) a qual se mostrou completa após cerca de 4 horas. Obteve-se 1,9 g de precipitado puro sem qualquer tipo de purificação. ($\eta = 27,95\%$) (Apêndice A.1.8)

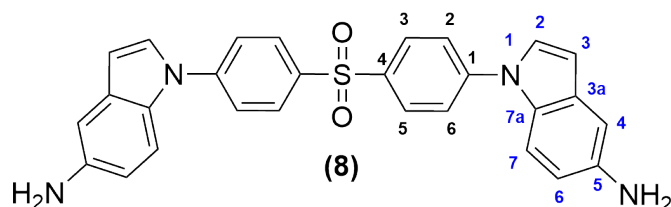


$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, $\text{CDCl}_3 - d$) δ 8,64 (d, $J = 2,2$ Hz, 2H, H- 4), 8,25 – 8,20 (m, 4H, H- 3, 5), 8,15 (dd, $J = 9,1, 2,3$ Hz, 2H, H- 6), 7,75 – 7,69 (m, 4H, H- 2,6), 7,59 (d, $J = 9,1$ Hz, 2H, H- 7), 7,49 (d, $J = 3,4$ Hz, 2H, H- 2), 6,92 (dd, $J = 3,4, 0,8$ Hz, 2H, H- 3),

^{13}C NMR (126 MHz, $\text{CDCl}_3 - d$) δ 143,22 (C-1), 142,97 (C-5), 140,01 (C-4), 138,26 (C-7a), 130,57 (C-3 e 5), 130,07 (C- 3, 5), 129,36 (C-3a), 124,95 (C- 2, 6), 118,83 (C-6), 118,68 (C-4), 110,51 (C-7), 107,51 (C-3).

2.2.7 1,1'-(sulfonilbis(4,1-fenileno))bis(1H-indol-5-amina) (8)

Adaptação do procedimento referido no subcapítulo 1.2.2 1-(4-((4-(9H-carbazol-9-il)fenil)sulfonil)fenil)-1H-indol-5-amina (3). A alteração efetuada é na razão estequiométrica entre reagentes. Neste caso, utilizaram-se 5 equivalentes do reagente $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2,26 g, 10 mmol) para 1 equivalente de 1,1'-(sulfonilbis(4,1-fenileno))bis(5-nitro-1H-indole) (4,1 g, 2,1 mmol). Para controlo da reação utilizou-se o eluente (DCM:PE (8:2)) e verificou-se que estava completa após 5 horas. Obteve-se 3,45 g de precipitado (não se efetuou purificação pela elevada sensibilidade ao ar). (η = quantitativo) (Apêndice A.1.9)



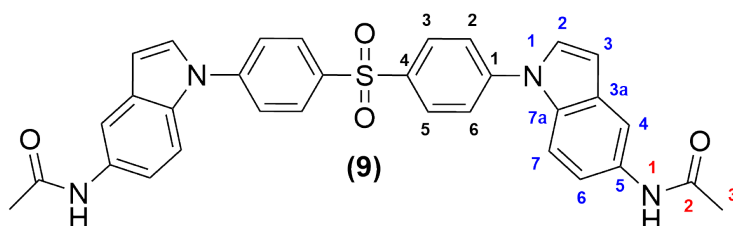
^1H NMR (400 MHz, $\text{CDCl}_3 - d$) δ 8,09 (d, $J = 8,2$ Hz, 4H, H- 3, 5), 7,63 (d, $J = 8,2$ Hz, 4H, H- 2, 6), 7,43 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H, H- 7), 6,95 (s, 2H, H- 2), 6,69 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H, H- 4), 6,54 (d, $J = 3,4$ Hz, 2H, H- 6).

^{13}C NMR (101 MHz, c) δ 144,46 (C-1), 141,15 (C-5), 138,03 (C-4), 131,32 (C-3a), 129,98 (C-7a), 129,60 (C- 3, 5), 127,55 (C-2), 123,37 (C- 2, 6), 113,57 (C-6), 111,31 (C-7), 106,22 (C-4), 105,05 (C-3).

2.2.8 N,N'-((sulfonilbis(4,1-fenileno))bis(1H-indole-1,5-diil)diacetamida (9)

Adaptação do procedimento referido no subcapítulo 1.2.4 N-(1-(4-((4-(9H-carbazol-9-il)fenil)sulfonil)fenil)-1H-indol-5-il) (3). A alteração efetuada é na razão estequiométrica entre reagentes. Neste caso, utilizaram-se 2,1 equivalentes do reagente cloreto de acilo (1,03 ml, 14,21 mmol) para 1 equivalente de 1,1'-(sulfonilbis(4,1-fenileno))bis(1H-indol-5-amina) (3,45 g, 7,21 mmol). Para controlo da reação, utilizou-se o eluente (DCM:PE (8:2)) e verificou-se que a mesma estava completa após 6 horas. Purificou-se o composto por coluna cromatográfica *flash*, obtendo-se 47 mg de composto puro (o composto demonstrou uma elevada sensibilidade ao ar). ($\eta = 2,37\%$) (Apêndice A.1.10)

^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 9,90 (s, 2H, H- 1), 8,21 – 8,15 (m, 4H, H- 3, 5), 8,03 (d, $J = 2,0$ Hz, 2H, H- 4), 7,92 – 7,86 (m, 4H, H- 2, 6), 7,75 (d, $J = 3,4$ Hz, 2H, H- 2), 7,65 (d, $J = 8,9$ Hz, 2H, H- 7), 7,33 (dd, $J = 9,0, 2,1$ Hz, 2H, H- 6), 6,74 (d, $J = 3,4$ Hz, 2H, H- 3), 2,06 (s, 6H, H-3),



^{13}C NMR (126 MHz, DMSO- d_6) δ 167,88 (C-2), 143,34 (C-1), 137,53 (C-4), 133,42 (C-5), 131,00 (C-7a), 129,80 (C-3a), 129,36 (C-3, 5), 128,62 (C-2), 123,55 (C-2, 6), 115,94 (C-6), 111,10 (C-4), 110,75 (C-4), 105,45 (C-7), 23,95 (C-3).

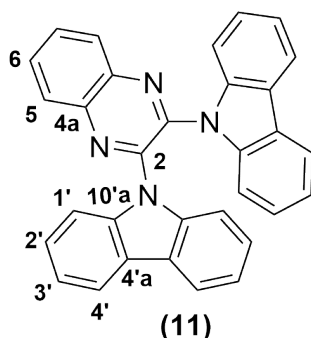
2.3 Síntese de compostos com grupo aceitador quinoxalina

2.3.1 Procedimento Geral

Num balão de fundo redondo de 2 tubuladuras de 50 ml, adicionaram-se o doador correspondente e a base hidreto de sódio sob atmosfera inerte. A 0°C , adicionou-se o DMF sob agitação. Após 30 minutos, retirou-se o banho de gelo, deixou-se a mistura reacional atingir a temperatura ambiente. De seguida, adicionou-se o reagente 2,4-dicloroquinoxalina (previamente dissolvido em DMF).

2.3.1.1 2,3-di(9H-carbazol-9-il)quinoxalina (11)

Utilizaram-se 100 mg de 2,4-dicloroquinoxalina (1 eq, 0,50 mmol), 176,42mg 9H-carbazole (2,1 eq, 1,06 mmol). A reação ficou sob agitação a 60°C por um período de 18 horas (verificou-se que a reação foi completa por TLC - (PE:Acetato de etilo (9,5:0,5)). Após arrefecer, precipitou-se o crude reacional em água e gelo. O precipitado foi seco utilizando a linha de vácuo. Os 570 mg de resíduo foram purificados por coluna cromatográfica sílica *flash*, inicialmente apenas éter de petróleo e, depois, alterou-se gradualmente até se atingir a proporção de (PE:Acetato de etilo (9,5:0,5)) para produzir 20 mg (= 8,64%) de 2,3-di(9H-carbazol-9-il)quinoxalina (11) (Apêndice A.2.1).

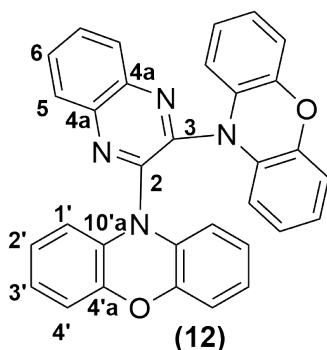


$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, $\text{CDCl}_3 - d$) 8,28 (dd, $J = 6,4, 3,5$ Hz, 2H, H - 5), 7,91 (dd, $J = 6,4, 3,5$ Hz, 2H, H - 6), 7,79 (d, $J = 7,7$ Hz, 4H, H - 4'), 7,35 (d, $J = 8,1$ Hz, 4H, H - 5'), 7,11 (t, $J = 7,4$ Hz, 4H, H - 3'), 7,07 - 7,00 (t, $J = 7,4$ Hz, 4H, H - 2').

$^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, $\text{CDCl}_3 - d$) 141,95 (C-2), 140,55 (C-4a), 138,77 (C-10'a), 130,69 (C-6), 128,62 (C-5), 125,87 (C-2'), 124,37 (C- 4'a), 121,31 (C-3'), 119,87 (C-4'), 110,35 (C-1').

2.3.1.2 2,3-di(10H-fenoxazin-10-il)quinoxalina (12)

Utilizaram-se 82,52 mg de 2,4-dicloroquinoxalina (1 eq, 0,41 mmol), 190 mg 10H-fenoxazina (2,5 eq, 0,95 mmol). A reação ficou sob agitação a 40° C por um período de 4 horas (verificou-se que a reação foi completa por TLC - (DCM:PE (4:6)). Após arrefecer, precipitou-se o crude reacional em 300 ml de água e gelo. O precipitado foi seco utilizando a linha de vácuo. Os 159 mg de resíduo foram purificados por coluna cromatográfica sílica *flash* (DCM:PE (4:6)) para produzir 59 mg ($\eta = 29\%$) (Apêndice A.2.2)



$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, $\text{CDCl}_3 - d$) δ 8,15 (dd, $J = 6,3, 3,4$ Hz, 2H, H-5), 7,83 (dt, $J = 6,3, 3,3$ Hz, 2H, H-6), 6,80 (dd, $J = 8,0, 1,4$ Hz, 4H, H-4'), 6,75 (td, $J = 7,7, 1,4$ Hz, 4H, H-2'), 6,64 (dd, $J = 8,0, 1,5$ Hz, 4H, H-1'), 6,46 (td, $J = 7,7, 1,5$ Hz, 4H, H-3).

$^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, $\text{CDCl}_3 - d$) 146,17 (C-10a), 143,99 (C-2 e 3), 139,65 (C-4a), 130,57 (C-6), 130,13 (C-4'a), 128,29 (C-5), 123,95 (C-2'), 122,85 (C-3'), 116,15 (C-1'), 115,19 (C-4').

2.4 Preparação de filmes de Zeonex®

2.4.1 Preparação da solução de Zeonex®

Prepararam-se duas soluções de Zeonex® com concentrações diferentes. Para os compostos com grupo aceitador difenil sulfóxido e com grupo aceitador quinoxalina utilizou-se uma solução de Zeonex® (tolueno) 10%(m/v) ou 20%(m/v). Desta forma o procedimento geral pode ser descrito da seguinte forma: num frasco de vidro com 10 ml de

tolueno, adicionou-se 1g do polímero Zeonex®, sob agitação vigorosa, até se obter uma solução uniforme de 10%(m/v) Zeonex® (igual procedimento para 20%(m/v) Zeonex®).

2.4.2 Preparação do filme de Zeonex®

O procedimento geral para todos os filmes produzidos pode ser descrito da seguinte forma: preparou-se uma solução de 0,5% m/v de composto alvo em solução 10%(m/v) Zeonex®(tolueno). Após homogeneização e desgaseificação da solução, com recurso a uma pipeta de *Pasteur*, depositou-se a solução sobre várias placas de quartzo. Após evaporação do solvente, sempre protegidos do pó e da luz, obtiveram-se filmes dos compostos alvo.

2.5 Caracterização

2.5.1 Solvatocromismo - absorção e emissão

A fim de verificar a probabilidade da existência de transferência de carga intramolecular nas moléculas em estudo (alteração de máximos de absorção e emissão em diferentes solventes), prepararam-se soluções mãe (concentrações de 3×10^{-4} M) dos compostos (4), (6) e (10) em DCM. De seguida, as soluções mãe (50 μ L) foram diluídas em 2950 μ L nos solventes ciclohexano, tolueno, diclorometano, tetrahydrofurano e acetonitrilo. Seguidamente, espectros de absorção e emissão foram adquiridos e os seus máximos registados.

2.5.2 Estabilidade dos compostos em solução e em estado sólido

Para determinar a estabilidade fotoquímica dos compostos (4), (6) e (10), utilizou-se o aparelho espectral fluorímetro *Horiba-Jobin-Yvon SPEX Fluorolog 3.22*. Selecionou-se o modo cinética no qual se excitaram as amostras nos respetivos comprimentos de onda máximos de absorção, seguindo-se os valores das intensidades dos máximos de emissão ao longo do tempo. Estes estudos executaram-se nos compostos em solução e em matriz sólida de Zeonex®.

2.5.3 Rendimento quântico de fluorescência imediata

Os rendimentos quânticos de fluorescência imediata foram calculados de duas formas diferentes: método comparativo e o método absoluto (esfera integradora).

Método comparativo[43]

O método comparativo foi utilizado para calcular o rendimento quântico de fluorescência imediata em soluções homogêneas num solvente para o composto alvo e um composto-padrão (com rendimento quântico conhecido) preparado de acordo com a literatura. Para soluções dos compostos (4), (6) e (10) com ~ 0.1 de absorção, o padrão

seleccionado foi a Cumarina 1. De seguida, adquiriram-se os espectros de emissão das respetivas soluções, excitando-as no comprimento de onda máximo (quando não foi possível aquisição da banda inteira, o comprimento de onda teve de ser alterado).

Utilizou-se a fórmula 2.1 reportada na literatura:

$$\Phi = \Phi_{ref} \frac{I_s}{I_{ref}} \cdot \frac{1 - 10^{-A_{ref}}}{1 - 10^{-A_s}} \cdot \frac{n_s^2}{n_{ref}^2} \quad (2.1)$$

em que Φ é o rendimento quântico de fluorescência da amostra; Φ_{ref} o correspondente ao da referência; I_s e I_{ref} a área do espectro de emissão da amostra e da referência, respetivamente; A_s e A_{ref} os valores da absorvância, ambos nos comprimentos de onda de excitação; n_s e n_{ref} os valores de índices de refração reportados em literatura.

Método absoluto [44] [45]

Para execução do método absoluto utilizou-se uma esfera integradora, quando não foi possível obter um padrão de literatura que permitisse executar o método anterior. Desta forma, o método absoluto foi aplicado a filmes de Zeonex® para os compostos (4), (6) e (10).

Neste método é necessário adquirir espectros, respetivamente, de excitação direta e indireta na amostra, com e sem os filmes no porta-amostras, de modo a poder aplicar as fórmulas 2.2 e 2.3. Para evitar a saturação do detetor, utilizou-se um filtro de densidade neutra adequado (com densidade ótica entre 0,5 e 3).

As seguintes fórmulas apresentadas permitem obter uma aproximação entre o número de fótons absorvidos e o número de fótons emitidos, permitindo calcular um rendimento quântico de fluorescência imediata:

$$A = \frac{L_b - L_c}{L_b} \quad (2.2)$$

onde A traduz a absorvância da amostra; L_b a área do espectro de luz de excitação com a amostra a 90° (*out of beam*) e L_c a área do espectro de luz de excitação com a amostra a 0° (*on beam*).

$$\Phi = \frac{E_c - (1 - A)E_b}{L_a \cdot A} \quad (2.3)$$

Φ corresponde ao rendimento quântico da amostra; E_c traduz (a 0°) a área do espectro de emissão da amostra; E_b corresponde (a 90°) ao integral do espectro de emissão da amostra; L_a corresponde (sem amostra no porta-amostras) à área do espectro de excitação.

2.5.4 Sensibilidade à presença de oxigénio

Para verificar a presença de sensibilidade ao oxigénio, utilizaram-se filmes dos compostos adsorvidos em Zeonex que foram submetidos a vácuo por um período mínimo de

30 minutos em células especiais. Uma montagem foi utilizada para que, tanto o filme como a célula, não alterassem as suas posições durante as aquisições dos espectros de fluorescência. Os resultados apresentados na discussão resultam da média entre 5 espectros adquiridos com vácuo e 5 sem vácuo.

2.5.5 Estudos de agregação

Para verificar a presença de agregados prepararam-se soluções mãe dos compostos (4), (6) e (10) no solvente Tetrahidrofurano (THF). Utilizou-se sempre 100 μL de solução mãe num total de 3000 μL para que a sua concentração não fosse alterada. Dos 3000 μL , variaram-se as percentagens de água em THF, entre 0%, 25%, 50%, 75%, 90% e 95%. As soluções foram efetuadas em duplicado, adquirindo-se imediatamente espectros de absorção e emissão. O espectro de absorção da segunda solução foi adquirido ao longo do tempo para cada percentagem.

2.5.6 Rendimento quântico de formação de Tripletos

O rendimento de formação de tripletos apenas foi determinado para o composto (11). Para tal, prepararam-se duas células com absolvâncias exatas de 0,1 a 355 nm para os (11) e benzofenona em acetonitrilo.

Após a preparação de soluções adquiriram-se decaimentos em diferentes comprimentos de onda para o composto (11) em que o valor de ΔOD (variação da densidade ótica de absorção) é representado em função do tempo. O processo foi iterativo até se verificar a observar a presença de estados tripletos a decaírem até ao estado singlete.

Por fim, adquiriram-se espectros de absorção de transientes (representados por decaimentos obtidos a cada 10 nm) entre 300 e 600 nm.

Para determinar o rendimento de formação de tripletos através do método de *photo-bleaching* [46], utilizou-se a seguinte fórmula de literatura, cujo padrão foi a Benzofenona:

$$\Phi_{T_A} = \Phi_{T_P} \cdot \frac{\Delta OD_{T_P}}{\Delta OD_{T_A}} \cdot \frac{\varepsilon_{T_P}}{\varepsilon_{T_A}} \quad (2.4)$$

Φ_{T_A} é o rendimento quântico de formação de tripletos da amostra, Φ_{T_P} é o rendimento quântico de formação de tripletos do padrão, ΔOD_{T_A} é o valor de ΔOD positivo correspondente à formação de tripletos da amostra; e ΔOD_{T_P} , valor de ΔOD negativo correspondente à formação de singletos; ε_{T_P} corresponde ao coeficiente de extinção molar do padrão e ε_{T_A} o da amostra.

Face aos dados obtidos e neste caso:

$$[T] = \frac{\Delta OD_A}{\varepsilon_{S_A}} \quad (2.5)$$

em que, $[T]$ é a concentração de tripletos formado, ΔOD_A o valor de ΔOD quando todos os estados singletos originam estados tripletos e ε_{S_A} o coeficiente de extinção molar da amostra entre S_0 e S_1 .

A equação 2.4 pode ser simplificada para:

$$\Phi_{T_A} = [T] \cdot \frac{\epsilon_P}{\Delta OD_P} \cdot \Phi_{T_P} \quad (2.6)$$

em que, Φ_{T_A} é o rendimento quântico de formação de tripletos da amostra, $[T]$ é a concentração de tripletos formado, ΔOD_P o valor de ΔOD experimental para o padrão e Φ_{T_P} é o rendimento quântico de formação de tripletos do padrão.

CAPÍTULO



DISCUSSÃO DE SÍNTESE

3.1 Preâmbulo

Esta secção será dedicada à discussão de síntese dos compostos propostos. Desta forma, primeiro irão discutir-se as sínteses dos compostos derivados do aceitador difenil sulfóxido bem como a sua caracterização estrutural. De seguida, serão discutidos os resultados para os compostos derivados de quinoxalina.

No fim deste capítulo existirá uma secção dedicada à preparação de filmes poliméricos de Zeonex® com os compostos sintetizados adsorvidos.

Assim, esta tese foi dividida em duas partes correspondentes a duas famílias de compostos diferentes:

- 1) Primeira parte: família do aceitador bisfenil sulfóxido;
- 2) Segunda parte: família do aceitador quinoxalina.

3.1.1 Primeira parte

O primeiro objetivo consistiu no *design*, síntese e caracterização de compostos que, tendo em conta a literatura existente, permitissem deduzir a existência de fluorescência retardada no estado agregado com emissão dupla.

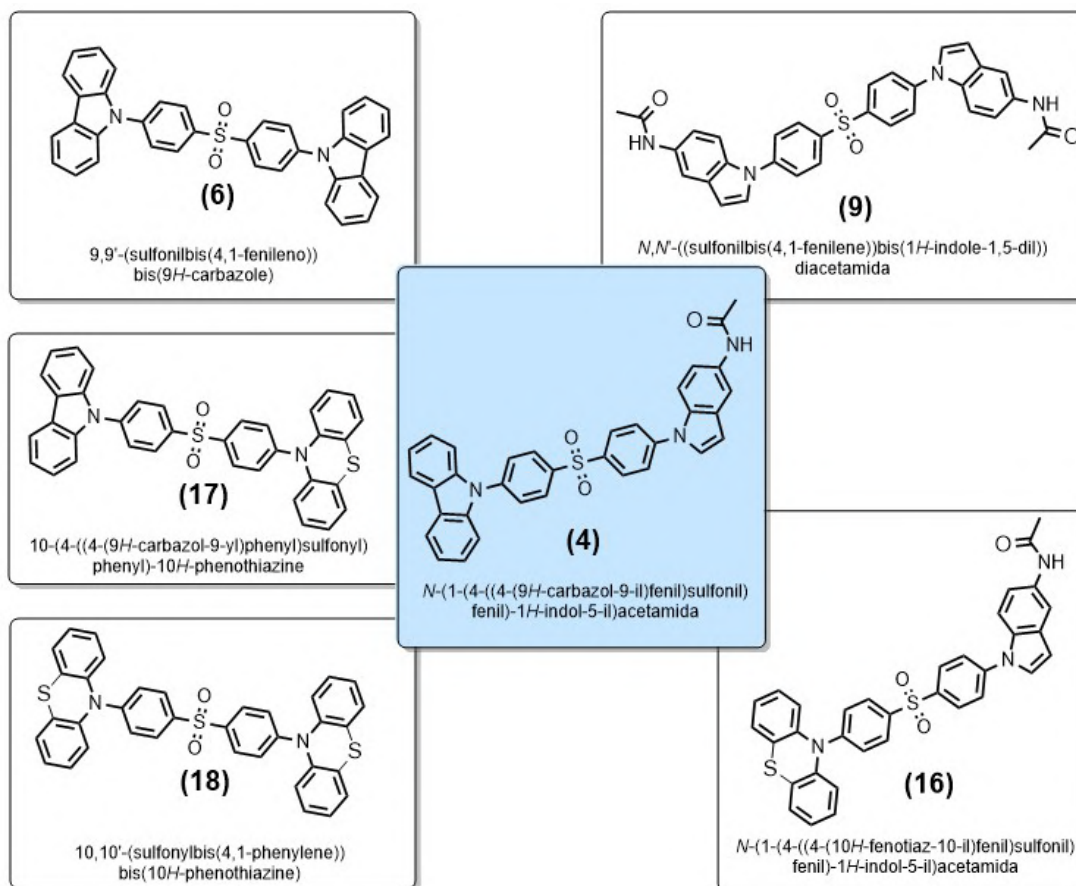


Figura 3.1: Resumo com a estruturas de literatura ((6), (9),(16), (17) e (18)) que serviram de inspiração para a projeção da molécula (4).

É importante referir que nesta tese existiu abertura por parte dos orientadores para se pudesse fazer uma pesquisa avançada de modo a sugerir famílias de compostos que pudessem ser o foco desta investigação.

Sendo assim, a primeira família sugerida, passível de possuir AIDF, tem por base o grupo aceitador bisfenil sulfóxido [13]. A principal literatura motivadora destas estruturas foi escrita por Luo, Mengkai *et al.*[47], na qual é reportada a molécula *N*-(1-(4-((4-(10*H*-fenoxazinil-10-il)fenil)sulfonyl)fenil)-1*H*-indol-5-il)acetamida (16).

Neste artigo, a estrutura (16) foi reportada como molécula com AIDF. Para além deste facto, a molécula foi submetida a testes celulares cuja citotoxicidade se revelou não prejudicial para a cultura celular e com um tempo de vida de luminescência suficientemente longo para se obter um bom sinal para deteção. Estas duas características mostraram que esta molécula seria promissora na medicina para testes através de sondas luminescentes.

A partir deste artigo retirou-se a seguinte ideia: fazer uma alteração no composto (16) substituindo-se o doador fenotiazina. Decidiu-se modificar esta unidade porque não contribuía para a agregação e servia para obter a emissão de um segundo cromóforo num comprimento de onda diferente.

Uma segunda literatura motivadora para esta decisão foi escrita por Li, Xuping *et al.*[48] e referia que o composto (9) tinha não só TADF mas também emissão dupla, reforçando a ideia de que este cromóforo deveria permanecer. Dado que (9) não possuía nenhuma informação sobre a capacidade de formação de agregados, duvidou-se que o fenómeno de agregação poderia ser controlado por ambos os cromóforos, embora um orientasse mais do que o outro.

Assim sendo, procurou-se um grupo doador que estivesse reportado numa molécula com AIDF. A resposta foi encontrada no artigo de Xu, Shidang *et al.* no qual estava reportado que o composto (6) não apresentaria AIDF ao contrário de (17) e (18) [35]. Desta forma, optou-se por sintetizar o composto (4) e os compostos de referência reportados (6) e (9), a fim de estabelecer novas conclusões.

3.1.2 Segunda parte

Uma nova pesquisa bibliográfica foi efetuada e destacaram-se compostos derivados de quinoxalina que possuíam estruturas com AIDF - Figura 3.2.

Nos compostos (19) [40], (20) [40] e (21) [49], verificou-se que o espaçador entre o grupo aceitador e doador se torna benéfico para que exista TADF uma vez que promove uma melhor separação espacial entre orbitais HOMO e LUMO. No composto (22) [50], constatou-se que uma alternativa ao espaçamento entre doadores e aceitadores seria o aumento da conjugação do aceitante. A utilização do elemento eletronegativo flúor é uma estratégia aplicada para que haja uma diminuição do ΔE_{ST} nos sistemas D-A ou sistemas D-A-D (o flúor promoverá capacidade de *electron-withdrawing* da unidade aceitadora).

Nesta segunda parte pretender-se-á sintetizar novos compostos que exibam AIDF

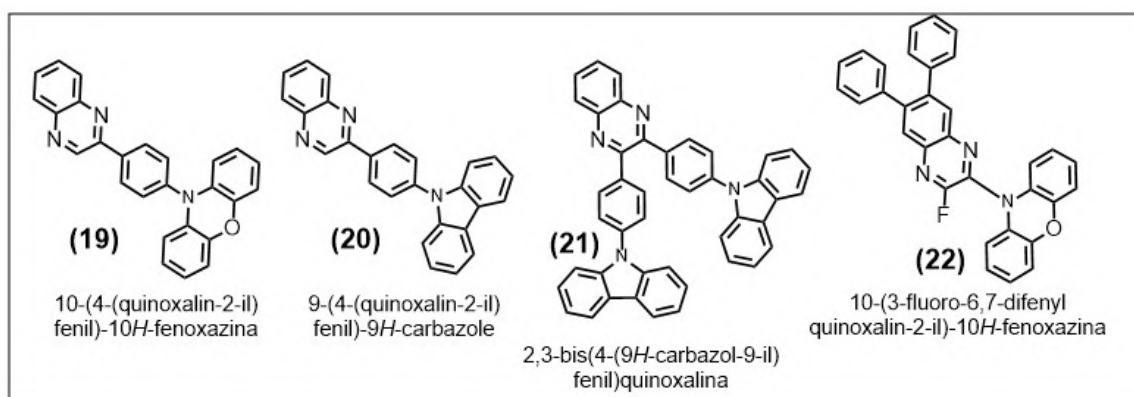


Figura 3.2: Resumo com as estruturas de literatura importantes derivadas de quinoxalina ((19), (20), (21) e (22)).

(Figura 3.3), mas que sejam estruturalmente mais simples (sem a presença de flúor, espaçadores e aumentos do sistema de conjugação do aceitador).

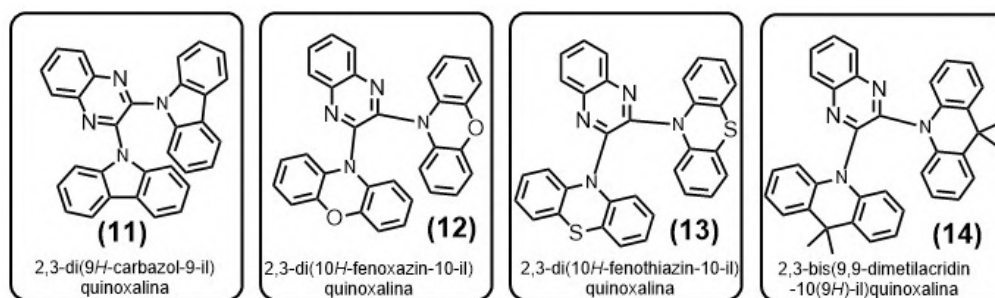


Figura 3.3: Compostos propostos a sintetizar na segunda parte da tese.

3.2 Síntese dos compostos com grupo aceitador difenil sulfóxido

Inicialmente, sintetizaram-se uma família de compostos com o grupo aceitador sulfona e com grupos doadores carbazole e/ou acetamidoindole (moléculas representadas na Figura 3.4: (4), (6) e (9)).

3.2.1 Síntese de *N*-(1-(4-((4-(9H-carbazol-9-yl)fenil)sulfonyl)fenil)-1H-indol-5-yl)acetamida(4)

O composto (4) representado na Figura 3.4 tem duas unidades doadoras diferentes, cada uma delas ligada ao grupo aceitador *bis*(4-fluorofenil) sulfona. Uma vez que não é favorável juntar dois doadores diferentes no mesmo meio reacional para a obtenção de (2), optou-se por efetuar adições sequenciais passando por um intermediário mono-substituído (compostos (1) e (5)). Desta forma, duas vias sintéticas foram exploradas: A

3.2. SÍNTESE DOS COMPOSTOS COM GRUPO ACEITADOR DIFENIL SULFÓXIDO

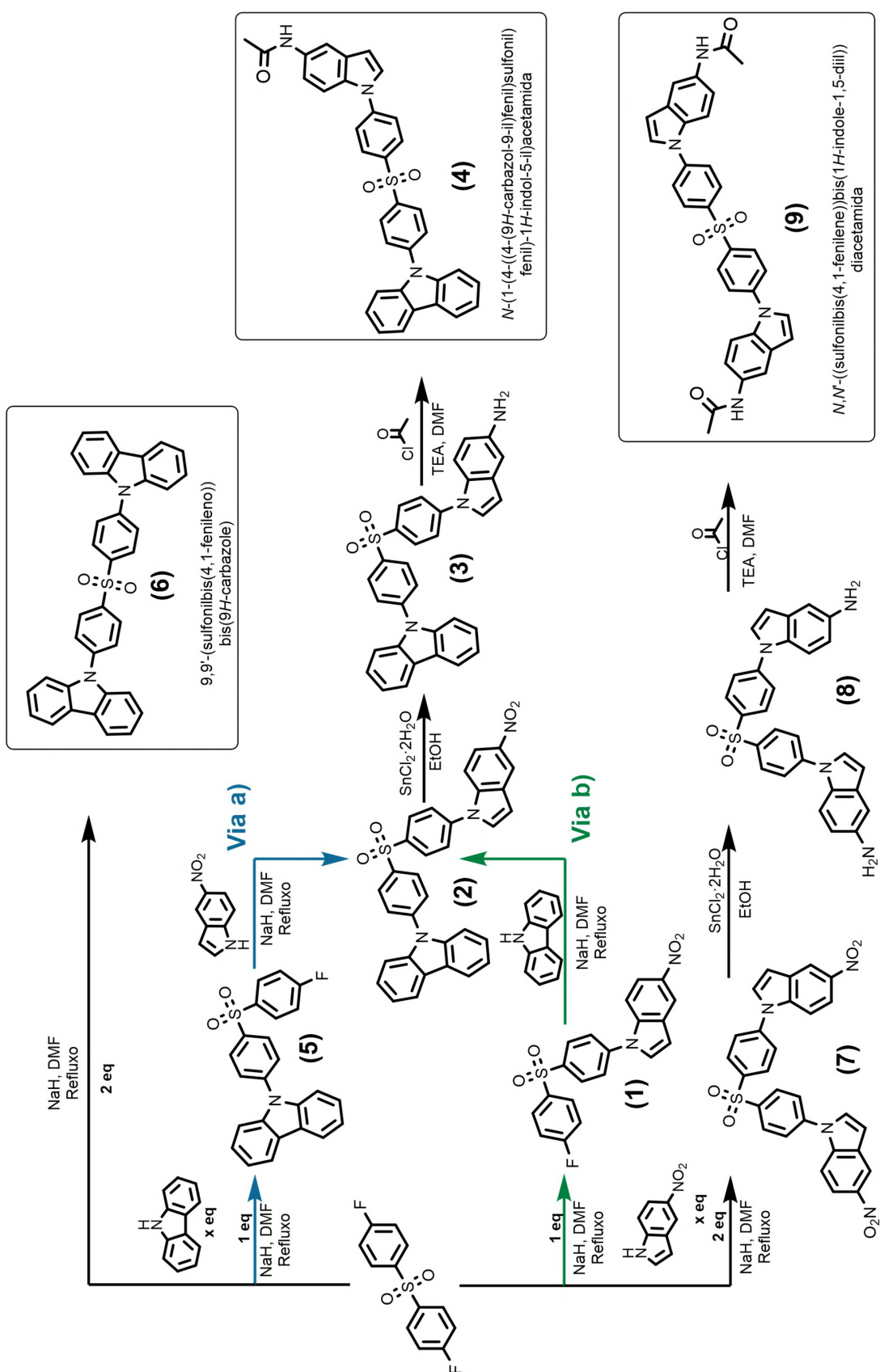


Figura 3.4: Esquema geral sintético dos compostos derivados da família do grupo difenil sulfóxido.

e B.

3.2.1.1 Via sintética A – Via do intermediário 9-(4-((4-fluorofenil)sulfonyl)fenil)-9H-carbazole (5)

A via A (Figura 3.5) baseia-se na parte experimental reportada por Luo, Mengkai *et al.*. Numa primeira fase, foram seguidos os procedimentos experimentais propostos nesse artigo para obtenção dos compostos alvo. Contudo, o resultado obtido não foi o esperado, tendo sido um dos principais desafios encontrado, o controlo da substituição do aceitador bis(4-fluorofenil) sulfona – reação com equilíbrio deslocado para uma bis(4-fluorofenil) sulfona mono-substituída.

Desta forma, a principal modificação executada foi a alteração da ordem de adição de reagentes - adição lenta do carbazole desprotonado à bis(4-fluorofenil) sulfona.

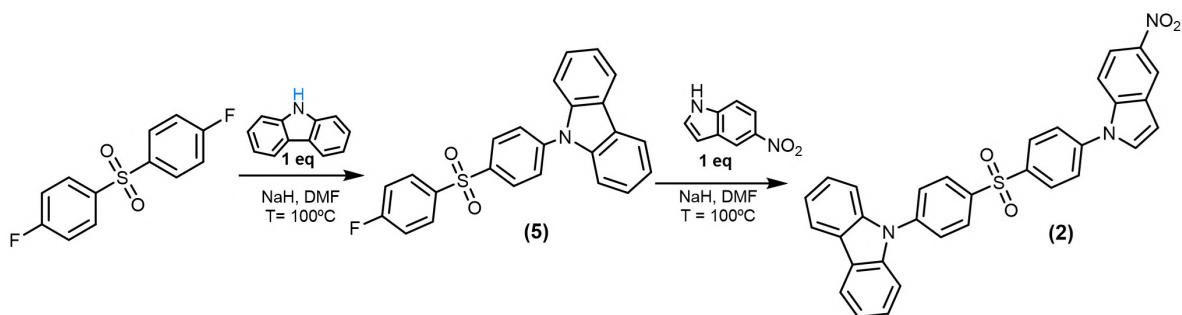


Figura 3.5: Via sintética A – Via do intermediário 9-(4-((4-fluorofenil)sulfonyl)fenil)-9H-carbazole (5)

I. Primeiro passo reacional – 9-(4-((4-fluorofenil)sulfonyl)fenil)-9H-carbazole (5)

Iniciou-se a síntese de (4) por adição de uma unidade de carbazole ao grupo bis(4-fluorofenil) sulfona, através de uma reação de substituição nucleofílica aromática.

Utilizou-se uma base forte, hidreto de sódio (NaH), capaz de desprotonar o próton mais ácido na molécula do carbazole (cor azul na Figura 3.5). O processo fez-se sob atmosfera inerte e utilizou-se dimetilformamida (DMF) seco para impedir a degradação do NaH ao entrar em contacto com vestígios de água que possam ser adsorvidos durante a pesagem de reagentes. Sendo que a reação entre NaH e a molécula de carbazole é altamente exotérmica, é necessário adicionar o solvente ao NaH a 0 °C (ao longo de 30 minutos).

À bis(4-fluorofenil) sulfona em excesso previamente dissolvida em DMF, adicionou-se lentamente o carbazole de modo a controlar a substituição - direcionar para uma mono-substituição. De seguida, procedeu-se ao aquecimento do meio reacional (refluxo).

Um dos problemas desta reação consistiu na otimização da temperatura ideal para impedir o aparecimento excessivo de produtos laterais. Testaram-se diferentes temperaturas ao longo de diversos ensaios (entre 40 °C e 120 °C) e concluiu-se que a temperatura

3.2. SÍNTESE DOS COMPOSTOS COM GRUPO ACEITADOR DIFENIL SULFÓXIDO

ótima para esta reação seria 100 °C. Todo o controlo reacional foi efetuado através de cromatografia em camada fina (TLC) e constatou-se que ao fim de 3 horas a reação estava completa.

Após a otimização da temperatura, verificou-se a existência de um novo problema – suspeita do aparecimento da espécie substituída com dois carbazoles. Dado que era impossível proceder à purificação dos compostos presentes na mistura reacional através de uma coluna cromatográfica, uma vez que no melhor sistema de eluentes os valores de R_f 's obtidos foram de 0,88 e 0,83 entre as manchas dos presumíveis compostos mono e di-substituídos, efetuou-se uma TLC preparativa na qual se isolou o composto mono- e di-substituído (Apêndice A.1.6 e A.1.7, respetivamente).

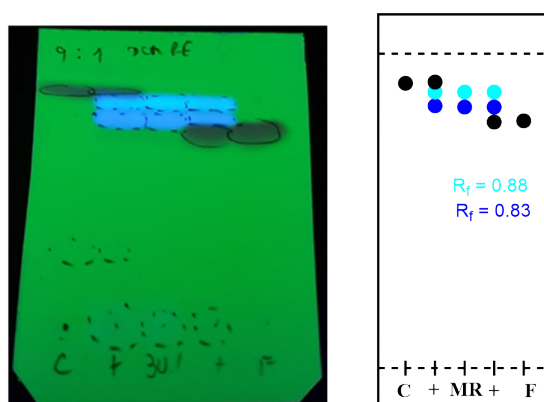


Figura 3.6: TLC efetuada como o melhor sistema de solventes 9:1 DCM:PE. Legenda: C- carbazole; + - mistura entre pontos de aplicação à direita e à esquerda de +; MR- Mistura reacional; F- 4,4'-sulfonilbis(fluorobenzeno). $R_f = 0.88$ (composto mono-substituído) e $R_f = 0.83$ (composto di-substituído).

Para contrariar o aparecimento da espécie di-substituída, variou-se o número de equivalentes do reagente limitante (carbazole) e do reagente em excesso (sulfona). No entanto, verificou-se que o composto di-substituído se formava sempre, ainda que numa menor proporção (conclusão retirada através da análise de ^1H RMN A.1.1). Desta forma, avançou-se com a massa de 730 mg que corresponderia ao composto mono-substituído para o passo reacional seguinte.

II. Segundo passo reacional – 9-(4-((4-(5-nitro-1H-indole-1-il)fenil)sulfonil)fenil)-9H-carbazole (2)

Inicialmente efetuou-se uma reação de substituição nucleofílica aromática seguindo o protocolo proposto por Luo, Mengkai, *et al.* Nesta proposta de procedimento, esperar-se-ia que a base carbonato de potássio, quando dissolvida no solvente N-metil-2-pirrolidona, conseguisse desprotonar a molécula de 5-nitroindole. No entanto, nunca se isolou o composto (2) em todos os ensaios efetuados nestas condições.

Ponderou-se que a segunda substituição nucleofílica aromática poderia ser menos favorável de acontecer que a primeira, uma vez que a base não é forte o suficiente para

promover a desprotonação. Desta forma, tentou-se novamente a reação em condições mais hostis (método utilizado na síntese no passo anterior).

Ao utilizar a base NaH e o solvente DMF, conseguiu-se obter uma reação completa (controlo feito por TLC). Através de uma purificação por coluna cromatográfica *flash*, conseguiu-se recuperar o composto substituído com di-carbazole (**6**) e isolar uma quantidade de 43 mg de (**2**).

Uma vez que esta via sintética apresentava inúmeros problemas, tais como um baixo rendimento e uma grande dificuldade na purificação/isolamento do composto, iniciou-se o desenvolvimento de uma nova via sintética, a via **B**.

3.2.1.2 Via sintética B – Via do intermediário 1-(4-((4-fluorofenil) sulfonil)fenil)-5-nitro-1H-indole (**1**)

Contrariando a literatura (Luo, Mengkai *et al.*), propôs-se uma primeira substituição nucleofílica aromática de bis(4-fluorofenil) sulfona, utilizando primeiramente o composto 5-nitroindole (Figura 3.7). Note-se que as condições otimizadas nas reações anteriormente apresentadas foram empregues nesta nova metodologia. Desta forma, os primeiros dois passos reacionais resultaram em rendimentos de 68% e 83%, respetivamente (**1**) e (**2**). (Apêndice A.1.2 e A.1.3)

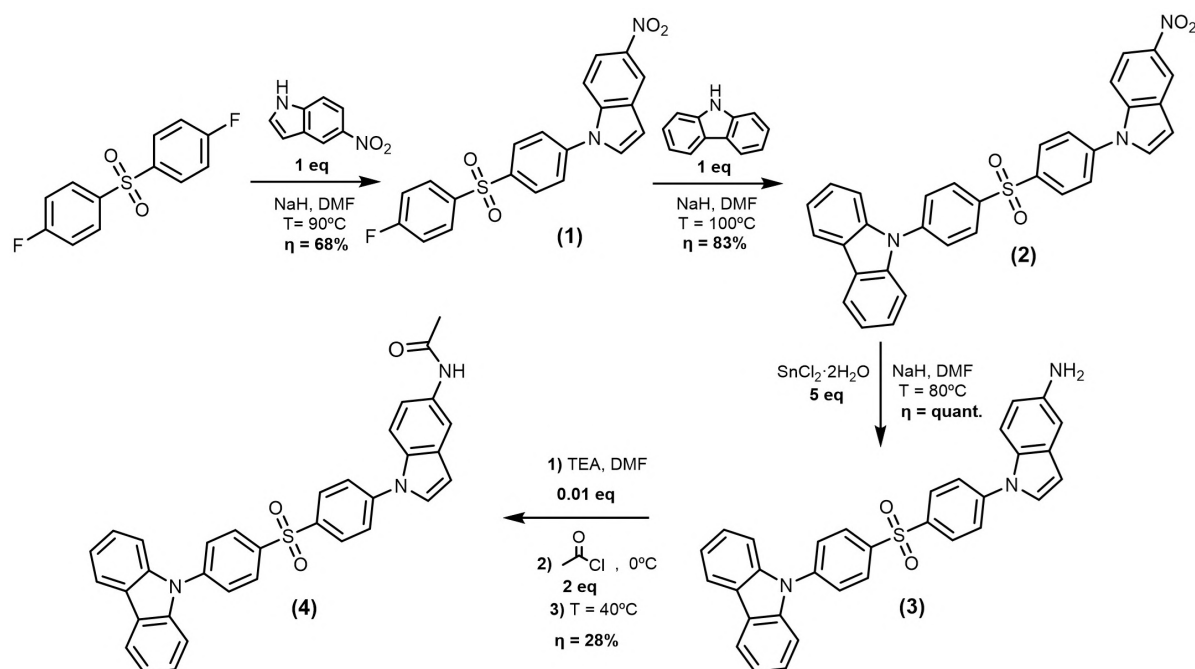


Figura 3.7: Via sintética B – Via do intermediário 1-(4-((4-fluorofenil)sulfonil)fenil)-5-nitro-1H-indole (**1**).

I. Terceiro passo reacional 1-(4-((4-(9H-carbazol-9-il)fenil)sulfonil)phenil)-1H-indol-5-amina (**3**)

Neste passo reacional, pretendeu-se efetuar a redução do grupo funcional nitro a amina, utilizando como agente redutor o cloreto de estanho (II) dihidratado.

Inicialmente, tentou-se dissolver (2) em etanol absoluto, no entanto tal não foi possível, obtendo-se uma suspensão de partículas. Ainda assim, adicionou-se 5 eq de agente redutor e deixou-se reagir sob agitação vigorosa a refluxo de acordo com a literatura. A reação foi monitorizada através de TLC e verificou-se que o material de partida não era consumido.

De seguida, deslocou-se o equilíbrio para os produtos através do aumento do número de equivalentes (até 10 eq) do agente redutor. Ainda assim, não se verificou ocorrência de alguma reação.

Dada a dificuldade em reduzir o composto (2), procurou-se alternativas para solucionar o problema. A primeira suspeita que se levantou, e que poderia explicar o fracasso da redução, foi a fraca solubilidade do composto em etanol (mesmo quando em altas temperaturas e sob agitação).

As reações de redução utilizando cloreto de estanho (II) dihidratado com sucesso têm literatura reportada essencialmente em solventes orgânicos tais como etanol, acetato de etilo e metanol. Em todos esses solventes, o composto (2) mostrou-se muito pouco solúvel. Assim, procurou-se literatura que envolvesse este agente redutor e o solvente DMF (no qual o composto exibiu uma solubilidade completa). O artigo encontrado que permitia um melhor ajuste entre os compostos em questão e os reportados foi proposto no em 1997 por Shankar *et al.* [51].

Efetuu-se a reação tal como nos primeiros testes, no entanto, substituiu-se o solvente etanol por DMF. Após cinco horas, a reação mostrou-se terminada. De seguida, isolou-se o composto através da sua precipitação em água a 0° C e filtrou-se e lavou-se o mesmo com água gelada para eliminar vestígios de DMF e do agente redutor. Por fim, secou-se o composto na linha de vácuo. Através dos espetros de ressonância magnética nuclear, concluiu-se que o composto estava puro (Anexo A.1.4). Verificou-se que o composto deveria ser guardado sob atmosfera inerte, uma vez que apresentava degradação ao longo do tempo, verificando-se a alteração de uma cor vermelha-escura para castanha (possível oxidação dos grupos amina).

II. Quarto passo reacional – *N*-(1-(4-((4-(9*H*-carbazol-9-il)fenil)sulfonyl)fenil)-1*H*-indol-5-il)acetamida (4)

O último passo reacional da síntese para obtenção de (4) consistiu numa acilação. Desta forma, fez-se reagir o composto (3) com o cloreto de acilo promovendo a transformação do grupo amina num grupo acetamida (proposta de mecanismo no Apêndice A.3).

Repare-se que, para o sucesso desta reação, foi necessário ter em conta essencialmente três condições.

A primeira seria fazer a adição lenta de trietilamina (TEA) e vinte minutos depois a adição lenta de cloreto de acilo, ambas a 0 °C. De seguida, após meia hora, deixou-se a mistura reacional atingir a temperatura ambiente e por fim a mesma foi colocada a 40 °C (sempre sob atmosfera inerte para prevenir a oxidação da amina). Provou-se que o não cumprimento desta metodologia levaria à formação de inúmeros produtos laterais que impossibilitavam a purificação do composto.

A segunda condição a ter em conta seria a utilização de um excesso de equivalentes de cloreto de acilo (2 equivalentes no total).

Por fim, a última condição seria evitar longos períodos de tempo de reação com o objetivo de prevenir a formação de produtos laterais. Desta forma, constatou-se que o tempo otimizado para esta reação seria, no total, 3 horas e 20 minutos. O resumo das condições utilizadas neste passo reacional encontram-se representadas na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Ensaios efetuadas da reação de acilação de (3). ; Δt_1 - tempo entre adição do Cloreto de Acilo à mistura reacional; Δt_2 - tempo entre a adição do Cloreto de Acilo à mistura reacional até estar completa; os rendimentos apresentados com - não foram determinados porque o crude destas reações era demasiado complexo para purificar. * parâmetros definidos entre a adição de TEA e o Cloreto de Acilo

Ensaio	TEA adição	$\Delta t_1^{(*)}$ (min)	T ^(*) (°C)	Cloreto de Acilo adição	eq	Δt_2 (horas)	T _{final} (°C)	η %
1	rápida	0	18	rápida	1,5	15	40	-
2	lento	20	0	rápida	1,5	19	40	-
3	lenta	20	0	lenta	2	18	40	-
4	lenta	20	0	lenta	2	3	40	28

Ainda assim, um dos problemas que surgiu foi o isolamento e purificação do composto. Relativamente ao isolamento, mesmo que o composto precipitasse em água, verificou-se que uma parte permanecia na fase aquosa, provavelmente devido ao uso excessivo de DMF. Já na purificação através de coluna *flash*, dada a baixa solubilidade no eluente utilizado, surgiu a necessidade de adsorver (4) em celite® para possível aplicação na coluna.

Porém, existiu uma dificuldade acrescida numa desadsorção eficiente da mistura reacional da celite®. Aliada à fraca desadsorção, pensa-se que o grupo acetamida pode interagir com a sílica (caracter ácido) através do protão mais ácido na molécula, intensificando o arrastamento do produto ao longo da coluna. Desta forma, a coluna funcionou como uma pré-purificação (obteve-se uma mistura de dois compostos). O composto (4) puro foi obtido através de sucessivas precipitações, em diclorometano a 0° C com um rendimento de 28% desta reação. (Apêndice A.1.5)

3.2.2 *N,N'*-((sulfonilbis(4,1-fenileno))bis(1*H*-indole-1,5-diil))diacetamida (9)

O composto (9) consiste numa unidade de bis(4-fluorofenil) sulfona di-substituída com 5-acetamidaindole. Desta forma, executaram-se sínteses semelhantes às mencionadas na Figura 3.7. Note-se que a principal diferença entre a via para obtenção da molécula com e sem grupos simétricos, respetivamente (6) e (4), consistiu no número de equivalentes do reagente em excesso utilizado. (Apêndice dos compostos (7) (A.1.8)), (8) (A.1.9) e (9) (A.1.10))

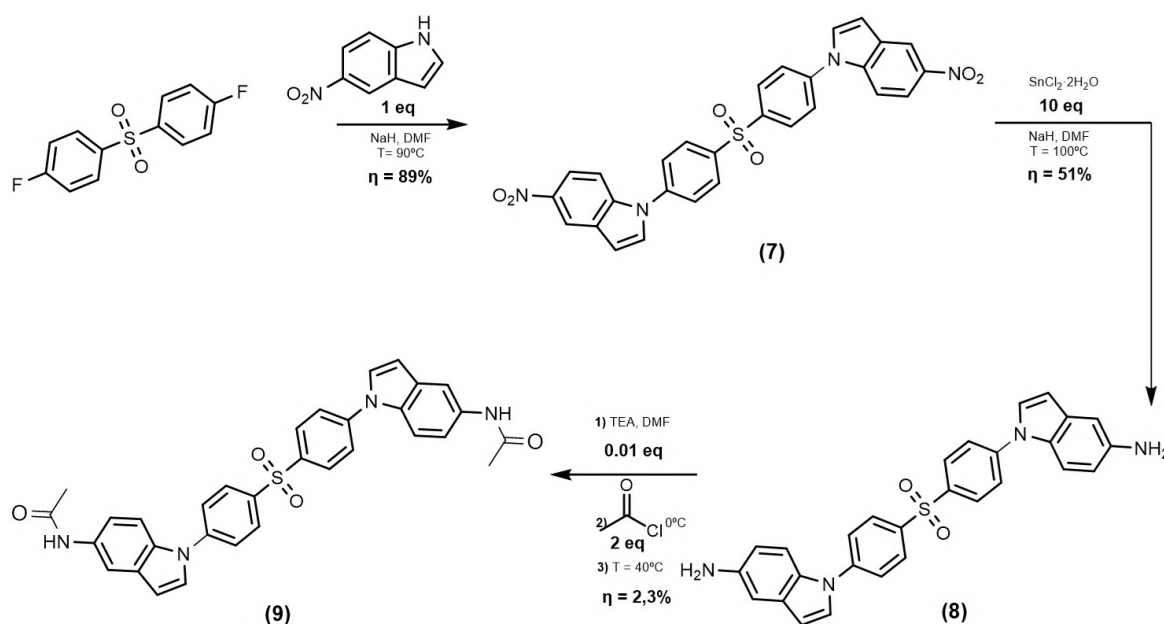


Figura 3.8: Via para a obtenção de *N,N'*-((sulfonilbis(4,1-fenileno))bis(1*H*-indole-1,5-diil))diacetamida(9)

É de salientar que nesta síntese linear, os problemas surgiram a partir do segundo passo reacional. Apesar da reação de redução ser considerada limpa e sem produtos laterais, existiu uma grande dificuldade no isolamento do produto (8) (Figura 3.8). Presume-se que este facto é causado pelo grande aumento da polaridade conferido pelos grupos amina que, por sua vez, quando estão em contacto com a água, formam um crude pastoso que o torna difícil de precipitar e de isolar. Desta forma, secou-se o crude num excicador com pentóxido de fósforo. Dada a elevada instabilidade de (8), o passo final para obtenção de (9) mostrou-se difícil quer de executar quer de otimizar, obtendo-se um rendimento de 2%. Uma vez que se tinha massa suficiente para executar estudos de caracterização e dado o tempo escasso, não se optimizou este último passo sintético.

3.3 Síntese dos compostos com grupo aceitador Quinoxalina

Na segunda parte desta dissertação elaborou-se uma família de compostos derivados da quinoxalina. Ao contrário da primeira parte, sintetizaram-se unicamente moléculas

D-A-D (com sistemas simétricos).

Apesar do procedimento base ser igual para todas as moléculas apresentadas na Figura 3.9, verificou-se que o doador utilizado tem uma grande influência na substituição nucleofílica aromática na 2,4-dicloroquinoxalina. Desta forma, surgiu a necessidade de adaptar os procedimentos experimentais para os doadores 9H-carbazole, 10H-fenoxazina, 10H-fenotiazina e 9,9-dimetil-9,10-dihidroacridina.

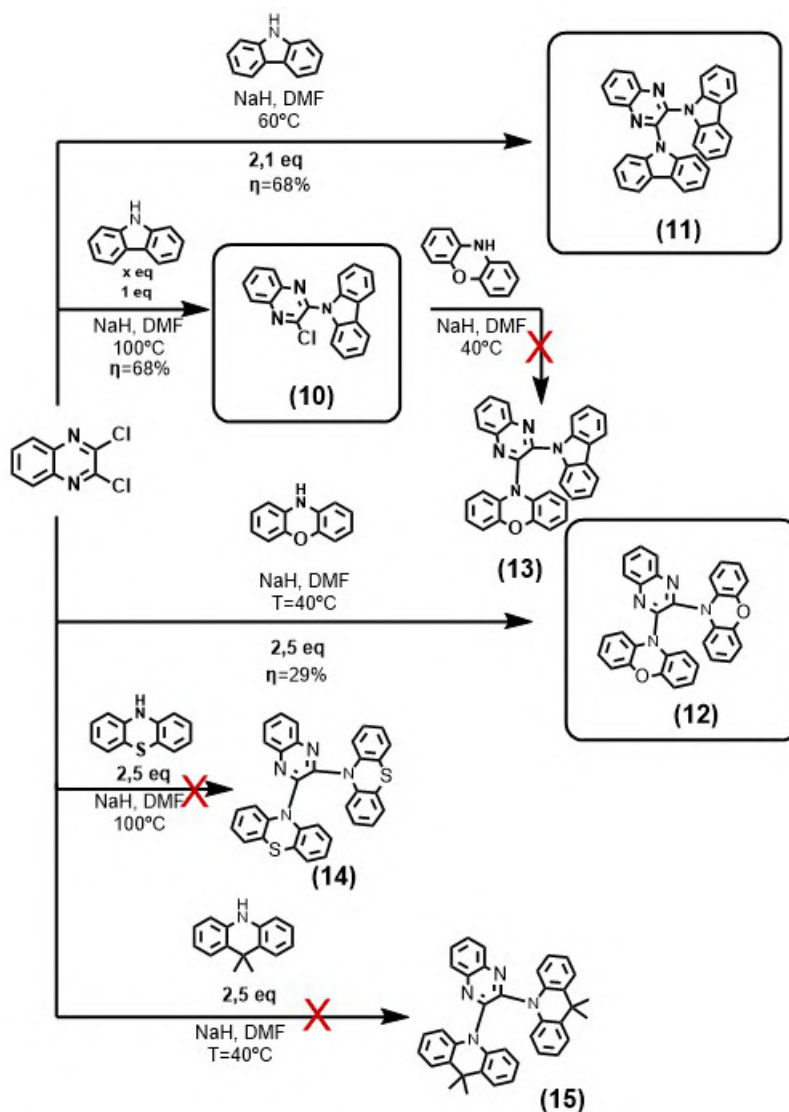


Figura 3.9: Esquema da família de derivados de quinoxalina.

3.3.1 2,3-di(9H-carbazol-9-il)quinoxalina (11)

Inicialmente repetiu-se o procedimento otimizado na secção 3.2.1.1. Após 24 horas deu-se a reação como terminada através do controlo por TLC - deixou de se verificar a presença do reagente limitante quinoxalina. Esperar-se-ia que com um excesso de 4

equivalentes de carbazole, o produto final seria uma molécula de *2,4-quinoxalilha* duplamente substituída com carbazole e carbazole por reagir. No entanto, obteve-se uma TLC com múltiplas manchas de produtos secundários e com grandes arrastamentos. Para purificação do crude procedeu-se a uma cromatografia por coluna *flash*. Das diversas frações, isolaram-se os compostos carbazole por reagir e a molécula **(10)** (Figura 3.9) ($\eta=36\%$).

Percebeu-se que uma primeira substituição é fácil de ocorrer para a obtenção do composto mono-substituído **(10)**. Neste caso, as substituições nucleofílicas aromáticas são sequenciais e, por isso, vários fatores podem contribuir para o deslocamento do equilíbrio para o produto mono-substituído. Alguns desses fatores são o rácio de equivalentes de reagentes utilizados, a quantidade de solvente, os grupos de saída, o tipo de substituição (*orto*, *meta* e *para*), temperatura, etc.

Nos ensaios seguintes alteraram-se as condições reacionais. De modo a reduzir o número de produtos laterais na reação, diminuiu-se o número de equivalentes de 4 para 2,1 e diminuiu-se a temperatura para 60 °C. Controlou-se a reação e verificou-se que após 18 horas a reação se mostrava completa. Desta vez, existiu uma diminuição de produtos laterais com manchas bem resolvidas na TLC. Uma vez que já se obtinha um padrão do composto **(10)**, verificou-se a presença de uma nova mancha possível de purificar que, posteriormente, se veio a confirmar que seria o composto *2,3-di(9H-carbazol-9-il)quinoxalina* **(11)** através de espectroscopia de ressonância magnética nuclear. Obteve-se um rendimento de 68% (Anexo A.2.1).

3.3.2 *2,3-di(10H-fenoxazin-10-il)quinoxalina* **(12)**

Seguiram-se os moldes do procedimento otimizado para **(11)** embora com as seguintes alterações: uso de 2,5 equivalentes de fenoxazina e o uso de 40 °C de temperatura.

Após 3,5 horas a reação mostrou-se completa. Um dos problemas verificado nesta reação foi a precipitação do composto em água e gelo. Estima-se que isso aconteceu devido ao uso excessivo de DMF, sendo no entanto necessário para a obtenção de uma mistura reacional bem dissolvida.

Após a purificação desta mistura reacional através de uma coluna *flash* adquiram-se espectros de ressonância magnética de protão e carbono. Nestes foi possível verificar que existia uma contaminação no produto final. Desta forma, efetuou-se uma TLC preparativa para possível separação de manchas (só após várias eluições foi possível a verificação de duas manchas). Obteve-se um rendimento de 5% (Anexo A.2.2).

3.3.3 Sumário da síntese da família de derivados de quinoxalina

Efetuaram-se diversas sínteses com diferentes condições para a obtenção dos produtos **(13)**, **(14)** e **(15)** (Figura 3.9). Por questões de tempo não foi possível otimizar os meios reacionais para obtenção destes compostos. No entanto, é possível retirar informações importantes para perspetivas futuras.

Uma delas é que a dupla substituição em posição *orto* pode ser um problema porque é dificultada pela entrada de grupos volumosos devido à rotação da ligação simples entre o sistema D-A, causando um grande impedimento estereoquímico.

Um outro fator importante é que o grupo de saída na molécula de quinoxalina é um ião cloreto enquanto que na molécula de sulfenona o grupo de saída é um ião fluoreto. Apesar do cloro ser um melhor grupo de saída, é também mais volumoso e menos eletro-negativo que o flúor. Este facto é importante porque o flúor, sendo o mais eletronegativo, favorecerá o ataque nucleofílico no carbono mais deficiente de sistema aromático e um menor impedimento estereoquímico no processo de substituição nucleofílica aromática.

3.4 Preparação de filmes em Zeonex®

A metodologia para obter filmes uniformes e consistentes foi difícil de otimizar. Desta forma, estabeleceram-se dois problemas *ab initio*: a robustez do filme e a uniformização dos compostos (4), (6), (11) e (12) no filme. Assim, prepararam-se duas soluções Zeonex® com concentração Zeonex®/solvente 10% m/v e 20% m/v. De seguida, prepararam-se soluções mãe de Zeonex®/solvente 10% m/v e 20% m/v composto alvo em concentrações finais de 0,25%, 0,5% e 1% m/v. Entre os solventes clorofórmio e tolueno, chegou-se à conclusão de que o tolueno favorecia a plasticidade e durabilidade do filme assim como a escolha da solução de 20% m/v Zeonex®/tolueno. Para além destes aspetos positivos, o tolueno favoreceu a homogeneização, ainda que nem sempre de forma eficaz.

Após se ter otimizado o método para obtenção de filmes com Zeonex® para (4), repetiu-se o mesmo para o composto (6). Desta forma preparou-se uma solução de 1% m/v de (6) em Zeonex® (tolueno) 20%(m/v) e verificou-se que o composto (6) é mais difícil de homogeneizar em solução - foi necessário permanecer mais tempo no aparelho de ultrassons a uma temperatura de 40°C.

Relativamente aos compostos (11) e (12), não se verificou qualquer problema na obtenção de filmes uniformes. Na Figura 3.10 apresentam-se alguns dos filmes obtidos submetidos sob uma luz UV com um comprimento de onda de excitação de 366 nm.

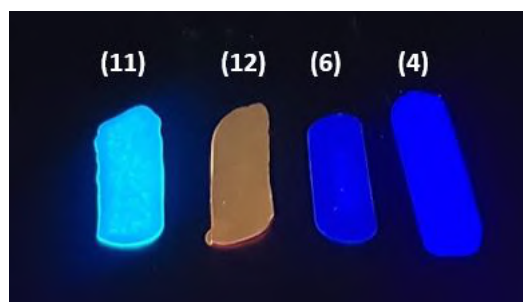


Figura 3.10: Exemplos de filmes de matriz polimérica de Zeonex® com os compostos adsorvidos submetidos a luz UV com um comprimento de onda de excitação de 366 nm.

3.5 Ressonância Magnética Nuclear de Protão, Carbono e Bidimensionais

Efetuarão-se espectros de ressonância magnética nuclear de protão, carbono e bidimensionais em todos os compostos anteriormente sintetizados, de modo a garantir que os mesmos estavam puros e permitir as suas atribuições completas. Todos os espectros se encontram disponíveis no Apêndice A com as respetivas atribuições.

Nesta secção serão discutidos as atribuições dos compostos (1), (2) e (4) presentes na síntese linear (4), pelas seguintes razões:

- i o composto (3) não será abordado dado que os seus espectros foram adquiridos em DMSO deuterado ao contrário dos restantes compostos, os quais foram efetuados em clorofórmio deuterado (não permitindo uma comparação direta);
- ii o composto (4) apresenta uma estrutura D-A-D', logo mais complexa e, por isso, a mais desafiante;
- iii apesar da discussão de ressonância magnética não ser um foco neste trabalho é, no entanto, imprescindível.

3.5.1 1-(4-((4-fluorofenil)sulfonyl)fenil)-5-nitro-1H-indole (1)

Chegou-se à conclusão que se obteve o composto pretendido através da análise conjunta dos espectros de ressonância magnética de protão, carbono e bidimensionais.

Relativamente ao espectro de 1H RMN, primeiramente pode afirmar-se que todos os sinais presentes pertencem à zona aromática. A campo mais alto verificou-se, a cerca de 6,91 ppm a presença do sinal do protão mais blindado do sistema aromático pertencendo ao protão 3 presente no grupo nitroindole (azul-escuro), com uma constante de acoplamento de $J=3,4$ Hz. Através da análise do bidimensional *homonuclear CORrelation Spectroscopy (COSY)* e tendo em conta a constante de acoplamento de 3,4 Hz, verificou-se a presença do protão correspondente ao carbono 2. Analisando o resto do sistema aromático do grupo nitroindole, podemos atribuir o sinal a campo mais baixo do espectro ao protão mais desblindado presente na molécula, o protão 4 a 8,64 ppm. Uma possível explicação para o protão 4 ser o mais desblindado é que é altamente afetado pelo caráter aceitador do grupo nitro. O protão de 7 corresponde ao duplete a 7,56 ppm e está mais blindado porque tem mais um protão na sua vizinhança, aumentando a densidade eletrónica nessa zona. Por sua vez, ao analisar o espectro COSY, verificou-se o sinal da presença do protão 6 numa sobreposição de sinais entre 8,06 e 8,01 ppm.

Partiu-se para a análise dos sinais dos protões do grupo difenil sulfóxido. Antes de mais, é importante referir que os anéis aromáticos são di-substituídos em posições *para*, sendo esperado obter-se 2 sinais por cada aromático, algo que se verificou.

Tal facto é verificado, assim como também se observa que devido às possíveis estruturas de ressonância os sinais dos protões 3, 5, 3' e 5' estão a campo mais baixo por estarem

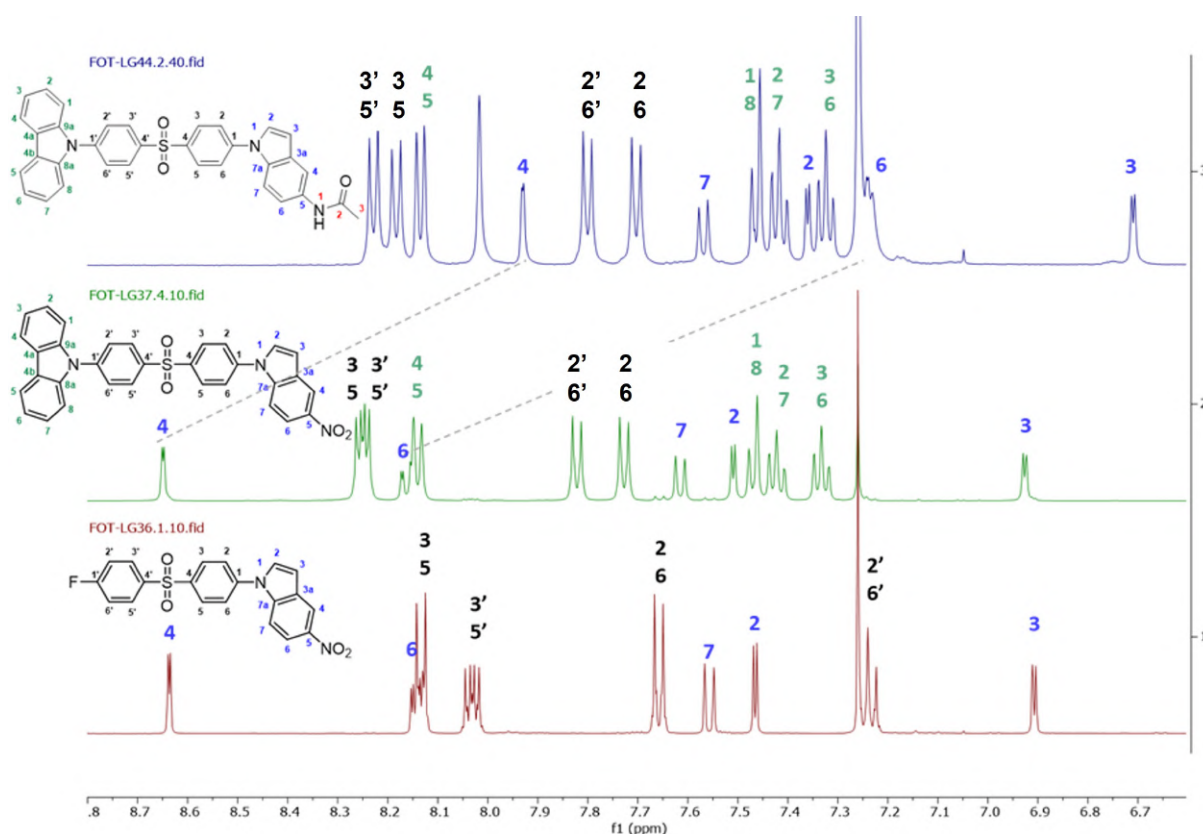


Figura 3.11: Comparação entre espectros ^1H RMN dos compostos (1), (2) e (4).

menos blindados (zona de menor densidade eletrônica). Consequentemente, os sinais 2, 6, 2' e 6' estão a campo mais alto. Os sinais dos aromáticos distinguiram-se facilmente pelas suas multiplicidades pelo que, os sinais que pertencem ao anel aromático que tem o elemento flúor, possuem uma multiplicidade maior, aparecendo 3' e 5' como multipletos. Os acoplamentos entre aromáticos são apoiados pelos bidimensionais. Conclui-se assim que o sinal entre 8,16 e 8,12 ppm corresponde aos prótons 3 e 5; 8,06 e 8,01 ppm a 3' e 5'; entre 7,68 e 7,64 ppm aos prótons 2 e 6 e, por fim, que entre 7,27 e 7,21 ppm pertencem aos prótons 2' e 6'.

3.5.2 9-(4-((4-(5-nitro-1H-indol-1-il)fenil)sulfonyl)fenil)-9H-carbazole (2)

Constatou-se que os sinais correspondentes aos dos prótons do grupo índole bem como aos do anel aromático (do grupo difenil sulfóxido ao qual está ligado) poucas alterações sofreram nos seus desvios químicos. Desta forma, deduz-se que temos dois sistemas π com um comportamento considerado independente um do outro. Quando comparado com o espectro de ^1H RMN de (1), a maior diferença é o aparecimento dos sinais respetivos do carbazole. A presença da unidade de carbazole proporcionou uma grande diferença no ambiente químico dos prótons presentes na unidade aromática do grupo difenil sulfóxido. Verifica-se que o carbazole induz uma desblindagem nos prótons 2', 3', 5' e 6' causando um desvio destes sinais para campo mais baixo em relação aos apresentados no composto

3.5. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PROTÃO, CARBONO E BIDIMENSIONAIS

anterior. Relativamente ao carbazole, por efeito da conjugação e apoiado pelos espectros bidimensionais, sabe-se que os prótons mais desblindados são os de 4 e 5 (8,17 – 8,13 ppm). Após a análise dos bidimensionais *COSY*, *Heteronuclear Single Quantum Coherence* (HSQC) e *Heteronuclear Multiple Bond Correlation* (HMBC), torna-se trivial a atribuição dos carbonos quaternários.

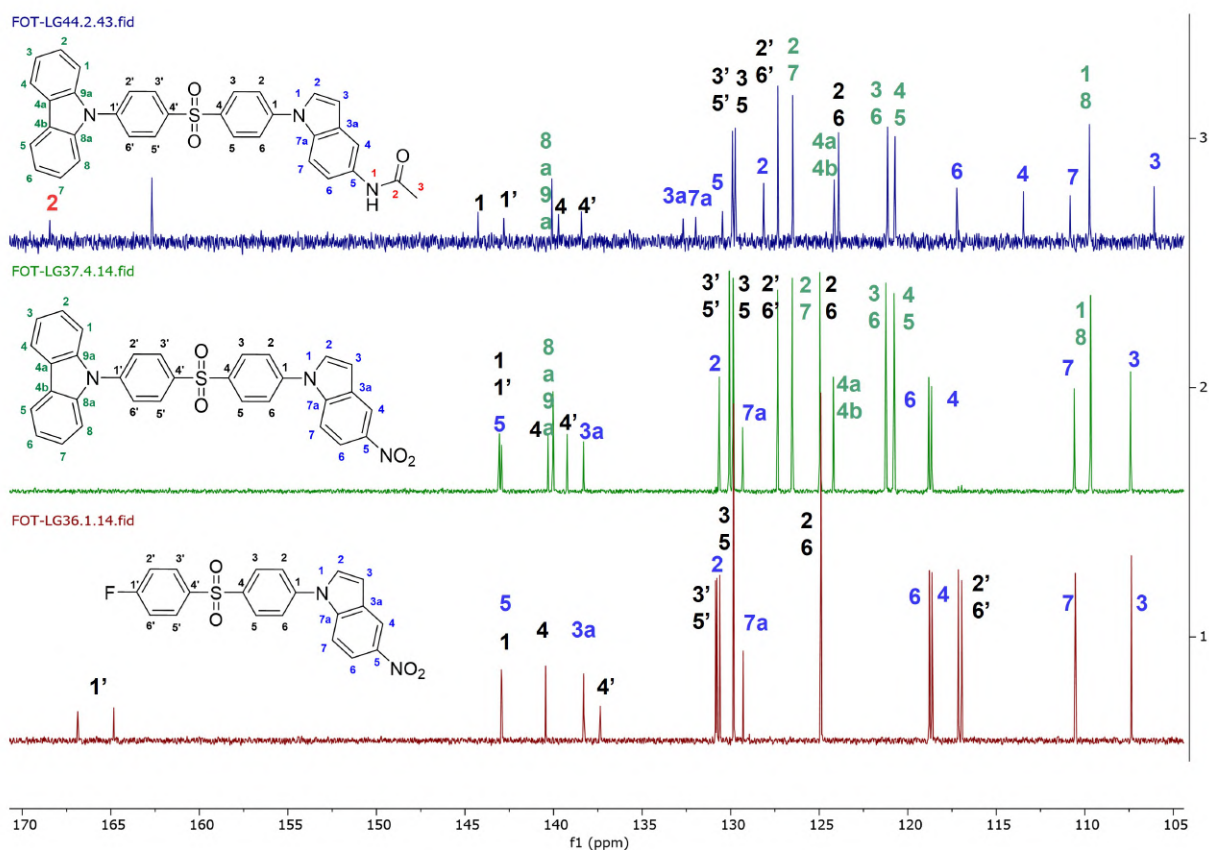


Figura 3.12: Comparação entre espectros ^{13}C RMN dos compostos (1), (2) e (4).

3.5.3 *N*-(1-(4-((4-(9H-carbazol-9-il)fenil)sulfonil)fenil)-1H-indol-5-il)acetamida(4)

A principal diferença entre as moléculas (2) e (4) prende-se na transformação do grupo nitro num grupo acetamida. A nível espectral verificam-se que os sinais dos respetivos prótons do carbazole e os sinais dos prótons de 3' e 5' não afetados, apoiando a ideia que existem dois sistemas cromóforos.

Para além do aparecimento do sinal singlete a 2,21 ppm, correspondente aos prótons do grupo metilo do grupo acetamida, verificou-se o grupo índole sofre alterações nos sinais aromáticos (desvio para campo alto). Tal facto prende-se pelo carácter aceitador do grupo nitro ser mais aceitador que o grupo acetamida.

DISCUSSÃO FOTOQUÍMICA E FOTOFÍSICA

4.1 Preâmbulo

A secção de Discussão de Fotoquímica e Fotofísica (4) está dividida em três partes: na primeira secção, a discussão do composto *N*-(1-(4-((4-(9*H*-carbazol-9-il)fenil)sulfonil)fenil)-1*H*-indol-5-il)acetamida (4) (4.2), seguida da discussão do composto 9-9'(sulfonil)bis(4,2-fenileno))bis(9*H*-carbazole) (6) (4.3) e, por fim, a discussão do composto 1,3-di(9*H*-carbazol-9-il)quinoxalina (11) (4.4).

O composto *N,N'*-((sulfonilbis(4,1-fenileno))bis(1*H*-indole-1,5-diil))diacetamida (9) não será abordado porque se degradou no período de tempo entre a síntese e os estudos de caracterização.

O composto (12) não será abordado devido à falta de tempo para efetuar o seu estudo na íntegra.

Tendo como um dos objetivos deste trabalho a verificação da presença de AIDF, será necessário que os compostos exibam DF e AIE. A confirmação da presença de AIDF é verificada através de um conjunto de resultados adquiridos experimentalmente de forma a que cumpram os requisitos sumariados na Figura 4.1.

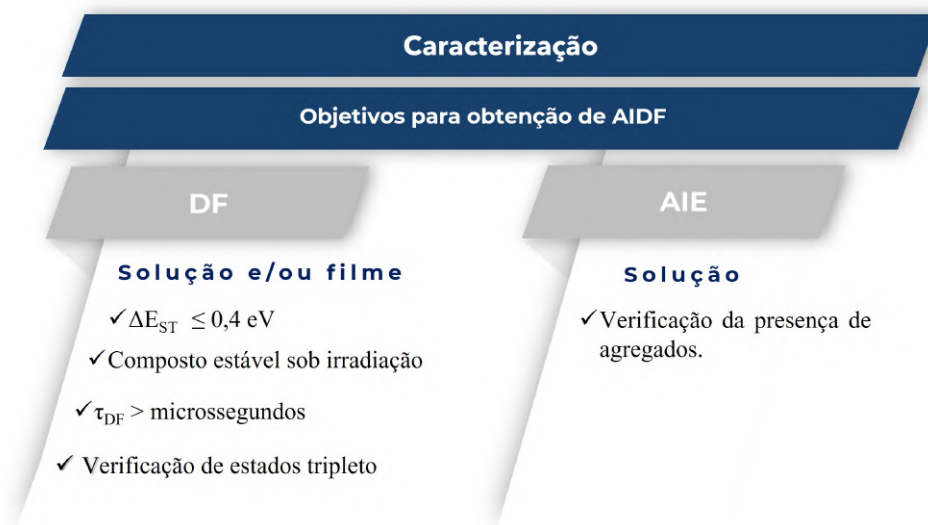


Figura 4.1: Conjunto de requisitos que apoiam a presença de um fenómeno de AIDF num composto.

4.2 N-(1-(4-((4-(9H-carbazol-9-il)fenil)sulfonil)fenil)-1H-indol-5-il)acetamida(4)

4.2.1 Solvatocromismo

Os primeiros estudos a efetuar em compostos que possam exibir TADF são os de solvatocromismo com o propósito de estudar o comportamento de uma determinada molécula em solventes de diferentes polaridades e verificar se existe o fenómeno de transferência de carga (requisito obrigatório nos compostos que pretendemos desenvolver).

Na Figura 4.2 estão representados os espectros de emissão do composto (4).

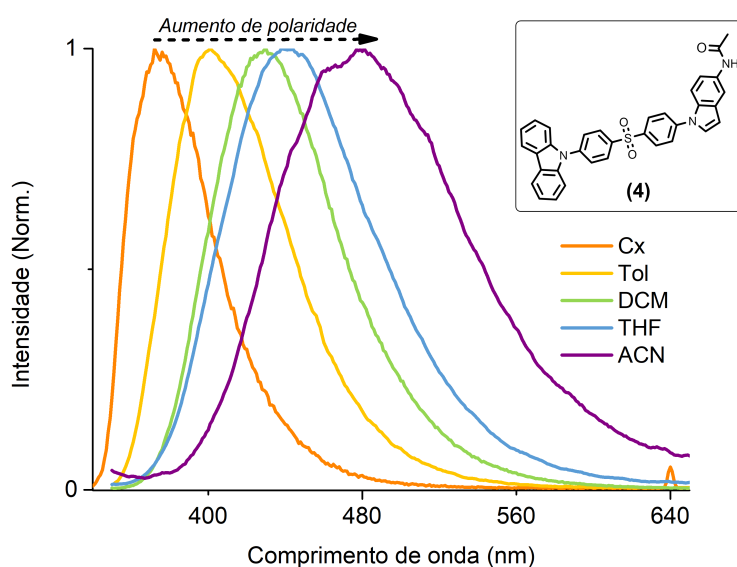


Figura 4.2: Solvatocromismo de (4) - espectros de emissão nos solventes ciclohexano (Cx), tolueno (Tol), diclorometano (DCM), tetrahydrofurano (THF) e acetonitrilo (ACN) normalizados.

Analisando a Figura 4.2, verificou-se que com o aumento da polaridade existe um desvio batocrômico. Esta facto demonstra que o estado excitado da molécula é mais polar que o estado fundamental. Desta forma, ao estar solvatado por solventes mais polares, é favorecido no composto (4) uma reorganização estrutural para possíveis conformações mais estáveis. Isto resulta numa diminuição da energia da orbital LUMO, com o aumento da polaridade dos solventes - maior estabilização do composto no estado excitado.

Na Tabela 4.1 estão representados os máximos dos espectros de absorção e emissão nos diferentes solventes utilizados. Observou-se, através dos espectros de absorção, que o estado fundamental da molécula não é afetado pelo aumento da polaridade, uma vez que o máximo de absorção se mantém constante.

4.2. N-(1-(4-((4-(9H-CARBAZOL-9-IL)FENIL)SULFONIL)FENIL)-1H-INDOL-5-IL)ACETAMIDA(4)

Tabela 4.1: Tabela resumo de comprimentos de onda máximos de absorção, emissão, desvios de *Stokes* e rendimentos quânticos de fluorescência imediata (PF).

Solvente	λ_{abs} (nm)	λ_{emi} (nm)	Desvio de <i>Stokes</i> (eV)	Φ_{PF} (%)
Cx	338	376	0,37	19,80
Tol	338	401	0,57	19,18
THF	338	446	0,88	16,36
DCM	338	430	0,78	21,21
ACN	337	480	1,1	3,29

Na Figura 4.3 estão representadas as relações entre o valor de $E_T 30$ e o valor de energia dos desvios de *Stokes* para cada solvente. O parâmetro de $E_T 30$ é um valor empírico relativo à correlação entre a polaridade de solventes e transições eletrônicas apontado por Dimroth *et al.* em 1963. Quando utilizado este parâmetro, é possível obter ou não uma correlação linear. Quando obtida uma correlação linear, significa que estamos na presença de uma molécula que tem transferência de carga [52].

Analisando a Figura 4.3, o gráfico apresenta uma relação linear entre os parâmetros, sendo possível afirmar que, com o aumento da polaridade, existe um aumento da deslocalização de carga na molécula bem como uma diferença no momento dipolar da molécula, confirmando-se a presença de transferência de carga.

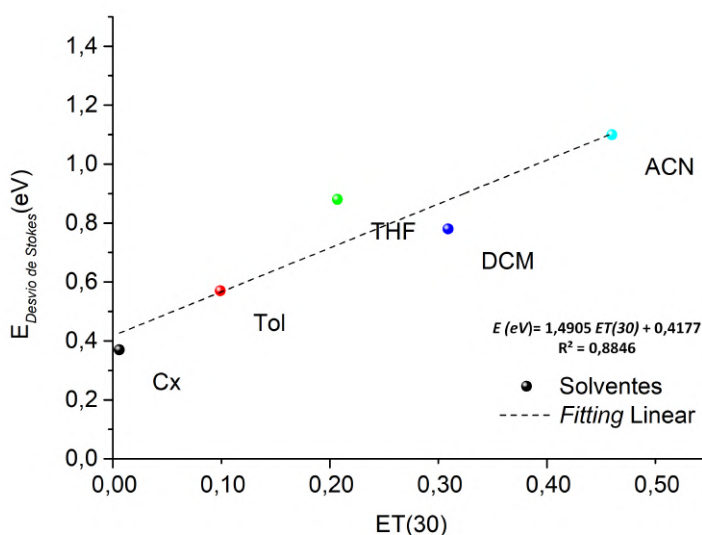


Figura 4.3: Relação entre o desvio de *Stokes* determinado em eV com os valores $E_T(30)$ no composto (4) para os solventes ciclohexano (Cx), tolueno (Tol), diclorometano (DCM), tetrahidrofurano (THF) e acetonitrilo (ACN).

4.2.2 Estabilidade fotoquímica

A estabilidade fotoquímica do composto (4) foi uma preocupação dado que não foi possível reproduzir os resultados obtidos. Desta forma, o comportamento de (4) foi estudado de modo a verificar quais as condições ótimas para proceder a estudos futuros.

4.2.2.1 Estabilidade em solução

Para estudar a estabilidade de (4) em solução, usando o THF como solvente, primeiramente adquiriu-se um espectro de absorção antes da amostra ter qualquer contacto com irradiação a 338 nm. De seguida, monitorizou-se o máximo de emissão ao longo do tempo, irradiando a amostra a um comprimento de onda de 338 nm.

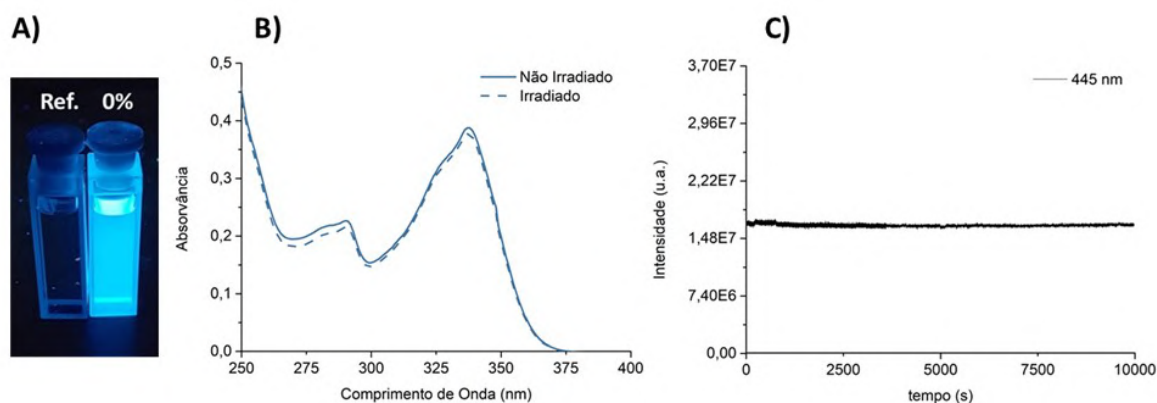


Figura 4.4: A) Solução de THF - célula de referência (esquerda); e célula com o composto (4) (direita); B) Espectro de absorção do composto (4) em THF antes e depois da irradiação a 445 nm; C) Máximo de emissão ao longo do tempo sob irradiação de 445 nm.

No fim da irradiação, adquiriu-se um espectro de absorção. (Figura 4.4). Verificou-se que em 2,5 horas, o composto permanece estável em solução pelo que se conclui que não se altera quando exposto à irradiação de 338 nm (diminuição de 0,2% da intensidade de luminescência inicial).

4.2.2.2 Estabilidade em filmes

Analogamente, estudou-se a estabilidade fotoquímica do composto quando adsorvido numa matriz polimérica de Zeonex®. A irradiação teve uma duração de duas horas, e, através dos resultados mostrados na Figura 4.5, concluiu-se que o composto possuía uma degradação fotoquímica associada a um perfil exponencial.

Ao fim de 2,5 horas de irradiação no composto (4), verificou-se uma diminuição de 80.53% em relação ao valor inicial. Assim, dado que nos segundos iniciais existe uma abrupta diminuição de luminescência, os valores experimentais adquiridos através, fluorescência terão uma grande margem de erro. Apesar da degradação em filme, fez-se outros estudos para verificar a presença de TADF. Neste caso, utilizaram-se filmes novos

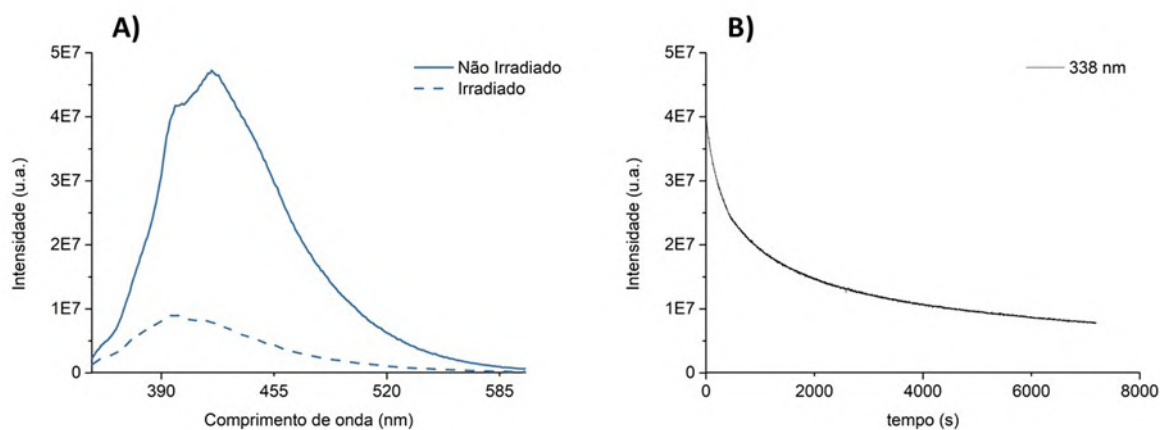


Figura 4.5: **A)** Filme de THF do composto (4) antes e depois de ser irradiada a um comprimento de onda de 338 nm; **B)** Máximo de emissão ao longo do tempo sob irradiação de 420 nm.

para cada estudo que envolvesse irradiação, com o objetivo de ter o menor contributo da degradação do composto possível nos dados obtidos.

4.2.3 Tempos de vida, rendimento quântico e determinação de ΔE_{ST} em filme

O tempo de vida de fluorescência imediata (Φ_{PF}) foi impossível de determinar devido a limitações experimentais. Para determinação do tempo de vida de fluorescência seria necessário utilizar a técnica de SPC (*Single Photon Counting*), no entanto os *lasers* disponibilizados não conseguiam excitar o composto na banda de 338 nm. Ainda assim, obtiveram-se valores dos tempos de vida de fluorescência e de fosforescência a 77 K. Os valores estão representados na Tabela 4.2. O valor de τ_1 de 0,01 ms apresentado não é coerente com um valor esperado para uma fluorescência imediata, uma vez que o tempo de vida apresentado corresponde ao do decaimento da luz da fonte de excitação. O ajuste deste decaimento tem um perfil monoexponencial (à temperatura ambiente e a 77 K, na presença de oxigénio), pelo que não foram detetados outras componentes que poderiam corresponder a tempos de vida de outros fenómenos (por exemplo fluorescência retardada - Φ_{DF}). (Decaimentos no Anexo .) À temperatura de 77 K, obteve-se um decaimento cujo comportamento foi ajustado com uma expressão matemática bi-exponencial, sendo por isso possível identificar duas componentes diferentes, ou seja dois tempos de vida τ_1 e τ_2 . Neste caso, como ambos os tempos de vida estão na mesma escala de tempo (milissegundos) deduz-se que pertencem a uma luminescência de tempo de vida longa - estando em concordância com os tempos de vida de fluorescência retardada e fosforescência.

A determinação do valor de energia entre S_1 e T_1 pode ser adquirido experimentalmente através da aquisição um espectro de fluorescência e um de fosforescência, ambos a 77 K (utilizando uma lâmpada pulsada).

Tabela 4.2: Tempos de luminescência a temperatura ambiente e a 77 K - adquiridos com lâmpada pulsada.

<i>Luminescência</i>		
Filme	τ_1 (ms) ^{*a}	τ_2 (ms)
Temp. Ambiente	0,01	-
Temp. 77 K	2,13	73,15

A temperatura de 77 K é um requisito obrigatório porque o processo de fosforescência passa a ser competitivo com o de fluorescência, enquanto que o processo de fluorescência à temperatura ambiente é o processo dominante. O facto de termos uma temperatura baixa também levará a que se obtenham espectros com um misto de fluorescência e fosforescência. Este problema é resolvido pela aquisição do espectro de fluorescência imediatamente após a excitação e, no caso da fosforescência, pela aquisição de um espectro após um período de tempo no qual a fluorescência já tenha decaído para o estado fundamental. Os espectros do processo mencionado apresentam-se representados na Figura 4.6.

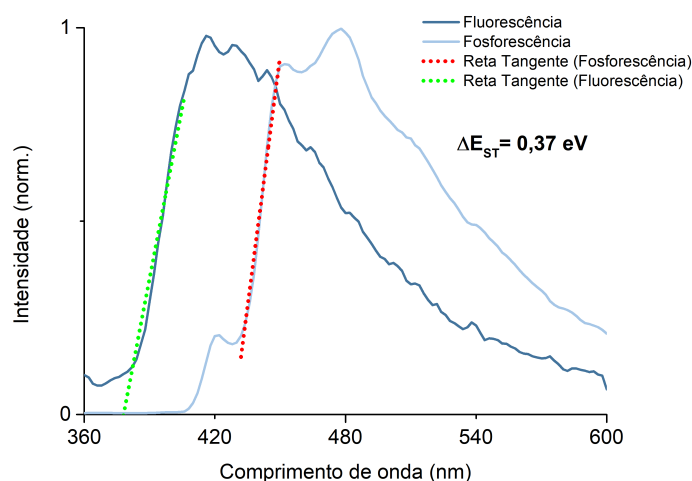


Figura 4.6: Espectros de fluorescência e fosforescência* adquiridos a 77 K com respetivas retas tangentes. A interseção das retas tangentes com o eixo xx permitiu a de determinação de ΔE_{ST} experimental de 0,37 eV. * - Delay de 0,30 ms; janela de 10; c.d.o de excitação de 338 nm.

Para determinar o valor de ΔE_{ST} , traçaram-se duas retas tangentes aos espectros de fluorescência e fosforescência, que se intersectaram com o eixo do xx (correspondente ao comprimento de onda), respetivamente a 378 nm e 428 nm. Após a conversão destes valores em energia (eV) e fazendo a diferença entre ambos, obtêm-se o valor de ΔE_{ST} de 0,37 eV. De acordo com a literatura, como o valor experimental obtido é inferior a 0,40 eV e se obteve um valor de luminescência de vida longa com tempo de vida de 2,13 ms (compatível com fluorescência retardada) é possível que o composto exiba o fenómeno de TADF.

4.2.4 Sensibilidade ao oxigénio

Quando um composto possui estados tripleto e se encontra numa matriz polimérica sólida, o seu comportamento é facilmente afetado pela atmosfera em que se encontra, uma vez que o oxigénio facilmente permeia a matriz do filme, entrando em contacto com o composto em estudo. Neste caso, quando estamos na presença de oxigénio no estado tripleto, o processo de *reverse intersystem crossing* (RISC) é bloqueado. Desta forma, é fácil deduzir que a emissão de um composto que exiba TADF é afetado pela presença de estados tripleto, e que em vácuo será expectável obter valores mais elevados de intensidades de luminescência.

Logo, podemos deduzir que existe o processo RISC se, através da experiência em que se adquirem espetros de emissão do filme com o composto (4) adsorvido, se observe uma grande diminuição do máximo de intensidade de luminescência ao mudarmos de um ambiente em vácuo para um ambiente rico em O₂.

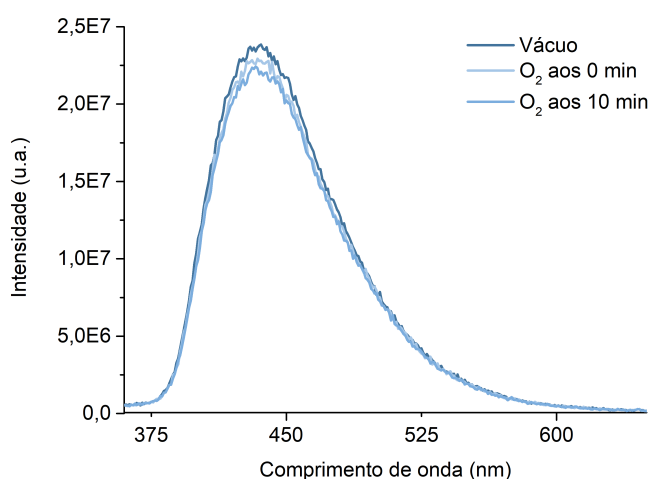


Figura 4.7: Espetros de emissão do filme de (4) adsorvido numa matriz polimérica de Zeonex® - comparação entre a emissão do filme com e sem vácuo ao longo do tempo.

Através dos resultados obtidos na Figura 4.7, verificou-se que a diferença entre o máximo de luminescência com/sem atmosfera em vácuo é mínima. Duas explicações podem ser apresentadas para este fenómeno. A primeira teoria é que o composto apresenta uma pequena sensibilidade à presença de oxigénio e, desta forma, existe uma pequena diminuição de intensidade (em que a diferença da medição entre os zero e os dez minutos poderia ser explicada pela estabilização e adsorção de oxigénio na matriz). E, na segunda teoria, deduz-se que a diminuição do máximo de intensidade se relaciona com a fotodegradação do composto. Uma vez que os resultados na Figura 4.7 são coerentes com o decréscimo visto na Figura 4.5, acredita-se que a diferença de luminescência é causada pela degradação fotoquímica.

4.2.5 Estudos de agregação

Nos estudos seguintes existem dois aspectos a ter em conta na escolha do solvente. A escolha do solvente deve basear-se no rendimento quântico e na miscibilidade com água. O composto deve ter maior rendimento quântico possível (Tabela 4.1) e ser miscível com água para que seja possível existir a formação de estados agregados.

4.2.5.1 Verificação da presença de estados agregados por absorção

Primeiramente, preparou-se uma solução mãe do composto (4) em THF. De seguida, expôs-se o composto (4) às diferentes proporções de H₂O:THF (0:100, 25:75, 50:50, 75:25, 90:10 e 95:5). Após a preparação das soluções, adquiriram-se os respetivos espetros de emissão. É de realçar que a aquisição dos dados foi efetuada várias vezes a fim de verificar a sua reprodutibilidade e repetibilidade. Uma vez que tal não aconteceu, surgiu a necessidade modificar o *modus operandi*.

Desta forma, decidiu-se traçar espetros, ao longo do tempo, das proporções anteriormente mencionadas, tendo o cuidado de adicionar a solução mãe de (4) no exato momento do início da aquisição dos espetros, para ver se esta tem influência nos dados adquiridos. (Figura 4.8).

Analisando os resultados obtidos na Figura 4.8, é de notar que até à proporção de 75% de H₂O, a absorvância vai diminuindo entre diferentes proporções, sem existir, no entanto, variação do comprimento de onda máximo de absorção (Figura 4.8 A)). Quando analisado o comportamento do composto em diferentes proporções de água:THF ao longo do tempo, verificou-se que as absorvâncias normalizadas se mantinham constantes (sem indícios de formação de estados agregados) (Figura 4.8 B)).

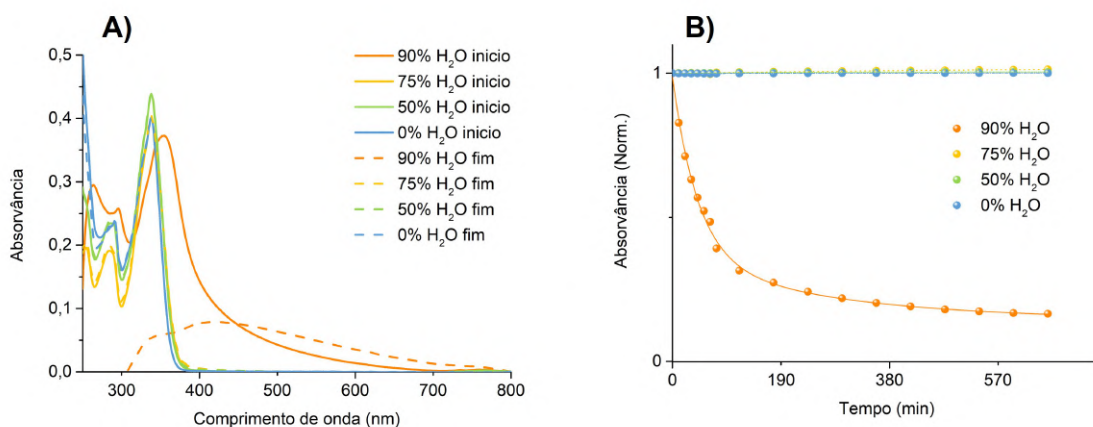


Figura 4.8: Espetros de absorção do composto (4) nas diferentes proporções de H₂O:THF (0:100, 50:50, 75:25 e 90:10). **A)** Comparação entre espetros adquiridos aos 0 min e após 10 horas; **B)** Máximos de absorção do composto (4) nas diferentes proporções de H₂O:THF em função do tempo, em minutos.

4.2. N-(1-(4-((4-(9H-CARBAZOL-9-IL)FENIL)SULFONIL)FENIL)-1H-INDOL-5-IL)ACETAMIDA(4)

Em proporções de água superiores a 75%, o máximo de absorção sofre uma diminuição de absorção com alargamento da banda, acompanhado de um desvio batocrômico. Uma possível explicação para este acontecimento é a presença de agregados (visível na proporção de 90% água). Ao existir a formação de agregados, obtemos partículas com um raio maior. Desta forma, parte da luz é dispersa, levando a um aumento da linha de base e alargamento da banda. O comportamento da espécie (4) em proporções superiores a 90% de água pode ser traduzido num decaimento ao longo do tempo.

Sendo assim, verificou-se que o tempo entre a adição da solução mãe à célula com os restantes solventes e a aquisição dos espectros é um factor decisivo para a obtenção de dados reprodutíveis, sendo possível estarmos na presença de cinéticas de agregação.

4.2.5.2 Verificação da presença de estados agregados por fluorescência

Para confirmar a existência de moléculas no estado agregado, procedeu-se à aquisição de espectros de emissão das proporções entre 0 a 95% de água:THF (Figura 4.9), imediatamente após a adição da solução-stock de (4).

Verificou-se que o máximo de intensidade de luminescência é obtido quando se tem unicamente o solvente THF. Ao expormos o composto (4) a uma mistura binária de solventes (THF:H₂O), existe uma diminuição abrupta do máximo de intensidade de emissão (proporções de 25%, 50% e 75% de água) devido à supressão da luminescência pela água.

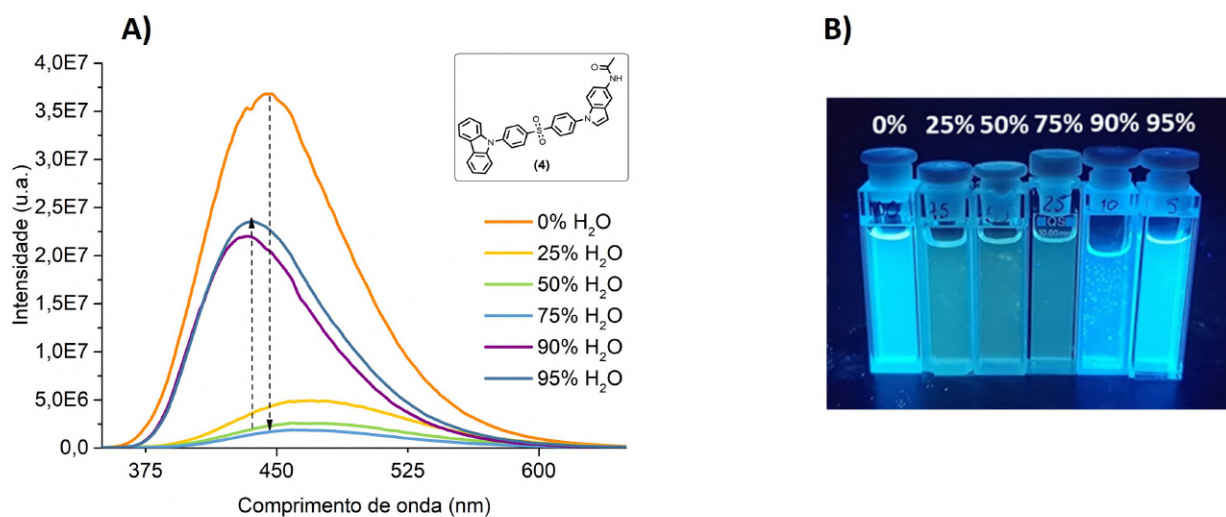


Figura 4.9: Espectros de emissão (A) e emissão sob luz UV_{338nm} (B) do composto (4) nas diferentes proporções de H₂O:THF (0:100, 25:75, 50:50, 75:25, 90:10 e 95:5) - resultados indicativos da presença de AEE;

No entanto, para percentagens de água superior a 90% (inclusive), obteve-se um aumento na intensidade de emissão. Este fenómeno pode ser explicado pela presença de agregados. Uma vez que o composto está exposto a uma elevada proporção de água, este passa a estar em contacto essencialmente por moléculas de água ao invés de THF. Desta

forma, o composto demonstra o seu carácter hidrofóbico produzindo agregados. Consequentemente, os agregados são os possíveis responsáveis pelo aumento da intensidade de emissão. Tanto os dados obtidos por absorção, como os de fluorescência, apoiam a formação de agregados em proporções de água superiores a 75%.

O aumento de intensidade de emissão entre 75% e 95% de água pode ser classificado como AEE, uma vez que se passou de uma emissão fraca para uma mais intensa.

4.3 9-9'(sulfonil)bis(4,2-fenileno))bis(9H-carbazole) (6)

Para o composto (6), seguiu-se a mesma metodologia e efetuaram-se as mesmas experiências estabelecidas para o composto (4), de forma a permitir uma comparação entre ambas as moléculas. É de realçar que o composto (6) apresenta literatura reportada e que, desta forma, vão ser feitas comparações entre os resultados obtidos e os reportados [53].

4.3.1 Estudos de solvatocromismo

Ao analisar a Figura 4.10, verificou-se que o comportamento de (6) é semelhante ao do composto (4). Desta forma, o solvente utilizado para proceder a estudos futuros foi o THF (para permitir comparações).

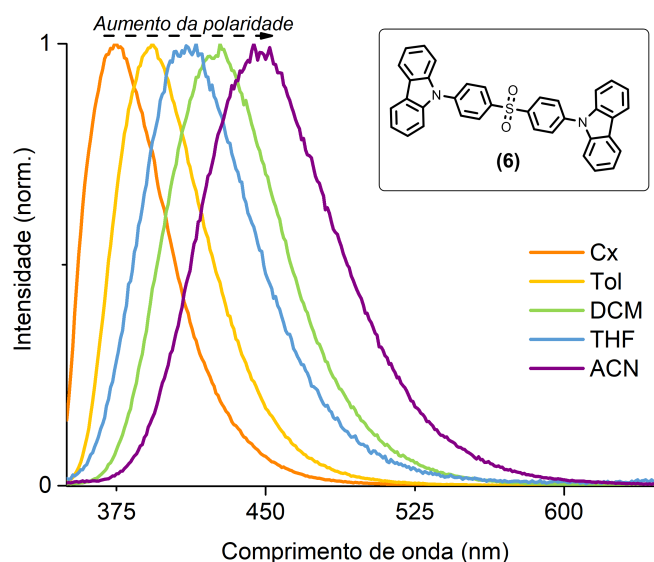


Figura 4.10: Estudos de solvatocromismo de (6) - espetros de emissão nos solventes ciclohexano (Cx), tolueno (Tol), diclorometano (DCM), tetrahidrofurano (THF) e acetoni-trilo (ACN) normalizados para o máximo de intensidades.

A Tabela 4.3 apresenta o resumo de alguns dos dados obtidos para o composto (6).

Tabela 4.3: Tabela resumo de comprimentos de onda máximos de absorção, emissão, desvios de Stokes e rendimentos quânticos fluorescência imediata (PF).

Solvente	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	Desvio de Stokes (eV)	Φ_{PF} (%)
Cx	337	375	0,37	17,29
Tol	339	397	0,53	17,98
THF	337	418	0,71	-
DCM	337	427	0,78	20,03
ACN	337	450	0,92	11,16

Uma possível explicação é que a solvatação provoca uma maior estabilização da molécula (4) no estado excitado que na molécula (6) devido ao caráter assimétrico das estruturas (o grupo acetamidoindole e o grupo carbazole não têm o mesmo caráter doador e têm momentos dipolares diferentes) (Figura 4.11).

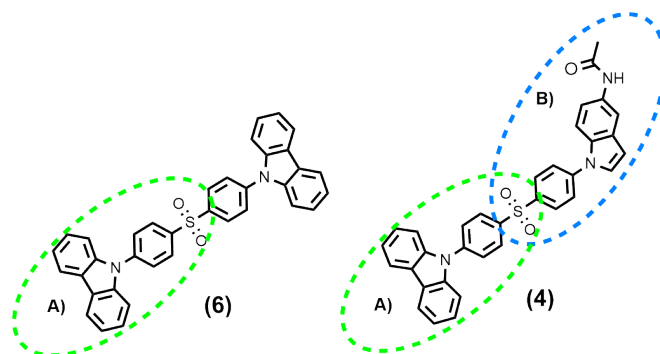


Figura 4.11: Molécula (6) - Sistema com dois doadores idênticos (D-A-D); Molécula (4) - Sistema com dois doadores distintos (D-A-D')

No caso do composto (4), temos um sistema D-A-D', enquanto que o composto (6) apresenta um sistema D-A-D. Por outras palavras, é possível que a diferença de distribuições das nuvens eletrônicas justifique o desvio da emissão para maiores comprimentos de onda no caso do composto (4).

Quando comparados os dados obtidos representados na Tabela 4.3 com os da Tabela 4.1 verificou-se que tanto o composto (4) como o composto (6) têm uma diferença de energia entre os estados S_0 e S_1 muito semelhante na absorção. No entanto, os espectros de emissão apresentam máximos diferentes e, conseqüentemente, os desvios de Stokes em (6) têm sempre valores inferiores aos de (4).

O gráfico representado pela Figura 4.12 mostra uma relação linear entre a energia (eV) e o aumento da polaridade dos solventes em que o composto (6) se encontra, analogamente ao verificado com o composto (4). Desta forma, é possível afirmar que existe, na transição eletrônica de S_1 para S_0 , um caráter de transferência de carga ou seja existe uma deslocação da nuvem eletrônica causando diferenças no momento dipolar da molécula.

4.3.2 Estabilidade fotoquímica

4.3.2.1 Estabilidade em solução

Inicialmente, adquiriu-se um espectro de absorção de (6) em 100% THF (Figura 4.13A)); de seguida irradiou-se o composto a 338 nm. O máximo de intensidade foi seguido ao longo do tempo (Figura 4.13B)). No fim da irradiação, adquiriu-se um espectro final de absorção (Figura 4.13A)). Através da análise dos resultados obtidos (Figura 4.13B)), verificou-se que o composto permanece estável em solução por 2,5 horas.

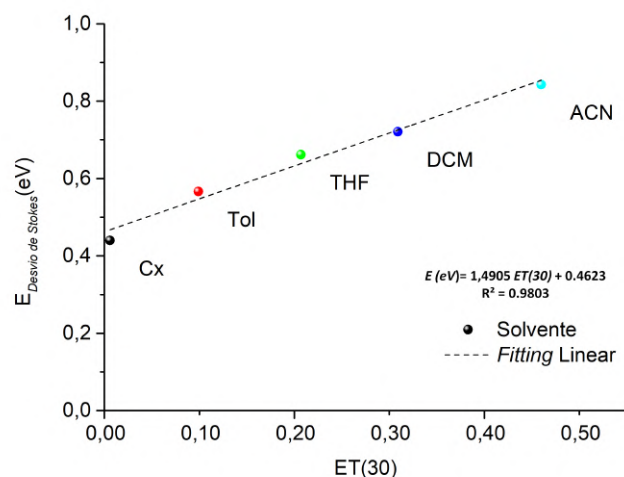


Figura 4.12: Relação entre o desvio de Stokes determinado em eV e os valores ET(30) no composto (6) para os solventes ciclohexano (Cx), tolueno (Tol), diclorometano (DCM), tetrahydrofurano (THF) e acetonitrilo (ACN).

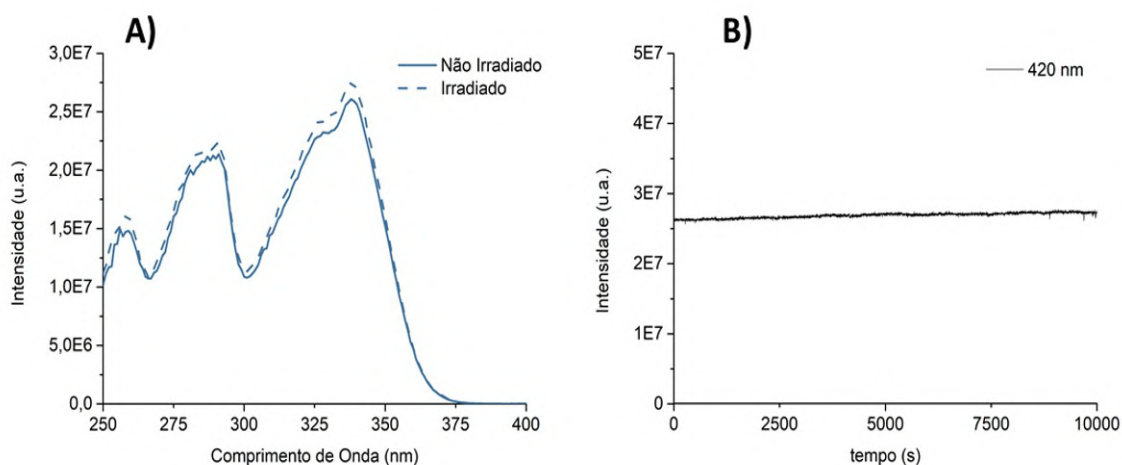


Figura 4.13: A) Espectro de absorção do composto (4) em THF antes e depois da irradiação; B) Máximo de emissão ao longo do tempo sob irradiação de 420 nm.

4.3.2.2 Estabilidade em filmes

Com o conhecimento previamente adquirido no composto (4), o primeiro objetivo nos filmes de (6) adsorvido em Zeonex® foi verificar se existia fotoestabilidade do composto. Sendo assim, expôs-se o composto a uma irradiação de 338 nm (máximo de absorção), e, seguiu-se a intensidade do máximo de emissão (435 nm) ao longo do tempo. Após duas horas de irradiação, e, através dos resultados apresentados na Figura 4.14, concluiu-se que o composto possuía uma cinética de degradação fotoquímica associada, uma vez que existia um decréscimo da intensidade da luminescência.

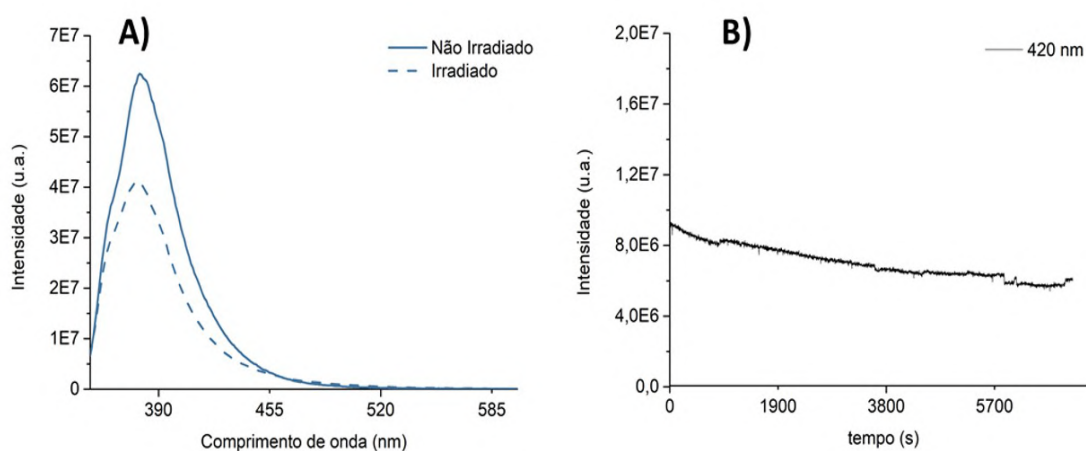


Figura 4.14: A) Espectro de emissão do composto (4) em THF antes e depois da irradiação; B) Máximo de emissão ao longo do tempo sob irradiação de 420 nm.

4.3.3 Tempos de vida, rendimento quântico e determinação de ΔE_{ST}

Tal como referido na subsecção 4.2.3, existiram limitações experimentais. No caso do composto (6), o decaimento a 77 K apresentou um tempo de vida tão longo que foi impossível o ajuste de dados a uma expressão matemática. Desta forma, não se conseguiram obter dados relativos aos tempos de vida de fluorescência e fosforescência.

O valor de ΔE_{ST} foi determinado de acordo com a metodologia usada para o composto (4). Sendo assim, após a aquisição dos espectros, obtiveram-se os valores de 358 nm e 406 nm, respetivamente, no cruzamento das tangentes da fluorescência e da fosforescência no eixo do xx . Determinou-se o valor de ΔE_{ST} de 0,4 eV (Figura 4.15). Na literatura consta o valor ΔE_{ST} de 0,3 eV determinado por cálculos teóricos de *Density-functional theory* (DFT) com o funcional B3LYP e a base de funções 6-31G*.

Sabe-se que os valores de cálculos teóricos são meramente informativos sobre o comportamento real de uma molécula, permitindo no entanto, estimar valores experimentais. Segundo o valor teórico, o composto deveria apresentar TADF por apresentar ΔE_{ST} inferior a 0,4 eV. Já o valor experimental obtido é igual ao valor máximo de ΔE_{ST} previsto para que ocorra o fenómeno de TADF. Desta forma, é expectável que esta molécula não

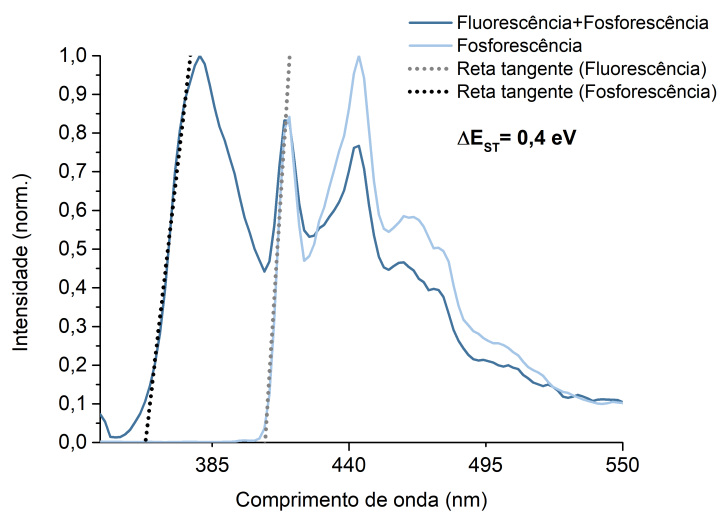


Figura 4.15: Espectros de fluorescência e fosforescência adquiridos a 77 K com respectivas retas tangentes. A interseção das retas tangentes com eixo xx permitiu a determinação de ΔE_{ST} experimental de 0,4 eV. * - Delay de 0,05 ms; janela de 0,2; c.d.o de excitação de 338 nm.

exiba o TADF pretendido do tipo E. Obteve-se um rendimento quântico em filme de 14% para a fluorescência imediata.

4.3.4 Sensibilidade ao oxigénio

Através dos resultados representados na Figura 4.16, verifica-se que ao adquirir espectros consecutivos no filme com (6) adsorvido, (4.16 - *Vácuo 1*, *vácuo 2* e *vácuo 3*) existe uma diminuição da intensidade de luminescência. Entre os espectros *Vácuo 3* e *com O₂*, verificou-se que a diferença entre o máximo de luminescência com/sem atmosfera em vácuo é mínima. Duas explicações podem ser apresentadas para este fenómeno. A primeira teoria é que o composto apresenta uma pequena sensibilidade à presença de oxigénio (pequena diminuição de intensidade). Outra abordagem possível, e que apoia os dados observados na Figura 4.14, traduz-se na diminuição do máximo devido à fotodegradação do composto. Desta forma, o mais expectável é que o composto (6) não seja sensível à presença de oxigénio nas condições efetuadas nesta experiência.

4.3.5 Estudos de agregação

4.3.5.1 Absorção

Primeiramente, preparou-se uma solução mãe de (6) em THF, numa concentração de 3×10^{-4} M. De seguida, prepararam-se as proporções de H₂O:THF (0:100, 25:75, 50:50, 75:25, 90:10 e 95:5) (a solução mãe de (6) está incluída na fração do solvente orgânico).

Tendo em mente o conhecimento sobre o composto anterior, iniciaram-se os estudos do composto (6) através da aquisição dos espectros de absorção ao longo de 12 horas

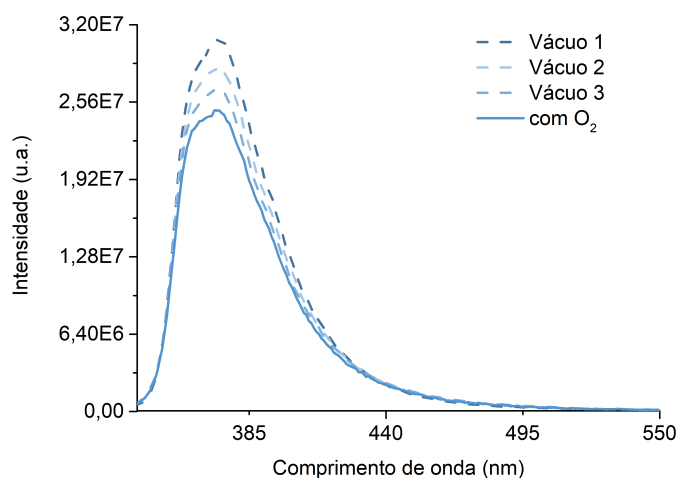


Figura 4.16: Espectros de emissão do filme de (6) adsorvido numa matriz polimérica de Zeonex® - comparação entre a emissão do filme com e sem vácuo ao longo do tempo.

(Figura 4.17).

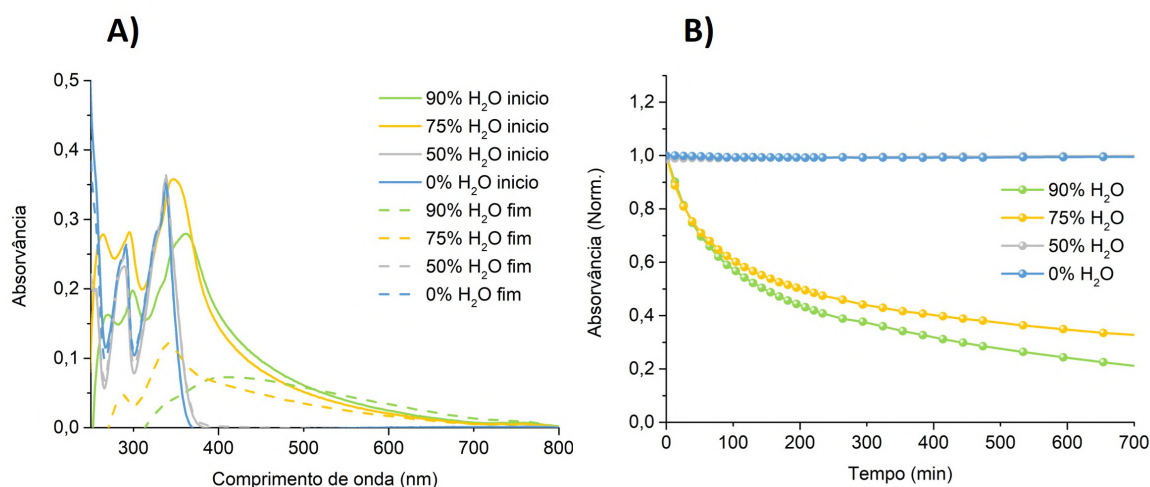


Figura 4.17: Espectros de absorção do composto (6) nas diferentes proporções de H₂O:THF (0:100, 50:50, 75:25 e 90:10). **A)** Comparação entre espectros adquiridos aos 0 min e após 10 horas; **B)** Máximos de absorção do composto (6) nas diferentes proporções de H₂O:THF em função do tempo em minutos.

Analisando os espectros iniciais do composto em cada proporção de solventes, verificaram-se que existiam comportamentos diferentes. Até à proporção de 50% H₂O inclusive, os espectros de absorção apresentavam um máximo a 338 nm, tal como reportado em literatura. A partir dessa proporção, com o aumento da percentagem de água, existiu um desvio batocrômico do comprimento de onda de absorção máximo acompanhado de um alargamento da linha de base e da banda do espectro (Figura 4.17 A)).

Através da análise dos espectros de absorção ao longo do tempo (Figura 4.17), verificou-se que existiam dois comportamentos distintos - a presença de cinéticas de agregação ou a sua ausência. Note-se que até à proporção de 50% de água, não existem decaimentos do máximo de absorção uma vez que os espectros de absorção iniciais e finais são sobreponíveis (Figura 4.17 A)). Nestes casos assume-se que o composto permanece inalterado ao longo do tempo.

No entanto, quando se analisaram as frações 75% e 90% de água, existiu uma brusca diminuição do máximo de absorção nas primeiras três horas. Este comportamento pode ser descrito por decaimentos exponenciais (Figura 4.17 B)). Assim, verificou-se que poderiam existir cinéticas de agregação associadas às frações 75% e 90% de água.

Quando comparados os comportamentos entre os compostos (4) (Figura 4.8) e (6) (Figura 4.17), verificou-se que (6), nas frações 75% e 90% de água indica ter formação de agregados em proporções menores de água que (4). Uma possível explicação para este facto é que as interações $\pi \cdots \pi$ que se formam são mais fortes em (6) que em (4). Desta forma, (6) passa a ter um carácter hidrofóbico maior que (4) e, por isso, agrega em menores soluções com menores frações de água.

4.3.5.2 Emissão

Foram adquiridos espectros de emissão do composto (6) nas proporções H₂O:THF (0:100, 25:75, 50:50, 75:25, 90:10 e 95:5).(Figura 4.18 A)).

Em 100% de solvente orgânico (THF), o composto exibiu um máximo de comprimento de onda a 405 nm. Quando exposto a um mistura binária de solventes, o composto mostrou propriedades de emissão diferentes. Até à proporção de 50% de água o comprimento de onda máximo de emissão sofreu uma diminuição de intensidade e um desvio para comprimentos de onda maiores (valores de acordo com a literatura).

Entre 75% e 90% de H₂O, o comprimento de intensidade máximo de luminescência sofreu um desvio hipsocrómico acompanhado de um aumento de intensidade. É de notar que este facto apoia que estávamos na presença de estados agregados e é importante referir que a intensidade máxima de luminescência na fração de 90% de água supera o valor atingido na fração 0% de água, dando um forte indício que estamos na presença do fenómeno de AEE (*aggregation enhanced emission*).

Entre a fração 90% e 95% água existiu uma grande diminuição da intensidade de luminescência. Este acontecimento pode estar relacionado com o aumento de interações entre as moléculas. Desta forma, manifestou-se o fenómeno ACQ (*Aggregation-caused quenching*).

Quando comparados os resultados entre 75% e 95% de água com os de literatura [53], verificou-se que existiu alguma disparidade. Das frações mencionadas anteriormente, a única que tem as mesmas proporções de água:THF é a de 90% de água, pelo que nos iremos focar nesta fração para uma possível comparação entre estudos.

Segundo o resultado reportado em literatura [53], verificou-se que a intensidade de

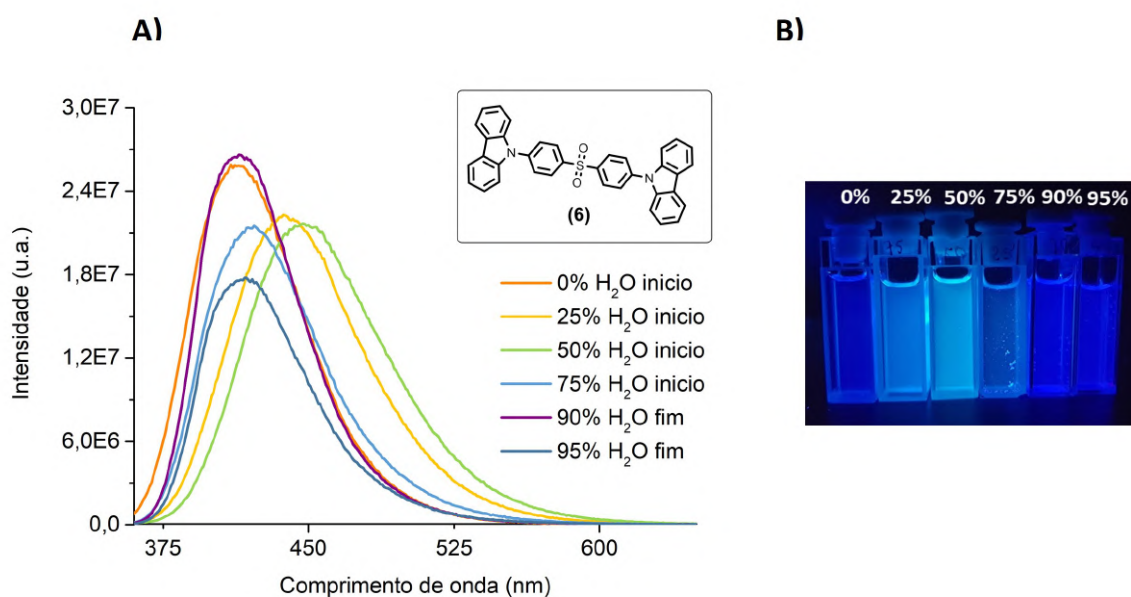


Figura 4.18: Espectros de emissão (A) e emissão sob luz UV_{338nm} (B) do composto (6) nas diferentes proporções de H₂O:THF (0:100, 25:75, 50:50, 75:25, 90:10 e 95:5) - resultados indicativos da presença de AEE (cor Púrpura) e de ACQ (cor Azul-escura);

luminescência é quase nula para a fração 90% de água. No entanto, nos resultados obtidos, tal não se verificou. No caso dos dados obtidos, verificou-se que é possível primeiro ter o fenómeno de AEE e depois ACQ com a proporção de 95% de água.

4.4 1,3-di(9H-carbazol-9-il)quinoxalina (11)

4.4.1 Estudos de solvatocromismo

Tal como para os compostos anteriores, efetuaram-se estudos de solvatocromismo para o composto (11). Os mesmos estão representados na Figura 4.19 e os seus máximos de absorção e emissão na Tabela 4.4.

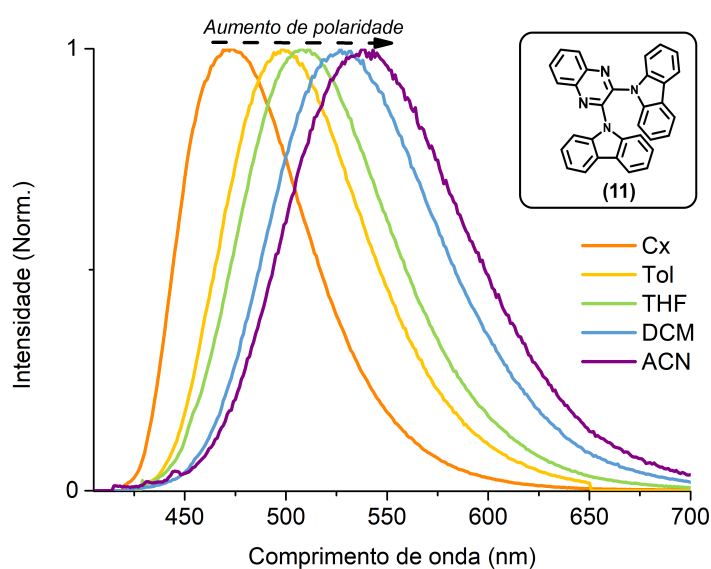


Figura 4.19: Estudos de solvatocromismo de (11) - espectros de emissão nos solventes ciclohexano (Cx), tolueno (Tol), diclorometano (DCM), tetrahidrofurano (THF) e acetoni-trilo (ACN) normalizados para o máximo de intensidades.

Refletindo sobre os espectros representados na Figura 4.19, verifica-se que o aumento da polaridade resulta num desvio batocrómico dos máximos de emissão para comprimentos de onda maiores. A escolha do solvente THF para estudos futuros deve-se às mesmas razões indicadas na Seção 4.2.1.

Tabela 4.4: Tabela resumo de comprimentos de onda máximos de absorção, emissão e desvios de Stokes. Os espectros de absorção estão disponibilizados no anexo A.69.

Solvente	λ_{abs} (nm)	λ_{emi} (nm)	Desvio de Stokes (eV)
Cx	428, 403,382	473	0,44
Tol	404, 424	498	0,56
THF	385	510	0,66
DCM	404	525	0,72
ACN	395	530	0,79

O composto (**11**), quando exposto a diferentes solventes, apresenta um comportamento diferente - espectros de absorção Anexo x. Em solventes mais apolares (Cx e Tol) é possível verificar a presença de vários máximos correspondentes às transições de S_0 para níveis vibracionais de S_1 bem diferenciados. Este facto pode dever-se à rigidez da conformação adotada pela molécula nestes solventes. Verificou-se que, com o aumento da polaridade, passamos a não distinguir os níveis vibracionais em S_1 , passando a obter-se espectros com bandas com um único máximo. Os máximos de absorção sofrem um desvio hipsocrómico com o aumento da polaridade, indicando que o estado fundamental é influenciado pela polaridade. Quanto maior a polaridade mais estável é o estado fundamental do composto, resultando numa diminuição da energia da orbital HOMO.

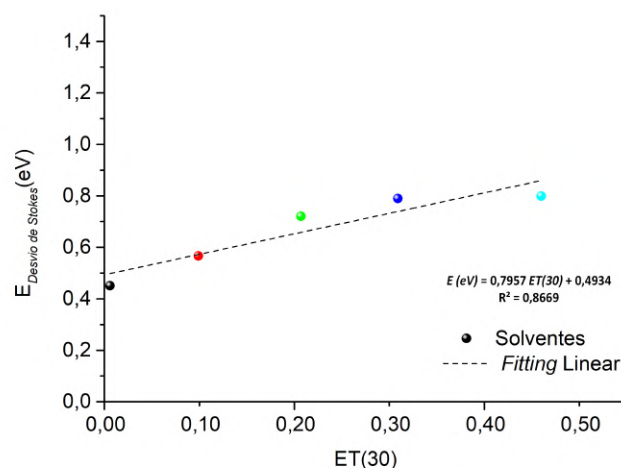


Figura 4.20: Estudos de solvatocromismo de (**11**) - espectros de emissão nos solventes ciclohexano (Cx), tolueno (Tol), diclorometano (DCM), tetrahydrofurano (THF) e acetonitrilo (ACN) normalizados para o máximo de intensidades.

Através da análise da Figura 4.20, observa-se a existência de uma correlação linear e, tendo em conta que do solvente menos polar (Cx) para o mais polar (ACN) se verifica um aumento da diferença de energia, prevê-se que estamos na presença de um composto que apresenta transferência de carga.

4.4.2 Estabilidade fotoquímica

O composto (**11**) foi estudado quanto à sua estabilidade tanto em solução como numa matriz polimérica.

À semelhança dos compostos anteriores, irradiou-se o composto (**11**) de forma contínua a 385 nm e seguiu-se o máximo de emissão para ambos (estado sólido e em solução). Através da análise dos valores obtidos, verificou-se que o composto não sofre degradação quer em solução quer em Zeonex® pelo período de 1 hora e 30 minutos (Figura 4.21).

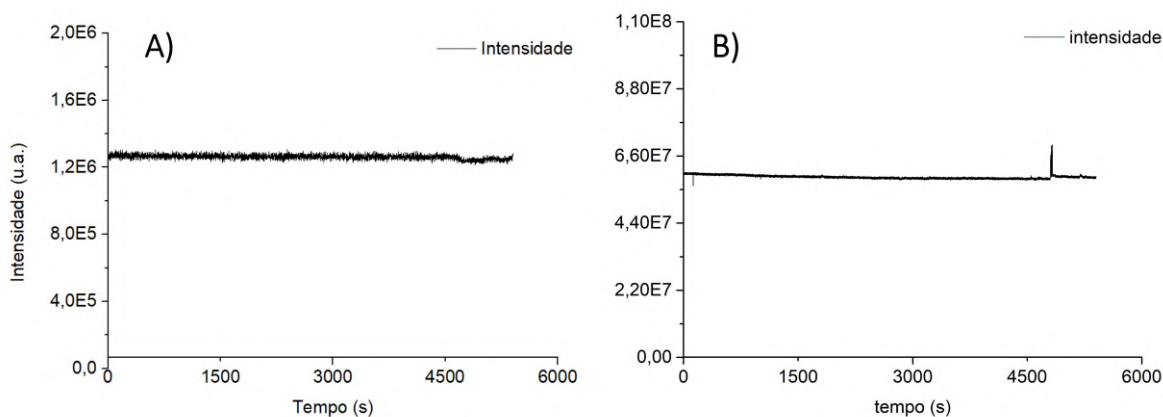


Figura 4.21: A) Máximo emissão de (11) ao longo do tempo sob irradiação de 385 nm em THF; B) Máximo emissão de (11) ao longo do tempo sob irradiação de 385 nm em filme.

4.4.3 Sensibilidade ao oxigénio

Os estudos de sensibilidade ao oxigénio foram efetuados de acordo com as metodologias descritas anteriormente. Os dados encontram-se apresentados na Figura 4.22.

Em vácuo, o composto (11) exibe um máximo de intensidade de fluorescência. De seguida, com a entrada de ar, existe uma permeabilização do oxigénio na matriz de Zeonex® - permitindo contacto entre o oxigénio e o composto (11).

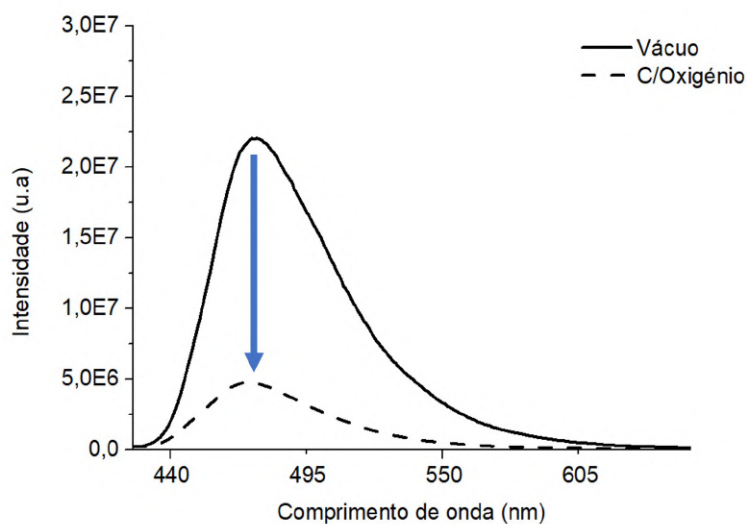


Figura 4.22: Espectros de emissão do filme de (11) adsorvido numa matriz polimérica de Zeonex® - comparação entre a emissão do filme com e sem vácuo ao longo do tempo - diminuição de luminescência indica a presecção de TADF.

Consequentemente, o oxigénio no estado tripleto pode levar à supressão da fluorescência do composto (11), resultando numa diminuição da intensidade de fluorescência (Figura 4.22). A diminuição de fluorescência observada é típica de um fenómeno no qual

existe TADF; nesta situação não se põe em questão a sensibilidade da molécula dado que se confirmou a sua estabilidade pelo menos por um período de 1,5 horas sob irradiação.

4.4.4 Tempos de vida de fluorescência, rendimentos quânticos e determinação de ΔE_{ST}

A inexistência de problemas de limitações experimentais na determinação de tempos de vida do composto (**11**) permitiu o seu estudo de forma mais exaustiva. Os resultados apresentam-se na Tabela 4.5 e 4.6.

Tabela 4.5: Valores obtidos experimentalmente de (**11**) em que τ corresponde ao tempo de vida em nanossegundos, $\tau(\%)$ à amplitude, Φ_{PF} ao rendimento quântico determinado pelo método relativo. Os decaimentos estão apresentados no Anexo A.70.

<i>Fluorescência imediata (PF)</i>							
Solvente	τ_1 (ns)	$\tau_1(\%)$	τ_2 (ns)	$\tau_2(\%)$	τ_{med} (ns)	Φ_{PF} (%)	
Cx	2,00	26,56	3,01	73,44	2,76	28,86	
Tol	2,17	7,03	4,56	92,97	4,39	24,05	
THF	5,38	98,22	2,41	1,78	5,33	21,72	
DCM	6,68	98,17	17,3	1,28	6,82	21,29	
ACN	6,43	97,51	13,6	2,49	6,60	10,56	

Na Tabela 4.5, os pesos entre os tempos de vida τ_1 e τ_2 alteram-se. À medida que se aumenta a polaridade do solvente, τ_1 começa a ter amplitudes maiores. Uma possível explicação, que apoia os dados apresentados, é o facto dos solventes polares solvatarem mais as moléculas que os apolares no estado excitado, particularmente em compostos cujas transições eletrónicas estão associadas a processos de transferência de carga. A solvatação contribui com uma interação entre a molécula e o solvente, resultando num decaimento para o estado fundamental com um tempo de vida maior e, normalmente, acompanhado de uma diminuição do rendimento quântico de fluorescência devido ao favorecimento do decaimento sem emissão de luz.

Tabela 4.6: Valores obtidos experimentalmente de (**11**) em que τ corresponde ao tempo de vida em nanossegundos, $\tau(\%)$ à amplitude, Φ_{PF} ao rendimento quântico determinado pelo método absoluto. Os decaimentos de Fluorescência imediata (PF) estão disponibilizados no Anexo A.71 e para Fluorescência retardada no Anexo A.72.

<i>Fluorescência imediata (PF) A)</i>							
Filme	τ_1 (ns)	$\tau_1(\%)$	τ_2 (ns)	$\tau_2(\%)$	Φ_{PF} (%)	Φ_{DF} (%)	
Desarejado	2,2	71,94	98,2	20,04	-	-	
Arejado	1,93	77,04	3,93	22,96	0,27	-	

<i>Fluorescência retardada (DF) B)</i>							
Filme	τ_1 (ms)	$\tau_1(\%)$	τ_2 (ms)	$\tau_2(\%)$	Φ_{PF} (%)	Φ_{DF} (%)	
Desarejado	2,59	15,43	12,2	84,57	-	1,06	
Arejado	0,05	38,22	0,02	61,78	-	-	

Analisando a Tabela 4.6 A) e B), verifica-se que a presença de oxigênio introduz diferenças nas amplitudes e nos tempos de vida do composto em filme entre a fluorescência retardada e a fluorescência imediata. Em 4.6 A) o tempo de vida da fluorescência imediata parece ser pouco afetada pela presença de oxigênio, obtendo-se um valor de $\tau_{PF} \simeq 2$ ns. Já em 4.6 B), ao aumentar a escala do tempo de vida, verificou-se que a componente de fluorescência retardada é maioritária tendo um tempo de vida de $\tau_{DF} \simeq 12$ ms.

Devido a uma limitação de aparelhos, a determinação do valor de ΔE_{ST} foi obtido de uma forma experimental ligeiramente diferente. Adquiriu-se o espectro do composto (11) a 77 K e, de seguida, percebeu-se através de uma sobreposição com o espectro a temperatura ambiente (fluorescência imediata), era possível ter resolução suficiente entre as bandas de fluorescência e fosforescência para traçar as retas tangentes a ambas (linhas a tracejado na Figura 4.23) - a sobreposição dos espectros está disponibilizada no Anexo A.74. Os valores de fluorescência e de fosforescência das interseções das retas no eixo xx foram de 432 nm e 485 nm, respetivamente. Determinou-se o valor experimental de ΔE_{ST} de 0,31 eV, sendo que este se apresenta diferente do que consta na literatura de 0,28 eV [53]. Esta pequena diferença pode ser explicada por um diferente ajuste no declive das retas experimentais.

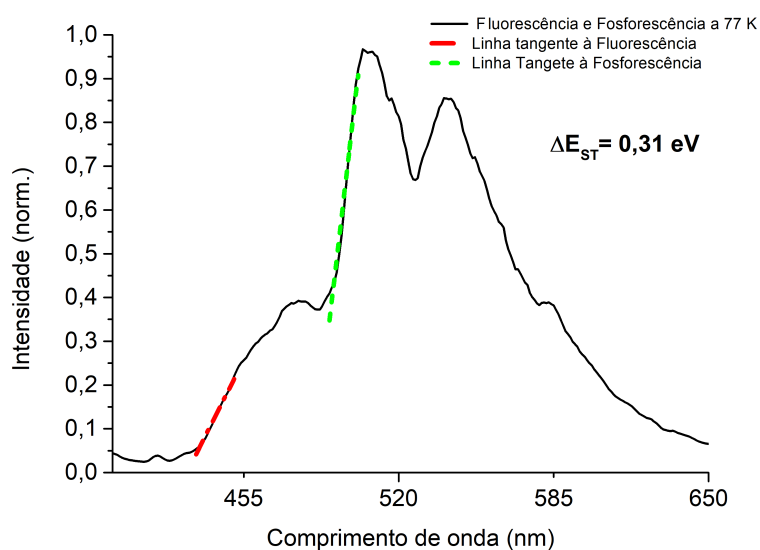


Figura 4.23: Espectros de fluorescência e fosforescência adquiridos a 77 K com respetivas retas tangentes. A interseção das retas tangentes (linhas a tracejado vermelho e verde) com eixo xx permitiu a determinação de ΔE_{ST} experimental de 0,31 eV.

4.4.5 Determinação da concentração da formação de tripletos

Para que se realize o fenómeno de TADF é necessário que exista formação de moléculas no estado tripleto. No entanto, espécies no estado tripleto são transientes, isto é, têm um tempo de vida muito curto, sendo por isso difícil conseguir a sua deteção. Neste sentido,

uma técnica que permite a detecção de espécies com um curto tempo de vida é a laser *flash*-fotólise.

Dos métodos que existem, escolheu-se o método de depleção do singuleto [46] em que se assume que todos os singuletos detetados nesta escala temporal devem originar tripletos. Neste método, é necessário adquirir um espectro de transientes, no qual uma determinada concentração de singuletos (ΔOD negativo - $S_0 \rightarrow S_1$) origina uma formação de tripletos (ΔOD positivo - $T_1 \rightarrow T_n$). Neste contexto ΔOD é variação da densidade óptica de absorção.

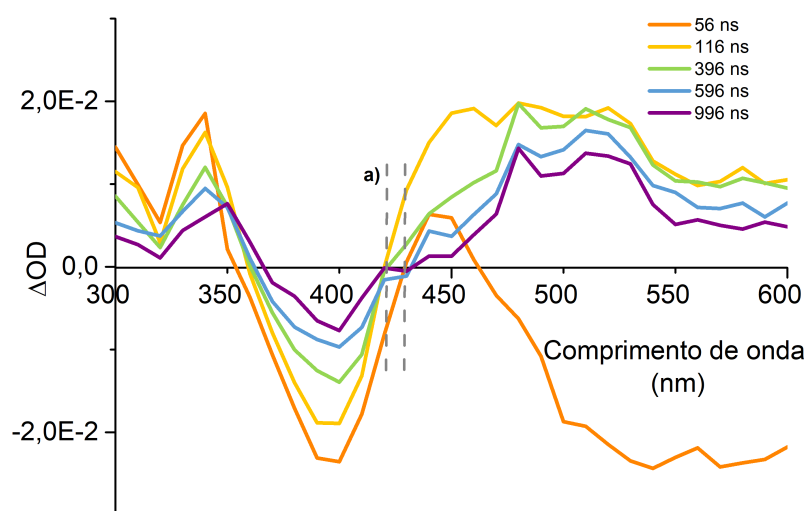


Figura 4.24: Espectros de transientes de (11) em acetonitrilo.

Analisando a Figura 4.24, presume-se que a partir de um comprimento de onda de ≈ 450 nm, os valores de zona de ΔOD positivo encontram-se contaminados com fluorescência (ver Figura 4.19 - solvente acetonitrilo). Tendo em conta a Equação 4.1, fez-se a sobreposição do espectro de absorção ($S_0 \rightarrow S_1$) invertido no eixo yy , com o espectro de transientes na região entre 350 e 425 nm - região de ΔOD negativo (Figura 4.25).

Assumindo que a equação da concentração de tripletos é dada por:

$$[T] = -\frac{\Delta OD_S}{\varepsilon_S} = \frac{\Delta OD_T}{\varepsilon_T} \quad (4.1)$$

em que $[T]$ é a concentração em (mol/L), ΔOD_S e ΔOD_T são os valores experimentais de ΔOD do estado singuleto e do estado tripleto, respetivamente; ε_S e ε_T os valores de absorvidade molar do composto no estado singuleto e tripleto, respetivamente.

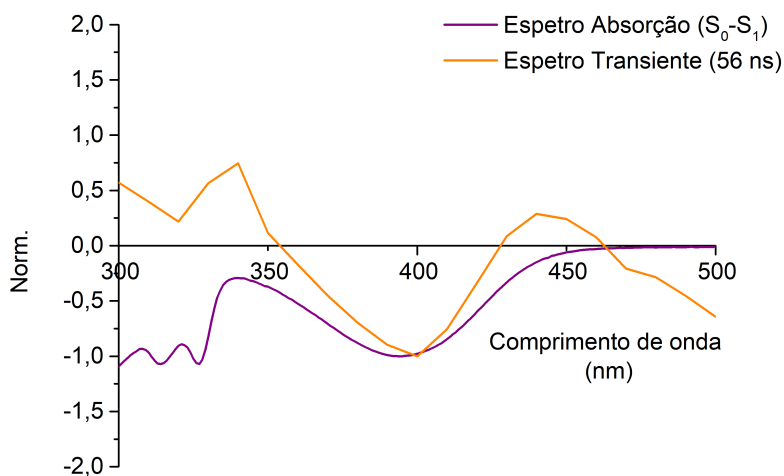


Figura 4.25: Sobreposição dos espectros do composto (11) de absorção ($S_0 \rightarrow S_1$) invertido no eixo y e do espectro de transientes - região de ΔOD negativo.

Após se ter verificado a sobreposição dos espectros, partiu-se do pressuposto que todos os estados singletos daquela banda originariam tripletos, sendo por isso possível aplicar a Equação 2.5. Neste caso, o valor da amplitude ΔOD escolhido foi o adquirido a partir do decaimento a 400 nm por ter a melhor sobreposição entre bandas, significando uma menor contaminação de $T_1 \rightarrow T_n$.

Para determinação do rendimento quântico de formação de tripletos foi utilizada a equação 2.6 e a benzofenona como padrão (solução em etanol com ϵ_{350} de $6500 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$, ΔOD de 0,14 e Φ_T de 1) (Anexo A.74), obtendo-se um valor de $\Phi_T(\%)$ por defeito de 6,80% (Tabela 4.7). Isto porque se assume que o valor de ΔOD pode ser mascarado pela existência de transições $T_1 \rightarrow T_n$, na mesma região espectral de depleção do singuleto.

Desta forma, se tivermos um valor de ΔOD negativo maior, maior será a concentração da espécie em questão e vice-versa. Esta afirmação é relevante porque analisando os espectros a 425 nm na Figura 4.24 a), entre os 56 ns os 116 ns, existe variação brusca para valores de ΔOD positivos (sem se cruzarem no eixo xx) demonstrando que possivelmente pode existir alguma contribuição de estados tripleto na banda escolhida, causando a diminuição do valor de ΔOD negativo. Desta forma, o rendimento quântico será menor do que deveria.

Todos os valores determinados se encontram sumariados na Tabela 4.7.

4.4.6 Estudos de agregação - Absorção e Emissão

Para averiguar a existência de formação de agregados, procedeu-se à realização da experiência, na qual se expôs o composto (11) a diferentes proporções de água:THF. A experiência foi efetuada utilizando a mesma metodologia que a descrita para os compostos

Tabela 4.7: Valores obtidos experimentalmente de **(11)** em que ΔOD corresponde à amplitude do decaimento de **(11)** a 400 nm, ϵ_s ao coeficiente de extinção molar, $[T]$ ao rendimento de formação de tripletos e Φ_{PF} ao rendimento quântico de tripletos.

	ΔOD	ϵ_s ($\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$)	$[T]$ (mol/L)	Φ_T (%)
(11)	0.02	15780	1.42×10^{-06}	6,80

anteriormente discutidos.

Ao analisar os gráficos representados na Figura 4.26 A), percebe-se que o máximo de absorção não é afetado com o aumento da água no sistema água:THF, e tendo em conta que os espectros iniciais são todos sobreponíveis, verificamos que nesse instante não parecem existir indícios da presença de estados agregados. No entanto, após uma diferença de 12 horas entre os espectros iniciais e finais, verificou-se que existiu um aumento da linha de base apoiando a presença de estados agregados.

Desta forma, o fator tempo pode promover a agregação de moléculas ao longo do tempo, uma vez que um meio com uma maior proporção de água, pode levar a uma reorganização das moléculas para aglomerados mais estáveis - desta forma os aglomerados estão menos solvatados pela água.

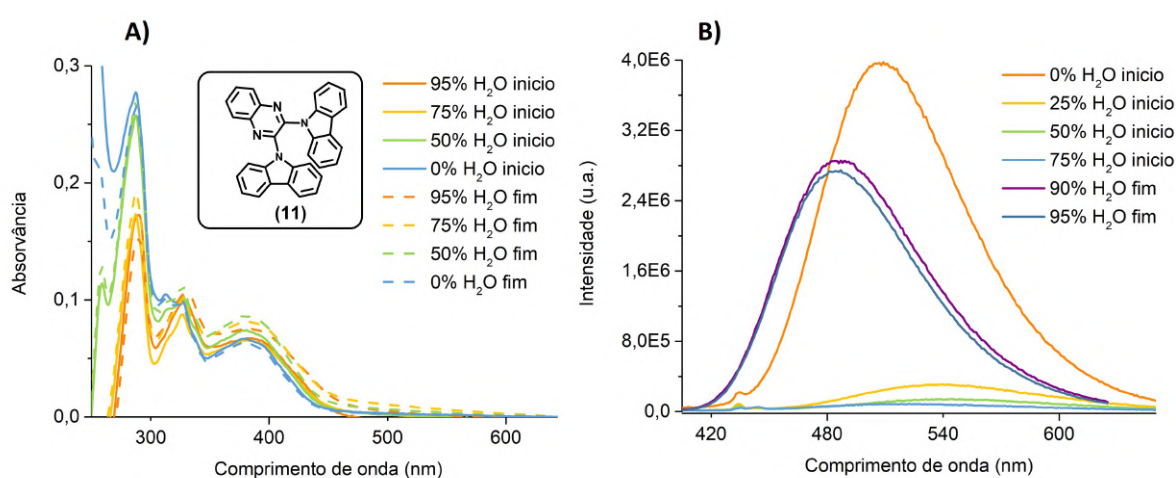


Figura 4.26: Espectros de emissão (A) e emissão sob luz UV_{338nm} (B) do composto **(4)** nas diferentes proporções de H₂O:THF (0:100, 25:75, 50:50, 75:25, 90:10 e 95:5) - resultados indicativos da presença de AEE e ACQ;

Ao analisar os espectros de emissão apresentados na Figura 4.26 B) deduz-se que a maior intensidade de fluorescência é atingida quando o composto **(11)** é solvatado apenas por moléculas de THF. Ao introduzir água nas soluções, verifica-se que entre a proporção de 25% e 75% água:THF existe uma supressão da intensidade de fluorescência, acompanhada de um desvio do máximo para maiores comprimentos de onda.

Após a proporção de 90% água:THF existe um aumento da intensidade de fluorescência, no qual o máximo sofre um desvio hipsocrômico. Este aumento de intensidade indica

que podem existir agregados e que estamos perante o fenómeno de AEE. No entanto, a diminuição de intensidade de luminescência entre a proporção 90% e 95% água:THF indica que podemos estar na presença do fenómeno de ACQ. Uma possível explicação é que proporções superiores a 95% água:THF geram agregados instáveis que, em vez de estarem uniformemente em solução, passam a estar sob a forma de precipitado no fundo da célula.

CAPÍTULO



CONCLUSÃO

Conseguiram sintetizar-se os compostos propostos para a família do aceitador difenil sulfóxido através da via B) (3.2.1.2) com sucesso, obtendo-se um rendimento final para a síntese linear de N-(1-(4-((4-(9H-carbazol-9-il)fenil)sulfonil)fenil)-1H-indol-5-il)acetamida (**4**) de 15,8% e para o *N,N'*-((sulfonilbis(4,1-fenileno))bis(1H-indole-1,5-diil))diacetamida (**9**) um rendimento de 10,4%. Relativamente à família de compostos derivados do aceitador quinoxalina, sintetizaram-se com sucesso o composto 2,3-di(9H-carbazol-9-il)quinoxalina (**11**) e o composto 2,3-di(10H-fenoxazin-10-il)quinoxalina (**12**), com 68% e 5% de rendimento, respetivamente.

Verificou-se que os compostos ((**4**), (**6**) e (**11**)) exibiam o fenómeno de transferência de carga, requisito obrigatório para existir AIDF em sistemas D-A-D ou D-A-D'.

Notificou-se que tanto o composto (**4**) como o composto (**6**) são instáveis em filme, não tendo sido, desta forma, possível ter uma conclusão exata quanto às suas sensibilidades ao oxigénio.

Aliada às instabilidades dos compostos, a falta de determinação dos tempos de vida e a impossibilidade de deteção de estados tripleto, dificultaram a verificação de uma possível existência de TADF, apesar de os valores de ΔE_{ST} serem iguais ou inferiores a 0,4 (valor de literatura que indica até quando é possível haver o processo RISC).

Desta forma, conclui-se que não é possível afirmar se existe ou não o processo TADF nas moléculas (**4**) e (**6**), embora o mais provável seja a sua ausência.

Ainda assim, o composto (**4**) e o composto (**6**) exibiram o fenómeno de AEE que, em ambos os casos, é dependente da concentração de água no meio. No caso do composto (**4**) é possível ter agregados na proporção 90% de água tal qual como composto (**6**), sendo que, em proporções de água:THF acima ou abaixo das mencionadas, existe uma supressão da luminescência.

Concluiu-se que tanto o composto (**4**) como (**6**) não têm os requisitos necessários para serem utilizados em bioimagem, tendo em conta os estudos que foram efetuados.

O composto (**11**) teve resultados mais promissores que os compostos anteriormente mencionados. Primeiramente, concluiu-se que o composto (**11**), nas condições dos estudos efetuados, se mostrou estável sem indícios de degradação. Para além da sua estabilidade, o composto (**11**) mostrou sensibilidade à presença de oxigénio e a capacidade de formar espécies no estado tripleto, fatores apoiantes da existência de TADF. Os resultados anteriormente mencionados sobre o composto (**11**), combinados com o valor de ΔE_{ST} de 0,31 eV e determinação de tempo de vida de 12 milissegundos permite-nos confiar que estamos perante um composto com TADF. Para além da suposição de que o composto (**11**) exhibe TADF, verificou-se que o composto tem a capacidade de formar estados agregados em 90% água, sendo esse fenómeno denominado de AEE.

Ainda que nenhum dos composto cumpra todos os requisitos pretendidos para atingir o objetivo final de obtenção de compostos com AIDF, pode dizer-se que o composto mais promissor para bioimagem é o composto (**11**), por apresentar, tanto *Agregation Enhanced Emission* (AEE) como DF. Para determinar se estes dois processos coexistem em

solução aquosa (nas proporções em que existem estados agregados), terão de se efetuar experiências resolvidas no tempo nestas condições.

CAPÍTULO



PERSPETIVAS FUTURAS

Dado que as moléculas N-(1-(4-((4-(9H-carbazol-9-il)fenil)sulfonil)fenil)-1H-indol-5-il) acetamida (**4**) e N,N'-((sulfonilbis(4,1-fenileno))bis(1H-indole-1,5-diil))diacetamida (**9**) se mostraram instáveis à irradiação, seria interessante metilar a posição (1) do grupo acetamida (azoto) em ambas as moléculas e verificar se, desta forma, a estabilidade sob radiação em filmes seria obtida para proceder a estudos futuros de caracterização. Por fim, seria interessante estudar soluções desarejadas dos compostos (**4**) e (**6**), uma vez que em solução os compostos permaneceram estáveis mesmo quando irradiados (determinar tempos de vida e testar a sensibilidade ao oxigénio, por exemplo).

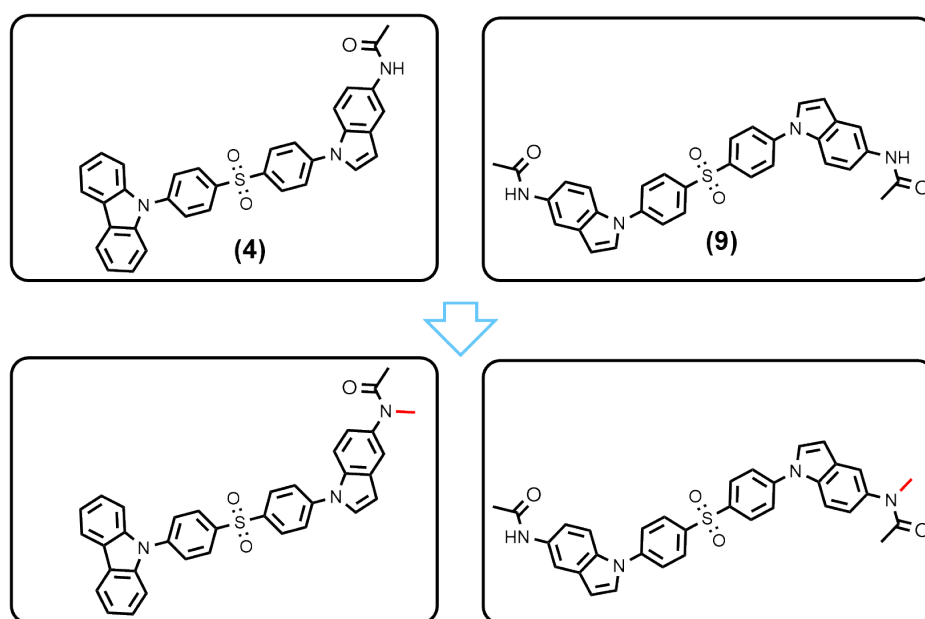


Figura 6.1: Proposta de substituição do composto (**4**) e do composto (**9**) por análogos com o grupoacetamida metilado (assinalado a vermelho).

Relativamente à família de derivados de quinoxalina, as sínteses dos compostos 2,3-di(9H-carbazol-9-il)quinoxalina (**11**), 2,3-di(10H-fenoxazin-10-il)quinoxalina (**12**), 2,3-di(10H-fenotiazin-10-il)quinoxalina (**14**) e 2,3-bis(9,9-dimetilacridin-10(9H)-il)quinoxalina (**15**) ainda estão a ser otimizadas a fim de conseguir os produtos finais/ obter melhores rendimentos, dado que o composto (**11**) se mostrou promissor. O composto (**12**), em estudos preliminares aparentou demonstrar o fenómeno de AIE, embora tivesse uma impureza. Devido à falta de tempo, o composto foi purificado, no entanto, não foi estudado quando puro. Será interessante estudar este composto, visto que parece revelar potencial para atingir todos os objetivos a que nos propúnhamos nesta tese.

Por fim, seria interessante aplicar o composto (**11**) e outros compostos que exibam resultados semelhantes em bioimagem através da técnica de TRLI e verificar se estes compostos com estados agregados permitem esta aplicação.

BIBLIOGRAFIA

- [1] X. Xiong et al. “Thermally activated delayed fluorescence of fluorescein derivative for time-resolved and confocal fluorescence imaging”. Em: *Journal of the American Chemical Society* 136.27 (2014), pp. 9590–9597. DOI: [org/10.1021/ja502292p](https://doi.org/10.1021/ja502292p) (ver pp. 2–4).
- [2] R. M. Clegg et al. “Time-resolved imaging fluorescence microscopy”. Em: *Time-Resolved Laser Spectroscopy in Biochemistry III*. Vol. 1640. International Society for Optics e Photonics. (1992), pp. 448–460. DOI: [10.1117/12.58237](https://doi.org/10.1117/12.58237) (ver p. 3).
- [3] I. M. Alaoui. “Time-resolved luminescence imaging and applications”. Em: *Imaging for Detection and Identification*. Ed. por J. Byrnes. Dordrecht: Springer Netherlands, (2007), pp. 243–248. ISBN: 978-1-4020-5620-8. DOI: [10.1007/978-1-4020-5620-8_12](https://doi.org/10.1007/978-1-4020-5620-8_12) (ver p. 3).
- [4] Q. Zhao, C. Huang e F. Li. “Phosphorescent heavy-metal complexes for bioimaging”. Em: *Chemical Society Reviews* 40.5 (2011), pp. 2508–2524. DOI: [10.1039/C0CS00114G](https://doi.org/10.1039/C0CS00114G) (ver pp. 3, 9).
- [5] B. Zhao et al. “Phosphine Oxides Manipulate Aggregation-Induced Delayed Fluorescence for Time-Resolved Bioimaging”. Em: *Advanced Photonics Research* 2.2 (2021), p. 2000096. DOI: [10.1002/adpr.202000096](https://doi.org/10.1002/adpr.202000096) (ver p. 4).
- [6] Q. Zhang et al. “Rationally designed organelle-specific thermally activated delayed fluorescence small molecule organic probes for time-resolved biological applications”. Em: *Chem. Commun.* 55 (2019), pp. 5639–5642. DOI: [10.1039/C9CC00898E](https://doi.org/10.1039/C9CC00898E) (ver p. 4).
- [7] F. Ni et al. “Hydrophilic, Red-Emitting, and Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitter for Time-Resolved Luminescence Imaging by Mitochondrion-Induced Aggregation in Living Cells”. Em: *Advanced Science* 6.5 (2019), p. 1801729. DOI: [10.1002/advs.201801729](https://doi.org/10.1002/advs.201801729) (ver p. 4).
- [8] P. Atkins e J. de Paula. *Physical Chemistry*. Oxford UK: Oxford UP, (2006). ISBN: 0198700725 (ver pp. 4–6).
- [9] R. van Grieken e M. de Bruin. “Nomenclature for radioanalytical chemistry (IUPAC Recommendations 1994)”. Em: *Pure and Applied Chemistry* 66.12 (1994), p. 2519. DOI: [10.1351/pac199466122513](https://doi.org/10.1351/pac199466122513) (ver pp. 4, 6).

- [10] J. W. Robinson. *Instrumental Analytical Chemistry: An Introduction*. Oxford UK: CRC Press, (2021), pp. 153–156. ISBN: 978-1-138-19647-6 (ver p. 4).
- [11] N. R. Paisley, C. M. Tonge e Z. M. Hudson. “Stimuli-Responsive Thermally Activated Delayed Fluorescence in Polymer Nanoparticles and Thin Films: Applications in Chemical Sensing and Imaging”. Em: *Frontiers in chemistry* 8 (2020), p. 229. DOI: [10.3389/fchem.2020.00229](https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00229) (ver p. 5).
- [12] J. Coon, R. DeWames e C. Loyd. “The Franck-Condon principle and the structures of excited electronic states of molecules”. Em: *Journal of Molecular Spectroscopy* 8.1 (1962), pp. 285–299. ISSN: 0022-2852. DOI: [10.1016/0022-2852\(62\)90029-2](https://doi.org/10.1016/0022-2852(62)90029-2) (ver p. 5).
- [13] Z. Yang et al. “Recent advances in organic thermally activated delayed fluorescence materials”. Em: *Chemical Society Reviews* 46.5 (2017), pp. 915–1016. DOI: [10.1039/C6CS00368K](https://doi.org/10.1039/C6CS00368K) (ver pp. 6, 31).
- [14] C. Parker e C. Hatchard. “Triplet-singlet emission in fluid solutions. Phosphorescence of eosin”. Em: *Transactions of the Faraday Society* 57 (1961), pp. 1894–1904. DOI: <https://doi.org/10.1039/TF9615701894> (ver pp. 6, 7).
- [15] P. Data e Y. Takeda. “Recent Advancements in and the Future of Organic Emitters: TADF- and RTP-Active Multifunctional Organic Materials”. Em: *Chemistry – An Asian Journal* 14.10 (2019), pp. 1613–1636. DOI: [10.1002/asia.201801791](https://doi.org/10.1002/asia.201801791) (ver p. 7).
- [16] C. Parker. “Sensitized P-type delayed fluorescence”. Em: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 276.1364 (1963), pp. 125–135. DOI: [10.1098/rspa.1963.0197](https://doi.org/10.1098/rspa.1963.0197) (ver p. 7).
- [17] W. H. Melhuish. “Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis-Part VI: molecular luminescence spectroscopy”. Em: *Pure and Applied Chemistry* 56.2 (1984), p. 233. DOI: [10.1351/pac198456020231](https://doi.org/10.1351/pac198456020231) (ver p. 7).
- [18] J. Avó, T. Palmeira e F. B. Dias. “Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters for Light-Emitting Diodes and Sensing Applications”. Em: *Fluorescence in Industry*. Springer, 2019, pp. 269–292. DOI: [10.1007/4243_2019_8](https://doi.org/10.1007/4243_2019_8) (ver pp. 7, 9, 11).
- [19] A. Endo et al. “Thermally Activated Delayed Fluorescence from Sn⁴⁺-Porphyrin Complexes and Their Application to Organic Light Emitting Diodes — A Novel Mechanism for Electroluminescence”. Em: *Advanced Materials* 21.47 (2009), pp. 4802–4806. DOI: [10.1002/adma.200900983](https://doi.org/10.1002/adma.200900983) (ver p. 8).
- [20] K. Goushi et al. “Organic light-emitting diodes employing efficient reverse intersystem crossing for triplet-to-singlet state conversion”. Em: *Nature Photonics* 6.4 (2012), pp. 253–258. DOI: [10.1038/nphoton.2012.31](https://doi.org/10.1038/nphoton.2012.31) (ver p. 8).

- [21] F. Ni et al. "Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for Time-Resolved Luminescence Imaging and Sensing". Em: *Advanced Optical Materials* 8.14 (2020), p. 1902187. DOI: [10.1002/adom.201902187](https://doi.org/10.1002/adom.201902187) (ver p. 8).
- [22] A. Niwa et al. "Temperature dependence of photoluminescence properties in a thermally activated delayed fluorescence emitter". Em: *Applied Physics Letters* 104.21 (2014), p. 79. DOI: [10.1063/1.4878397](https://doi.org/10.1063/1.4878397) (ver p. 8).
- [23] Y. J. Cho et al. "The design of dual emitting cores for green thermally activated delayed fluorescent materials". Em: *Angewandte Chemie International Edition* 54.17 (2015), pp. 5201–5204. DOI: [10.1002/ange.201412107](https://doi.org/10.1002/ange.201412107) (ver p. 8).
- [24] J. Mei et al. "Aggregation-induced emission: together we shine, united we soar!" Em: *Chemical reviews* 115.21 (2015), pp. 11718–11940. DOI: [10.1021/acs.chemrev.5b00263](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00263) (ver p. 8).
- [25] H. Liu et al. "Aggregation-Induced Delayed Fluorescence". Em: *ChemPhotoChem* 3.10 (2019), pp. 993–999. DOI: [10.1002/cptc.201900118](https://doi.org/10.1002/cptc.201900118) (ver p. 10).
- [26] R. Hu, N. L. Leung e B. Z. Tang. "AIE macromolecules: syntheses, structures and functionalities". Em: *Chemical Society Reviews* 43.13 (2014), pp. 4494–4562. DOI: [10.1039/C4CS00044G](https://doi.org/10.1039/C4CS00044G) (ver p. 10).
- [27] J. Mei et al. "Aggregation-Induced Emission: The Whole Is More Brilliant than the Parts". Em: *Advanced Materials* 26.31 (2014), pp. 5429–5479. DOI: [10.1002/adma.201401356](https://doi.org/10.1002/adma.201401356) (ver p. 10).
- [28] T. Förster e K. Kasper. "Ein konzentrationsumschlag der fluoreszenz." Em: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 1.5_6 (1954), pp. 275–277. DOI: [10.1524/zbch.1954.1.5_6.275](https://doi.org/10.1524/zbch.1954.1.5_6.275) (ver p. 10).
- [29] B.-K. An et al. "Enhanced emission and its switching in fluorescent organic nanoparticles". Em: *Journal of the American Chemical Society* 124.48 (2002), pp. 14410–14415. DOI: [10.1021/ja0269082](https://doi.org/10.1021/ja0269082) (ver p. 10).
- [30] Z. Xie et al. "White-Light Emission Strategy of a Single Organic Compound with Aggregation-Induced Emission and Delayed Fluorescence Properties". Em: *Angewandte Chemie International Edition* 54.24 (2015), pp. 7181–7184. DOI: [10.1002/anie.201502180](https://doi.org/10.1002/anie.201502180) (ver p. 11).
- [31] R. Pashazadeh et al. "Multifunctional asymmetric DA-D'compounds: Mechano-chromic luminescence, thermally activated delayed fluorescence and aggregation enhanced emission". Em: *Chemical Engineering Journal* 401 (2020), p. 125962. DOI: [10.1016/j.cej.2020.125962](https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125962) (ver p. 11).
- [32] Y. Im et al. "Molecular design strategy of organic thermally activated delayed fluorescence emitters". Em: *Chemistry of Materials* 29.5 ((2017)), pp. 1946–1963. DOI: [10.1021/acs.chemmater.6b05324](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b05324) (ver pp. 11, 12).

- [33] Y. Tao et al. "Thermally activated delayed fluorescence materials towards the breakthrough of organoelectronics". Em: *Advanced materials* 26.47 (2014), pp. 7931–7958. DOI: [10.1002/adma.201402532](https://doi.org/10.1002/adma.201402532) (ver p. 11).
- [34] R. Huang et al. "The contributions of molecular vibrations and higher triplet levels to the intersystem crossing mechanism in metal-free organic emitters". Em: *Journal of Materials Chemistry C* 5.25 (2017), pp. 6269–6280. DOI: [10.1039/C7TC01958K](https://doi.org/10.1039/C7TC01958K) (ver p. 11).
- [35] S. Xu et al. "An organic molecule with asymmetric structure exhibiting aggregation-induced emission, delayed fluorescence, and mechanoluminescence". Em: *Angewandte Chemie* 127.3 (2015), pp. 888–892. DOI: [10.1002/ange.201409767](https://doi.org/10.1002/ange.201409767) (ver pp. 11, 31).
- [36] Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz e W. Rettig. "Structural changes accompanying intramolecular electron transfer: focus on twisted intramolecular charge-transfer states and structures". Em: *Chemical reviews* 103.10 (2003), pp. 3899–4032. DOI: [10.1021/cr9407451](https://doi.org/10.1021/cr9407451) (ver p. 11).
- [37] J. A. Pereira et al. "Quinoxaline, its derivatives and applications: A State of the Art review". Em: *European Journal of Medicinal Chemistry* 97 (2015), pp. 664–672. DOI: [10.1016/j.ejmech.2014.06.058](https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2014.06.058) (ver pp. 12, 13).
- [38] Z. El Adnani et al. "DFT study of 7-R-3methylquinoxalin-2 (1H)-ones (R= H; CH₃; Cl) as corrosion inhibitors in hydrochloric acid". Em: *Int. J. Electrochem. Sci* 7 (2012), pp. 6738–6751. DOI: [10.1016/j.corsci.2012.11.020](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.11.020) (ver p. 12).
- [39] F. Pan et al. "Ga(ClO₄)₃-catalyzed synthesis of quinoxalines by cycloaddition of α -hydroxyketones and *o*-phenylenediamines". Em: *Tetrahedron Letters* 53.20 (2012), pp. 2508–2510. ISSN: 0040-4039. DOI: [10.1016/j.tetlet.2012.02.113](https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2012.02.113) (ver p. 12).
- [40] K. Shizu et al. "Strategy for designing electron donors for thermally activated delayed fluorescence emitters". Em: *The Journal of Physical Chemistry C* 119.3 (2015), pp. 1291–1297. DOI: [10.1021/jp511061t](https://doi.org/10.1021/jp511061t) (ver pp. 13, 31).
- [41] D. B. G. Williams e M. Lawton. "Drying of Organic Solvents: Quantitative Evaluation of the Efficiency of Several Desiccants". Em: *The Journal of Organic Chemistry* 75.24 (2010), pp. 8351–8354. DOI: [10.1021/jo101589h](https://doi.org/10.1021/jo101589h) (ver p. 15).
- [42] W. C. Still, M. Kahn e A. Mitra. "Rapid chromatographic technique for preparative separations with moderate resolution". Em: *The Journal of Organic Chemistry* 43.14 (1978), pp. 2923–2925. DOI: [10.1021/jo00408a041](https://doi.org/10.1021/jo00408a041) (ver p. 15).
- [43] A. M. Brouwer. "Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC Technical Report)". Em: *Pure and Applied Chemistry* 83.12 (2011), pp. 2213–2228. DOI: [10.1351/PAC-REP-10-09-31](https://doi.org/10.1351/PAC-REP-10-09-31) (ver p. 25).

- [44] J. C. de Mello, H. F. Wittmann e R. H. Friend. “An improved experimental determination of external photoluminescence quantum efficiency”. Em: *Advanced materials* 9.3 (1997), pp. 230–232. DOI: [10.1002/adma.19970090308](https://doi.org/10.1002/adma.19970090308) (ver p. 26).
- [45] R. Compton, K. Grattan e T. Morrow. “Extinction coefficients and quantum yields for triplet—triplet absorption using laser flash photolysis”. Em: *Journal of Photochemistry* 14.1 (1980), pp. 61–66. DOI: [10.1016/0047-267028802985068](https://doi.org/10.1016/0047-267028802985068) (ver p. 26).
- [46] R. Bensasson et al. “Laser intensity and the comparative method for determination of triplet quantum yields”. Em: *Photochemistry and Photobiology* 28.2 (1978), pp. 277–281. DOI: [10.1111/j.1751-1097.1978.tb07709.x](https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.1978.tb07709.x) (ver pp. 27, 70).
- [47] M. Luo et al. “Integrating Time-Resolved Imaging Information by Single-Luminophore Dual Thermally Activated Delayed Fluorescence”. Em: *Angewandte Chemie International Edition* 59.39 (2020), pp. 17018–17025. DOI: [10.1002/anie.202009077](https://doi.org/10.1002/anie.202009077) (ver p. 31).
- [48] X. Li et al. “A three-dimensional ratiometric sensing strategy on unimolecular fluorescence—thermally activated delayed fluorescence dual emission”. Em: *Nature communications* 10.1 (2019), pp. 1–9. DOI: [10.1038/s41467-019-08684-2](https://doi.org/10.1038/s41467-019-08684-2) (ver p. 31).
- [49] T. Huang et al. “Quinoxaline and Pyrido[x,y-b]pyrazine-Based Emitters: Tuning Normal Fluorescence to Thermally Activated Delayed Fluorescence and Emitting Color over the Entire Visible-Light Range”. Em: *Chemistry – A European Journal* 25.46 (2019), pp. 10926–10937. DOI: [10.1002/chem.201902116](https://doi.org/10.1002/chem.201902116) (ver p. 31).
- [50] L. Yu et al. “Achieving a balance between small singlet–triplet energy splitting and high fluorescence radiative rate in a quinoxaline-based orange-red thermally activated delayed fluorescence emitter”. Em: *Chemical Communications* 52.73 (2016), pp. 11012–11015. DOI: [10.1039/C6CC05203G](https://doi.org/10.1039/C6CC05203G) (ver p. 31).
- [51] V. Arumugam et al. “Synthesis of 2-oxindole derivatives via the intramolecular Heck reaction on solid support”. Em: *Tetrahedron letters* 38.36 (1997), pp. 6473–6476. DOI: [10.1016/S0040-4039\(97\)01481-0](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(97)01481-0) (ver p. 37).
- [52] M. Tunuli, M. Rauf e Farhataziz. “Dimroth’s ET(30) as parameters of solvent polarity: a caveat”. Em: *Journal of Photochemistry* 24.4 (1984), pp. 411–413. ISSN: 0047-2670. DOI: [10.1016/0047-2670\(84\)80023-4](https://doi.org/10.1016/0047-2670(84)80023-4) (ver p. 49).
- [53] R. Pashazadeh et al. “Multicolor luminescence switching and controllable thermally activated delayed fluorescence turn on/turn off in carbazole–quinoxaline–carbazole triads”. Em: *The journal of physical chemistry letters* 9.5 (2018), pp. 1172–1177. DOI: [10.1021/acs.jpcllett.8b00136](https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b00136) (ver pp. 57, 63, 69).

APÊNDICE



APÊNDICE 1

A.1 Síntese dos compostos com grupo aceitador difenilsulfóxido

A.1.1 9-(4-((4-fluorofenil)sulfonyl)fenil)-9H-carbazole (5) e 9-9'-(sulfonyl)bis(4,2-fenileno))bis(9H-carbazole) (6)

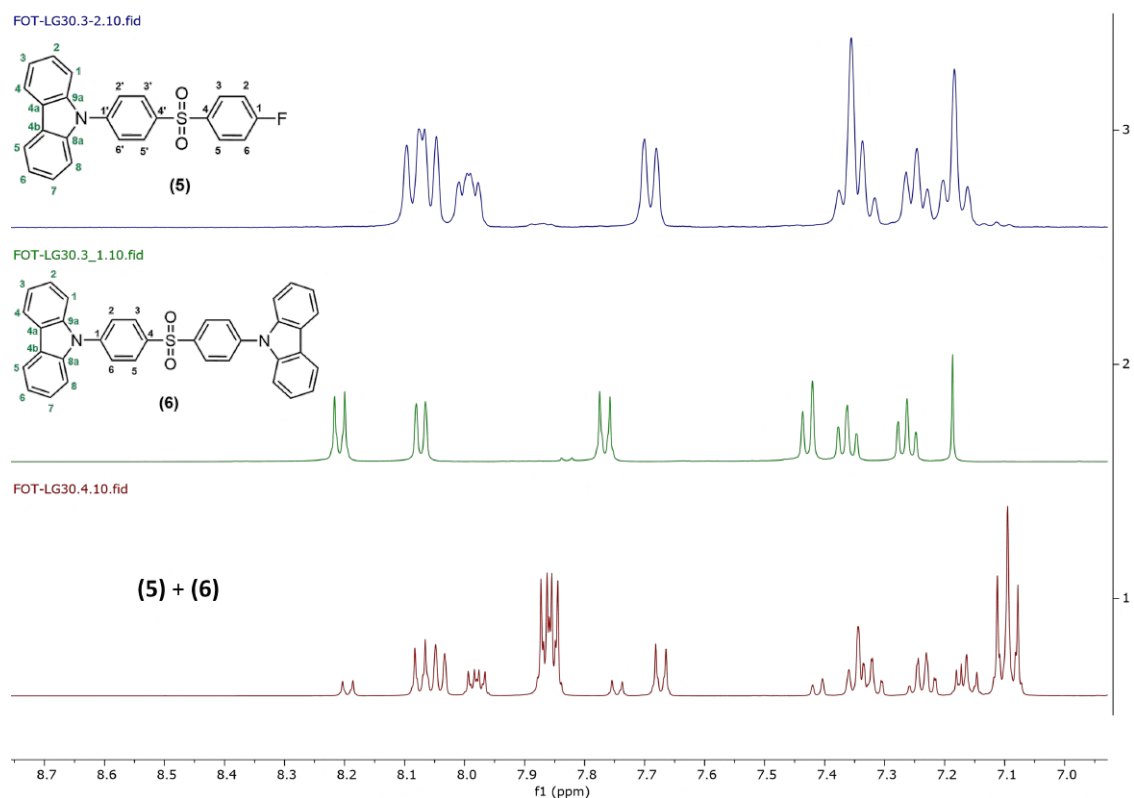


Figura A.1: Comparação entre os espectros de ¹H RMN de (6) e (5) puros com a o espectro que tem uma mistura de (5) e (6).

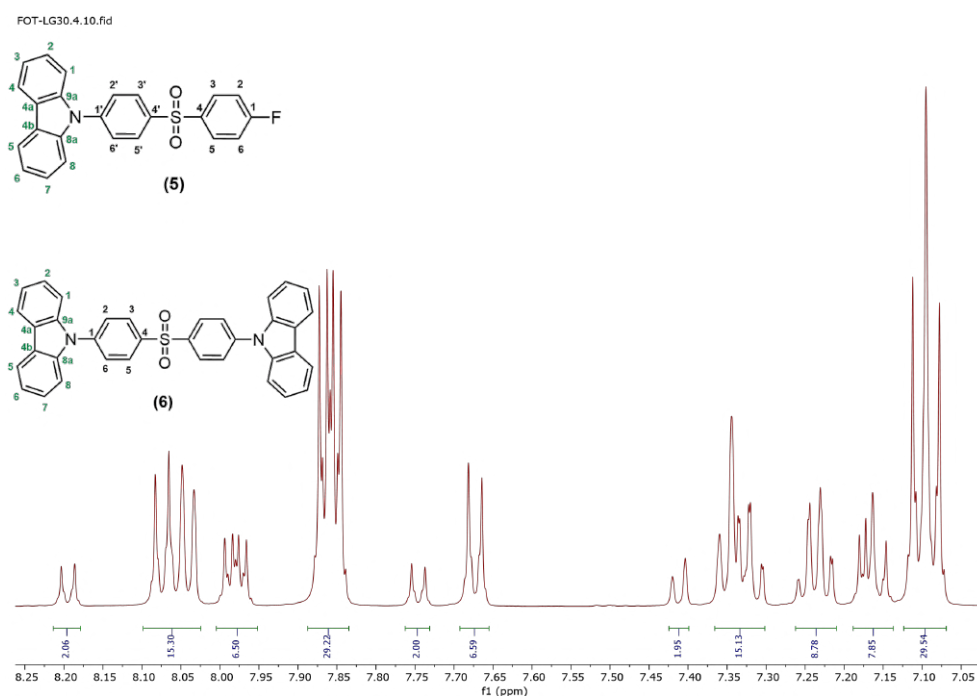


Figura A.2: Espetro de ^1H RMN da mistura entre (5) e (6) - frações molares de 0,86 de (6) e 0,14 de (5).

A.1.2 1-(4-((4-fluorofenil)sulfonyl)fenil)-5-nitro-1H-indole (1)

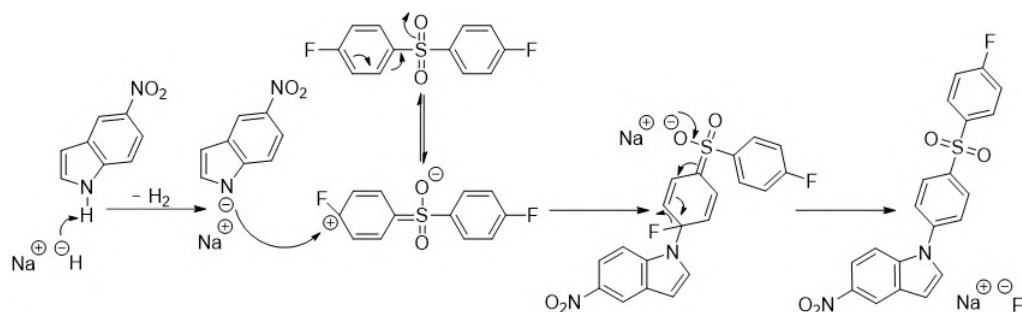


Figura A.3: Mecanismo proposto para uma substituição eletrofílica aromática para obtenção do produto 1-(4-((4-fluorofenil)sulfonyl)fenil)-5-nitro-1H-indole (1).

A.1. SÍNTESE DOS COMPOSTOS COM GRUPO ACEITADOR
DIFENILSULFÓXIDO

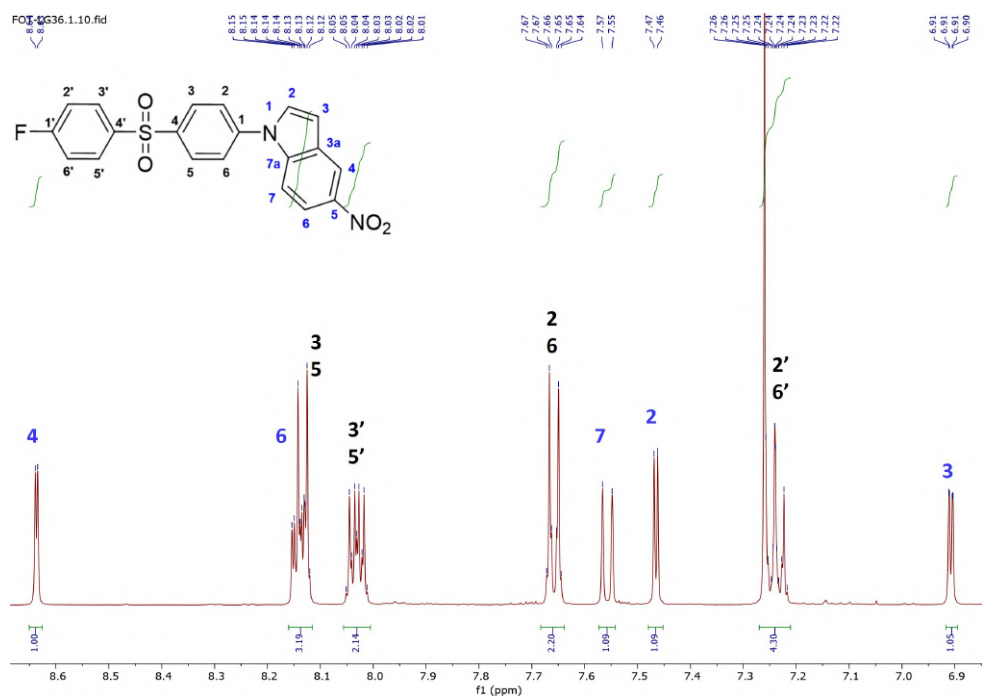


Figura A.4: Espetro de ^1H RMN de 1-(4-((4-fluorofenil)sulfonil)fenil)-5-nitro-1H-indole (1).

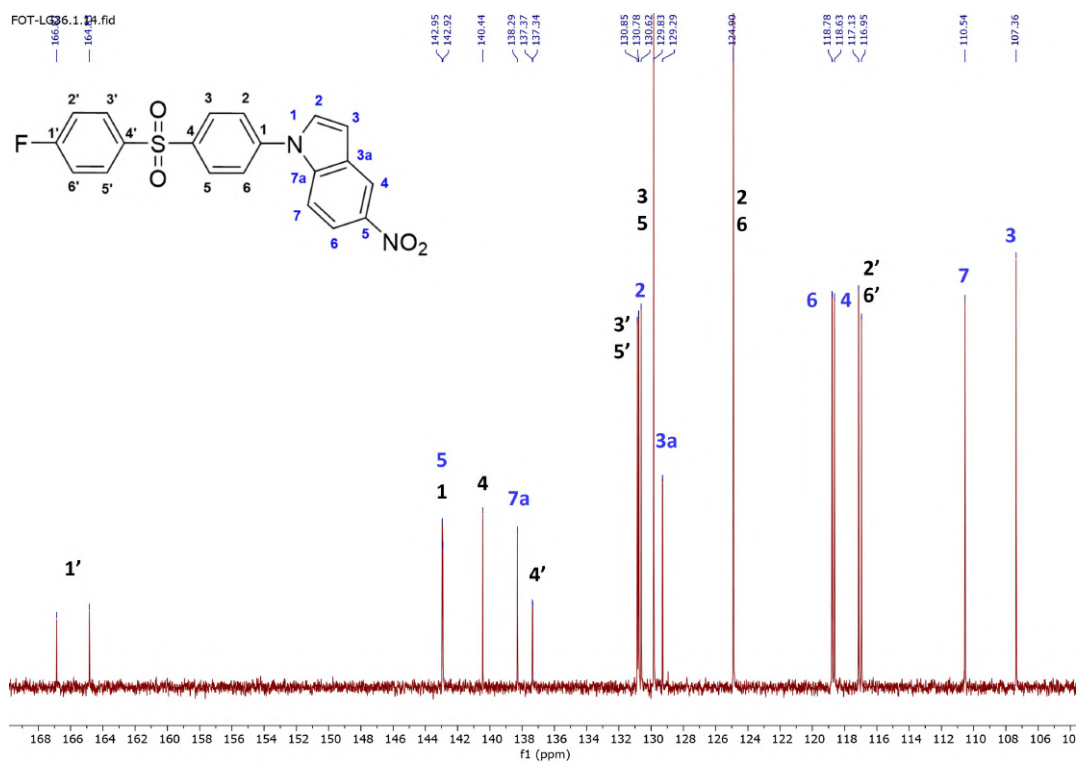


Figura A.5: Espetro de ^{13}C RMN de 1-(4-((4-fluorofenil)sulfonil)fenil)-5-nitro-1H-indole (1).

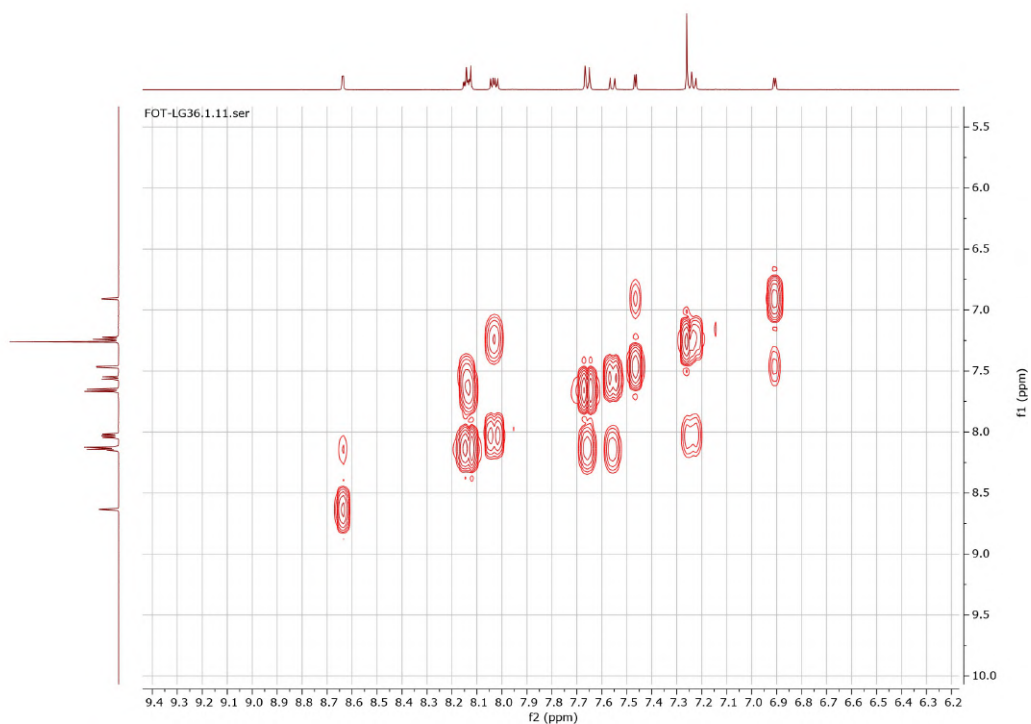


Figura A.6: Espetro de COSY de 1-(4-((4-fluorofenil)sulfonyl)fenil)-5-nitro-1H-indole (1).

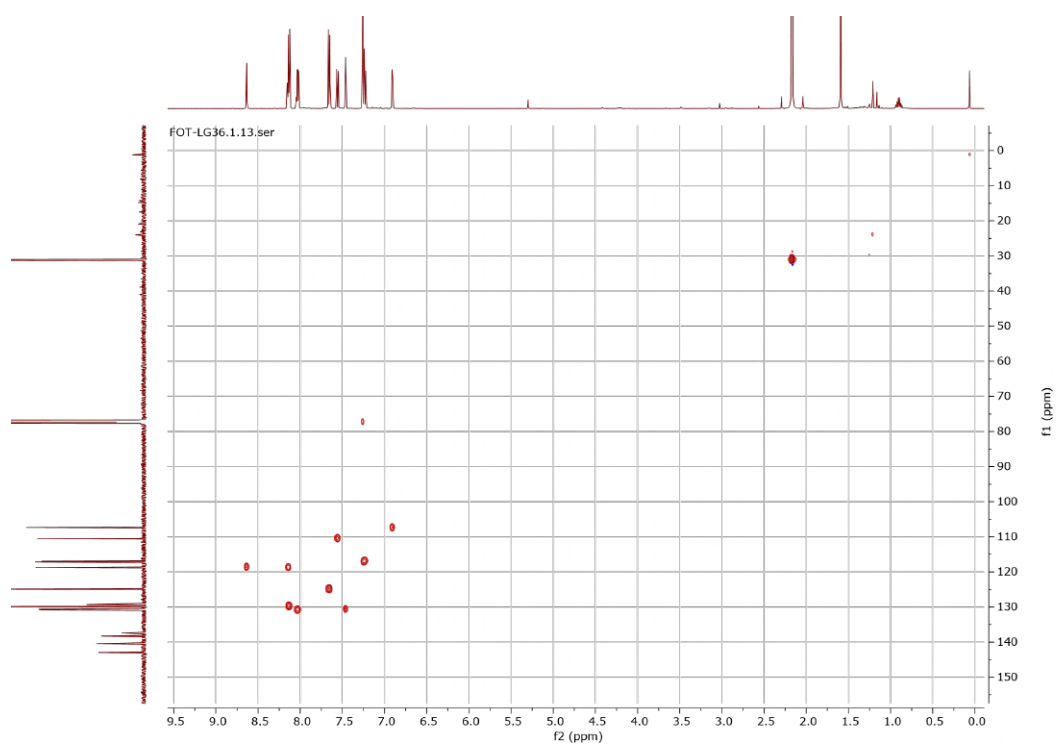


Figura A.7: Espetro de HSQC de 1-(4-((4-fluorofenil)sulfonyl)fenil)-5-nitro-1H-indole (1).

A.1. SÍNTESE DOS COMPOSTOS COM GRUPO ACEITADOR
DIFENILSULFÓXIDO

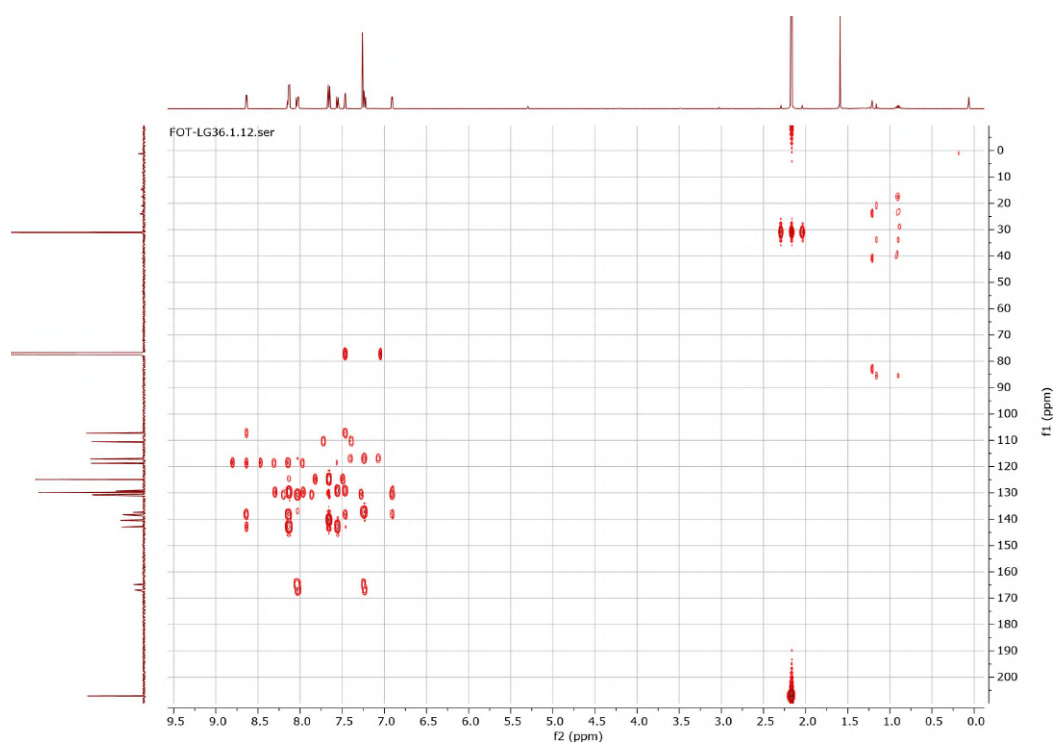
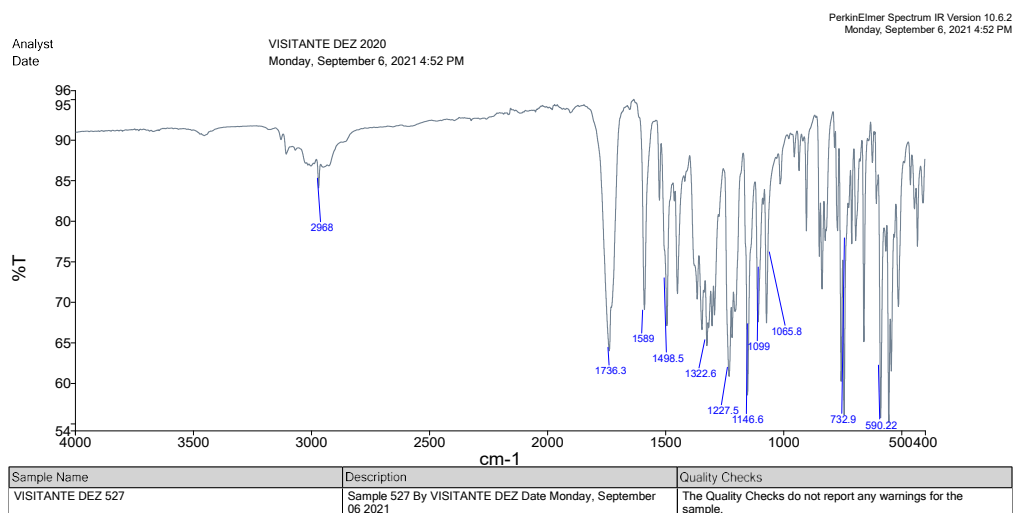


Figura A.8: Espetro de HMBC de 1-(4-((4-fluorofenil)sulfonyl)fenil)-5-nitro-1H-indole (1).



Page 1

Figura A.9: Espetro de ATR de 1-(4-((4-fluorofenil)sulfonyl)fenil)-5-nitro-1H-indole (1).

A.1.3 9-(4-((4-(5-nitro-1H-indole-1-il)fenil)sulfonyl)fenil)-9H-carbazole (2)

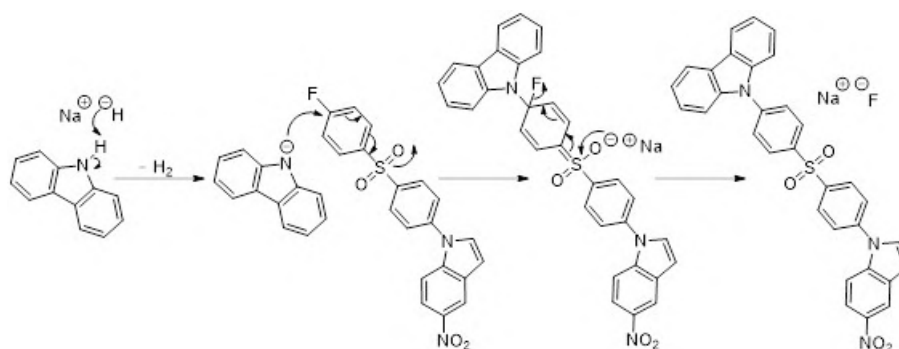


Figura A.10: Mecanismo proposto para uma substituição eletrofilica aromática para obtenção do produto 9-(4-((4-(5-nitro-1H-indole-1-il)fenil)sulfonyl)fenil)-9H-carbazole (2).

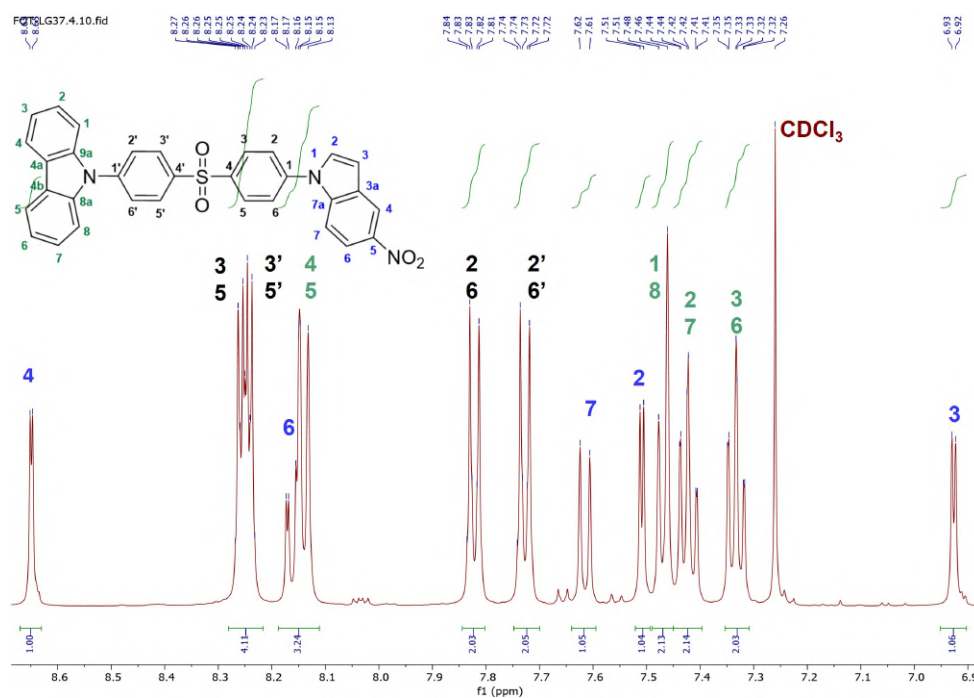


Figura A.11: Espetro de ^1H RMN de 9-(4-((4-(5-nitro-1H-indole-1-il)fenil)sulfonyl)fenil)-9H-carbazole (2).

A.1. SÍNTESE DOS COMPOSTOS COM GRUPO ACEITADOR DIFENILSULFÓXIDO

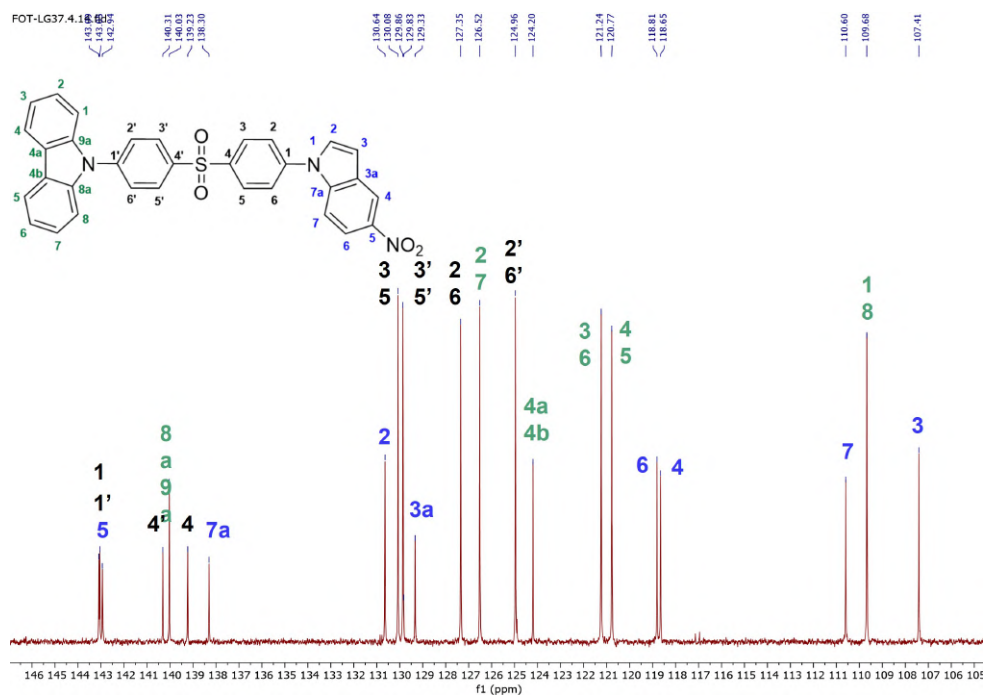


Figura A.12: Espectro de ¹³C RMN de 9-(4-((4-(5-nitro-1H-indole-1-il)fenil)sulfonyl)fenil)-9H-carbazole (2).

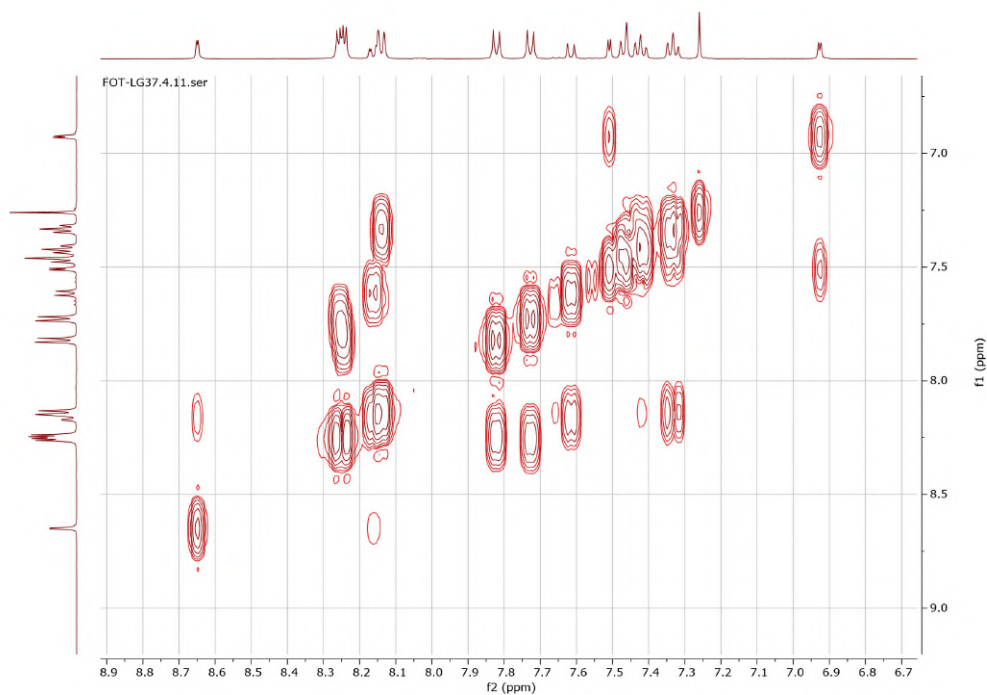


Figura A.13: Espectro de COSY de 9-(4-((4-(5-nitro-1H-indole-1-il)fenil)sulfonyl)fenil)-9H-carbazole (2).

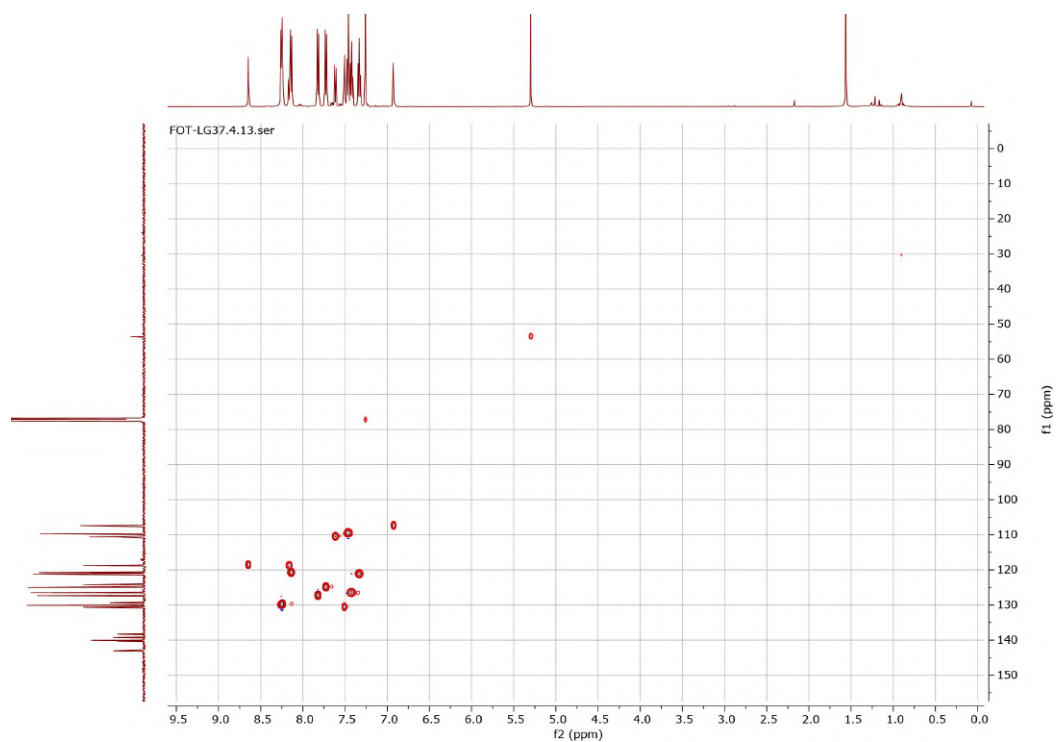
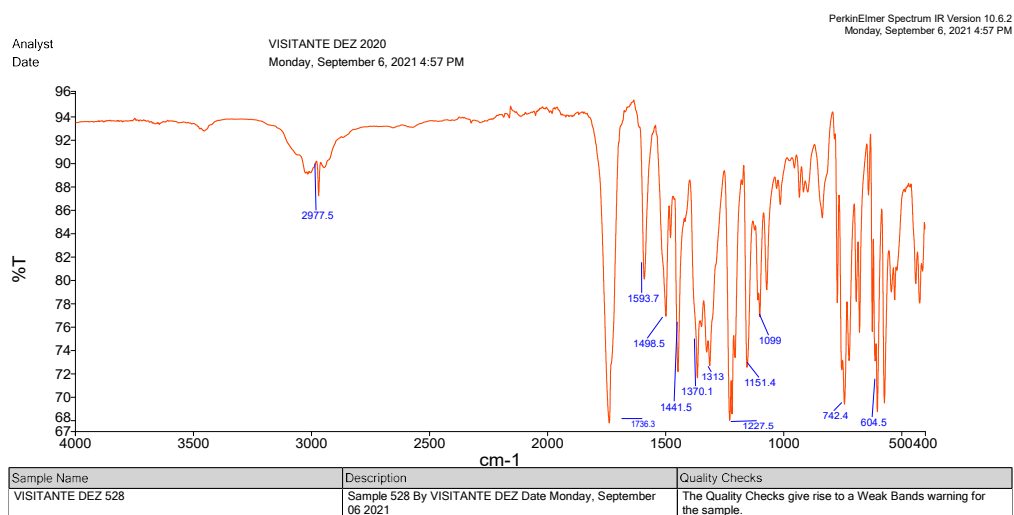


Figura A.14: Espectro de HSQC de 9-(4-((4-(5-nitro-1H-indole-1-il)fenil)sulfonyl)fenil)-9H-carbazole (2).



Figura A.15: Espectro de HMBC de 9-(4-((4-(5-nitro-1H-indole-1-il)fenil)sulfonyl)fenil)-9H-carbazole (2).

A.1. SÍNTESE DOS COMPOSTOS COM GRUPO ACEITADOR
DIFENILSULFÓXIDO



Page 1

Figura A.16: Espectro de ATR de 9-((4-((4-(5-nitro-1H-indole-1-yl)fenil)sulfonil)fenil)-9H-carbazole (2).

A.1.4 1-(4-((4-(9H-carbazol-9-il)fenil)sulfonil)fenil)-1H-indol-5-amina (3)

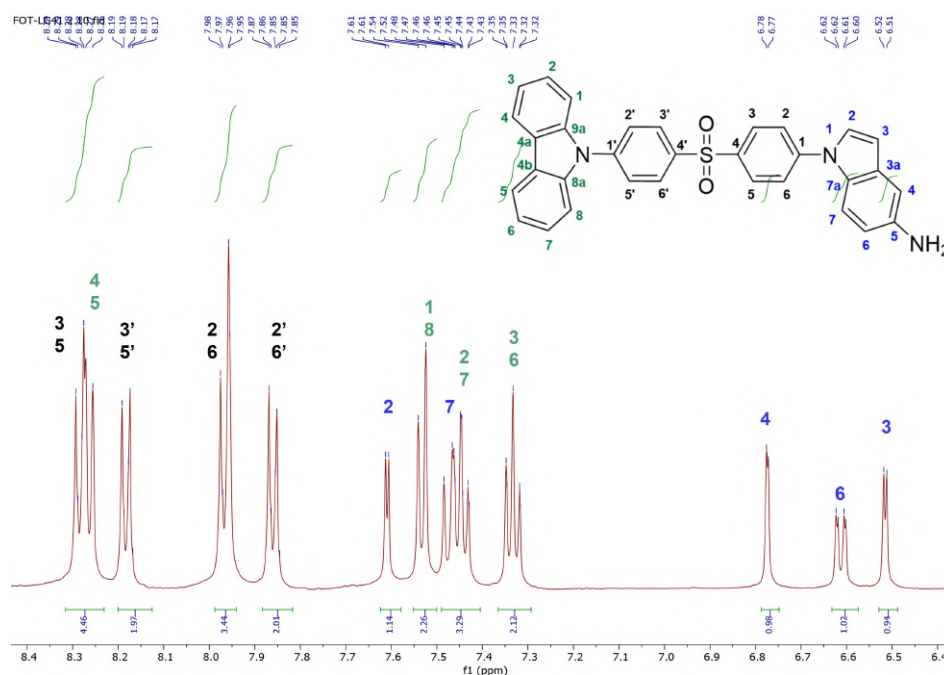


Figura A.17: Espectro de ¹H RMN de 1-(4-((4-(9H-carbazol-9-il)fenil)sulfonil)fenil)-1H-indol-5-amina (3).

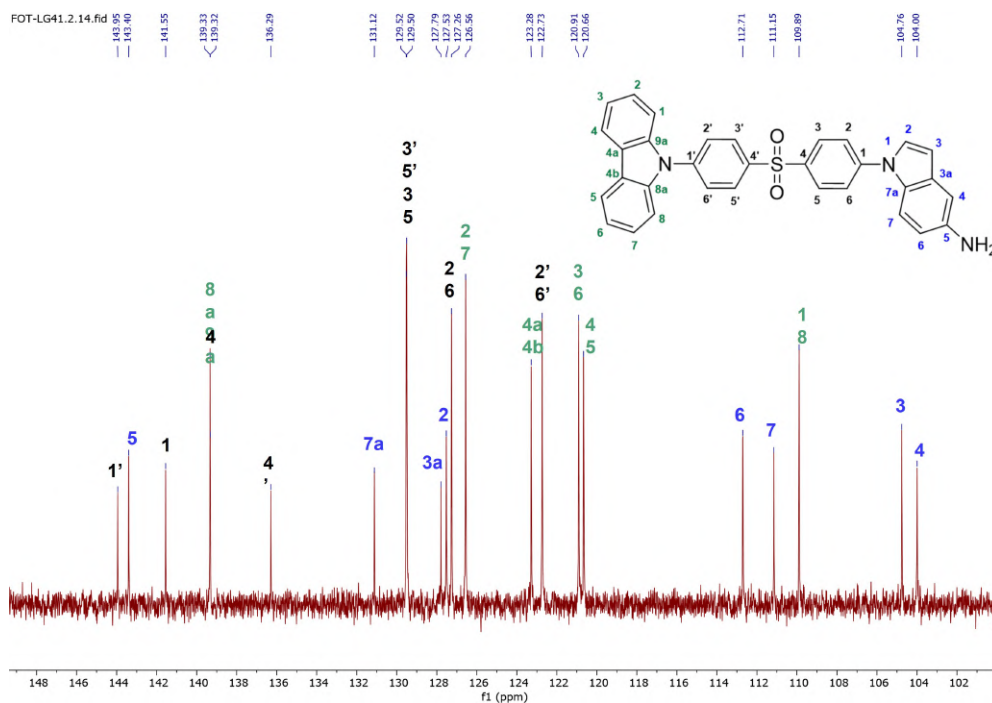


Figura A.18: Espectro de ¹³C RMN de 1-(4-((4-(9H-carbazol-9-il)fenil)sulfonil)fenil)-1H-indol-5-amina (3).

A.1. SÍNTESE DOS COMPOSTOS COM GRUPO ACEITADOR
DIFENILSULFÓXIDO

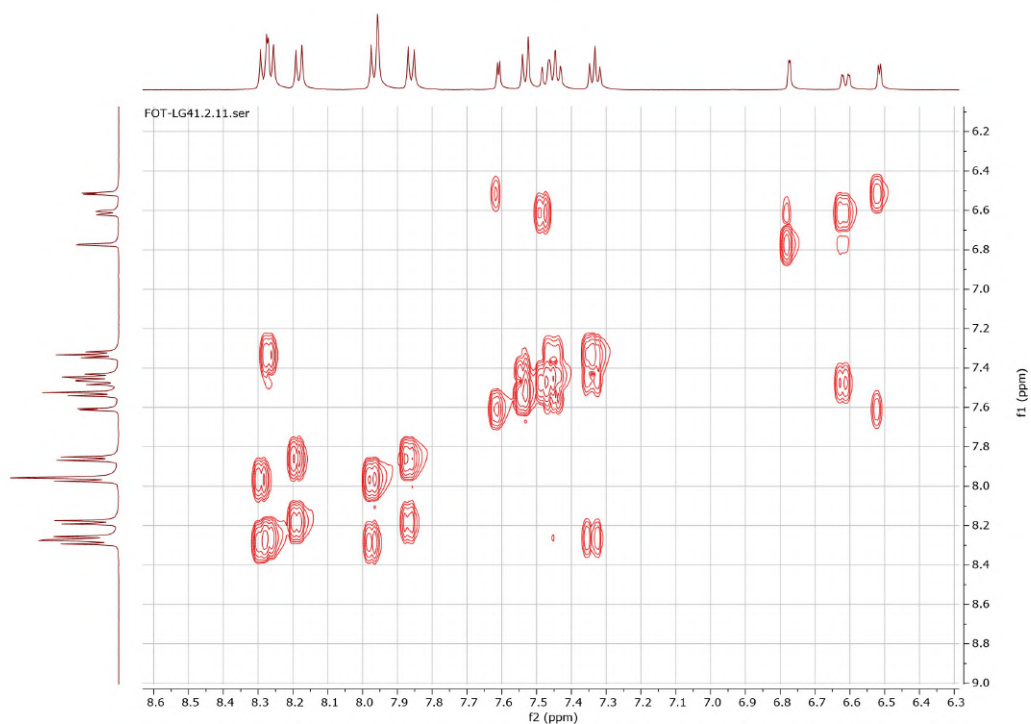


Figura A.19: Espetro de COSY de 1-(4-((4-(9H-carbazol-9-il)fenil)sulfonil)fenil)-1H-indol-5-amina (3).

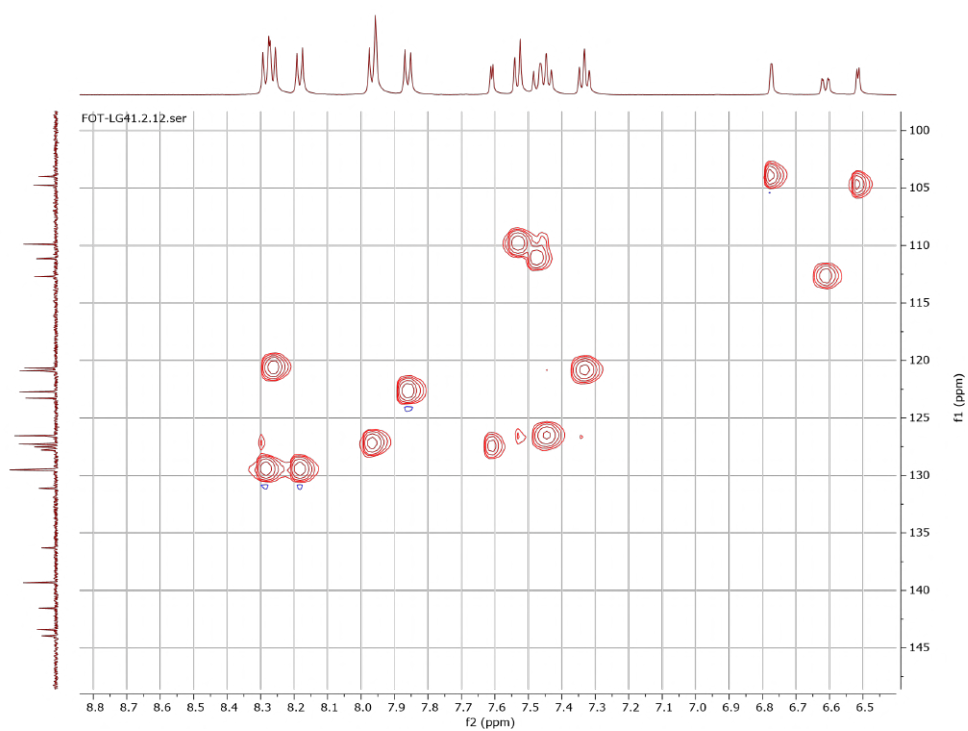


Figura A.20: Espetro de HSQC de 1-(4-((4-(9H-carbazol-9-il)fenil)sulfonil)fenil)-1H-indol-5-amina (3).

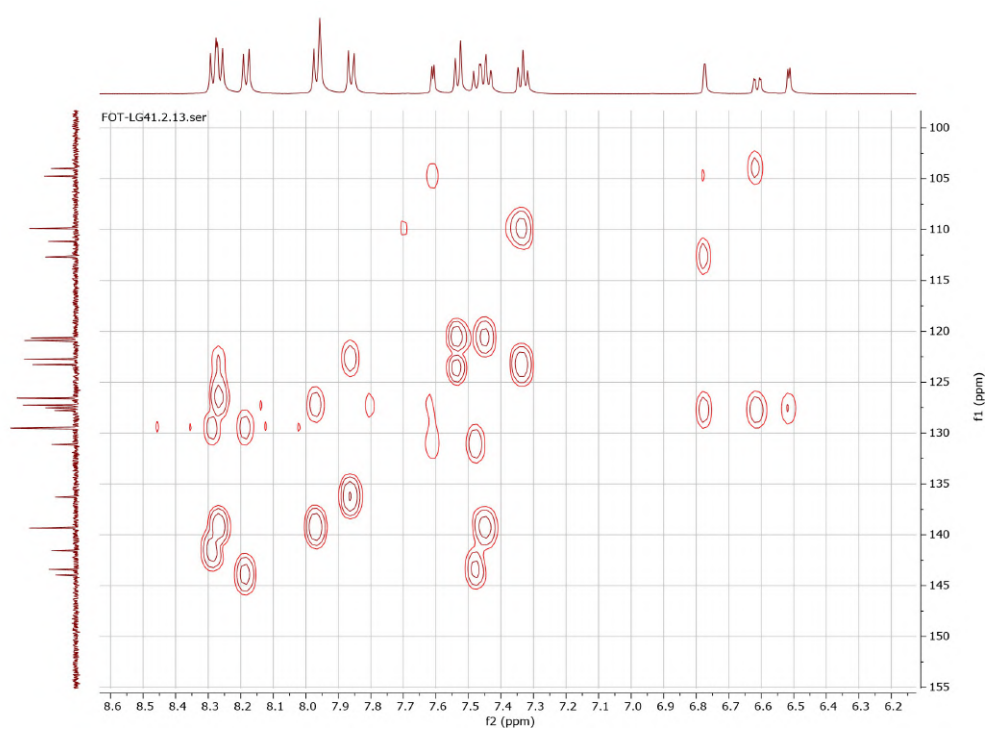
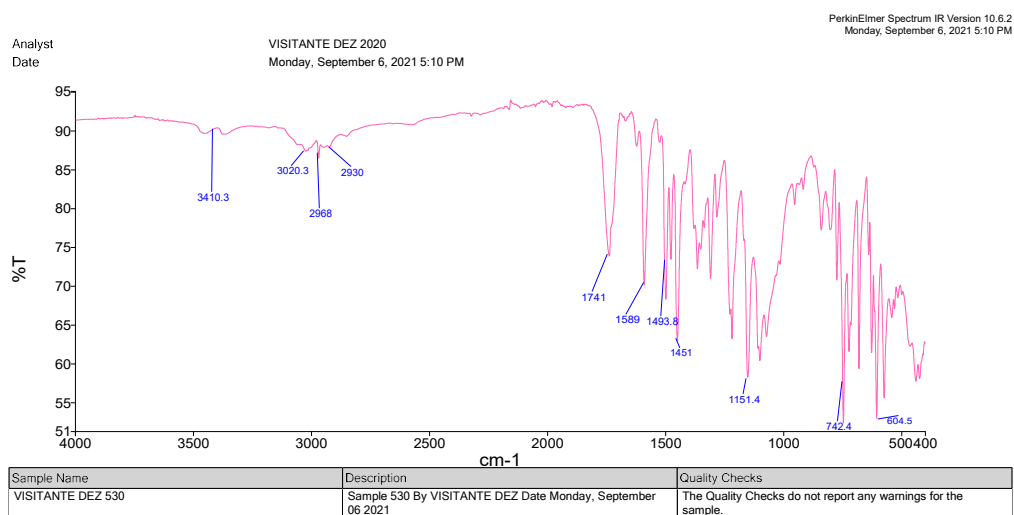


Figura A.21: Espectro de HMBC de 1-(4-((4-(9H-carbazol-9-yl)fenil)sulfonil)phenil)-1H-indol-5-amina (3).

A.1. SÍNTESE DOS COMPOSTOS COM GRUPO ACEITADOR
DIFENILSULFÓXIDO



Page 1

Figura A.22: Espectro de ATR de 1-(4-((4-(9H-carbazol-9-il)fenil)sulfonyl)phenil)-1H-indol-5-amina (3).

A.1.5 *N*-(1-(4-((4-(9*H*-carbazol-9-il)fenil)sulfonil)fenil)-1*H*-indol-5-il)acetamida(4)

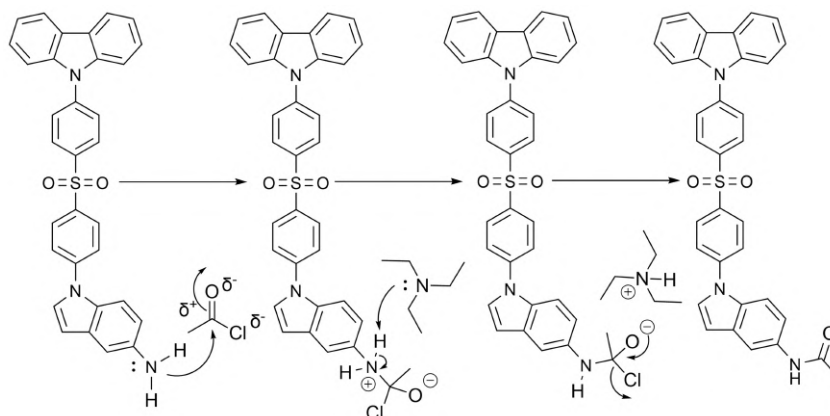


Figura A.23: Mecanismo proposto para obtenção do composto *N*-(1-(4-((4-(9*H*-carbazol-9-il)fenil)sulfonil)fenil)-1*H*-indol-5-il)acetamida(4).

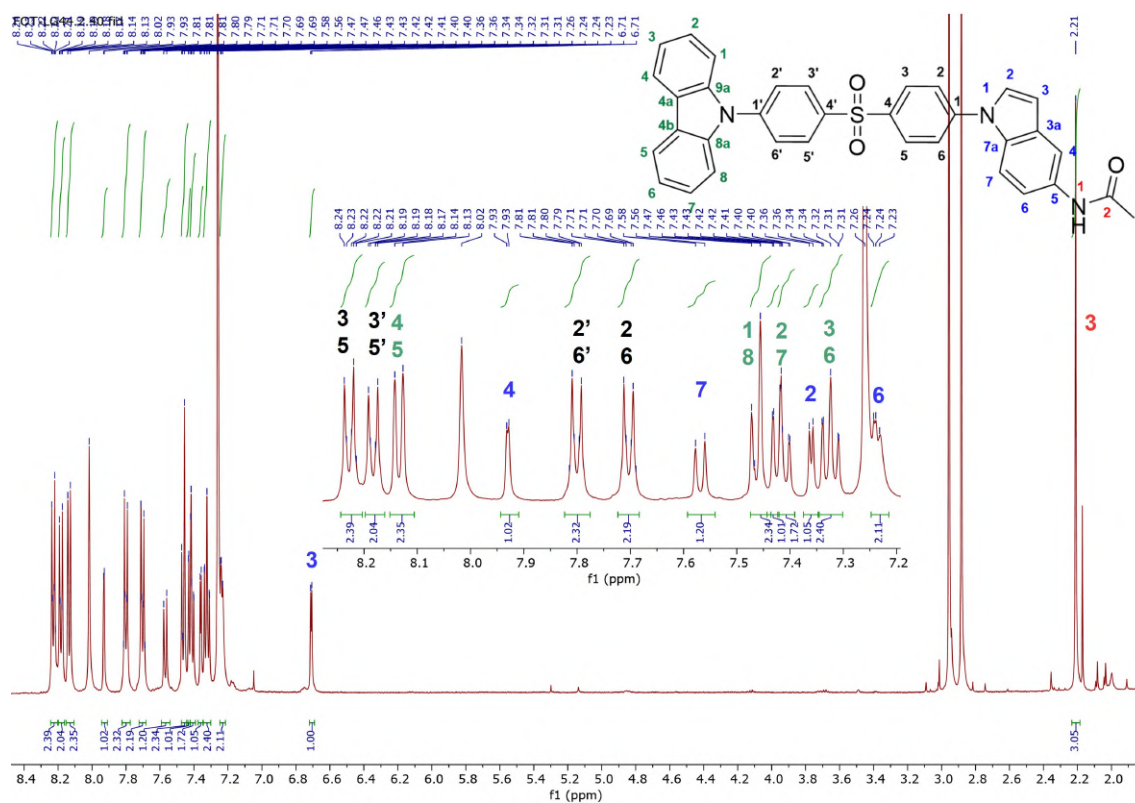


Figura A.24: Espectro de ^1H RMN de *N*-(1-(4-((4-(9*H*-carbazol-9-il)fenil)sulfonil)fenil)-1*H*-indol-5-il)acetamida(4).

A.1. SÍNTESE DOS COMPOSTOS COM GRUPO ACEITADOR DIFENILSULFÓXIDO

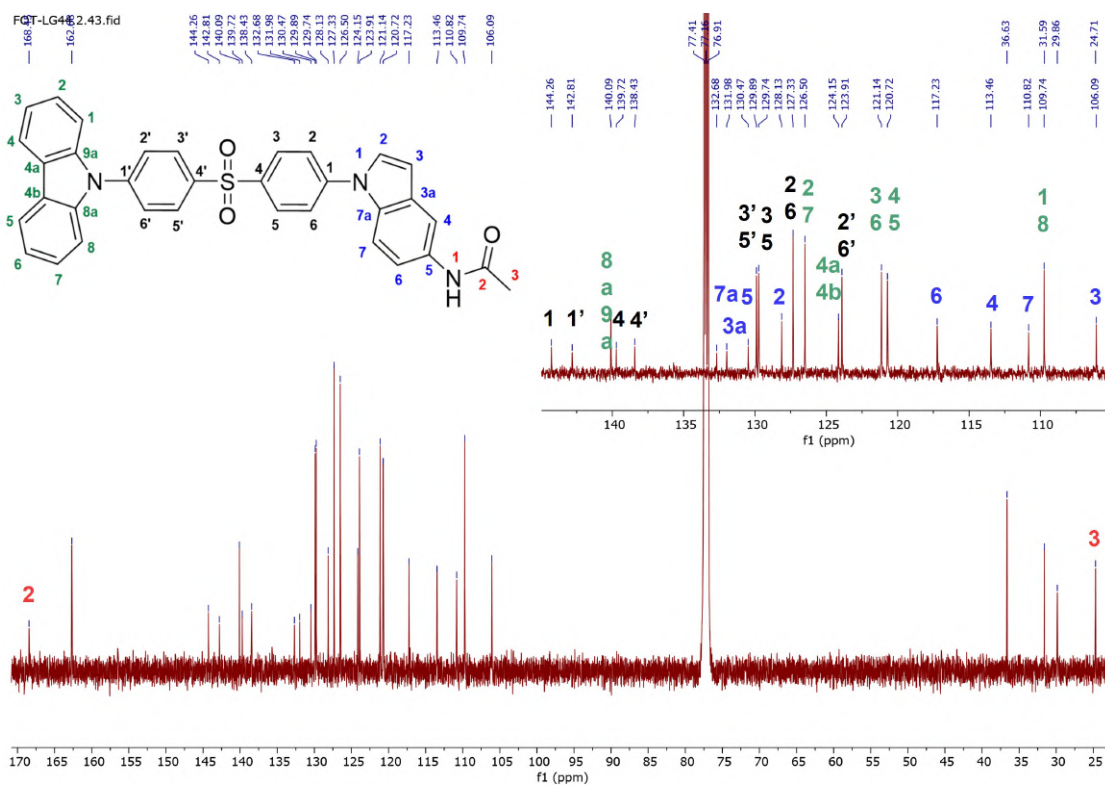


Figura A.25: Espectro de ^{13}C RMN de textitN-(1-(4-((4-(9H-carbazol-9-il)fenil)sulfonyl)fenil)-1H-indol-5-il)acetamida (4).

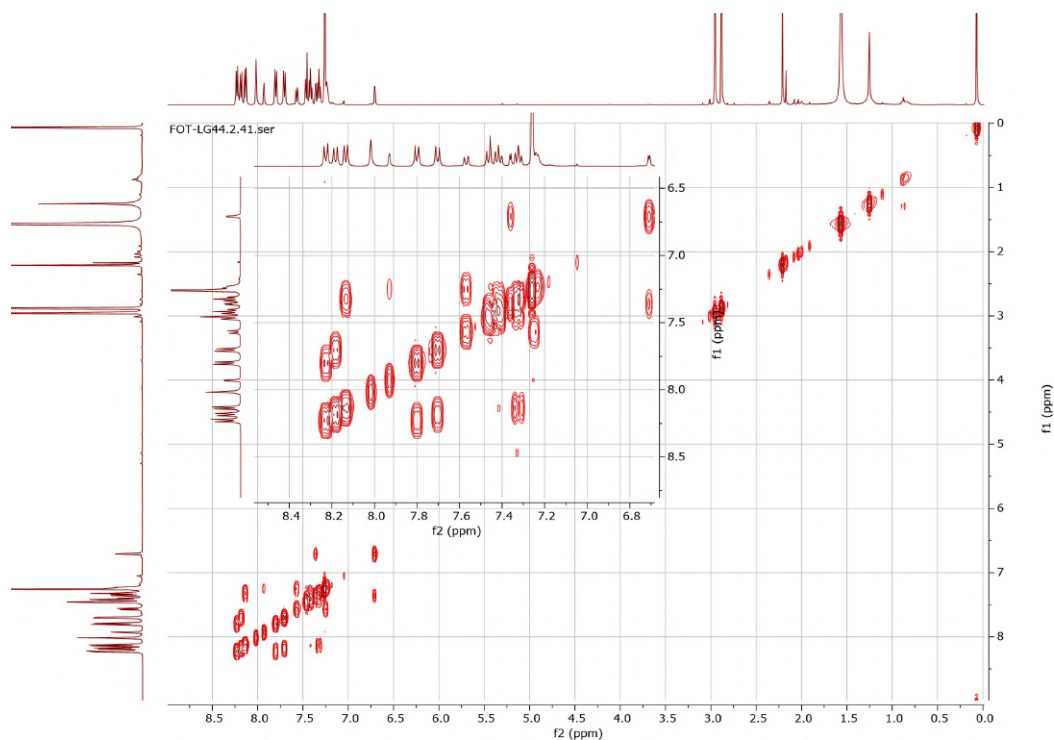


Figura A.26: Espectro de COSY de textitN-(1-(4-((4-(9H-carbazol-9-il)fenil)sulfonyl)fenil)-1H-indol-5-il)acetamida (4).

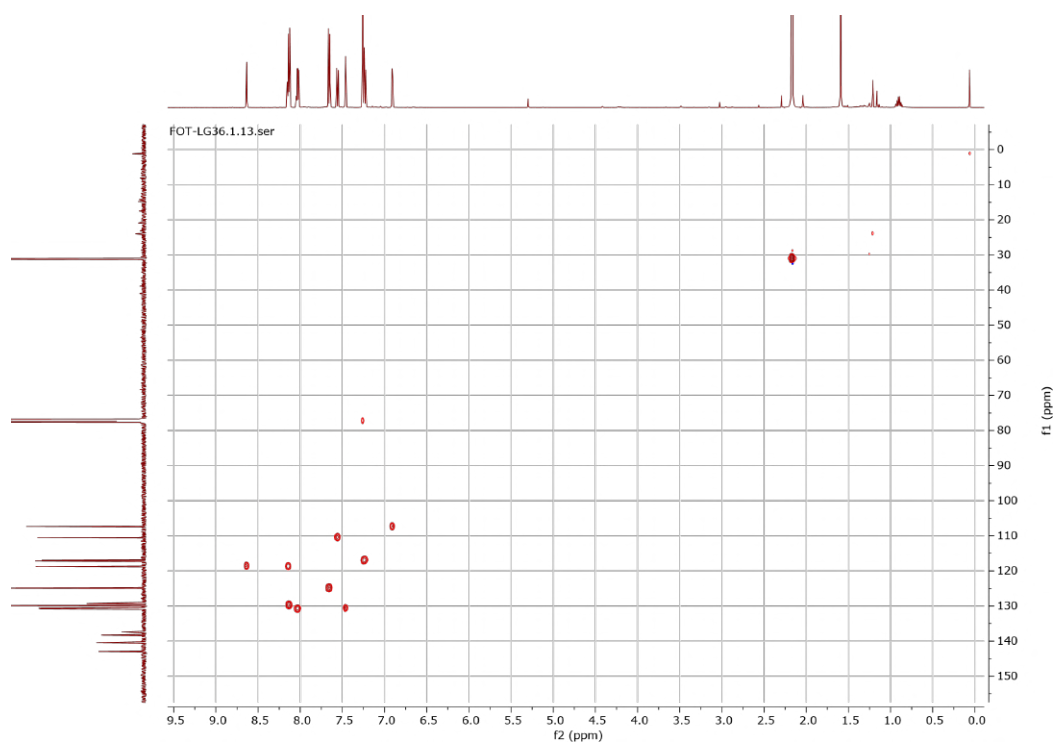


Figura A.27: Espectro de HSQC de textitN-(1-(4-((4-(9H-carbazol-9-il)fenil)sulfonil)fenil)-1H-indol-5-il)acetamida(4).

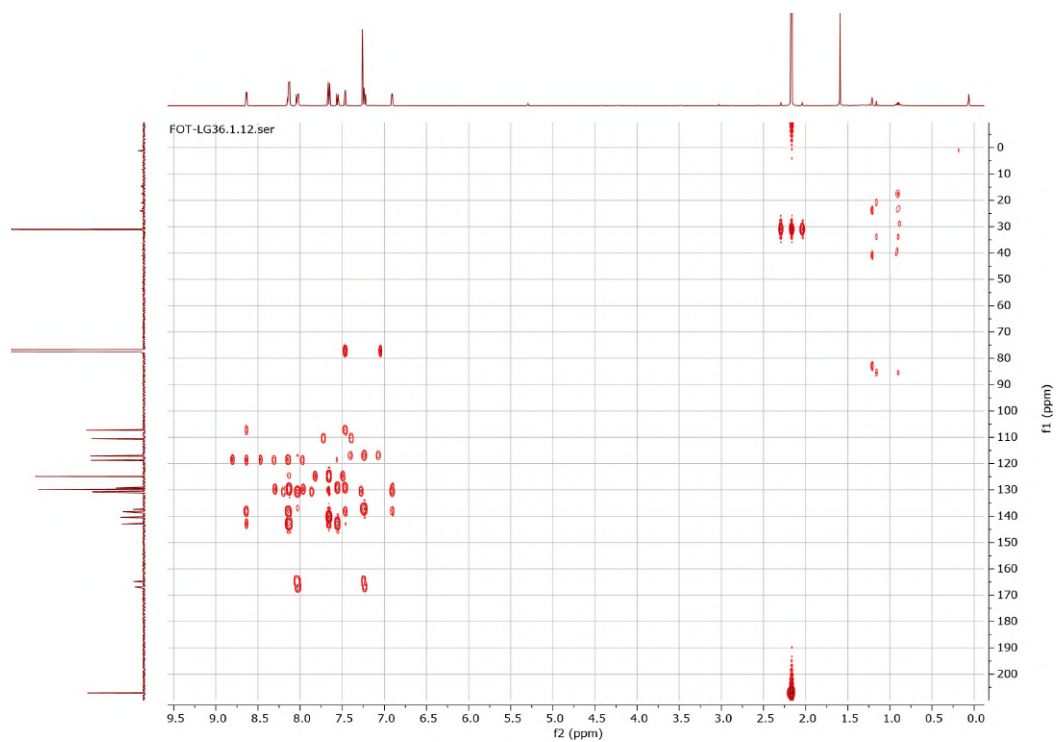
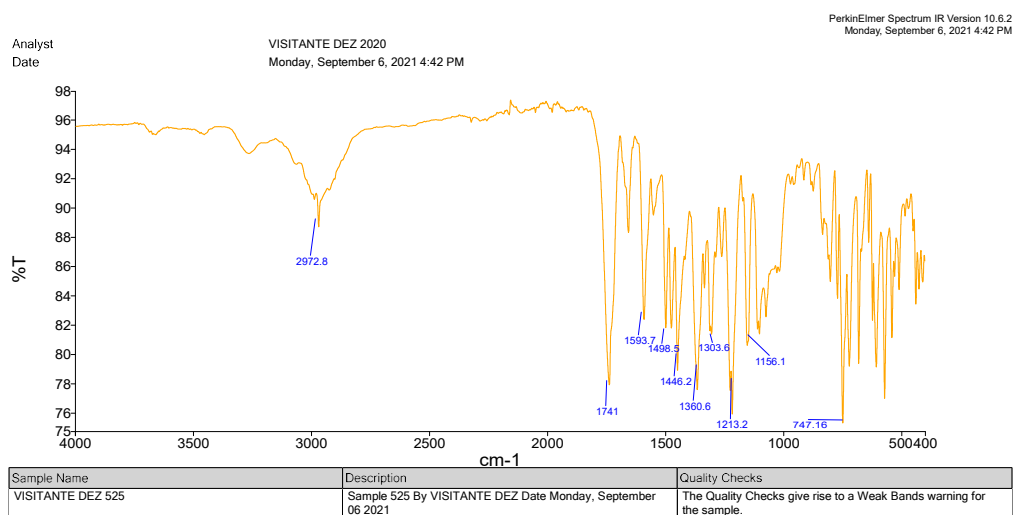


Figura A.28: Espectro de HMBC de textitN-(1-(4-((4-(9H-carbazol-9-il)fenil)sulfonil)fenil)-1H-indol-5-il)acetamida(4).

A.1. SÍNTESE DOS COMPOSTOS COM GRUPO ACEITADOR DIFENILSULFÓXIDO



Page 1

Figura A.29: Espectro de ATR de *N*-(1-(4-((4-(9*H*-carbazol-9-*il*)fenil)sulfonyl)fenil)-1*H*-indol-5-*il*)acetamida (**4**).

A.1.6 9-(4-((4-fluorofenil)sulfonyl)fenil)-9H-carbazole (5)

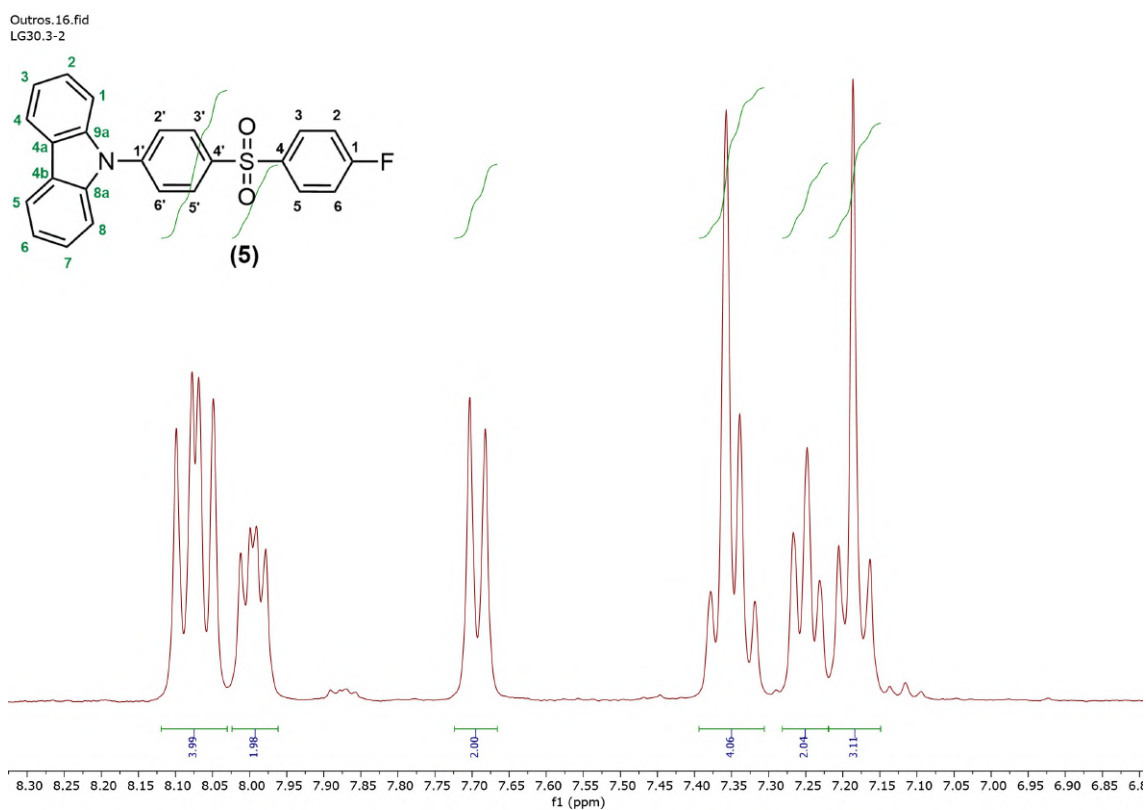


Figura A.30: Espectro de ^1H de 9-(4-((4-fluorofenil)sulfonyl)fenil)-9H-carbazole (5).

A.1. SÍNTESE DOS COMPOSTOS COM GRUPO ACEITADOR DIFENILSULFÓXIDO

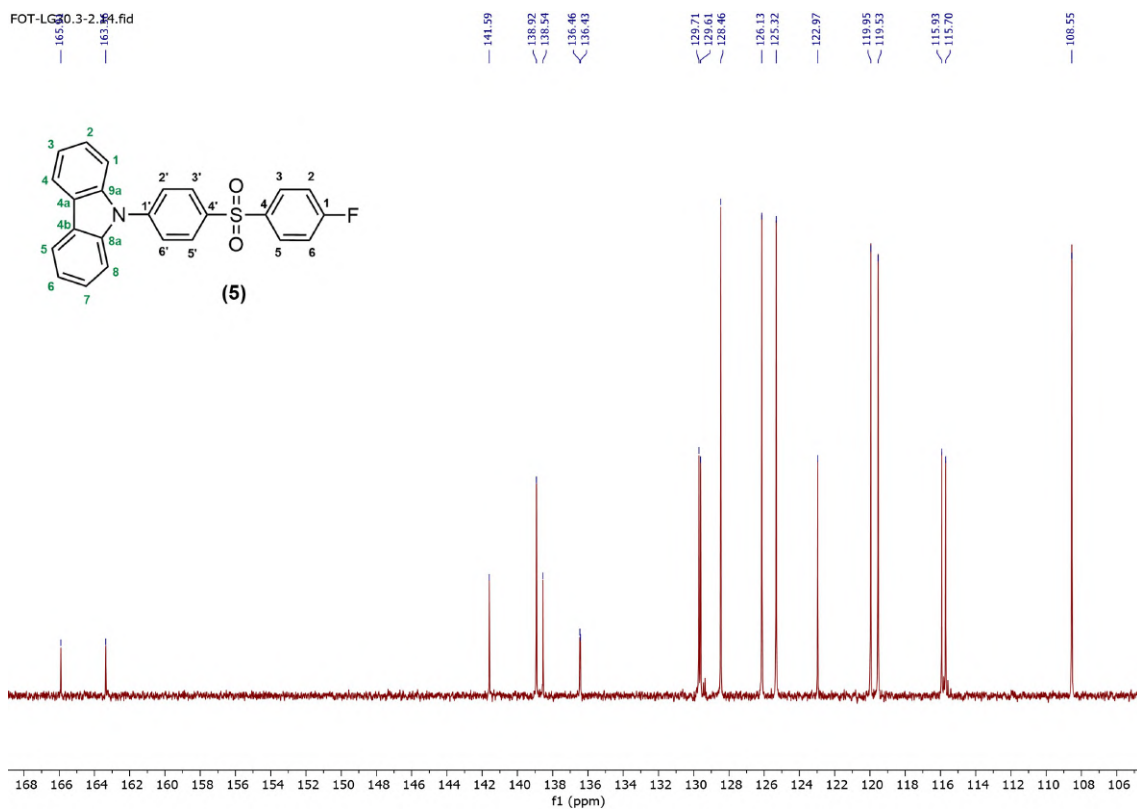


Figura A.31: Espectro de ^{13}C de 9-(4-((4-fluorofenil)sulfonyl)fenil)-9H-carbazole (5).

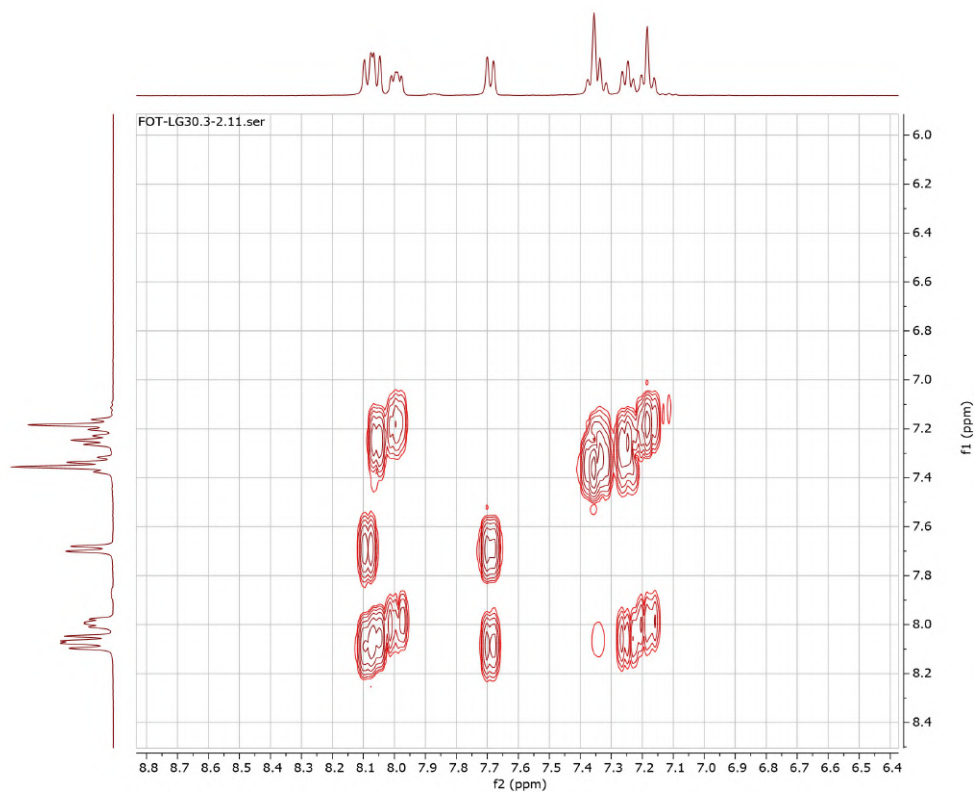


Figura A.32: Espectro de COSY de 9-(4-((4-fluorofenil)sulfonyl)fenil)-9H-carbazole (5).

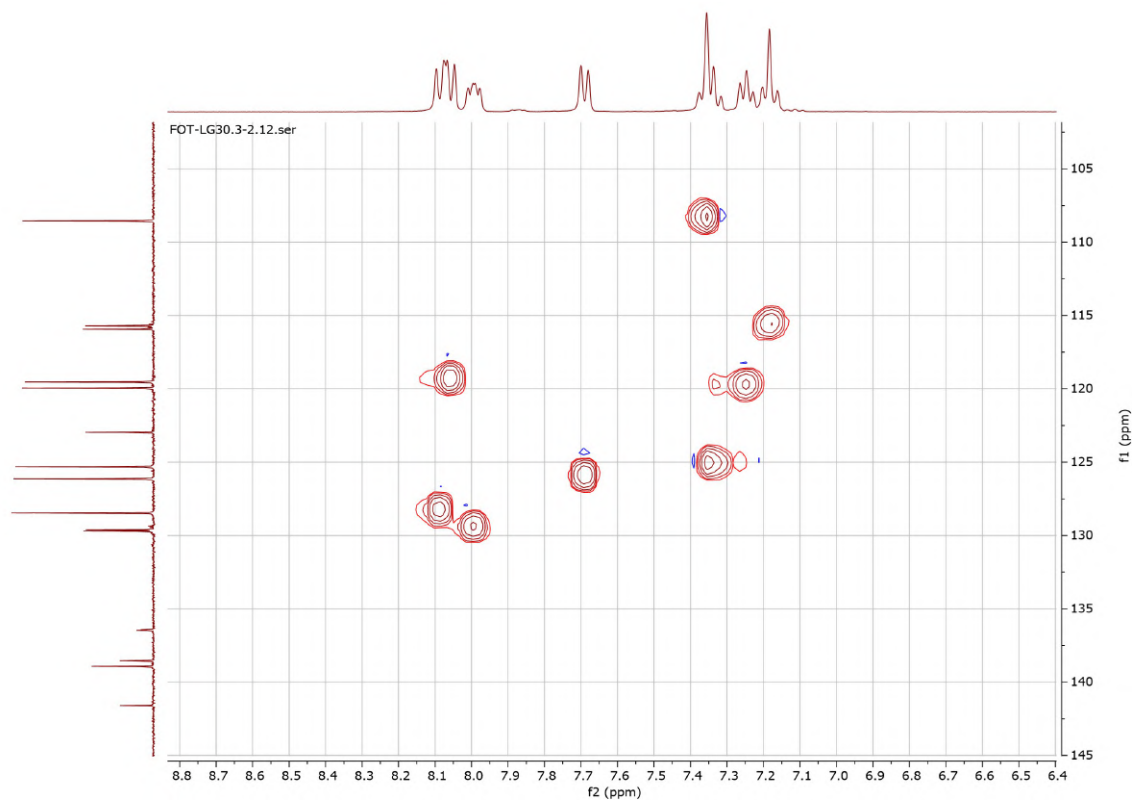


Figura A.33: Espectro de HSQC de 9-(4-((4-fluorofenil)sulfonil)fenil)-9H-carbazole (5).

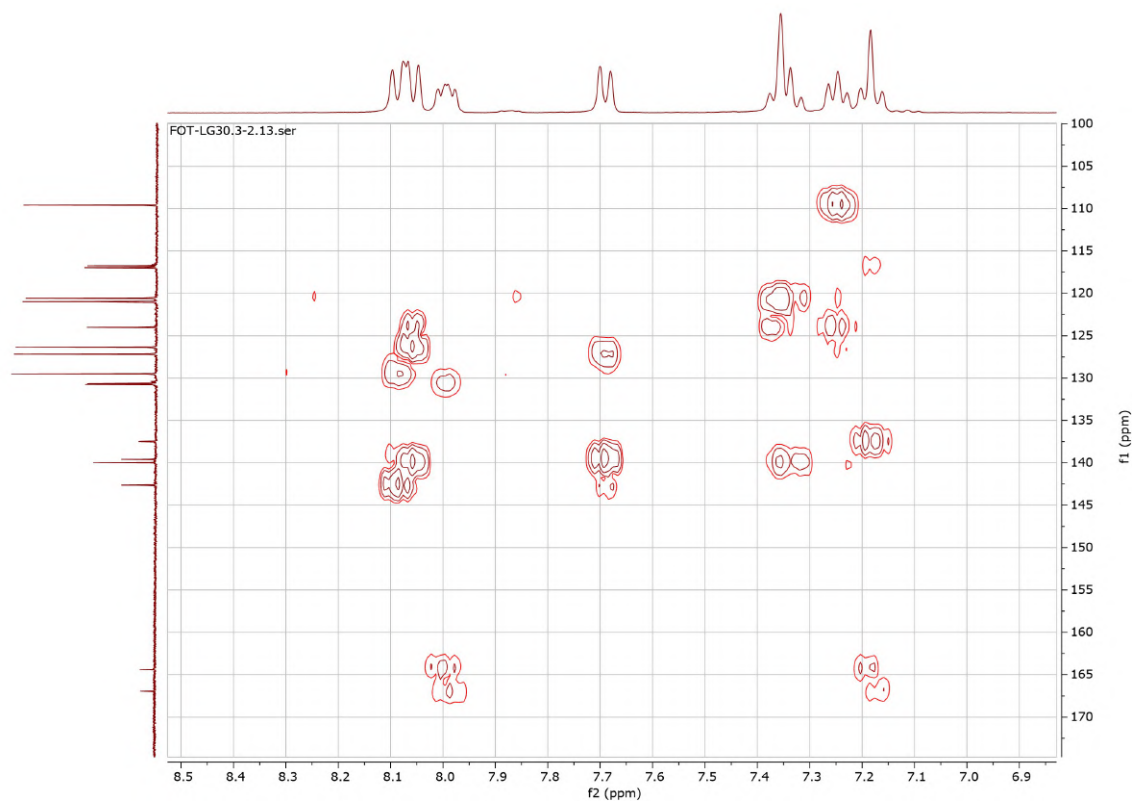


Figura A.34: Espectro de HMBC 9-(4-((4-fluorofenil)sulfonil)fenil)-9H-carbazole (5).

A.1. SÍNTESE DOS COMPOSTOS COM GRUPO ACEITADOR
DIFENILSULFÓXIDO

A.1.7 9-9'(sulfonil)bis(4,2-fenileno))bis(9H-carbazole) (6)

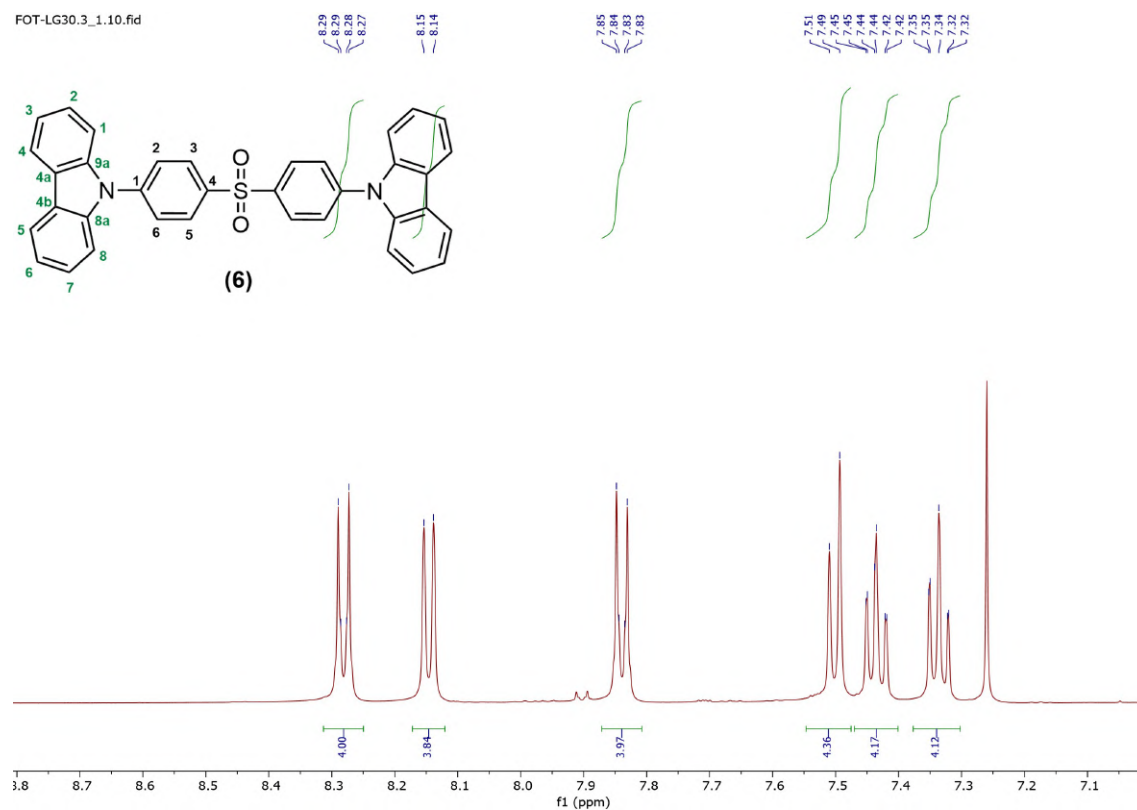


Figura A.35: Espectro de ^1H de 9-9'(sulfonil)bis(4,2-fenileno))bis(9H-carbazole) (6).

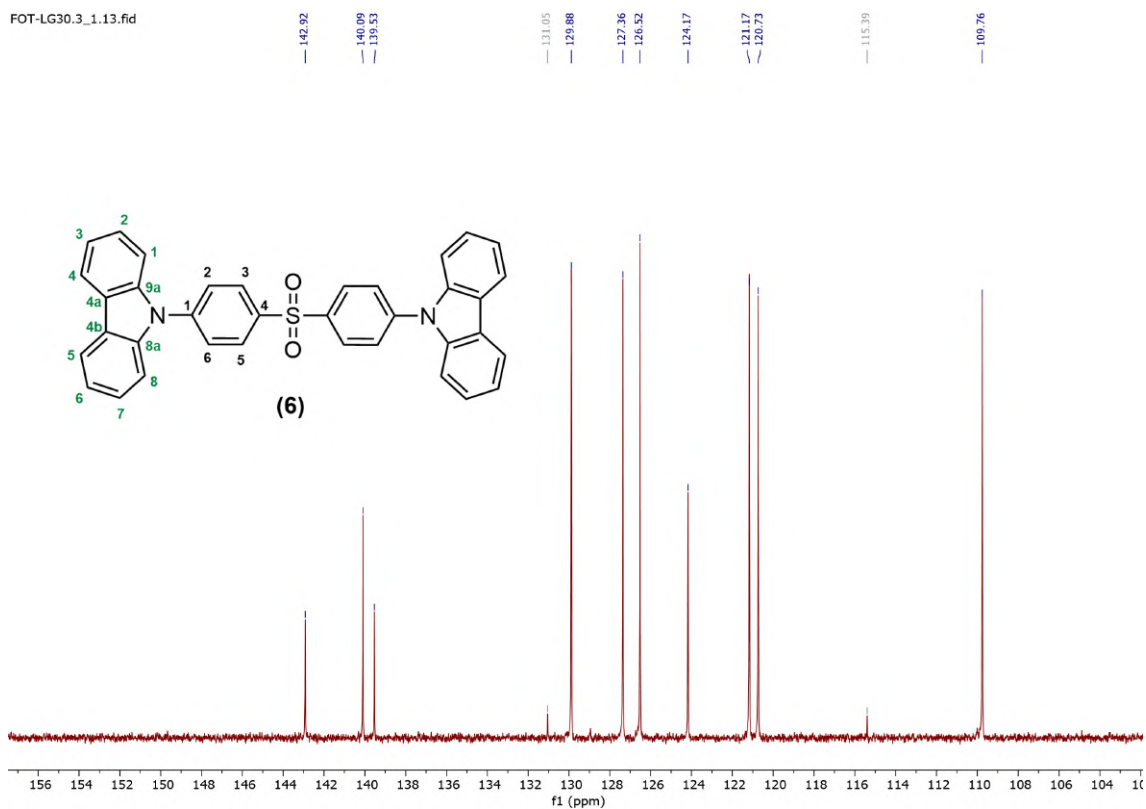


Figura A.36: Espectro de ^{13}C de 9-9'(sulfonil)bis(4,2-fenileno))bis(9H-carbazole) (6).

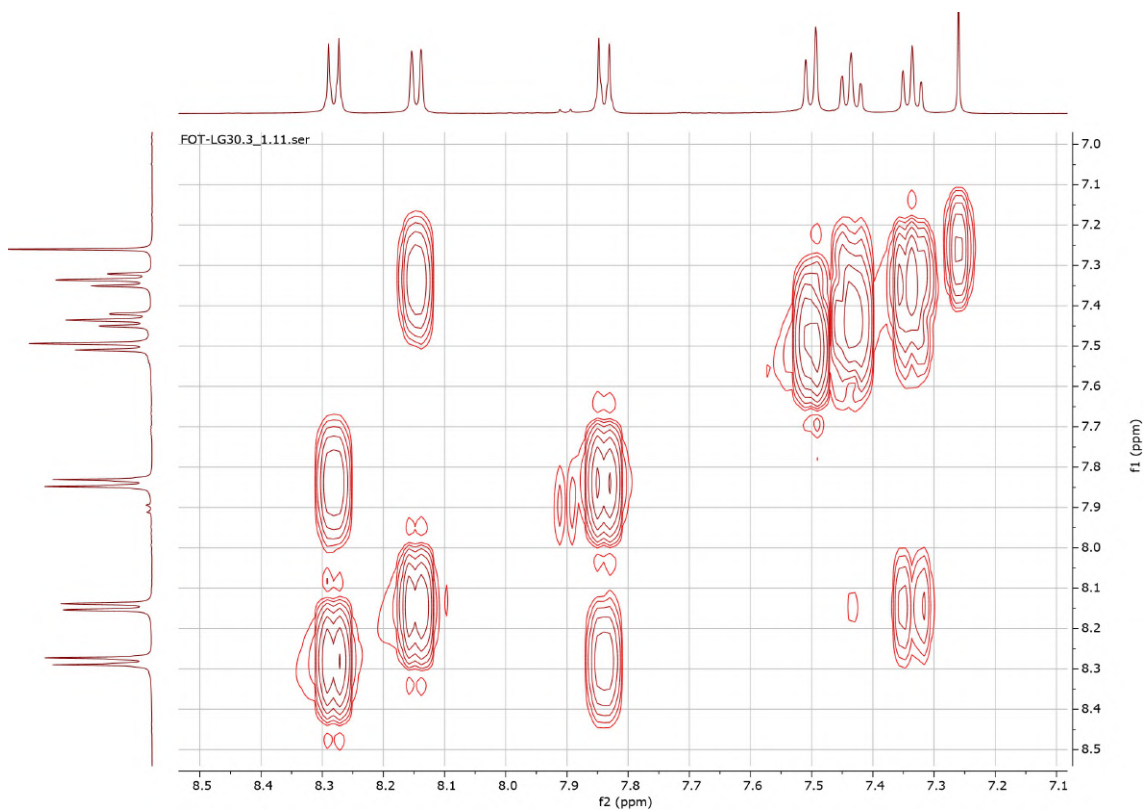


Figura A.37: Espectro de COSY de 9-9'(sulfonil)bis(4,2-fenileno))bis(9H-carbazole) (6).

A.1. SÍNTESE DOS COMPOSTOS COM GRUPO ACEITADOR
DIFENILSULFÓXIDO

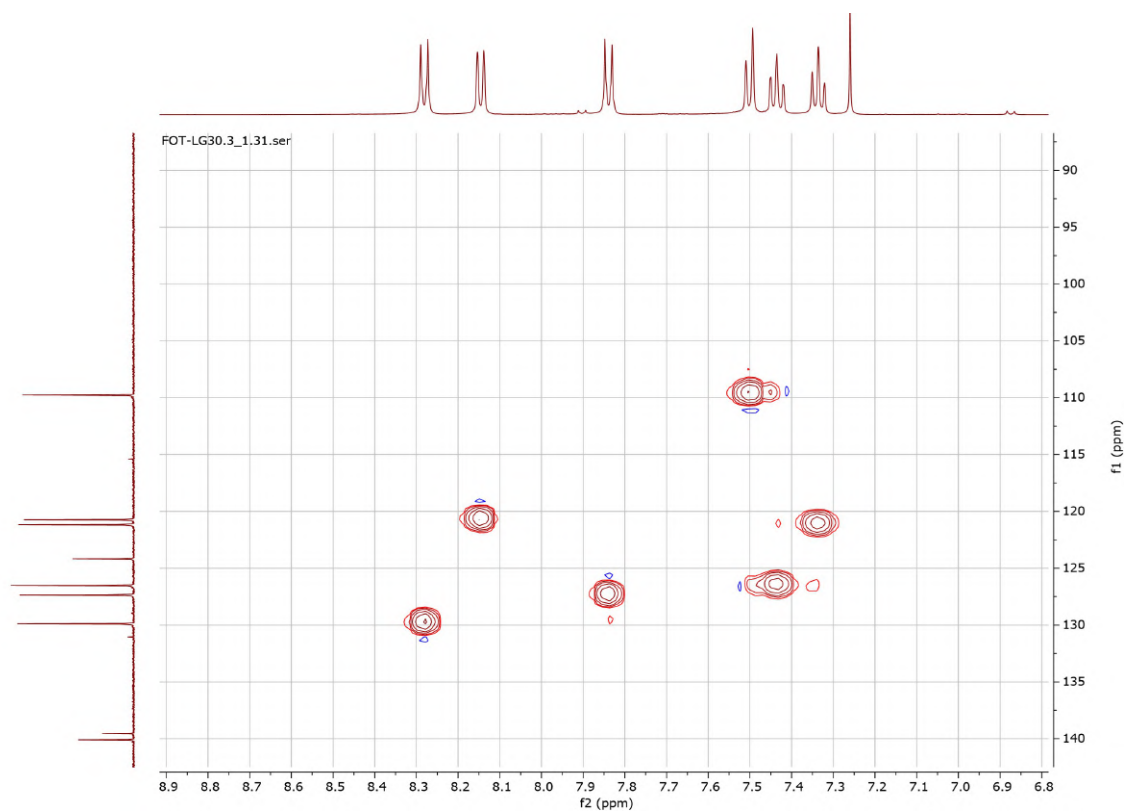


Figura A.38: Espectro de HSQC de 9-9'-(sulfonil)bis(4,2-fenileno))bis(9H-carbazole) (6).

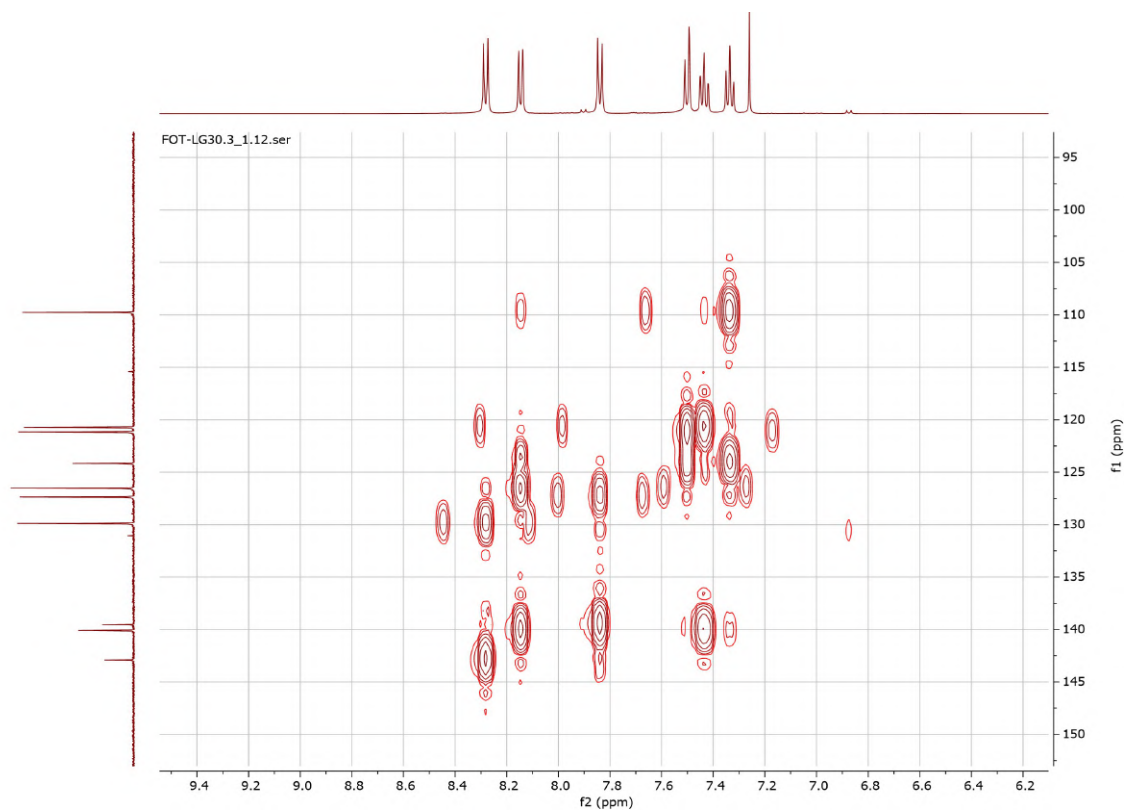


Figura A.39: Espectro de HMBC de 9-9'-(sulfonil)bis(4,2-fenileno))bis(9H-carbazole) (6).

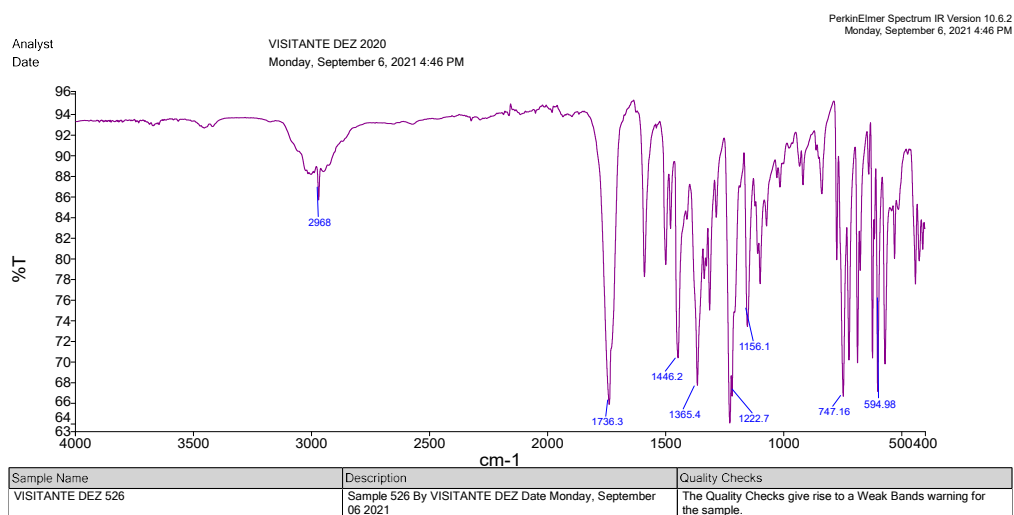


Figura A.40: Espectro de ^1H 9-9'(sulfonil)bis(4,2-fenileno))bis(9H-carbazole) (6).

A.1. SÍNTESE DOS COMPOSTOS COM GRUPO ACEITADOR
DIFENILSULFÓXIDO

A.1.8 1,1'-(sulfonilbis(4,1-fenileno))bis(5-nitro-1H-indole) (7)

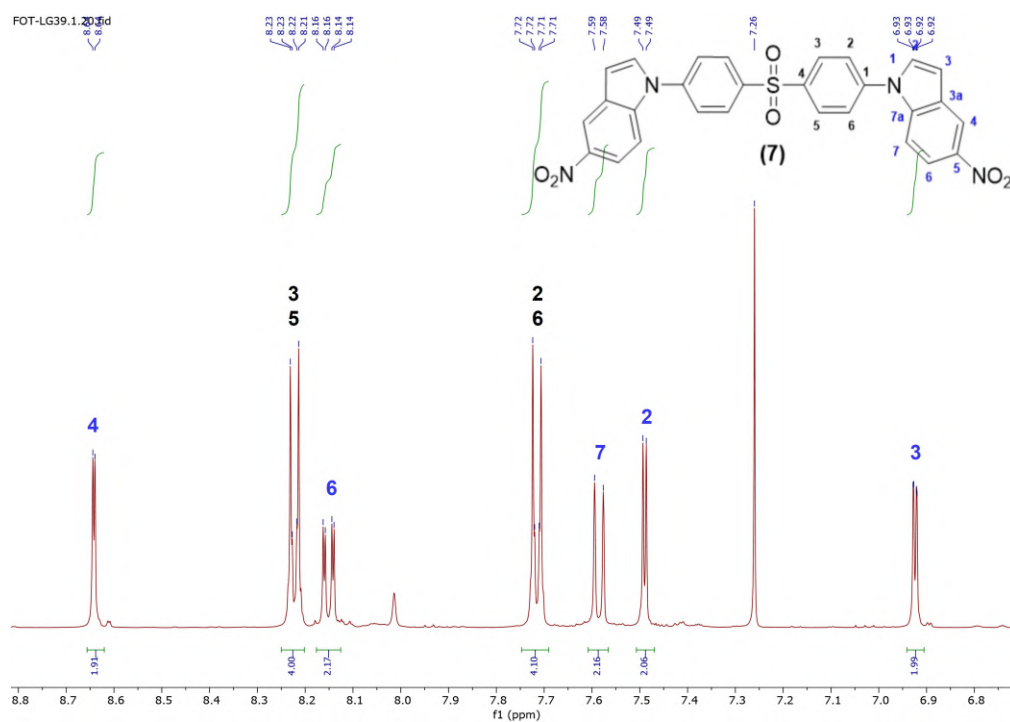


Figura A.41: Espectro de ^1H RMN de 1,1'-(sulfonilbis(4,1-fenileno))bis(5-nitro-1H-indole) (7).

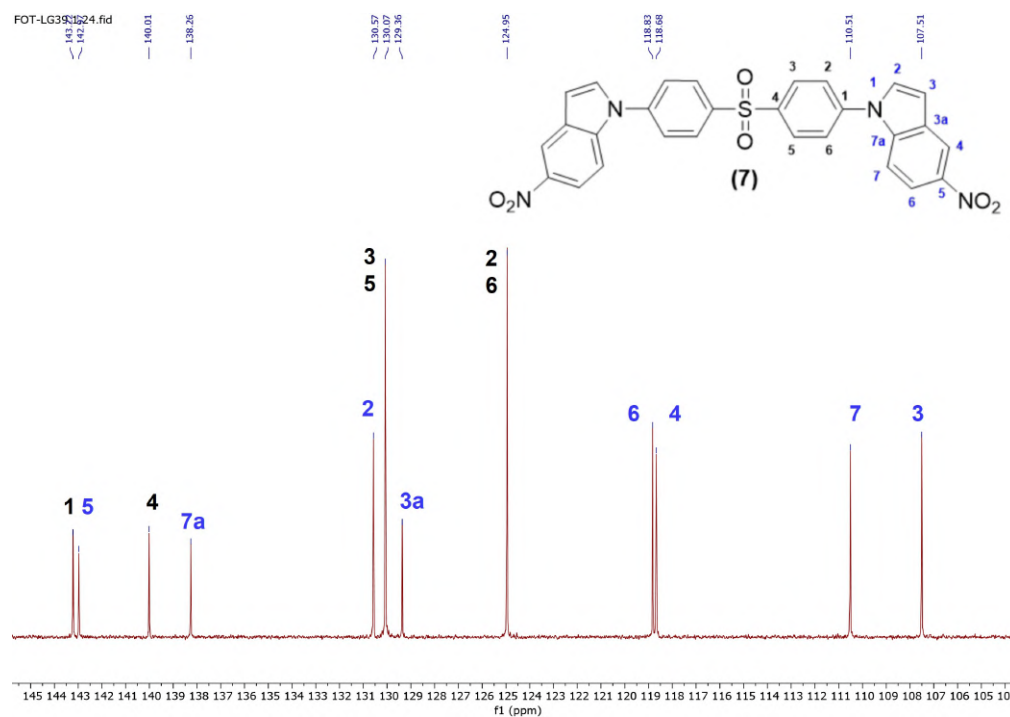


Figura A.42: Espectro de ^{13}C RMN de 1,1'-(sulfonilbis(4,1-fenileno))bis(5-nitro-1H-indole) (7).

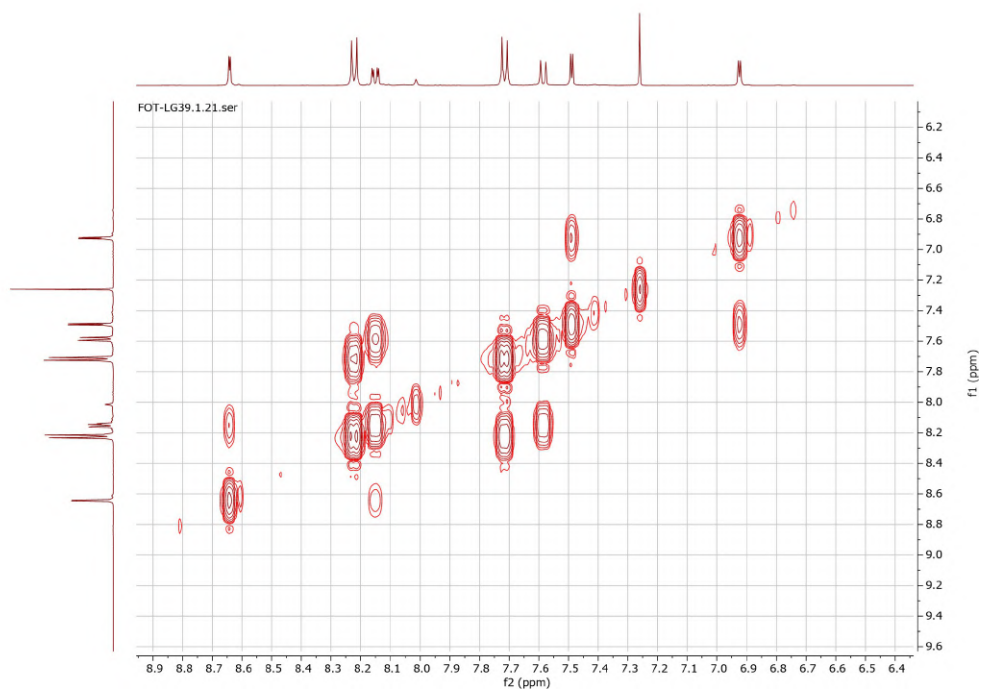


Figura A.43: Espectro de COSY de 1,1'-(sulfonylbis(4,1-fenileno))bis(5-nitro-1H-indole) (7).

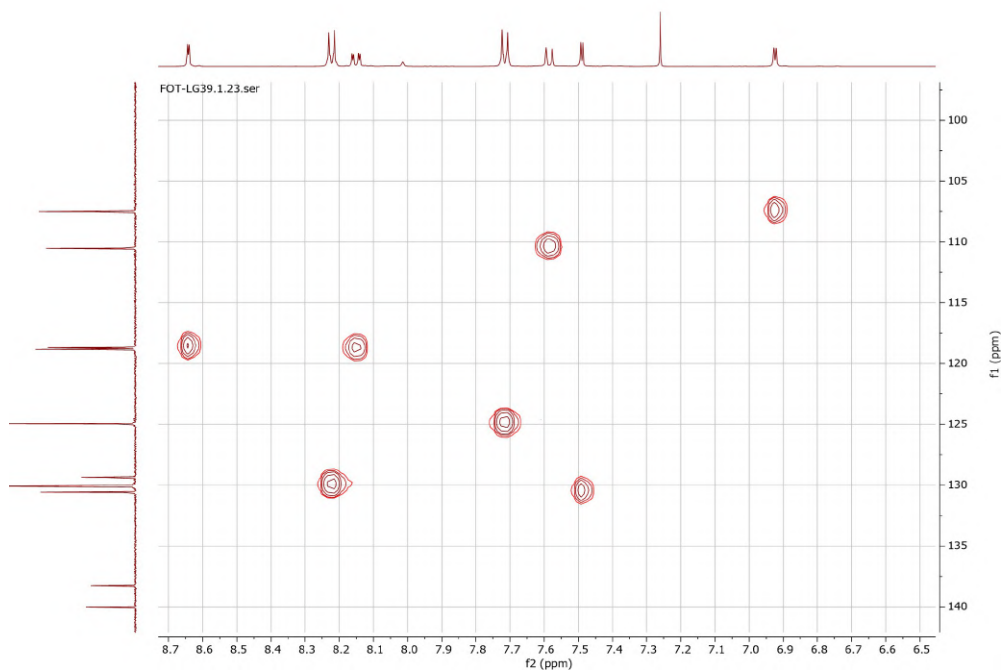


Figura A.44: Espectro de HSQC de 1,1'-(sulfonylbis(4,1-fenileno))bis(5-nitro-1H-indole) (7).

A.1. SÍNTESE DOS COMPOSTOS COM GRUPO ACEITADOR
DIFENILSULFÓXIDO

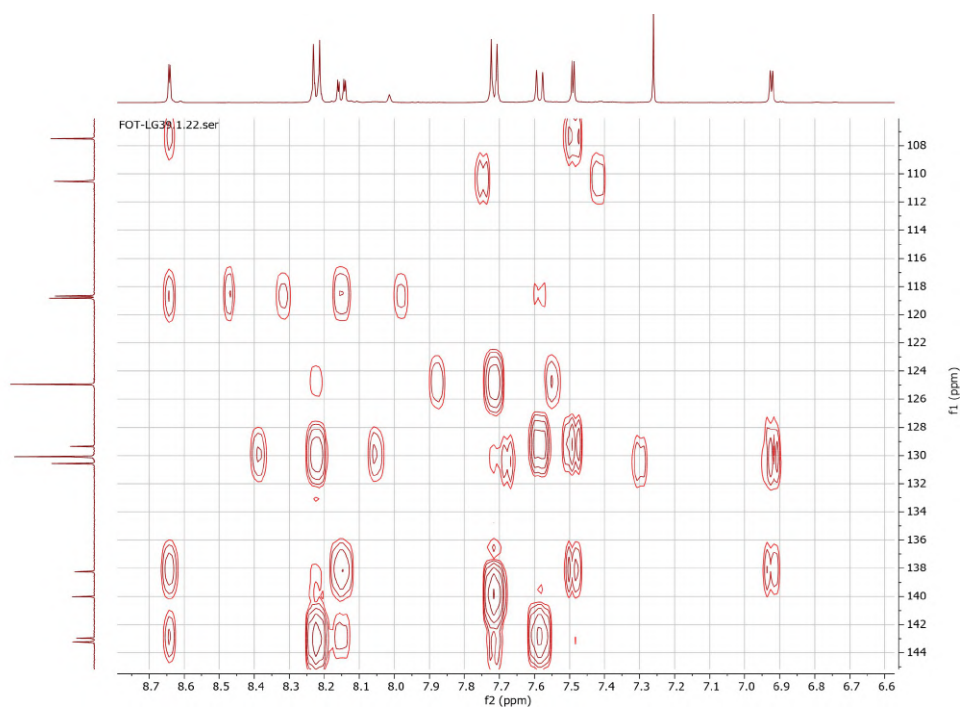


Figura A.45: Espectro de HMBC de 1,1'-(sulfonylbis(4,1-fenileno))bis(5-nitro-1H-indole) (7).

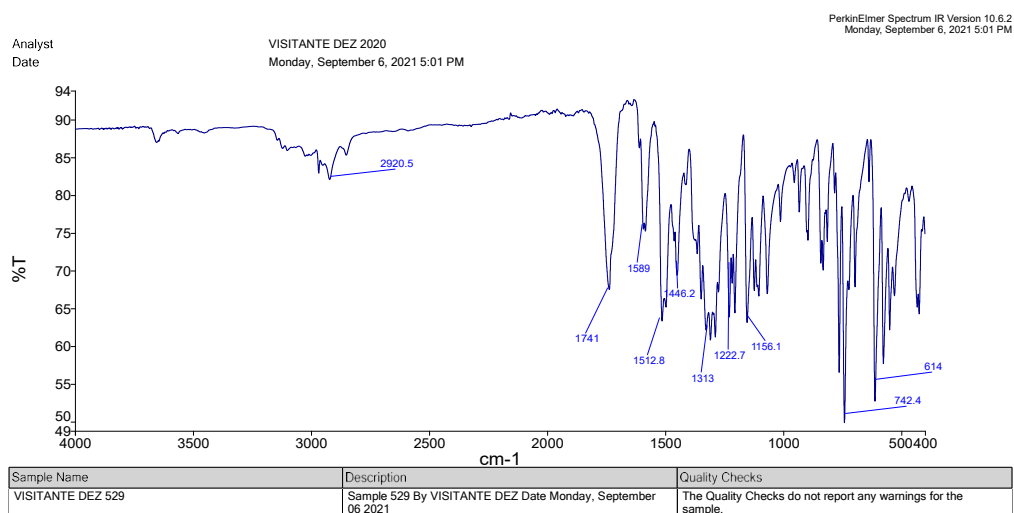


Figura A.46: Espectro de ATR de 1,1'-(sulfonylbis(4,1-fenileno))bis(5-nitro-1H-indole) (7).

A.1.9 1,1'-(sulfonilbis(4,1-fenileno))bis(1H-indol-5-amina) (8)

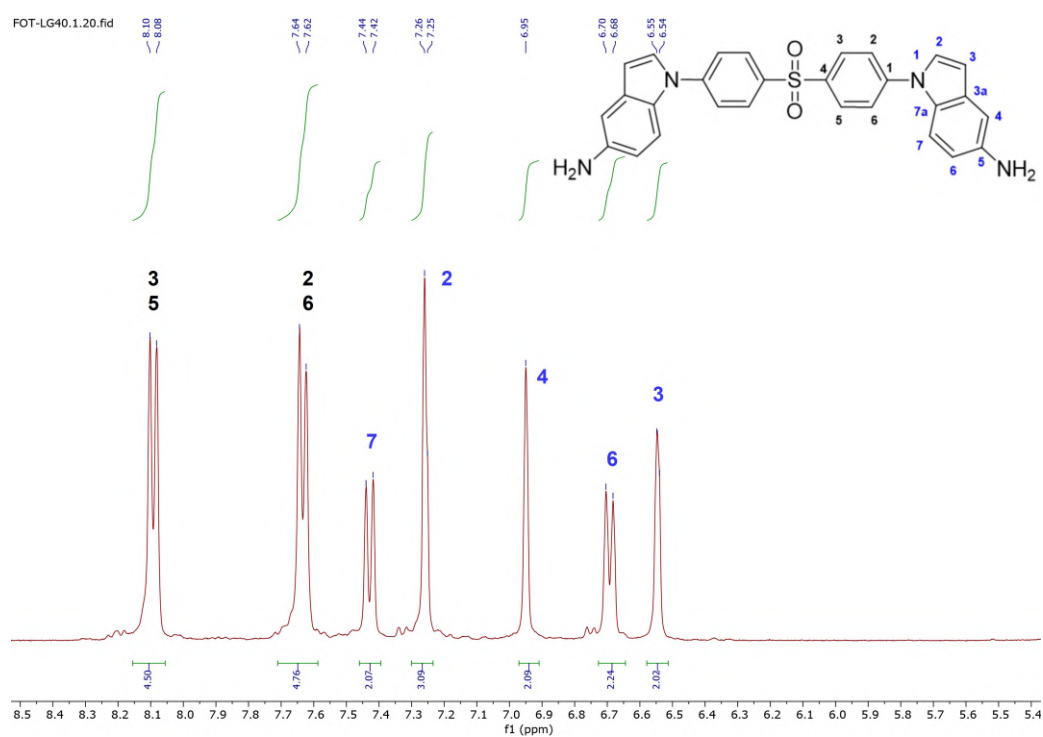


Figura A.47: Espectro de ¹H RMN de 1,1'-(sulfonilbis(4,1-fenileno))bis(1H-indol-5-amina) (8).

A.1. SÍNTESE DOS COMPOSTOS COM GRUPO ACEITADOR
DIFENILSULFÓXIDO

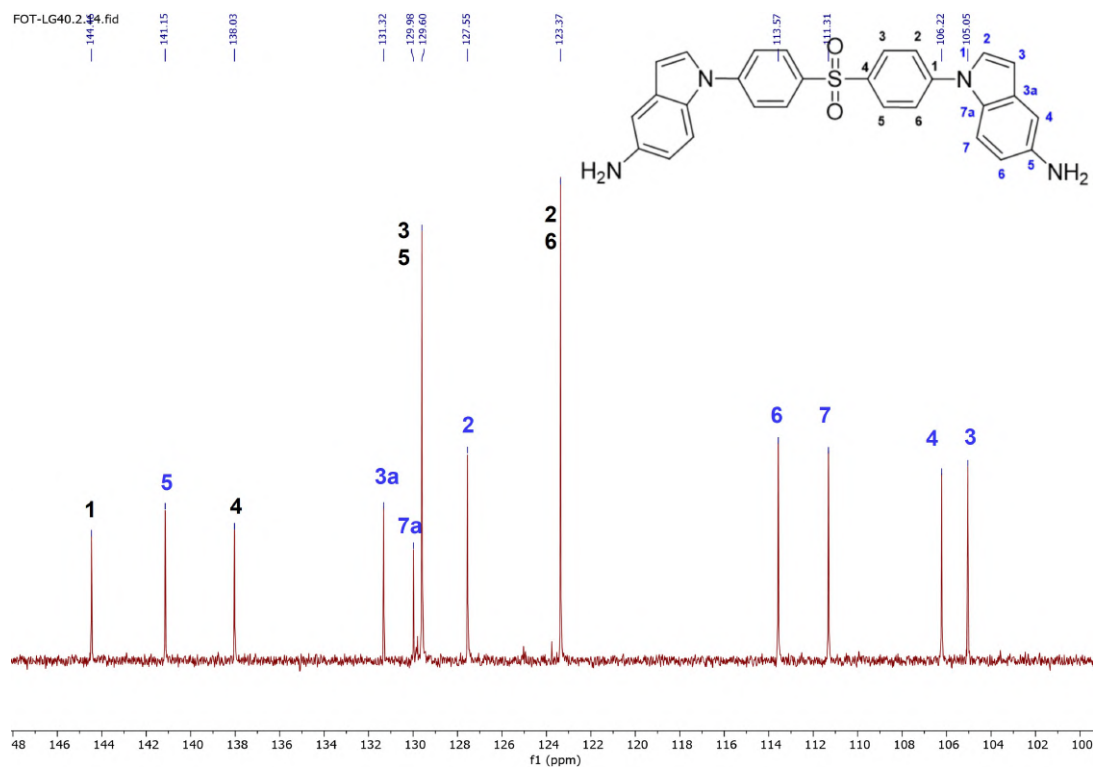


Figura A.48: Espectro de ^{13}C RMN de *1,1'*-(sulfonylbis(4,1-fenileno))bis(1H-indol-5-amina) (8).

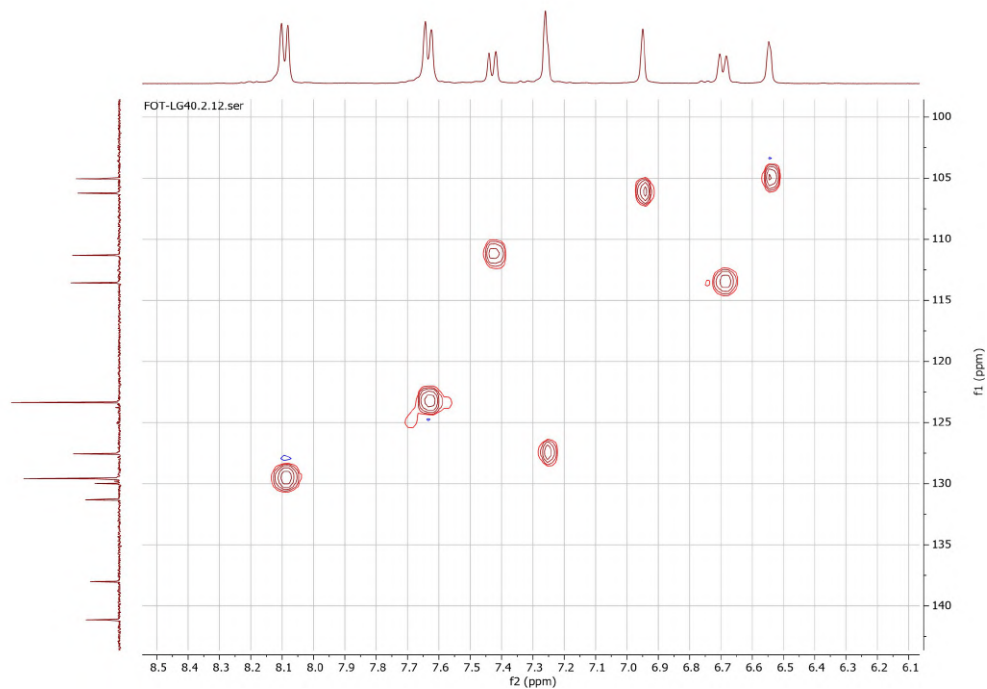


Figura A.49: Espectro de COSY de *1,1'*-(sulfonylbis(4,1-fenileno))bis(1H-indol-5-amina) (8).

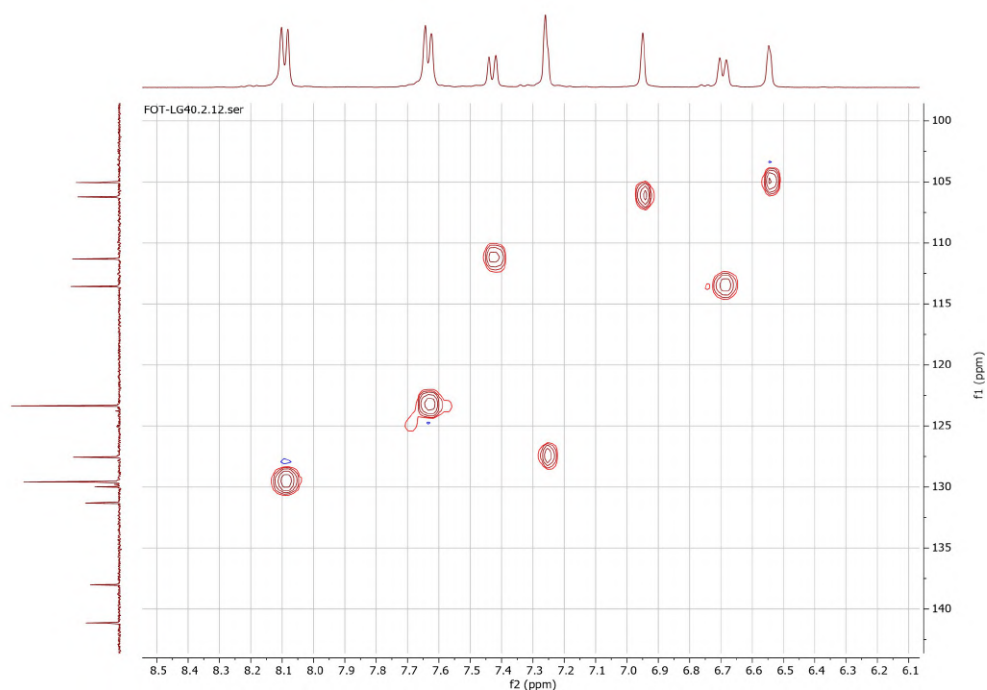


Figura A.50: Espectro de HSQC de 1,1'-(sulfonylbis(4,1-fenileno))bis(1H-indol-5-amina) (8).

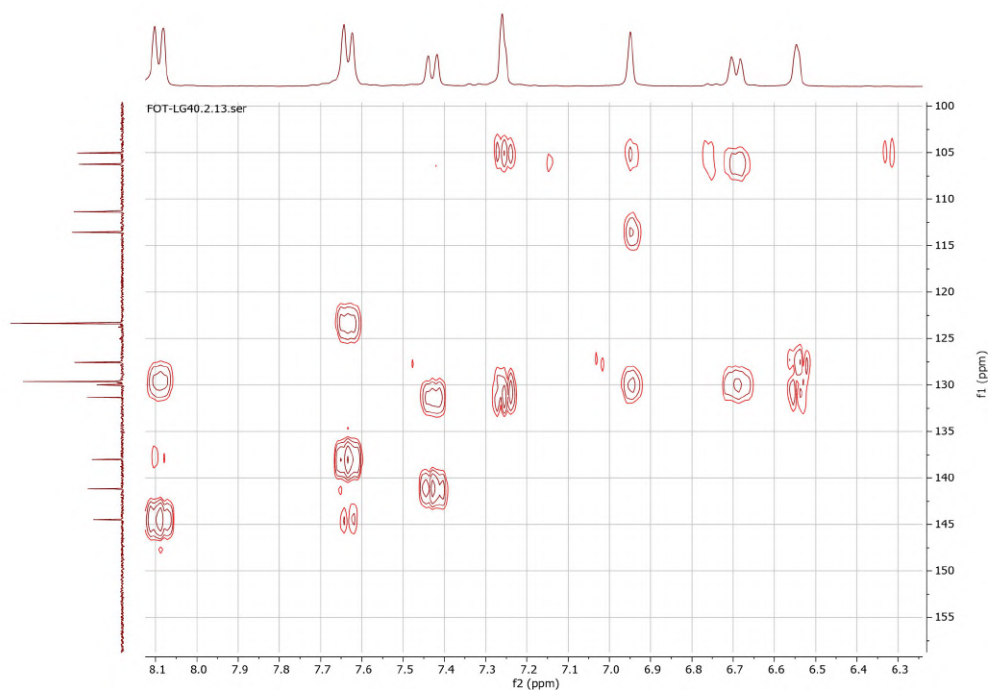


Figura A.51: Espectro de HMBC de 1,1'-(sulfonylbis(4,1-fenileno))bis(1H-indol-5-amina) (8).

A.1. SÍNTESE DOS COMPOSTOS COM GRUPO ACEITADOR
DIFENILSULFÓXIDO

A.1.10 *N,N'*-((sulfonilbis(4,1-fenileno))bis(1H-indole-1,5-diil))diacetamida
(9)

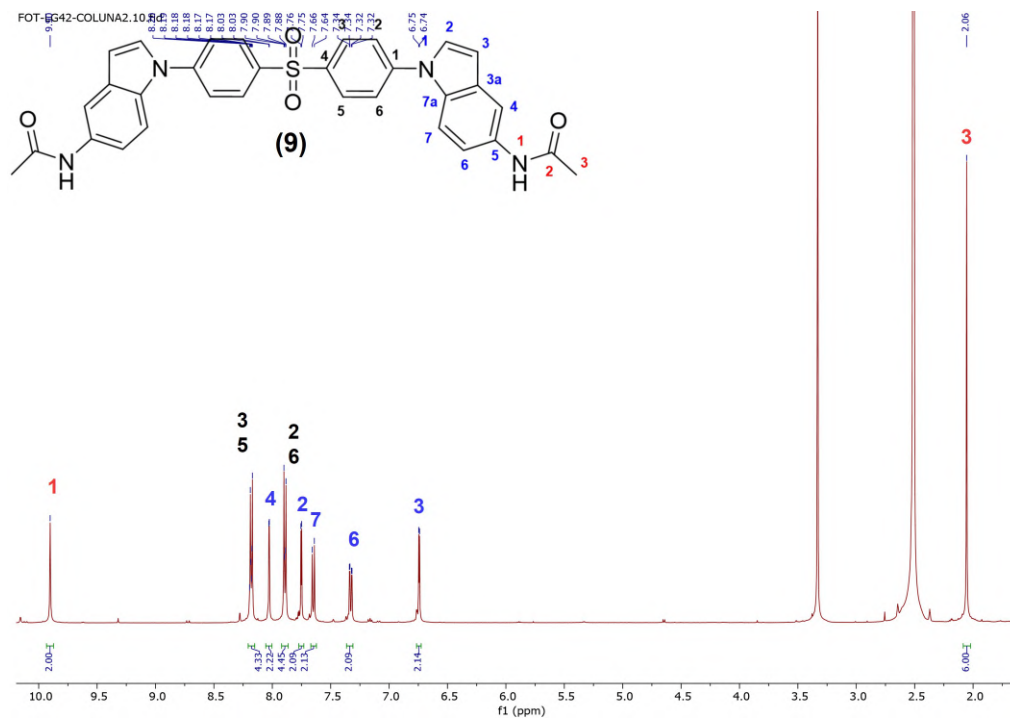


Figura A.52: Espectro de ¹H RMN de *N,N'*-((sulfonilbis(4,1-fenileno))bis(1H-indole-1,5-diil))diacetamida (9).

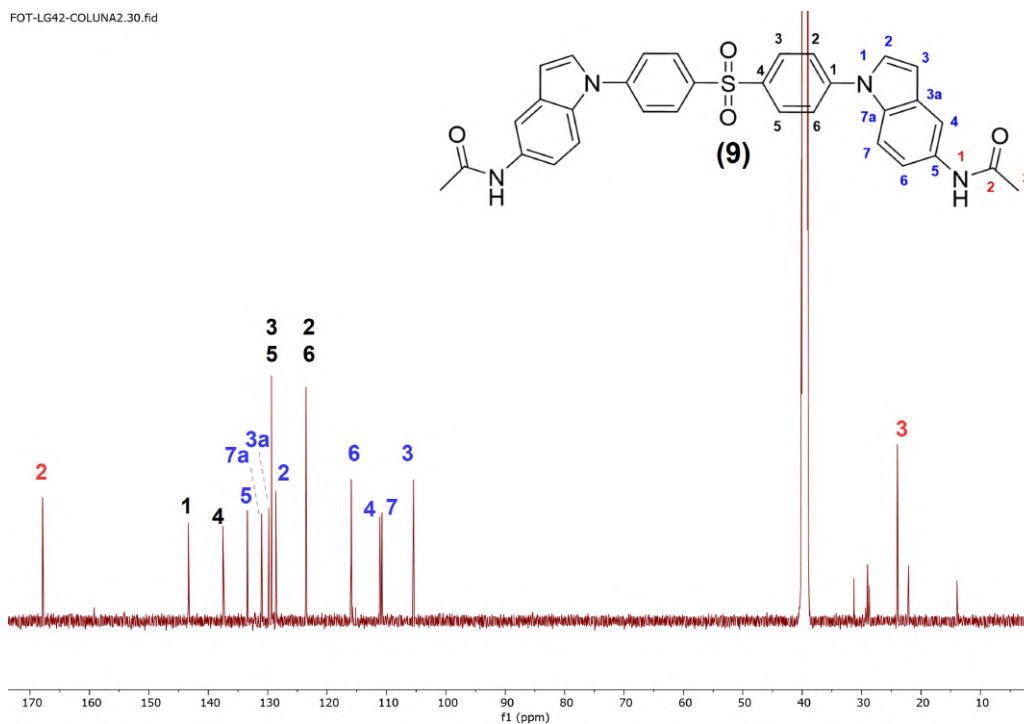


Figura A.53: Espectro de ^{13}C RMN de *N,N'*-((sulfonylbis(4,1-fenileno))bis(1H-indole-1,5-diil))diacetamida (9).

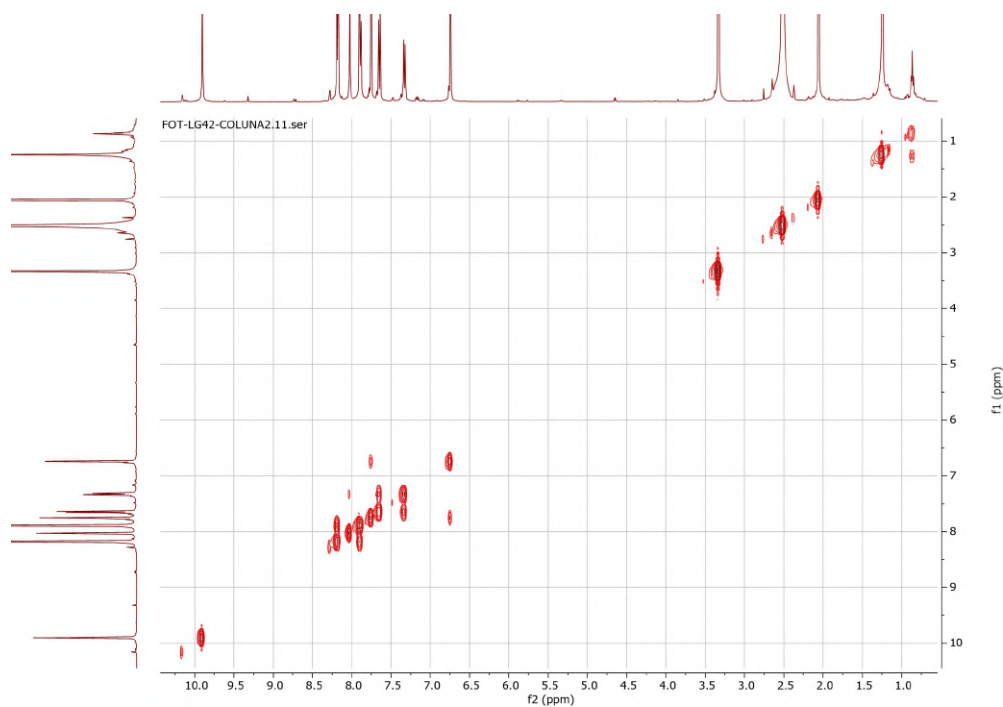


Figura A.54: Espectro de COSY de *N,N'*-((sulfonylbis(4,1-fenileno))bis(1H-indole-1,5-diil))diacetamida (9).

A.1. SÍNTESE DOS COMPOSTOS COM GRUPO ACEITADOR
DIFENILSULFÓXIDO

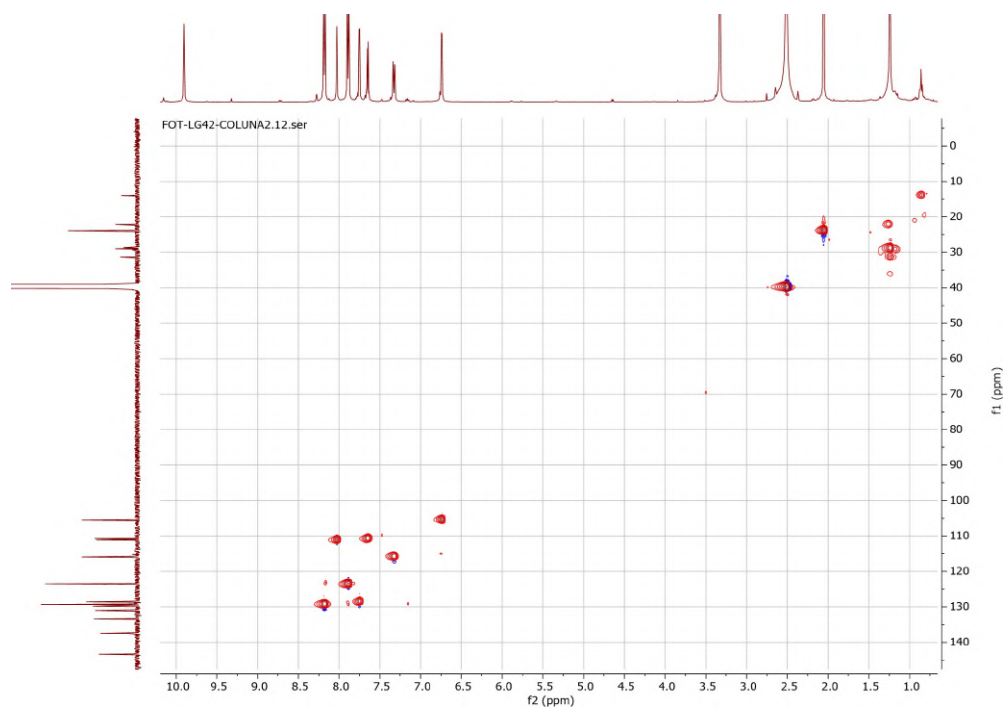


Figura A.55: Espetro de HSQC de *N,N'*-((sulfonilbis(4,1-fenileno))bis(1*H*-indole-1,5-diil))diacetamida (9).

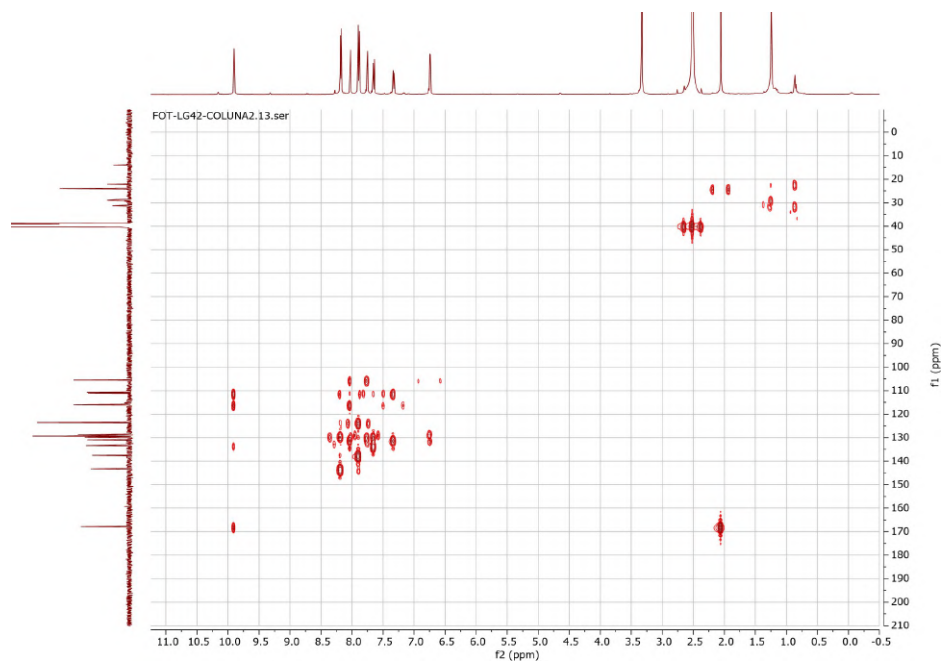


Figura A.56: Espetro de HMBC de *N,N'*-((sulfonilbis(4,1-fenileno))bis(1*H*-indole-1,5-diil))diacetamida (9).

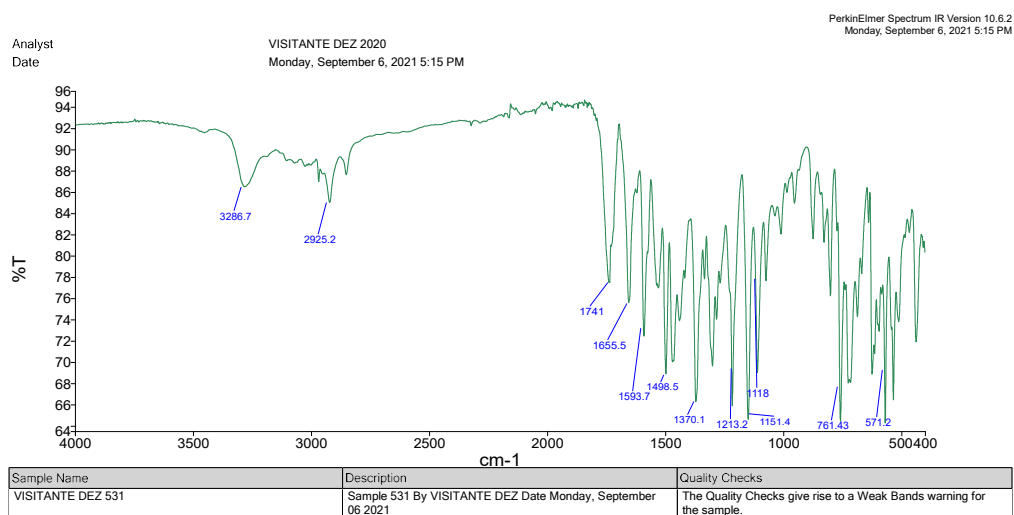


Figura A.57: Espectro de ATR de *N,N'*-((sulfonilbis(4,1-fenileno))bis(1*H*-indole-1,5-diil))diacetamida (**9**).

A.2 Síntese dos compostos com grupo aceitador quinoxalina

A.2.1 2,3-di(9H-carbazol-9-il)quinoxalina (11)

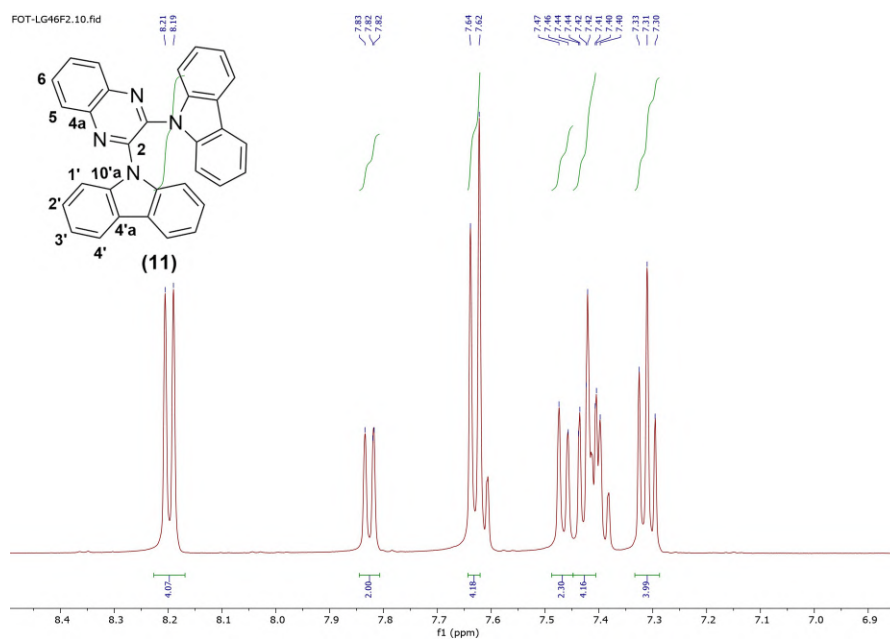


Figura A.58: Espectro de ^1H RMN de 2,3-di(9H-carbazol-9-il)quinoxalina (11).

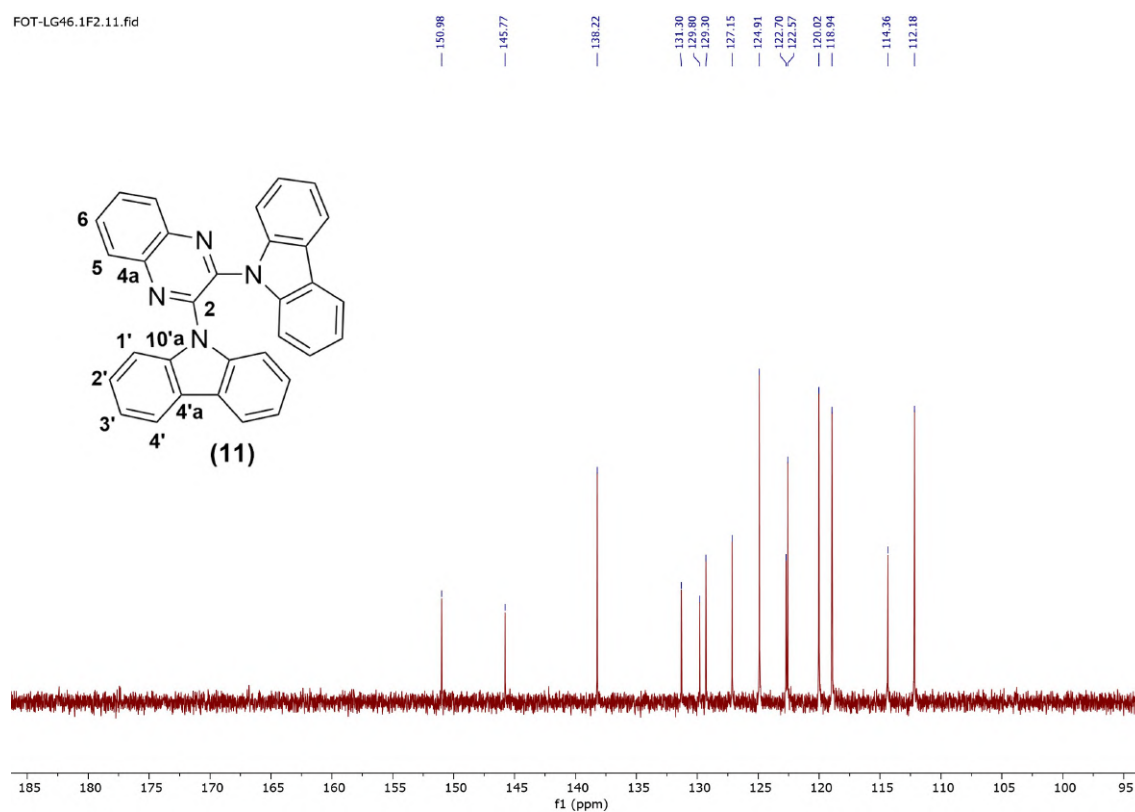


Figura A.59: Espectro de ^{13}C RMN de 2,3-di(9H-carbazol-9-il)quinoxalina (11).

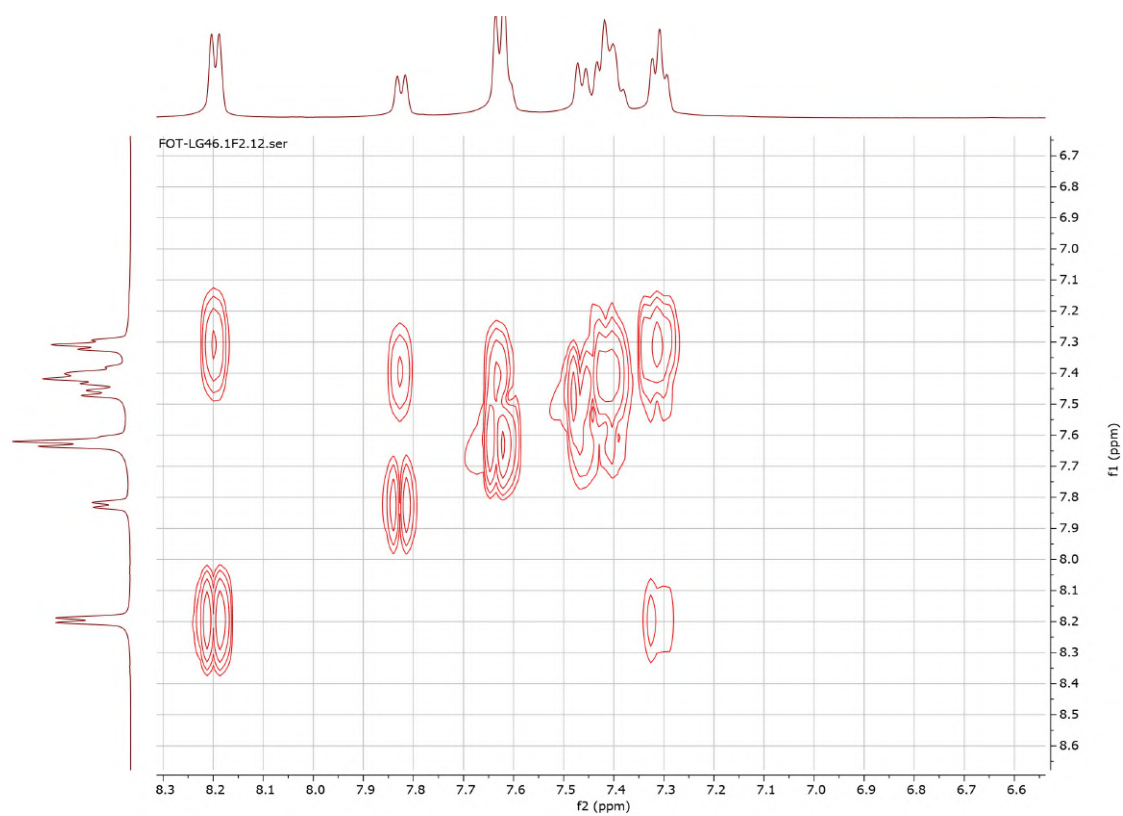


Figura A.60: Espetro de COSY de 2,3-di(9H-carbazol-9-il)quinoxalina (**11**).

A.2. SÍNTESE DOS COMPOSTOS COM GRUPO ACEITADOR QUINOXALINA

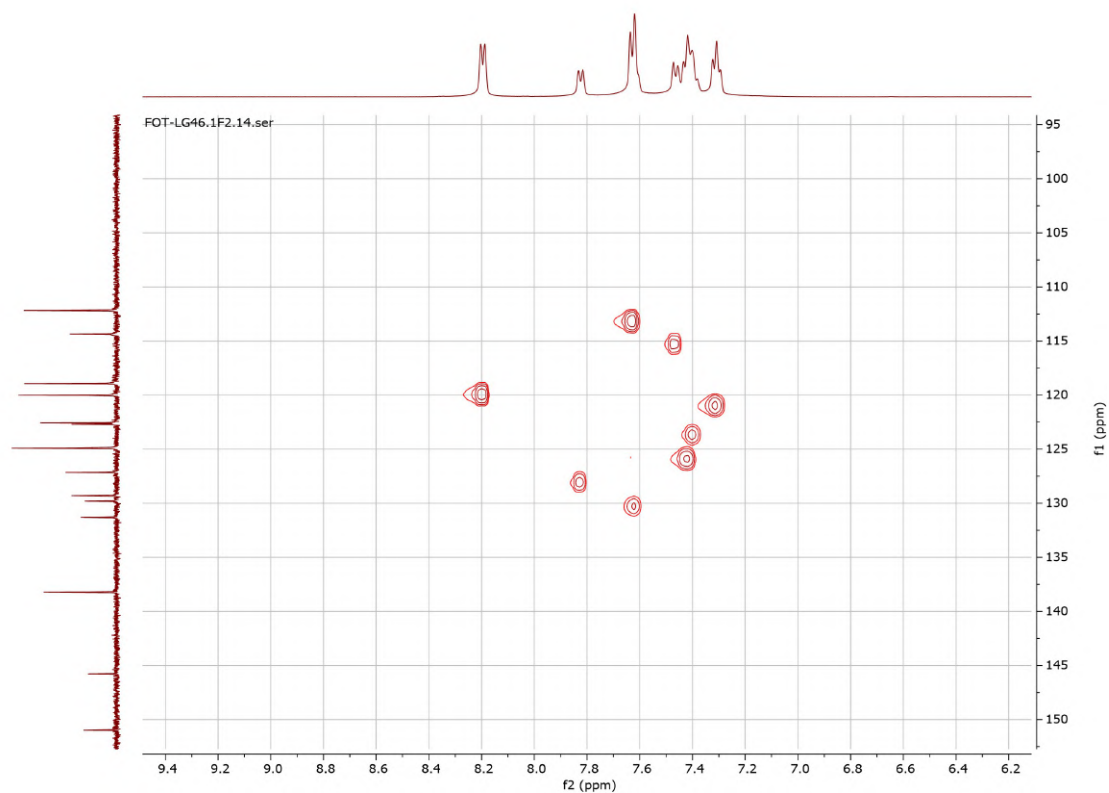


Figura A.61: Espectro de HSQC de 2,3-di(9H-carbazol-9-il)quinoxalina (11).

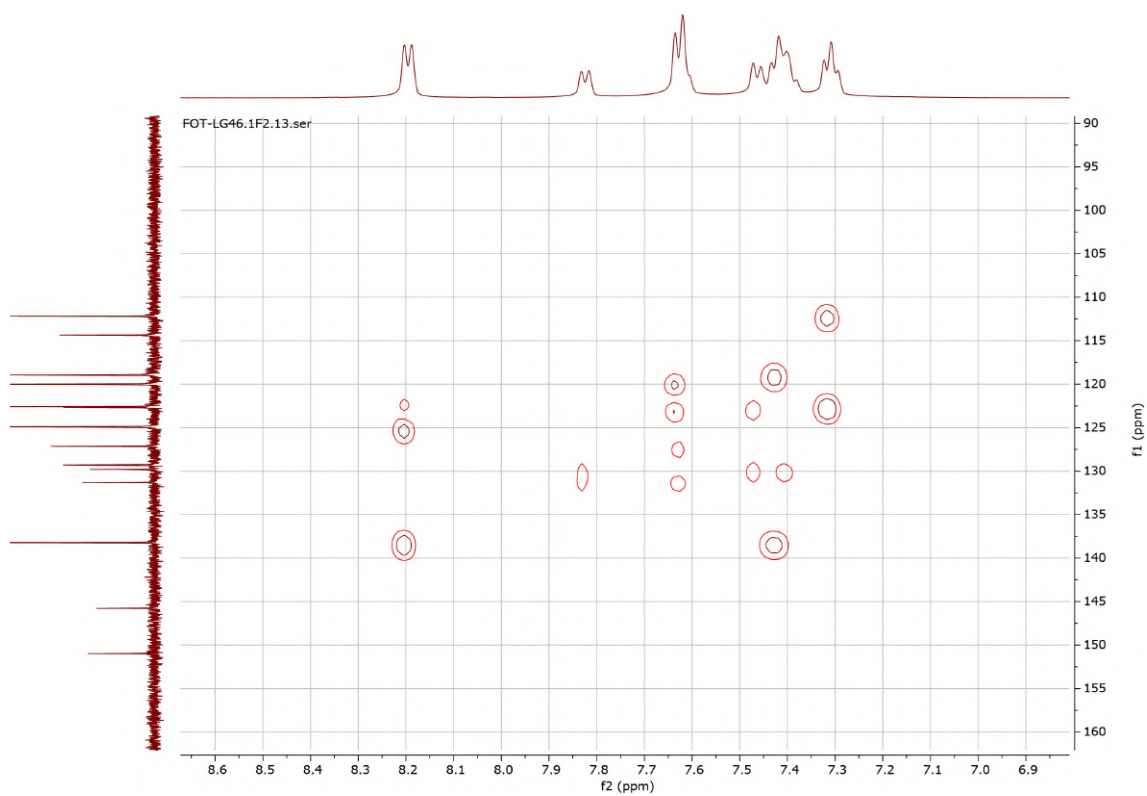


Figura A.62: Espectro de HMBC de 2,3-di(9H-carbazol-9-il)quinoxalina (11).

A.2.2 2,3-di(10H-fenoxazin-10-il)quinoxalina (12)

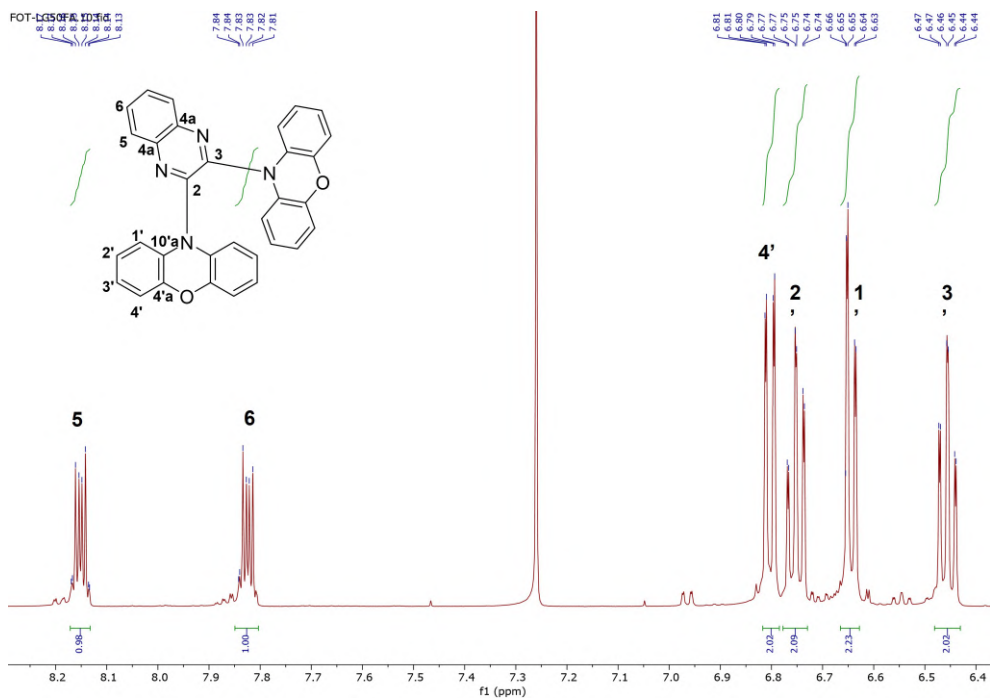


Figura A.63: Espectro de ^1H RMN de 2,3-di(10H-fenoxazin-10-il)quinoxalina (12).

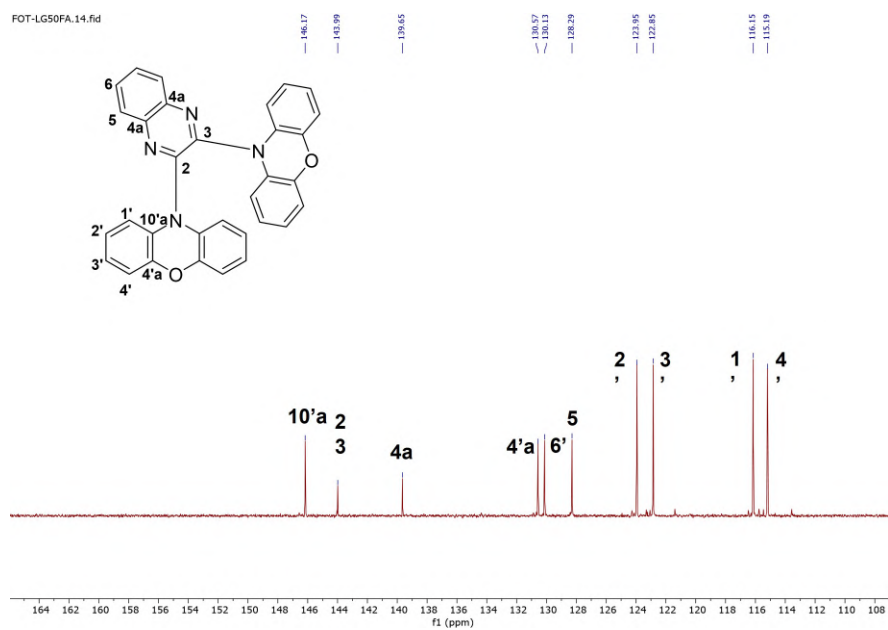


Figura A.64: Espectro de ^{13}C RMN de 2,3-di(10H-fenoxazin-10-il)quinoxalina (12).

A.2. SÍNTESE DOS COMPOSTOS COM GRUPO ACEITADOR QUINOXALINA

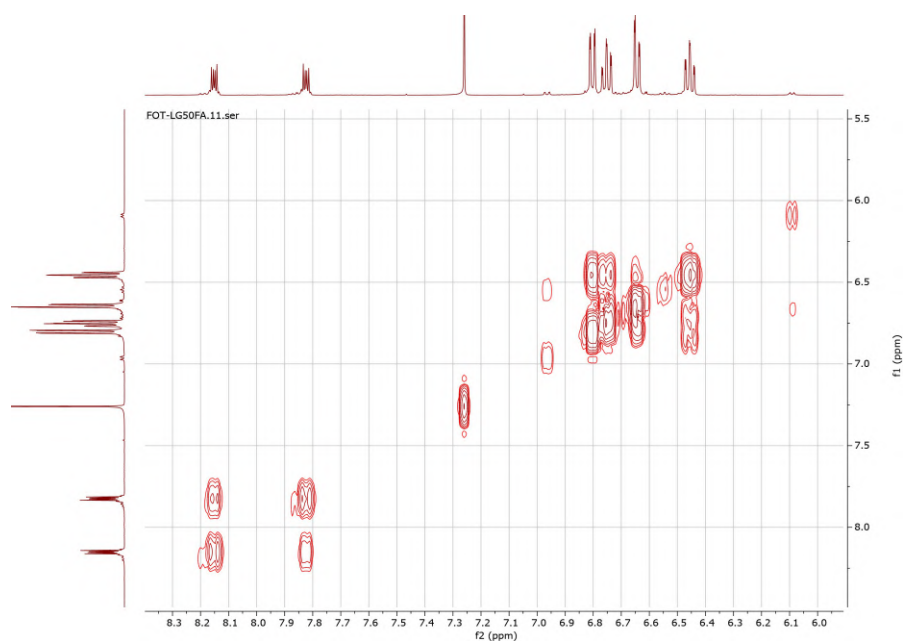


Figura A.65: Espectro de COSY de 2,3-di(10H-fenoxazin-10-il)quinoxalina (12).

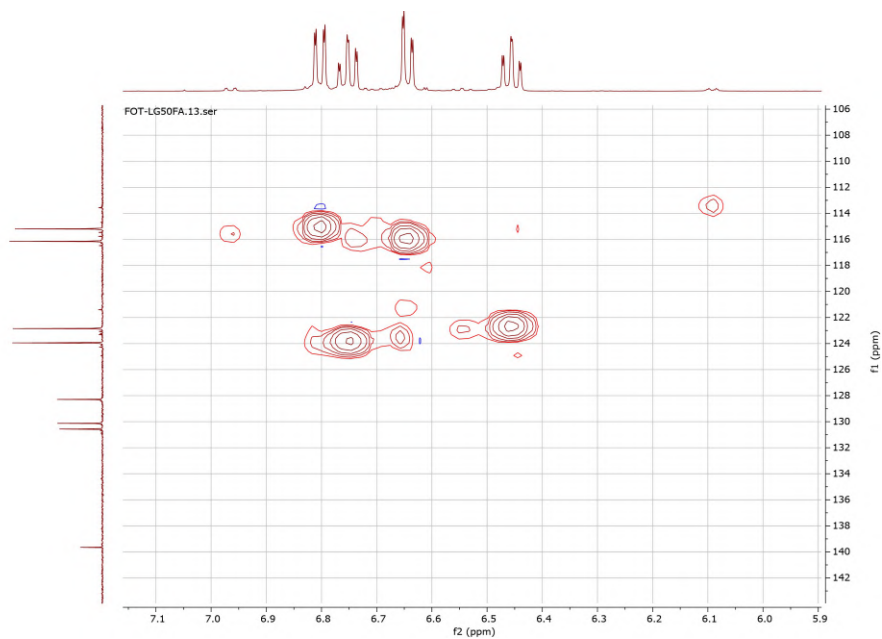


Figura A.66: Espectro de HSQC de 2,3-di(10H-fenoxazin-10-il)quinoxalina (12).

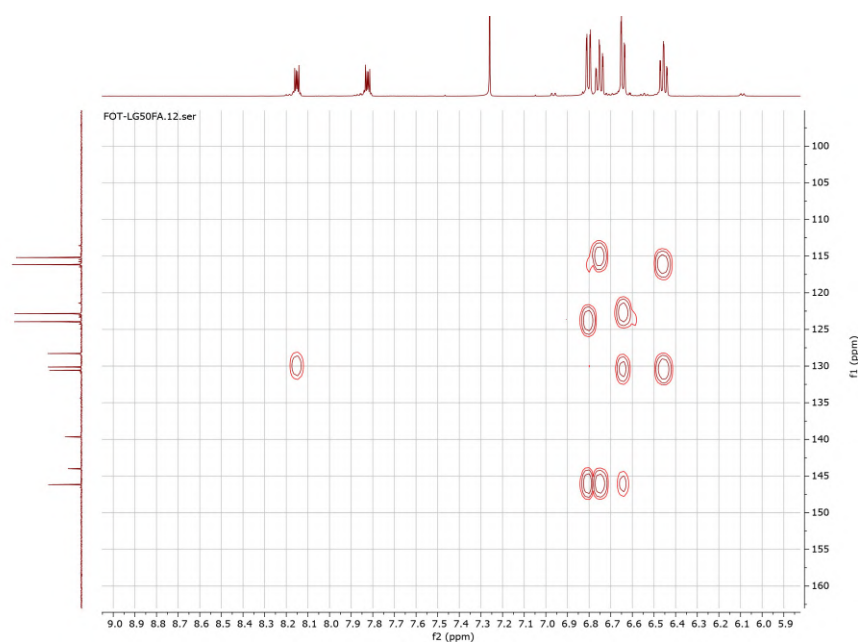


Figura A.67: Espetro de HMBC de 2,3-di(10H-fenoxazin-10-il)quinoxalina (12).

A.3 Fotoquímica e Fotofísica de (4)

A.3.1 Decaimentos de tempos de Vida

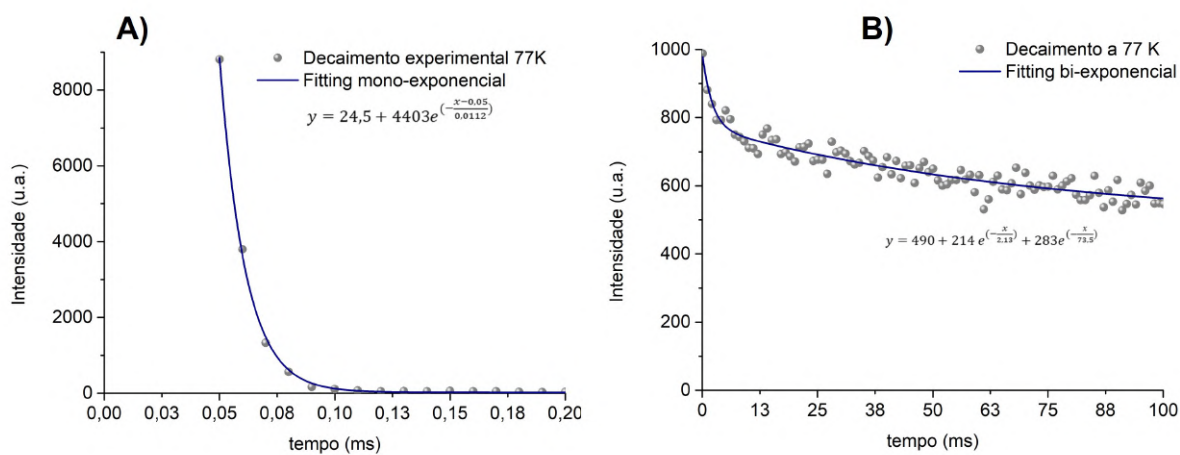


Figura A.68: Decaimentos de tempo de vida para o composto (4) a 77 K.

A.4 Fotoquímica e Fotofísica de (11)

A.4.1 Absorção

A.4.2 Decaimentos de tempos de Vida

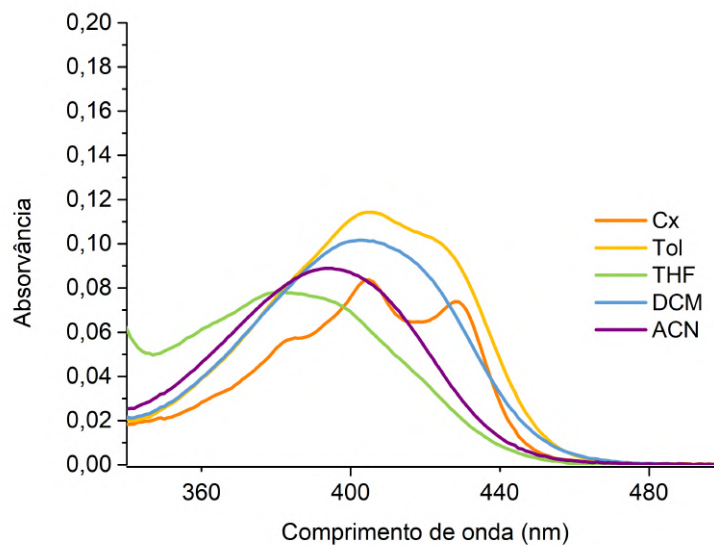


Figura A.69: Espectros de absorção do composto (11) em diferentes solventes.

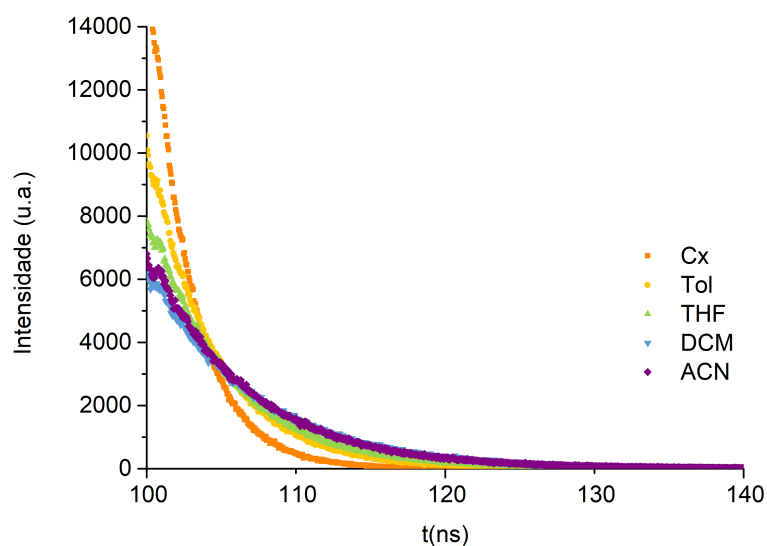


Figura A.70: Decaimentos dos solventes ciclohexano, tolueno, tetrahydrofurano, diclorometano e acetonitrilo adquiridos por SPC - Fluorescência imediata.

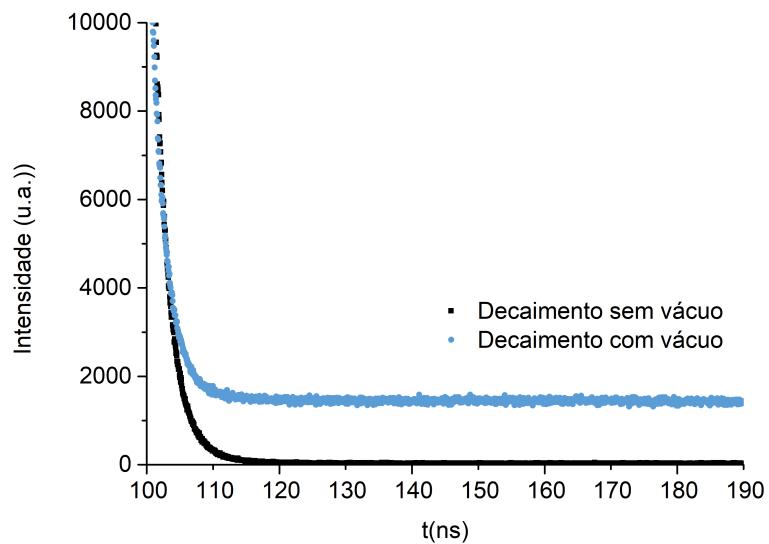


Figura A.71: Dacaimentos da fluorescência imediata no filme de zeonex de (11) adquiridos no SPC.

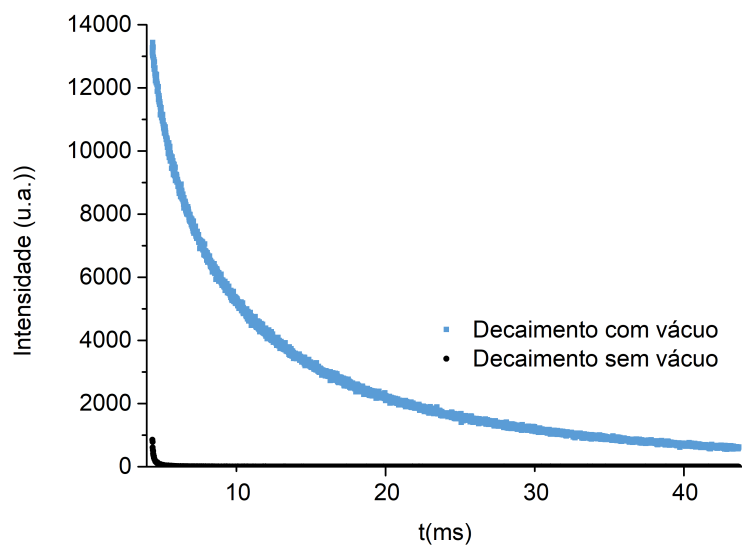


Figura A.72: Dacaimentos da retardada no filme de zeonex de (11) adquiridos no SPC.

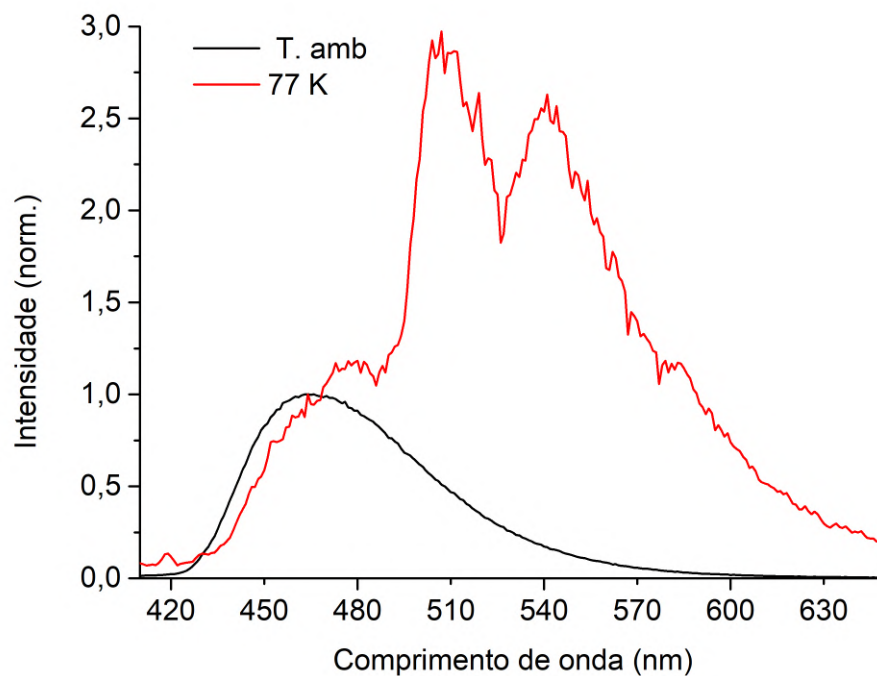
A.4.3 Determinação de ΔE_{ST} 

Figura A.73: Sobreposição do espectro de emissão a temperatura ambiente e do espectro a 77 K - os espectros encontram-se normalizados para o máximo de 460 nm (c.d.o de excitação de 380 nm).

A.4.4 *Flash-fotólise*

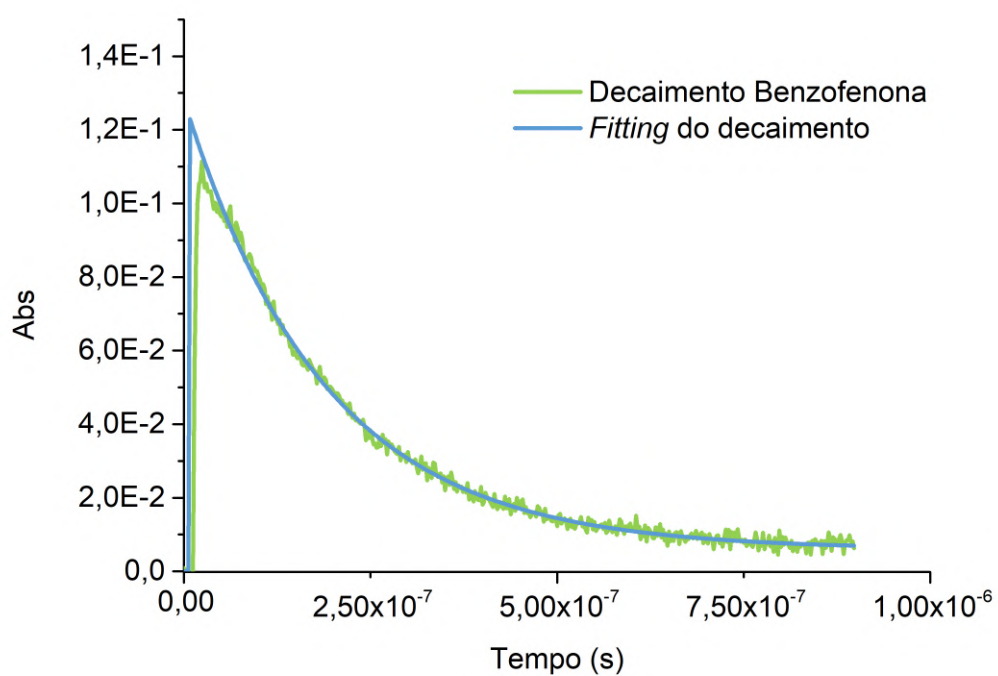


Figura A.74: Decaimento do composto benzofenona como padrão (solução em etanol com ϵ_{350} de $6500 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$, ΔOD de 0,14 e Φ_T de 1).

